

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.08.010

氧化/陶瓷膜过滤组合工艺处理石化废水研究

黄文靓, 付宛宜, 张锡辉

(清华大学 深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055)

摘要: 以天津某油田开采废水为原水,采用氧化/陶瓷膜过滤组合工艺对混凝预处理后的上清液进行处理,对比了 H_2O_2 、 $NaClO$ 和 O_3 三种氧化剂分别与陶瓷膜组合的处理效果。结果表明, O_3 氧化效果最好,在 O_3 投加量为80 mg/L条件下, O_3 /陶瓷膜组合工艺对浊度、石油类物质、COD、DOC、 UV_{254} 及荧光类有机物的去除率分别达到99.69%、86.52%、71.03%、46.02%、58.79%和94.14%,并且 O_3 与陶瓷膜之间存在协同作用。陶瓷膜纳米膜孔催化臭氧氧化,可提高有机污染物的降解效率,同时 O_3 能够有效缓解陶瓷膜污染。将臭氧/陶瓷膜组合工艺应用于石化废水处理领域,具有较高的技术可行性和应用价值。

关键词: 石化废水; 氧化; 陶瓷膜过滤; 臭氧

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)08-0065-08

Research on Application of Oxidation and Ceramic Membrane Filtration Combined Process for Petrochemical Wastewater Treatment

HUANG Wen-jing, FU Wan-yi, ZHANG Xi-hui

(Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A combined process of oxidation and ceramic membrane filtration was applied for the treatment of supernatant from coagulation pretreatment of an oil field produced water in Tianjin, and the treatment performances of H_2O_2 , $NaClO$ and O_3 combined with ceramic membrane were compared. O_3 had the best oxidation performance. When the dosage of O_3 was 80 mg/L, the turbidity, petroleum substances, COD, DOC, UV_{254} and fluorescent organic substances removal efficiencies of the combined process reached 99.69%, 86.52%, 71.03%, 46.02%, 58.79% and 94.14%, respectively. In addition, there was a synergistic effect between O_3 and ceramic membrane. Ozone oxidation catalyzed by nano-ceramic membrane improved the degradation efficiency of organic pollutants, and O_3 effectively alleviated the fouling of ceramic membrane. The application of O_3 and ceramic membrane combined process in petrochemical wastewater treatment has high technical feasibility and application value.

Key words: petrochemical wastewater; oxidation; ceramic membrane filtration; ozone

石化废水来源广泛,主要包括油井现场废水(油田采出水、洗井废水、设备清洗水)、炼油废水和石油化工废水等,其成分复杂、含盐量高、毒性大,对环境危害极大。在常规的石化废水处理厂中,石化废水经预处理后一般采用生物处理工艺来降解有机污染

物。但随着石油开采难度的增加、石油加工程度的加深,其产生的石化废水成分更加复杂,往往含有多种有毒有害物质或难以生物降解的有机污染物,在生物处理过程中无法被微生物有效降解去除,此外,生物处理单元水力停留时间较长,最后产生的污泥

易造成二次污染,增加处理负担,且需要很大的占地面积,所以需要开发更高效、集成化和能实现精准控制的石化废水处理工艺。

高级氧化法是指在特定反应条件下,使各种氧化剂产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),可将大分子、难以生物降解的有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质,对有机污染物的去除效率很高。

膜处理法常被用于废水的深度处理阶段,主要分为有机膜处理和无机膜处理,由于无机膜具有耐高温、耐腐蚀、易清理、寿命长、分离效果好等优点^[1],往往比有机膜更适用于石化废水处理领域^[2-3]。陶瓷膜是最常用的一种无机膜材料^[4],采用特殊工艺制备,一般呈管状或平板状。废水在一定压力作用下在膜内或膜外流动,通过陶瓷膜壁上均匀分布的许多孔隙通道,使大分子物质(或固体颗粒)被截留而达到油水分离或截留污染物的目的^[5]。

考虑将高级氧化法与膜过滤法联合起来,形成氧化/陶瓷膜组合工艺,就可以在提高处理效率的同时实现设备的集成化和精准控制,相对生物处理工艺来说具有更大的优势。其中臭氧氧化与陶瓷膜的联合研究较多,例如于金旗^[6]采用臭氧/陶瓷膜组

合工艺处理水产养殖废水,浊度去除率几乎达到100%,出水COD<3 mg/L,总氨氮<0.1 mg/L,满足水产养殖循环水标准。有研究表明,陶瓷膜与臭氧结合具有协同作用,这是因为陶瓷膜材料为具有催化作用的金属氧化物,能够催化臭氧产生羟基自由基,从而加快降解速率^[7-8]。此外,臭氧还有助于控制陶瓷膜污染,Tang等^[9]研究了臭氧控制陶瓷膜污染的机理,模拟了膜污染的形成过程,结果表明适当的臭氧投加量能够使陶瓷膜在较高通量下稳定运行^[10],还能延长陶瓷膜的运行周期。

笔者将氧化/陶瓷膜组合工艺应用于石化废水处理领域,对经过混凝处理后的石化废水上清液出水采用了三种不同的氧化剂(H_2O_2 、 NaClO 、 O_3)与陶瓷膜进行组合处理,对比探究三种氧化/陶瓷膜组合工艺对石化废水中污染物尤其是有机污染物的去除效果,为其应用于实际石化废水的处理项目提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验用水

以天津某油田开采废水经过混凝处理后的上清液出水作为实验进水,水质见表1。

表1 实验进水水质

Tab.1 Experimental influent quality

项目	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	石油类/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	浊度/NTU	pH	Zeta电位/mV	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	SUVA/($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
数值	400.42	96.35	6.67	98.00	7.49	-30.30	0.546	0.005 67

1.2 实验装置

实验装置见图1。

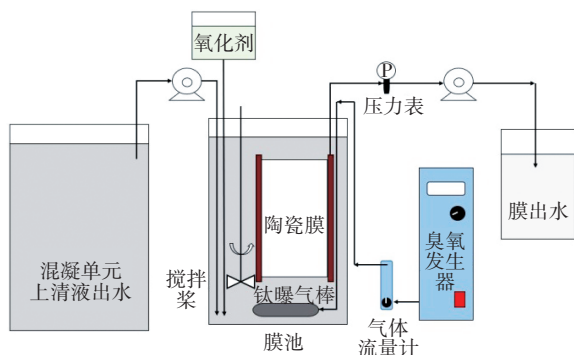


图1 氧化/陶瓷膜实验装置

Fig.1 Oxidation/ceramic membrane experimental equipment

膜池材质为有机玻璃,陶瓷膜用有机玻璃支架固定在膜池中,实验时膜片完全浸没在水中。氧化

剂原位投加到膜池中,其中, H_2O_2 和 NaClO 反应时使用电动搅拌混合,而 O_3 反应时使用曝气装置,将钛棒曝气头置于膜池中陶瓷膜底部,调节臭氧浓度和曝气流量。实验时,陶瓷膜出水采用蠕动泵抽吸,中间连接一个压力表以测定膜过滤时的跨膜压差,通过数据记录仪连续自动记录压力变化。

1.3 实验方法

本实验设置陶瓷膜通量为 $40 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,用蠕动泵调节转速使出水流量保持在 $28.3 \text{ mL}/\text{min}$ 。三种氧化剂/陶瓷膜组合实验的氧化剂投加量均设置为0、20、40、60、80 mg/L。其中 H_2O_2 和 NaClO 氧化剂以溶液形式投加,按各自有效浓度计算投加量,投加后开启电动搅拌装置以保证氧化剂混合均匀。 O_3 以气态形式投加,通过曝气头向实验水样中添加 O_3 并保持气体流量稳定在 $0.5 \text{ L}/\text{min}$,接触时间为60

min,为保证 O_3 投加量也为20、40、60、80 mg/L,依次调节臭氧发生器出臭氧浓度为5.3、10.7、16.0、21.3 mg/L。由于臭氧发生器运行稳定度有限,上述臭氧浓度为臭氧浓度分析仪所示平均值。

2 结果与分析

2.1 对常规污染物的去除效果

三种不同氧化剂分别与陶瓷膜组合对石化废水混凝后出水中各类常规污染物的去除效果见图2。可见,在未投加氧化剂时,陶瓷膜单独过滤作用对浊度和石油类物质这类大分子难溶性污染物有较好的去除效果,对浊度去除率达到99.39%,对石油类物质也有54.63%的去除率。但陶瓷膜的单独过滤作用对有机污染物,尤其是溶解性有机物去除率有限,例如对COD去除率约为16.09%,对DOC去除率仅有4.42%,对 UV_{254} 去除率约为3.11%,表明溶解性有机物难以通过陶瓷膜的单独过滤去除。

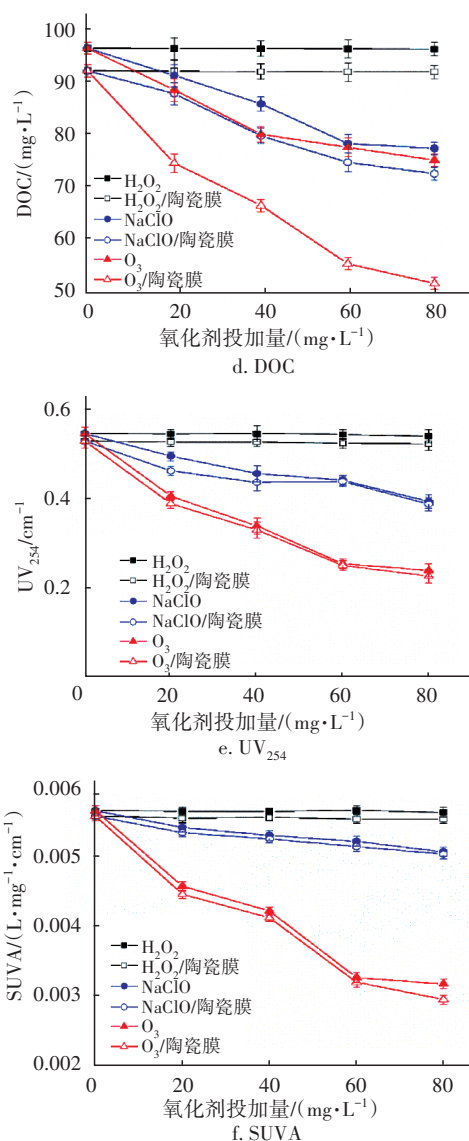
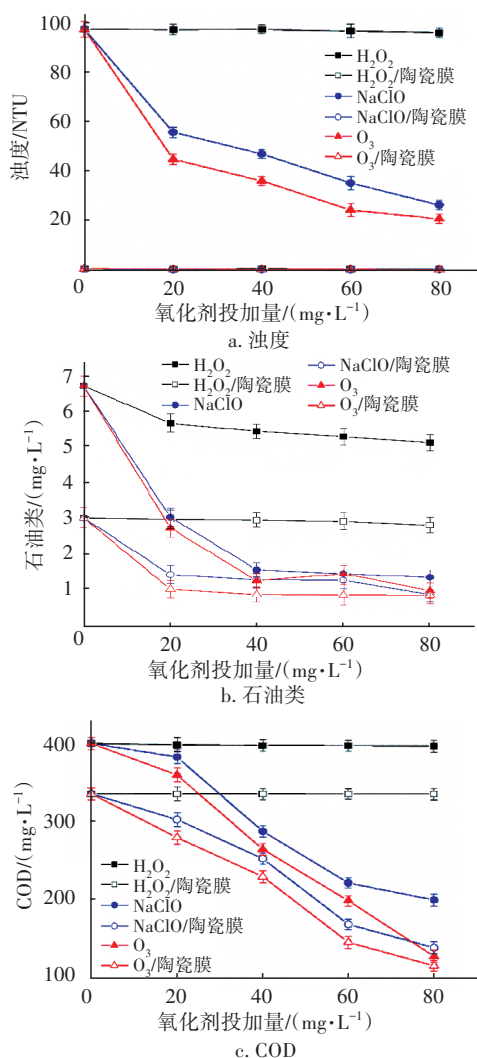


图2 氧化/陶瓷膜组合工艺对各类常规污染物的去除效果

Fig.2 Removal effect of oxidation/ceramic membrane combined process on regular contaminants

对比三种氧化剂及其分别与陶瓷膜的组合作用处理结果可以明显看出,在投加量从0增大至80 mg/L时, H_2O_2 单独氧化或与陶瓷膜联合作用时对废水中各类污染物均无明显作用, H_2O_2 /陶瓷膜联合时和陶瓷膜单独过滤时效果持平,表明 H_2O_2 并未发挥有效的氧化作用。而NaClO和 O_3 随着氧化剂投加量逐渐增加,对各类常规污染物去除率都逐渐提高。投加量为0~80 mg/L,在NaClO单独氧化作用时,对石油类物质、COD、DOC和 UV_{254} 的去除率最高可分别达到79.23%、50.05%、19.60%和28.02%,而 O_3 单独氧化的去除率分别可达84.73%、68.03%、21.90%和56.41%,所以三种氧化剂中 O_3 的氧化效

果最好。

SUVA可以反映废水中芳香族化合物(即含有苯环的一类不饱和有机化合物)含量,SUVA值越高,代表废水芳香度越高。从图2(f)中可以看出,SUVA变化规律与 UV_{254} 相似, H_2O_2 对芳香族化合物的去除率几乎没有影响,而 O_3 氧化去除效果明显好于NaClO体系。这可能是因为 O_3 对有机物的氧化几乎没有选择性,而NaClO更倾向于与一些含有易被氧化的官能团(如碳碳双键、三键等)的有机物反应,所以对芳香族化合物的去除效果不如 O_3 显著,这也反映出 O_3 的氧化性要比NaClO更强。

当氧化剂与陶瓷膜联合作用时,除 H_2O_2 外,NaClO和 O_3 与陶瓷膜的联合作用都比其单独氧化时有所增强,且相比之下 O_3 /陶瓷膜的去除效果更为明显^[11],对浊度、石油类物质、COD、DOC和 UV_{254} 的去除率可分别达到99.69%、86.52%、71.03%、46.02%、58.79%,表明 O_3 /陶瓷膜组合工艺能够高效去除石化废水中各类常规污染物。一般的生化处理单元对石油类物质、DOC、 UV_{254} 等污染物去除效果有限,远不及上述组合工艺的去除率,所以 O_3 /陶瓷膜组合工艺能够有效提高对石化废水中有机污染物的去除效率,且占地面积小,比生化处理工艺具有更大的优势和应用价值。

2.2 对荧光类物质的去除效果

研究了三种不同氧化剂分别与陶瓷膜组合对石化废水混凝后出水中荧光类物质的去除效果。三维荧光光谱图可分为五个区域,其中I区代表色氨酸类蛋白质,II区代表酪氨酸类蛋白质,III区代表富里酸类蛋白质,IV区代表可溶性微生物产物(SMP),V区代表腐殖酸类物质。实验进水(即混凝后的上清液出水)中五种荧光类物质均有明显响应。

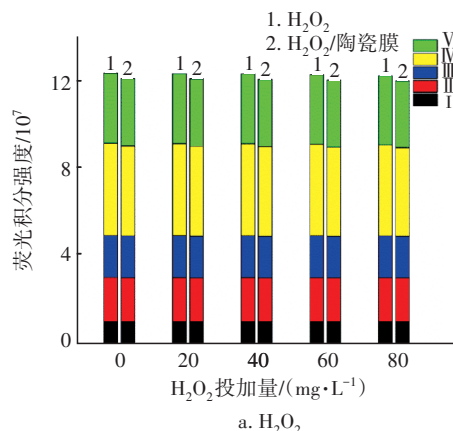
在陶瓷膜单独过滤时,IV区和V区峰强相对于其他各区域有较为明显的下降,这表明陶瓷膜对SMP和腐殖酸类有机物有更好的去除作用,其原因可能是腐殖酸类物质的分子质量相对较大,更容易被纳米孔径的陶瓷膜截留去除。

采用 H_2O_2 单独氧化工艺时,投加量从0增大到80 mg/L,光谱图中各区域响应峰均无明显变化。采用 H_2O_2 与陶瓷膜组合工艺时,V区峰强有一定的降低。在NaClO单独作用时,随着投加量的增大,各区域荧光响应强度都明显下降;在投加量达到80 mg/L时各区域已无明显响应峰。NaClO对I~V区中荧

光类有机物的最大去除率分别为87.27%、89.40%、91.31%、81.76%和83.25%,NaClO/陶瓷膜的去除率为88.18%、89.90%、91.83%、82.21%、83.88%。五个区域积分强度的去除率相差不大,这表明NaClO对荧光类物质无明显的选择性,在其投加量达到一定程度时,对各种荧光类有机污染物都有较好的氧化去除作用。

增加 O_3 投加量能够使五个区域的荧光强度明显降低,且增大 O_3 投加量到60~80 mg/L时光谱图中已无明显响应峰,在不同投加量下与陶瓷膜组合作用,都比单独氧化效果更好。随着 O_3 投加量逐渐增大,五种荧光类有机物的去除率都逐渐升高,但相差并不大,这表明 O_3 对各种荧光类物质都能有明显去除,其氧化作用无选择性。在 O_3 投加量为80 mg/L时,五种荧光类有机物的去除率分别为91.81%、92.46%、94.59%、84.74%、85.87%, O_3 /陶瓷膜组合时去除率分别为93.81%、93.61%、95.79%、92.38%、95.92%,平均为94.14%,表明 O_3 氧化剂在投加量为80 mg/L时可以有效去除绝大部分的荧光类有机污染物。

与三维荧光光谱对应的三种氧化剂/陶瓷膜组合工艺对荧光物质的总积分强度对比见图3,可以量化反映荧光类物质的含量。可以看出,当氧化剂投加量为0时,单独陶瓷膜过滤对总荧光类物质的去除率约为2.02%,单独 H_2O_2 对荧光类物质几乎没有去除作用,主要依靠 H_2O_2 /陶瓷膜组合中陶瓷膜的过滤作用。理论上, H_2O_2 作为一种强氧化剂应该有较强的氧化作用,但实验结果并非如此,这可能是因为在不投加催化剂的情况下, H_2O_2 自然分解产物以 O_2 分子为主,且在浓度不够高时分解速率较低,分子态氧化剂在废水中氧化效果远远低于 $\cdot OH$,所以单独 H_2O_2 氧化效果非常有限。



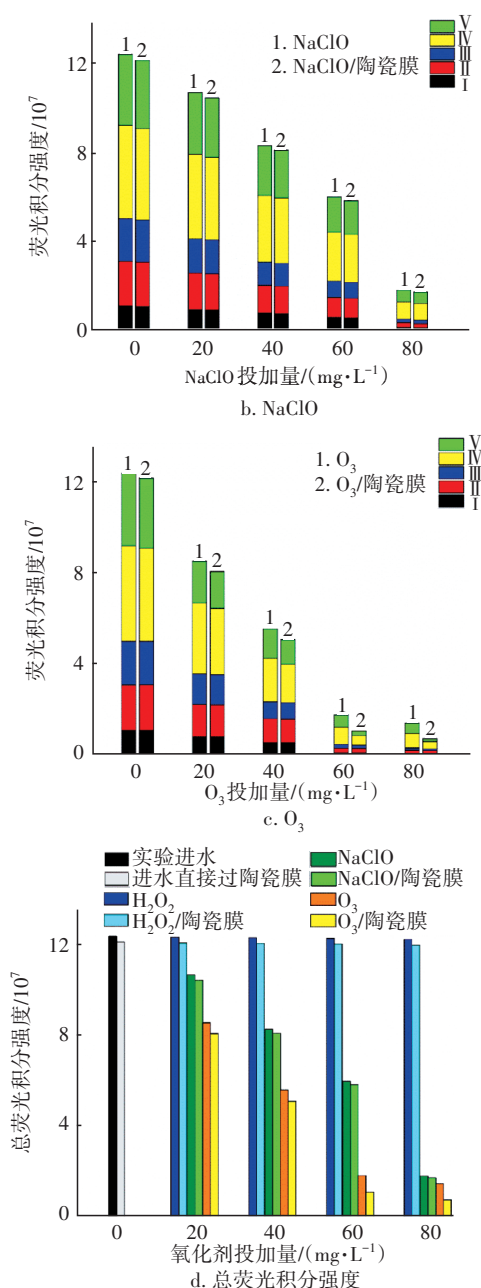


图3 三种氧化剂及其与陶瓷膜组合出水中各区域荧光积分强度

Fig.3 Fluorescence integral intensity of effluent treated by three oxidants and their combination with ceramic membrane

随着NaClO氧化剂投加量的增大,NaClO单独氧化对五部分区域污染物总和的去除率由13.78%增大至85.34%,NaClO/陶瓷膜组合的去除率对应由15.64%增大至85.90%,在各投加量下NaClO/陶瓷膜与NaClO单独氧化时的去除率之差都在2%以内,与未投加NaClO氧化剂时陶瓷膜的单独过滤效

果相差很小。这表明陶瓷膜对荧光物质的去除效果有限,而NaClO投加量是影响其去除率的主要因素,且投加量越大效果越显著,在80 mg/L时可以去除绝大多数的荧光类有机污染物。

O₃氧化剂对荧光类物质的影响规律与NaClO类似,但O₃的去除效果要优于NaClO。此外,当O₃投加量分别为20、40、60、80 mg/L时,O₃/陶瓷膜组合作用相对于O₃单独氧化时去除率分别提高了3.91%、4.03%、5.88%和5.72%,而单独陶瓷膜过滤的去除率只有2.02%,这表明O₃/陶瓷膜组合作用能够提高单独氧化与单独过滤对荧光类有机物的去除效果。其原因可能是陶瓷膜催化臭氧在膜孔内分解产生了更多的·OH,从而提高了对有机物的降解效率,O₃与陶瓷膜组合能产生协同效应。

2.3 对有机物分子质量分布的影响

氧化/陶瓷膜组合工艺对废水中有机物分子质量分布的影响见图4。可以看出,在没有投加氧化剂时,陶瓷膜直接过滤对超高分子质量(10 000 u以上)、高分子质量(100~10 000 u)及低分子质量(1~100 u)物质均无明显作用。H₂O₂最大投加量为80 mg/L时,其单独氧化及其与陶瓷膜组合都未对分子质量分布产生明显影响,这表明H₂O₂在此体系中氧化效果并不明显。

NaClO和NaClO/陶瓷膜组合在投加量为80 mg/L时,使超高分子质量和低分子质量部分峰强都有明显降低,表明NaClO投加量为80 mg/L时对这些有机物有明显的去除作用。此外,所有分子质量分布的峰强都有一定程度的左移,表明有机物的分子质量普遍都在减小,而100~10 000 u区间部分峰强比进水时还要高,小于1 u分子质量的有机物含量也在增大。这可能是因为,NaClO能够将大分子有机物分解成更小的分子,导致相对较小分子质量部分的有机物含量增多,这表明NaClO对部分有机物进行了氧化分解,改变了有机物分子质量分布。

O₃和O₃/陶瓷膜组合在投加量为80 mg/L时对有机物分子质量分布的影响规律与NaClO相似,这表明O₃也对有机物有一定的氧化分解作用。比较O₃/陶瓷膜组合与O₃单独氧化,O₃/陶瓷膜对各分子质量的有机物去除作用明显比O₃单独氧化更强,这表明O₃可能在陶瓷膜膜孔内产生了更多的·OH,从而对分子质量大小不等的有机物有更强的去除作用,氧化效果增强,这与前面所得到的O₃与陶瓷膜

的协同作用相互印证。

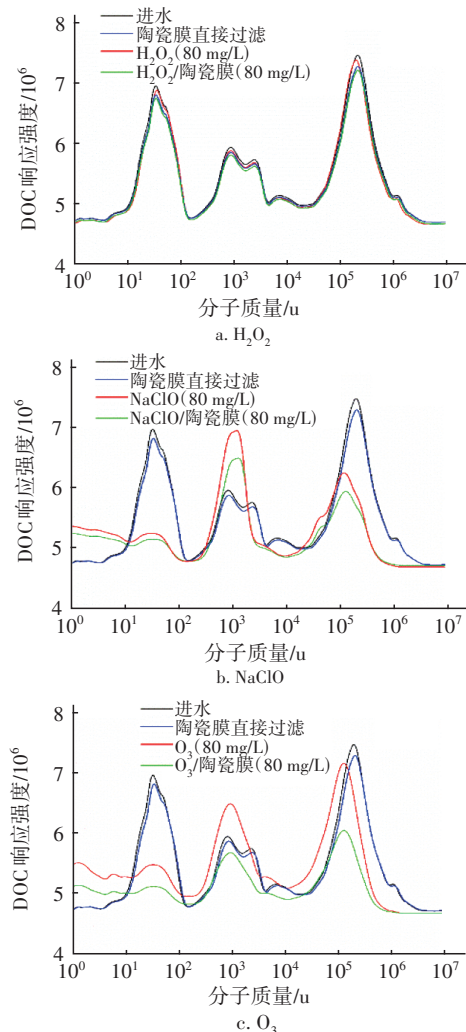


图4 三种不同氧化剂与陶瓷膜组合工艺对有机物分子质量分布的影响

Fig.4 Effects of three different oxidants combined with ceramic membrane on molecular weight distribution of organics

综合比较,这三种氧化剂单独或与陶瓷膜组合对废水中有机污染物的去除效果有显著差别,其中, O_3 /陶瓷膜氧化效果最佳, O_3 对有机物的去除作用和分解作用都比NaClO更强。

2.4 对陶瓷膜污染的控制作用

Liu等^[12]的研究表明,陶瓷膜的污染阻力与跨膜压差TMP成正比,可以用跨膜压差的变化(Δ TMP)来表征陶瓷膜污染程度, Δ TMP越大,表示膜污染程度越高。采用膜通量为 $40\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,对比研究三种氧化剂与陶瓷膜组合处理过程中跨膜压差的变化规律,结果见图5。在未投加 H_2O_2 时,陶瓷

膜直接过滤过程中 Δ TMP在60 min内上升了50.7 kPa。而在投加了 H_2O_2 时, Δ TMP并没有显著变化, Δ TMP曲线几乎与陶瓷膜直接过滤的曲线重合, Δ TMP上升至49.5~51.0 kPa之间,与50.7 kPa相差不足1 kPa,这表明 H_2O_2 对陶瓷膜污染的缓解几乎没有效果。

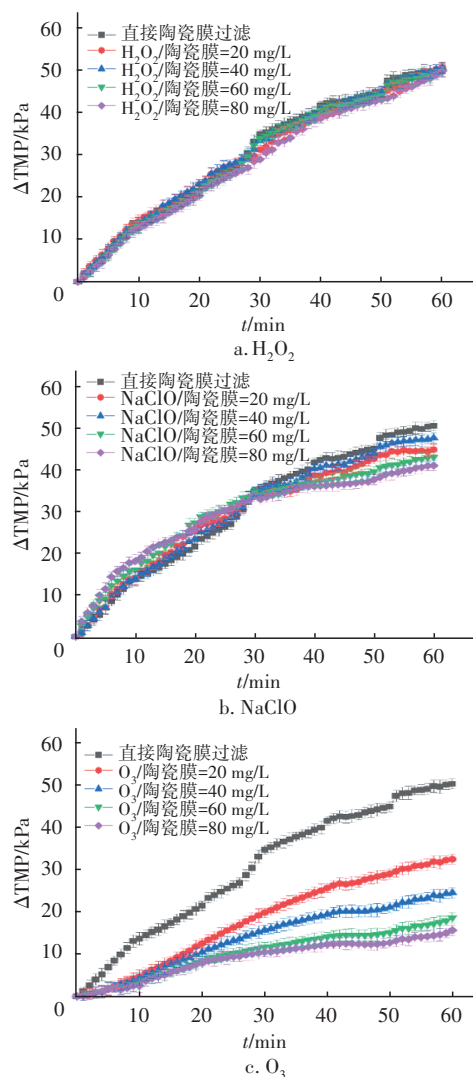


图5 三种不同氧化剂与陶瓷膜组合工艺处理过程中跨膜压差的变化

Fig.5 Variation of TMP during three oxidants and ceramic membrane combined process treatment

投加NaClO后 Δ TMP的增长速度先增大再逐渐减小,最终 Δ TMP低于陶瓷膜直接过滤时的50.7 kPa,且随着投加量的增大,最终 Δ TMP呈现下降趋势;NaClO投加量为80 mg/L时,NaClO/陶瓷膜组合过程的最终 Δ TMP为41.1 kPa,比陶瓷膜直接过滤时降低了18.8%,这表明NaClO对陶瓷膜污染的缓

解程度随投加量的增大而增大。从 Δ TMP的增大趋势来看,在过滤初期(约前30 min),NaClO/陶瓷膜组合过程中 Δ TMP比陶瓷膜直接过滤时更大,即膜污染在加剧。相关文献表明,这可能是NaClO对废水中一些微生物细胞发生裂解作用,释放出更多分子质量较大的溶解性有机物^[13-14],这些有机物会吸附在陶瓷膜表面或膜孔中,形成水力不可逆污染层,从而加剧膜污染;在经过一段时间后,NaClO的氧化作用能够降解部分有机污染物^[15],缓解膜污染程度,使 Δ TMP增长速率相应减缓。

随着 O_3 投加量的增大, Δ TMP明显下降;在 O_3 投加量为80 mg/L时, Δ TMP经过60 min的抽滤后增大至15.8 kPa,相比于陶瓷膜直接过滤时下降了68.9%,所以投加 O_3 对陶瓷膜污染有很好的控制效果^[16-18]。与NaClO相比, O_3 氧化能力更强,且能够将废水中的生物性有机物降解为低分子质量物质,所以并不会加剧膜污染。此外, O_3 曝气头装在陶瓷膜底部,其产生的大量气泡也会对陶瓷膜表面进行冲刷,这也可能是 O_3 有效控制膜污染的原因。

3 结论

实验对比了三种氧化剂(H_2O_2 、NaClO和 O_3)的单独氧化工艺以及分别与陶瓷膜联合的组合工艺对石化废水混凝上清液出水中各种污染物的去除效果,探究了三种氧化剂的氧化性能及对陶瓷膜污染程度的控制作用,实验结论总结如下:

① 纳米陶瓷膜单独过滤对浊度去除效果显著,对有机物尤其是溶解性有机物去除效果有限,这是因为陶瓷膜对污染物的去除主要依靠膜孔径的截留作用。

② H_2O_2 、NaClO、 O_3 与陶瓷膜组合对各类污染物的去除效果对比, O_3 氧化性能最好,且 O_3 /陶瓷膜组合有协同作用,能够提高 O_3 氧化效率。在 O_3 投加量为80 mg/L时, O_3 /陶瓷膜组合对浊度、石油类物质、COD、DOC、 UV_{254} 及荧光类物质的去除率分别达到99.69%、86.52%、71.03%、46.02%、58.79%和94.14%。

③ 在三种氧化剂/陶瓷膜组合作用中,跨膜压差变化曲线显示, H_2O_2 对膜污染的控制几乎没有贡献,NaClO能够轻微缓解膜污染程度,而 O_3 能够有效控制膜污染, O_3 /陶瓷膜组合有利于延长陶瓷膜运行周期。

④ O_3 /陶瓷膜组合工艺具有处理效率高、自动化程度高、占地面积小、易于精准控制等优点,比生化处理单元具有更大的优势。因此,将 O_3 /陶瓷膜组合工艺直接作为石化废水混凝上清液的处理工艺具有较高的技术可行性和应用价值。

参考文献:

- [1] 黄斌,张威,王莹莹,等. 陶瓷膜过滤技术在油田含油污水中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(5):1890-1898.
HUANG Bin, ZHANG Wei, WANG Yingying, et al. Application and research progress of ceramic membrane filtration technology in the treatment of oily wastewater in oil field [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(5): 1890-1898 (in Chinese).
- [2] 孙颖. 膜分离材料在含油废水处理中的研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(8):176-177.
SUN Ying. Membrane separation material in the treatment of oily wastewater—a review [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(8): 176-177 (in Chinese).
- [3] 徐海洲. 膜技术在含油废水中的应用及概况[J]. 辽宁化工, 2015, 44(7):899-901.
XU Haizhou. Application and general situation of the membrane technology in oily wastewater treatment [J]. Liaoning Chemical Industry, 2015, 44(7): 899-901 (in Chinese).
- [4] JAMALY S, GIWA A, HASAN S W. Recent improvements in oily wastewater treatment: progress, challenges, and future opportunities [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 37: 15-30.
- [5] 王红. 陶瓷膜在油田采出水处理中的应用[J]. 广州化工, 2012, 40(10):39-41.
WANG Hong. The applications of ceramic membrane on the treatment of oilfield produced water [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(10):39-41 (in Chinese).
- [6] 于金旗. 臭氧-陶瓷膜耦合系统在水产养殖循环水处理中的应用[D]. 大连:大连理工大学, 2015.
YU Jinqi. Coupling Ozonation-Ceramic Membrane Filtration System for Recirculating Aquaculture Wastewater Treatment [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [7] 宋佳. 臭氧/陶瓷膜工艺在水处理中协同作用过程特征研究[D]. 深圳:清华大学, 2017.
SONG Jia. Synergistic Characterization of Ozone/Ceramic Membrane in Water Treatment Processes [D].

- Shenzhen: Tsinghua University, 2017 (in Chinese).
- [8] NAWROCKI J, FIJOŁEK L. Effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142/143: 533–537.
- [9] TANG S Y, ZHANG Z H, LIU J, *et al.* Double-win effects of *in-situ* ozonation on improved filterability of mixed liquor and ceramic UF membrane fouling mitigation in wastewater treatment? [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 533: 112–120.
- [10] 王浩, 张凯, 王晓爽, 等. 臭氧对陶瓷膜污染的控制及深度处理污水的效果[J]. *中国给水排水*, 2019, 35 (1): 1–5.
- WANG Hao, ZHANG Kai, WANG Xiaoshuang, *et al.* Membrane fouling control and advanced wastewater treatment by ozone/ceramic membrane process [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35 (1): 1–5 (in Chinese).
- [11] SONG J, ZHANG Z H, ZHANG X H. A comparative study of pre-ozonation and *in-situ* ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by alginate [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 538: 50–57.
- [12] LIU J, ZHANG Z H, LIU Z Y, *et al.* Integration of ferrate (VI) pretreatment and ceramic membrane reactor for membrane fouling mitigation in reclaimed water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 552: 315–325.
- [13] HAN X M, WANG Z W, WANG X Y, *et al.* Microbial responses to membrane cleaning using sodium hypochlorite in membrane bioreactors: cell integrity, key enzymes and intracellular reactive oxygen species [J]. *Water Research*, 2016, 88: 293–300.
- [14] WINTER J, ILBERT M, GRAF P C F, *et al.* Bleach activates a redox-regulated chaperone by oxidative protein unfolding [J]. *Cell*, 2008, 135(4): 691–701.
- [15] BODET C, SAHR T, DUPUY M, *et al.* *Legionella pneumophila* transcriptional response to chlorine treatment [J]. *Water Research*, 2012, 46 (3): 808–816.
- [16] TANG S Y, ZHANG Z H, ZHANG X H. Coupling *in-situ* ozonation with ferric chloride addition for ceramic ultrafiltration membrane fouling mitigation in wastewater treatment: quantitative fouling analysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 307–317.
- [17] ZHANG Z H, BLIGH M W, YUAN X, *et al.* Ligand-promoted reductive cleaning of iron-fouled membranes from submerged membrane bioreactors [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545: 126–132.
- [18] TANG S Y, ZHANG Z H, ZHANG X H. New insight into the effect of mixed liquor properties changed by pre-ozonation on ceramic UF membrane fouling in wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 670–680.

作者简介: 黄文靓(1995–), 女, 江苏连云港人, 硕士, 研究方向为氧化/陶瓷膜技术处理石油石化废水。

E-mail: hwj_1218@163.com

收稿日期: 2021-11-04

修回日期: 2022-01-22

(编辑: 孔红春)

加强河湖保护与管理, 推进水生态文明建设