

臭氧对膜法水处理中膜污染的影响

朱洪涛, 文湘华*, 黄霞

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 膜过滤是一种高效水处理技术, 包括污水处理中的膜-生物反应器(membrane bioreactor, MBR)和针对二级生物处理出水(生产再生水)、地表水(生产饮用水)的膜过滤工艺等, 其中膜污染是制约膜工艺应用的一个主要问题. 臭氧具有强氧化性, 在水处理上得到了广泛的应用. 近十几年来, 针对臭氧-膜过滤组合工艺的研究正变得越来越多, 因此本文对这些研究进行了系统综述与分析. 在 MBR 组合臭氧控制膜污染方面的研究中, 目前结论相对较少. 可以通过对 MBR 进水预臭氧化或者投加适量臭氧到 MBR 混合液这 2 种方式来减轻 MBR 膜污染. 在针对微污染水的臭氧-膜过滤组合工艺中, 根据臭氧的功能和结构形式主要分为 3 种, 分别是污染膜臭氧清洗、分离式臭氧-膜工艺和一体式臭氧-膜工艺. 绝大部分报道认为臭氧可以有效地控制膜污染的发展, 但也有少数投加臭氧后膜污染加剧的情况. 目前, 臭氧化影响膜污染机制的研究主要集中在有机物方面, 根据原水水质和工艺结构参数等的不同, 颗粒物、微生物和无机物质也在这个过程中起着相应的作用. 另外, 在迄今为止的研究中, 还缺乏对于臭氧投加方式和分散方式的统一衡量和比较标准. 作者建议应该加强对一体式臭氧-膜组合工艺的研究, 并且要注意臭氧投加的工艺经济性.

关键词: 水处理; 臭氧; 膜过滤; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0302-11

Effect of Ozone on Membrane Fouling in Water and Wastewater Treatment: a Research Review

ZHU Hong-tao, WEN Xiang-hua, HUANG Xia

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: As a high efficient water and wastewater treatment technology, membrane filtration has been mainly used in wastewater treatment as membrane bioreactor, in reclaiming secondary effluent, treating surface water and potable water, and etc. Membrane fouling is a main obstacle to the wide application of membrane technology. Ozone has strong oxidizing power and has been utilized widely in water and wastewater treatment. In recent years, researches on combined process of ozone-membrane filtration are increasing. This paper does reviews and analysis of these researches. It is noticed that there has been a few of researches on the ozone treatment plus MBR process. Pre-ozonation of feed to MBR and slight ozonation of the mixed liquid in MBR may be used to relieve membrane fouling. Combined processes of ozone-membrane filtration can be divided into three classes in terms of the function of ozone and the system configuration: ① cleaning the fouled membrane with ozone; ② separate ozone-membrane filtration process; ③ integrated ozone-membrane filtration process. Although most reports supported that ozonation can control membrane fouling development, there were contrary results. At present, researches on the mechanisms of ozone's effect on membrane fouling control concentrated on the change of organic composition of the filtration influent under ozonation, however, particulate substances, microbial and inorganic substances may also be affected and then play roles in membrane fouling, depending on source water quality and process configuration. Moreover, there have not been common parameters to evaluate the ozone diffusion equipment and efficiency. The authors suggest that further researches should emphasize on integrated ozone-membrane process, and more attention should be paid to the cost-effectiveness of the combined process.

Key words: water and wastewater treatment; ozone; membrane filtration; membrane fouling

臭氧在常用的水处理氧化剂中是氧化能力最强的一种, 其氧化还原电位为 2.07 V, 仅次于 F₂, 大大高于氯和过氧化氢的氧化还原电位 1.36 V 和 1.28 V. 臭氧在水相溶液中的反应分为直接反应和间接反应. 直接反应分为氧化-还原反应、环加成反应和亲电取代反应. 臭氧与有机物和无机物的直接氧化-还原反应在绝大多数情况下是氧从臭氧分子转移到其他物质. 在与烯烃类有机物分子的反应中, 臭氧可以与其发生不同类型的加成反应, 并且遵循 Criegee

环加成反应机制: 首先臭氧使有机物分子中的不饱和键打开, 并结合在断裂的双键上, 生成臭氧化物, 不稳定的臭氧化物开环形成两性离子, 两性离子是不稳定的, 可以在不同的溶液条件下生成其他臭氧

收稿日期: 2008-01-09; 修订日期: 2008-03-20

基金项目: 科技部国际科技合作计划项目(2007DFA91520); 国家自然科学基金重大国际合作项目(20721140019)

作者简介: 朱洪涛(1981-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为膜法水处理, E-mail: zhuht03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

化物、过氧化物、羧酸或者醛等。在亲电取代反应中, 芳香族化合物上的亲核位置被臭氧攻击后形成取代产物。臭氧在水相溶液中的间接反应主要是指臭氧所产生的具有更高反应活性的 $\cdot\text{OH}$ 与水溶液中物质所发生的反应。另外, 臭氧氧化反应之后的生成物是氧气, 所以臭氧是高效的、无二次污染的氧化剂^[1,2]。其在水处理中的应用主要基于这种强氧化性和无二次污染的特性。

膜过滤是最近 30 年来发展起来的一种高效水处理技术, 可以有效地分离去除水和污水中的微生物、无机颗粒和有机物质等, 并且具有处理效果稳定高效、占地面积小、节省消毒剂投加量、易于实现自动化操作等优点^[3,4]。膜过滤工艺的最终目标是要实现最低能耗下的高膜通量^[5], 因此如何控制水处理膜工艺的膜污染问题就成为该领域内的研究重点, 其中, 利用臭氧控制膜污染也是其中一个新的研究领域, 目前在具体的工艺形式和作用机制方面尚无统一的结论和完整的论述。

本文介绍了臭氧在不同水处理过程中与膜过滤工艺的联合应用(不包括膜过滤后投加臭氧, 以净化水质为目的的组合应用), 并主要对臭氧影响膜污染的机制做了综述和分析。

1 臭氧-膜过滤组合工艺中膜材料的选择

成功应用臭氧-膜过滤组合工艺的前提是必须选择能够长时间耐受臭氧的膜材料。与有机膜相比, 无机膜几乎具有完全抗臭氧氧化的能力, 因此无机膜中常见的各种陶瓷膜和金属膜均可以应用在臭氧-膜过滤组合工艺中, 在不同文献报道中未见有膜损伤情况的报告^[6-10]。除此之外, 虽然无机膜相比于有机膜还具有耐高温高压、耐有机溶剂、耐酸碱、抗微生物侵蚀、机械强度高等优点, 但是无机膜也有一些制约其应用的缺点, 包括单位容积内有效过滤面积小、制造成本高、能量损耗高等。因此, 臭氧化工艺与有机膜过滤工艺联合应用的研究也越来越多。

对于有机中空纤维膜来说, 实验结果证明不同材料对臭氧的抗性大小依次为: PTFE(聚四氟乙烯)、PVDF(聚偏氟乙烯)、ETFE(乙烯-四氟乙烯共聚体)、PE(聚乙烯)、PVF(聚氟乙烯), 该结果得到了量子化学计算的支持^[11], 但抗臭氧性能最强的 PTFE 也存在一点缺憾, 因为它属于疏水性膜, 表面浸润度较差, 水的接触角约为 112° ^[12]。除了 PTFE 外, 全氟烷氧基(perfluoroalkoxy, PFA) 和杜邦公司的 Kalrez 材料也具有很强的抗氧化能力, 很长时间后仍然保持

稳定, 但是目前价格昂贵。聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚烷氧基乙烯(PVA)会被缓慢氧化, 长时间使用后不稳定, 但价格相对较便宜^[13]。当然, 通过对膜材料制造工艺的改进也可以有效地改善其抗臭氧的能力, 比如提高 PVDF 膜材料的结晶度就可以有效提高其抗臭氧的能力, 该类膜出水中臭氧的浓度可以达到 2 mg/L ^[11]。

2 臭氧对膜-生物反应器中膜污染的影响

2.1 膜污染

膜-生物反应器中的膜污染是指混合液中的污泥絮体、胶体粒子、溶质有机物或无机盐类, 由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜面上的沉积与积累, 或由于在膜孔内吸附造成膜孔径变小或堵塞, 使水通过膜的阻力增加, 过滤性能下降, 从而导致膜通量与分离特性的不可逆变化现象。膜污染问题一直是 MBR 领域的研究热点, 总的来说, 其控制方法主要围绕 3 个方面开展研究: ①膜材料与膜组件结构的开发; ②反应器运行条件的优化; ③活性污泥混合液性质的调控^[14]。其中, 活性污泥混合液性质对于膜污染的影响很大, 这是因为与普通活性污泥法相比, MBR 由于对活性污泥的高截留率使得活性污泥浓度大大提高。因此, 活性污泥混合液性质方面的研究对于控制 MBR 膜污染具有重要的意义。

据文献报道, 在活性污泥混合液的各项性质或者组成中, 污泥中悬浮颗粒浓度(suspended solids, SS)^[15]、絮体颗粒粒径^[16]、上清液中的胶体物质和微生物胞外多聚物(extra-cellular poly substance, EPS)^[15, 17-19]对于微滤 MBR 中的活性污泥过滤性能起主要决定作用。

2.2 投加臭氧对 MBR 中膜污染的影响

适度的臭氧化能够改善污泥性质, 从而可能进一步影响到 MBR 中的膜污染。He 等^[20]将 MBR 中的活性污泥抽到独立的臭氧接触反应容器中进行臭氧反应, 活性污泥 MLSS 浓度为 $5\ 260\text{ mg/L}$, 臭氧投加量与 SS 的质量比为 0.16, 然后按照不同流量(与进水流量的比率分别为 1%、0.5% 和 1%)将臭氧化后的污泥回流入 MBR 主反应器, 实验结果发现, 臭氧化能够促进活性污泥中微生物细胞的分解。臭氧破坏了细胞壁, 使胞内物质流出, 因此溶解性有机物的量随着臭氧化时间的延长而增加。对于污泥来说, 丝状菌膨胀可以得到有效的控制, 污泥的 SVI 指数随着臭氧时间的延长而降低。

臭氧对细菌溶胞后所导致的大分子有机物浓度升高,可能对膜污染的控制产生不利影响。吴金玲等^[21]的研究结果表明,在臭氧投加量不同时,其对活性污泥混合液的作用也不同:①当臭氧投加量低于 8.5 mg/L 时,悬浮固体浓度不发生明显变化,但是 EPS 减少,上清液中胶体有机物浓度轻微上升,在该阶段混合液膜过滤性得到改善;②当臭氧投加量在 8.5 mg/L 和 600 mg/L 的范围时,臭氧已经开始对细菌起到溶胞的作用,混合液悬浮固体浓度开始降低,胞内大分子有机物质的释放,导致混合液中 EPS 类似物质和胶体有机物质含量的大幅上升,加重了膜污染的情况;③当臭氧投加量高于 600 mg/L 时,细胞解体,虽然 MLSS 的降低使得膜过滤性能得到改善,但是臭氧投加费用升高,并且杀死细菌效果明显,对污水的生物处理效果可能会有不利的影响。

当 MBR 进水为地表水时,对进水进行预臭氧氧化虽然对 TOC 值等无明显影响,但增加了可生物同化有机碳(assimilable organic carbon, AOC)的含量,结果可以明显地减轻膜通量的衰减并延长膜清洗所需要的时间间隔^[22]。因为 MBR 中膜污染主要由污泥混合液性质决定,因此,进水中 AOC 的含量对 MBR 活性污泥混合液的性质具有一定影响,可能 AOC 含量越高越有利于膜污染的控制。

综合来看,可以通过对进水预臭氧氧化和直接向活性污泥混合液中投加一定剂量的臭氧等 2 种方式来减轻 MBR 的膜污染。前者主要是通过提高进水中 AOC 含量来改善混合液性质,进而减轻膜污染。后者的机理有 2 点,一是臭氧氧化污泥絮体表面部分的 EPS 后引起一系列变化,使得污泥重新絮凝后絮体粒径增大,同时臭氧也降低了混合液的粘度;二是高剂量臭氧可降低混合液 MLSS 值,使得过滤性能改善。另外,确定合理的臭氧投加量是应用该技术的关键点,最佳臭氧投加量可以使得溶液在过滤性能、生物处理效果等 2 个方面均有较好改善。

3 臭氧对二级生物处理出水和地表水过滤中膜污染的影响

3.1 二级生物处理出水和地表水的水质特点

随着世界淡水资源供应形势的日趋紧张,对污水进行再生回用的需求变得越来越迫切。对污水处理厂大量的二级生物处理出水进行深度处理可以获得水质更好的再生水。因此,在该领域的研究越来越多。对二级生物处理出水水质的研究是选择合适工艺类型和工艺参数的重要步骤。对于二级生物处理

出水来说,虽然它们的水质可能会因为进水水质、预处理工艺以及二级处理工艺的不同而有所不同,但它们也有共同点。

二级生物处理出水中所含溶解性有机物种类非常丰富,包括各种腐殖酸、蛋白质、碳水化合物、EDCs、PPCPs、清洁剂、抛光剂、杀虫剂、乙醚、木质素、烷基苯磺酸盐(ABS)等,概括起来,腐殖酸、蛋白质和碳水化合物是构成其有机物的最重要的三大类物质。在二级生物处理过程中,微生物在生长和新陈代谢的过程中会产生大量的溶解性有机物质(SMP),这些溶解性有机物中的绝大部分都无法在澄清池或者沉淀池中去除,因此二级生物处理出水中含有大量的 SMP。SMP 包括的物质种类有:腐殖酸和富里酸、多糖、蛋白质、核酸、有机酸、氨基酸、抗生素、类固醇、胞外酶、含铁细胞、细胞结构以及能量代谢过程中的产物^[23]。一般来讲 SMP 由两大类物质组成:一大类物质在 260 nm 处有吸收峰;另一大类物质在 260 nm 处则没有吸收峰。其中,在 260 nm 处有吸收峰的物质主要为阿拉伯多聚糖,可以逐步被生物降解;而在 260 nm 处没有吸收峰的物质则主要为腐殖酸类物质,不易被生物降解^[24]。另外,254 nm 处的吸收(UV₂₅₄)可以看作再生水中以类似腐殖酸形式存在的有机物含量的一个粗略指示^[25]。UV₂₅₄的值一般在 0.1~0.2 cm⁻¹之间^[26],但也有高达 0.4~0.5 cm⁻¹的情况^[27]。以 XAD8/4 树脂为分类方法的结果显示,在有机物的组成中,亲水性有机物大约占 40%~52.7%,中性和疏水性有机物占到了约 60%^[28,29]。二级出水中溶解性有机物质的相对分子质量分布也是研究有机物对膜污染影响的一个重要因素。以 COD 为指标的测定结果表明,生物处理出水中相对分子质量 > 1 800 的占总数 50% 以上^[30,31];以 TOC 为指标的测定结果是相对分子质量 > 10 000 的有机物质占总数的 30%~64%^[32];而也有的认为二级生物出水的相对分子质量分布具有双峰特征,即绝大部分物质相对分子质量 < 1 000 或者 > 100 000^[33];一般腐殖质类物质相对分子质量范围在 1 000~5 000 之间^[34]。

二级处理出水中,悬浮颗粒物的浓度在 3~20 mg/L 之间^[26,35],具体的数值可能取决于进水水质、工艺类型、运行参数等。在颗粒粒径分布方面,大部分污水厂二级出水的大多数颗粒粒径分布在 20 μm 以上^[35,36],但也有的二级出水其颗粒粒径集中在 0.4~5 μm 之间^[35]。金属离子在二级出水中的浓度虽然不高,但普遍存在,常见的几种金属离子包括钾、钠、

钙、镁、铁、锰等。在常规污水处理工艺的二级出水中,微生物的含量一般都较高。一般大肠杆菌数量范围在 $10^3 \sim 10^4$ 个/mL 之间,而细菌总数则在 $10^4 \sim 10^5$ 个/mL 之间^[26]。

对于地表水来说,水质一般要比二级生物处理出水略好,其主要污染物也是有机物部分。地表水中的天然有机化合物(natural organic matter, NOM)是由源自人类或者自然过程的很多不同种类有机物组成的混合体。从广义上,NOM 可以划分为两部分:①腐殖质(humic substance, HS),包括富里酸(fulvic acid, FA)和腐殖酸(humic acid, HA);②非腐殖质,包括碳水化合物、脂和氨基酸^[37]。研究人员对法国 Marne 河、Cazau 河、Yaffiniac 河和 La Bultiere 水库等 4 处地表水使用 SEG-DOC/UV 方法所测得的 NOM 相对分子质量范围约在 100~20 000 之间^[38]。

3.2 臭氧与膜过滤的组合形式及作用

臭氧化工艺和膜过滤工艺的联合应用形式主要有 3 种:①膜污染臭氧清洗工艺;②分离式臭氧化-膜过滤组合工艺;③一体式臭氧化-膜过滤组合工艺。

3.2.1 膜污染臭氧清洗工艺

在 MBR 工艺中,通常会采用膜表面的间歇曝气和间歇反向气冲的方式来减少污染物质在膜表面的附着或者累积。在臭氧-膜过滤组合工艺中,臭氧也可以这 2 种方式来控制膜污染的发展。在 Takizawa 等^[39]的实验中,采用分置式结构对自配高岭土原水进行过滤,每过滤 1 h 后从中空纤维膜组件下方对膜丝表面进行时间为 20 s、 O_3 浓度为 0.043 5 mg/L 的臭氧气体冲刷,在恒通量(1.44 m³/d)过滤模式下的 TMP 发展得到了有效的控制。

在膜污染过程中,污染物质对膜孔的堵塞和在膜孔内部的吸附起到了很大的作用,这就使得间歇性对膜表面的臭氧冲刷作用可能对于膜孔内部的污染物质无能为力。对于膜表面臭氧冲刷和臭氧反冲洗 2 种方式的比较结果发现,臭氧对于膜孔内部的反冲洗效果明显好于臭氧对膜表面的冲刷。在影响臭氧对膜孔反冲洗效果的因素比较中,臭氧浓度的影响最大,其次分别是臭氧气体流量和臭氧反冲洗时间。另外,反冲间隔(一次连续过滤时间)的延长会明显降低臭氧反冲洗的效果^[6,7]。

也有研究人员直接将物理清洗(清水反冲洗)后的有机微滤膜直接浸泡在 2 mg/L 的臭氧水溶液中进行清洗,效果显著,对于药物布洛芬溶液或者病毒 MS2 溶液造成的微滤膜污染可以恢复 95% 的膜通

量^[37,40]。而达到一定清洗效果所需要的臭氧量可以通过臭氧浓度和接触时间的乘积来进行预测。

3.2.2 分离式臭氧化-膜过滤组合工艺

分离式臭氧化-膜过滤组合工艺,顾名思义,就是臭氧化反应过程和膜过滤过程分别在不同的容器内进行。虽然也有关于臭氧处理单元置于膜过滤单元之后的研究,但这种工艺中臭氧化的作用不是用来控制膜污染。本文主要讨论臭氧化过程置于膜过滤过程之前的情况。这种分离式的组合模式因为其结构简单,易于实现^[9,11,41-47],是研究较早、数量较多的一种模式。这种布局形式从结构上来说,臭氧反应容器和膜过滤组件分离,利于采用错流过滤的方式。在 MBR 膜污染的控制措施中,采用错流过滤的方式可以利用剪切力来减轻膜污染,但是对二级出水过滤的膜污染是否有作用?实验结果表明,当膜组件进水为 SBR 工艺处理后的工业废水时,与单纯的死端过滤相比,错流过滤方式并没有明显地改善膜污染状况^[48]。这应该是因为在二级生物处理出水中,悬浮颗粒物的浓度较 MBR 的污泥料液有极大的降低,错流过滤在控制膜污染方面的优势便不再明显。相反,从运行的能耗及经济性来看,错流过滤因为要维持很大部分料液的循环流动,造成了比较高的运行费用。

3.2.3 一体式臭氧化-膜过滤组合工艺

一体式臭氧化-膜过滤组合工艺,即臭氧与水样的反应与膜过滤过程共用一个容器。这种组合方式的优点在于其减少了分离式结构中残余臭氧在管道疏运过程中的损失,即是在投加相对较少量臭氧的情况下,也可以使膜表面有相对较高的臭氧浓度。如果臭氧在膜组件之前非常接近的地方与水流进行管道混合也可以起到相同的效果,那么也可以近似的将其归为一体式臭氧化-膜过滤组合工艺。另外,在某些一体式臭氧-膜过滤组合工艺中,臭氧还可以对膜表面进行持续的直接冲刷。冲刷的作用有 2 点:①形成了水流扰动,从而破坏浓差极化的形成;②对膜表面的污染物起冲刷作用^[8]。另外,因为膜过滤过程会在过滤容器内积累污染物,可以达到较高的浓度,因此这种结构形式还能够起到强化臭氧处理污染物的作用^[49]。这种形式目前的应用和研究还相对较少,韩国金属膜在雨水处理研究^[10]和泰国地表水处理研究^[50]中得到应用。

3.3 二级出水和地表水过滤中的膜污染及臭氧作用机制

3.3.1 有机污染及臭氧对有机物质的作用机制

有机物在二级出水和地表水膜过滤工艺的膜污染中扮演了非常重要的角色,也是目前研究最多、最深入的一类膜污染物质。一般来说,二级生物处理出水中的有机污染物 (effluent organic matter, EfOM) 比地表水中的 NOM 具有更高的污染潜能^[51],原因可能是其中存在较高浓度的难降解生物多聚物(如聚多糖和蛋白质)^[52,53],因此对于膜污染的影响也更大。

天然有机物对于膜系统来说是非常重要的污染物。水中的天然有机物主要是腐殖酸和富里酸,而腐殖酸很容易形成吸附污染,所以,HA 被一些学者认为是膜污染的主要因素^[54,55]。腐殖酸对微滤膜污染的第一步,也是最重要的一步,是大的腐殖酸聚集体或者颗粒在膜表面的对流沉积,这一步加速了大分子腐殖酸在膜表面的沉积,其原因可能是第一步的大分子起到了一个晶核的作用。因此预过滤是控制腐殖酸污染很重要的一步。值得注意的是,预过滤后的腐殖酸溶液在放置过程中仍然会继续凝聚形成大的团状物或者颗粒。另外,温度的升高也会导致腐殖酸聚集程度的增强^[56]。

有机物分子的亲疏水性、分子形状和分子大小等参数均会影响到其污染能力。河水 NOM 中高亲水性的部分能够导致通量的明显下降^[38]。低压过滤膜(微滤、超滤)能够有效地截留亲水性较强的大分子物质(如多糖),说明亲水 NOM 中的大分子化合物以及胶体有机物质是低压过滤膜的有效污染物。而且,多糖或者蛋白质这类大分子有机物质造成的膜污染取决于其分子形状(shape and structure)和分子大小(size and weight)。对纳滤膜污染物质的分析发现,蛋白质(相对分子质量 21 000~ 24 000)是主要组成部分,腐殖酸(相对分子质量 1 000~ 5 000)和更小分子(相对分子质量 400~ 600)是次要组成部分^[39]。对于超滤膜来说,有机物分子直径与膜孔径的比值对于膜污染的影响非常大:当该比值 < 2/15 时,有机物可以很容易地穿过膜;当该值位于 2/15~ 1/3 之间时,有机物容易吸附在膜孔内部;当该比值位于 1/3~ 1 之间时,有机物主要引起膜孔的内部堵塞;当该比值在 1~ 5/3 之间时,有机物质引起膜孔表面的堵塞;当该值 > 5/3 时,有机物会形成膜表面滤饼层^[57]。

最近几年,关于二级生物处理出水以及饮用水源水中内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)、药品和个人护理用品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)的报道和研究越来越多,而这两大类数千种物质绝大多数都属于相对分

子质量在 1 000 以下的小分子有机物。限于截留孔径的原因,微滤、乃至超滤对于小分子有机物的去除作用很差^[24],目前已知的膜过滤截留机制均为过滤过程中有机物在膜表面或者膜孔内部的吸附^[37,58,59],所分析的有机物质包括布洛芬(ibuprofen)、苯扎贝特(bezafibrate)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole)、阿莫西林(amoxicillin)、雌激素酮(estrone)等。其中布洛芬在微滤过程中的污染曲线完全符合 3 种经典膜污染模型中^[60]的吸附污染模型:

$$P_t = P_0(1 - k_{ad}t)^{-1}$$

式中, P_t 是给定时刻的 TMP, P_0 是初始 TMP, k_{ad} 是吸附污染速率常数^[12]。

因为二级出水和地表水中有机物质种类繁多复杂,因此臭氧与其中的有机物质的反应也非常复杂。总体来讲,臭氧化后 UV_{254} 指标会有明显降低,以 TOC 为指标的有机物质总量下降相对较慢^[61],但也有 TOC 去除率达到或者超过 50% 的报道^[27,43,57,62],具体的去除率取决于臭氧反应的具体参数和条件,如气体分散程度、流量、臭氧浓度、接触时间等。布洛芬在预臭氧化后,溶解性总有机碳(dissolved organic carbon, DOC)的去除率不到 10%,但是明显减轻了微滤膜污染的发展^[12],因此,臭氧对有机物的去除作用(无机化)可能并不是臭氧减轻膜污染的主要原因。因为有机物对于微滤膜和超滤膜的污染模式主要以吸附污染为主(见 3.3.1),所以,有机物臭氧化后的产物可能在膜表面和膜孔内部的吸附能力有所改变。关于这一点, Sawada 等^[46]认为预臭氧化使得有机物降解,并且转化为不易于污染的物质,所以预臭氧化可以减轻膜污染,提高膜通量。

臭氧的投加使得污水中有机物质相对分子质量变小^[59,61,63,64]。根据有机物种类的不同,这种相对分子质量减小的形式也不同。腐殖酸类分子具有相对稳定的骨架结构,臭氧对其的作用效果是以“外部修剪”(outside-in trimming)的方式进行的^[61]。电镜照片显示臭氧投加前后,污水过滤所形成滤饼层的厚度从 3.2 μm 减少到 1.4 μm ,同时出水中 TOC 增加了 70%,说明臭氧对膜过滤的改善作用可能在于改变有机物相对分子质量后使其更易于穿透膜孔^[63,66]。

但是预臭氧化也可能导致膜污染的加剧,在法国 MerysurOise 污水厂进行的试验表明^[31],对砂滤后二级出水的臭氧化不仅没有减轻纳滤工艺的膜污染,相反加重了膜污染。臭氧改变了有机物的亲疏水性可能是产生这种变化的最主要原因,因为对于纳滤膜 200B 来说,亲水性有机物质更难截留,而臭

氧化可以使得大多数有机物具有更强的亲水性. 对于 NOM 吸附能力来说, 臭氧预氧化的影响是 NOM 自身性质(如分子结构和酸性官能团数量等)、浓度以及臭氧投加量等多种因素共同作用的结果^[67].

3.3.2 无机污染及臭氧的作用

无机物质不是二级出水或者地表水的主要组成部分, 也很少单独造成膜污染. 作为一个复杂的混合体, 二级生物处理出水和地表水中的无机物质主要通过和有机物质之间很多相互作用联系在一起, 从而对膜污染造成影响. 研究者发现腐殖酸、富里酸与水中的多价金属阳离子(主要是钙、锰)可以互相作用来影响膜污染的发展. Yuan 等^[56]研究发现, pH、离子强度可以通过改变分子之间的静电斥力来造成天然有机物在膜表面的污染. 很低浓度的多价阳离子就可以达到使腐殖酸微滤过程膜污染加重的结果. 同时, 试验还发现利用膜过滤蛋白质时也具有类似的规律^[68]. 最近有研究者在这方面得到新的发现^[69], 二价钙离子的存在能够加重藻酸盐在超滤膜上的污染. 另外, 钙离子与水相中腐殖酸的大小形态等也有一定的关系. 在钙离子浓度 $< 2.0 \text{ mmol/L}$ 的时候, 水溶液中腐殖酸的分子会变大^[70]. 钙离子浓度在 $0 \sim 0.5 \text{ mmol/L}$ 的范围时, 钙离子主要起一个架桥的作用, 将腐殖酸分子之间、腐殖酸和膜之间连接起来, 这样发展下去, 当腐殖酸分子大小接近膜孔径时就会造成明显的膜污染. 钙离子浓度在 $0.5 \sim 2.0 \text{ mmol/L}$ 时, 较大的腐殖酸分子聚合物开始起主要作用, 由于重力、惯性及相互之间的排斥力等原因有可能使得污染层变松, 从而相比较而言使得膜污染变轻了.

臭氧化可以改变有机物末端基团的极性, 从而可能使得有机物和无机离子之间的相互作用增强. 另外, 水中碳酸盐的存在还影响到臭氧对 COD 的去除, 去除碳酸盐后, 臭氧对 COD 的去除率会提高^[1].

对于只含有某些无机物质(如班脱土)的溶液而言, 预臭氧化可能无法改善或者影响到膜过滤的表现^[9]. 这可能与臭氧无法改变某些无机物质的形态和性质有关.

3.3.3 颗粒污染及臭氧对颗粒物质的作用机制

一般二级生物处理出水中 SS 的含量在每 L 几 mg 到十几 mg 之间, 地表水中 SS 的含量与之接近, 但波动情况较大, 取决于水源情况. 在膜过滤过程中, 颗粒在膜污染发展中的作用是不可忽视的. 影响颗粒污染的因素包括颗粒物质总量、颗粒粒径分布^[71]、颗粒表面电荷性质等. 通过对美国 3 处污水

处理厂二级出水的超滤(聚砜中空纤维膜, 100 ku MWCO)研究发现, 颗粒物质总量越大, 超滤膜污染越严重; 在所有颗粒物中, 粒径小的颗粒($0.4 \sim 1 \mu\text{m}$)对于膜污染的影响要大于粒径较大的颗粒($> 20 \mu\text{m}$)^[35]. 韩国研究人员以同样孔径的超滤膜对二级出水的过滤试验结果支持了这一论点, 他们的主要污染颗粒粒径范围是 $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ ^[72]. 在对另一个二级污水处理厂出水的超滤中, 以 $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 过滤 30 min, 形成的滤饼层厚度 $< 2 \mu\text{m}$ (是膜孔径的 $10 \sim 50$ 倍), 也即 $> 2 \mu\text{m}$ 的颗粒对于二级生物处理出水的过滤性质影响不大. 其中, $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 的颗粒对污染贡献 $30\% \sim 36\%$, $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的颗粒对污染贡献 $40\% \sim 57\%$, $< 0.1 \mu\text{m}$ 的颗粒对过滤性的贡献为 $12\% \sim 29\%$ ^[71].

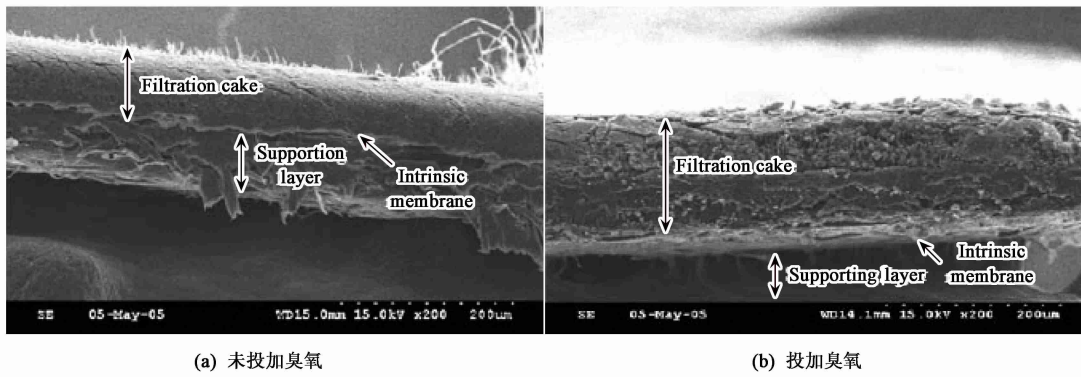
低投加量的臭氧可以起到加强絮凝的作用, 促进颗粒粒径分布向粒径变大的方向移动, 继续投加臭氧则会使颗粒粒径分布持续向粒径变小的方向移动^[36, 61]. 同时, 当臭氧投加量与 SS 质量比分别为 1.338、2.296、3.567、4.915 时, 二级出水中的颗粒粒径分布变窄, 而且有效地抑制了膜污染的发展, 原因可能与粒径分布较窄颗粒形成的滤饼层的孔隙率较高有关^[36].

颗粒物是形成滤饼层的主要部分, 图 1 是臭氧作用前后利用扫描电子显微镜(SEM)观察到的滤饼层的变化, 比较发现, 未投加臭氧的滤饼层结构紧密, 无明显裂纹, 而投加臭氧的滤饼层结构松散, 表面有明显裂纹^[44]. 臭氧的投加可以使滤饼层内的有机物被降解, 从而减轻膜污染^[73].

3.3.4 生物污染及臭氧对微生物的作用机制

生物污染主要是指由微生物及其代谢产物组成的粘泥导致的污染. 膜表面易吸附腐殖质、聚糖脂、微生物新陈代谢活动的产物等大分子物质, 具备了微生物生存的条件, 极易形成一层生物膜, 造成膜的不可逆阻塞, 膜通量随之下降. 虽然二级生物处理出水中的微生物含量与 MBR 混合料液中的微生物含量不能相提并论, 但是生物污染现象仍然很明显. Hong 等^[74]用 $0.1 \mu\text{m}$ 中空纤维膜中试设备, 在美国 Orange County 对二级生物处理出水进行了试验, 结果表明, 投加杀菌剂的水样比不投加杀菌剂的水样在微滤膜表面形成的生物膜中含有的细菌数量相差 $3 \sim 10$ 个数量级(取决于运行时间长度等因素).

一方面臭氧可以减轻微生物所造成的污染, 并使得清水反冲洗等其他辅助膜污染控制手段更加有效. 臭氧将细菌、蛋白质或者细菌新陈代谢的产物



(a) 未投加臭氧

(b) 投加臭氧

图1 膜和滤饼层剖面图(放大200倍)

Fig.1 Profile of membrane and cake layer (magnified 200×)

(如EPS)分解,从而使得膜孔堵塞的几率大大变小。在普通、无臭氧的膜过滤工艺运行时,EPS类微生物产物在凝胶层和滤饼层的形成中起重要作用,并且能够穿透膜孔进入支撑层,这样造成的污染单纯用清水反冲洗效果不佳。在臭氧-膜过滤工艺运行时,臭氧与EPS类微生物产物的反应以及膜表面臭氧的存在改变了凝胶层和滤饼层的形成和结构,使得污染易于被反冲洗去除,从而恢复初始通量^[50]。对污染膜表面的扫描电子显微镜观察后发现,投加臭氧后造成堵塞的网格状物质(样品为冻干后观察)明显减少^[11]。另外,臭氧对于微生物也有很强的灭活作用。以自来水和高岭土配制的模拟进水,TOC浓度极低,约为0.45 mg/L,在预臭氧化后(投加量未知)TOC几乎没有变化,但膜污染的状况却得到了改善^[39]。因此,在低TOC的水样过滤中,臭氧降低膜污染的主要原因应该不是其对有机物的无机化作用,而可能是臭氧对膜组件内细菌滋生的抑制作用。

但另一方面,臭氧的投加也可能造成膜污染的加剧。臭氧的强氧化性会导致水中细菌^[75]、藻类细胞^[33]、病毒^[40]的溶胞或者溶解,从而使得细胞和病毒的内溶物(生物高聚物)释放入水中,加重膜表面或者膜孔内的吸附污染和堵塞污染。

3.3.5 最佳臭氧投加量

虽然对于某些水质和特定工艺参数,臭氧的投加对控制膜污染效果不明显,甚至有可能加重膜污染,但是绝大部分研究结果都认为臭氧的投加可以有效改善微污染水膜过滤时的膜通量。表1对臭氧的最佳投加量进行了汇总。评价臭氧投加量一般以有机物含量作为衡量标准,这主要与目前研究认为有机物污染在膜过滤中起重要作用相关,并且微污染水的臭氧化可能主要是通过对有机物的作用来实

现对膜污染的影响。为了优化臭氧的传质和作用效果,需要提高臭氧气体浓度^[66]、水中溶解臭氧浓度^[43]、以及膜表面臭氧浓度^[44,73]到一定水平。因为来源水质成分的复杂性和所用膜工艺参数的不同,具体的数据只能通过小试和中试试验来获得。

除了原水水质和膜组件特性外,最佳臭氧投加量还受到臭氧投加方式的影响,因为臭氧投加方式在很大程度上决定了臭氧传质效率,所以事实上,最佳臭氧投加量受到臭氧传质效率的影响。实验对比结果显示,臭氧射流投加混合方式用很短的接触时间就可以达到普通分散曝气较长时间的膜污染控制效果^[45]。利用微滤膜作为气体分散器可以获得更高的传质速率和效率,现有试验研究所利用的气体分散膜一般为陶瓷膜^[49,76]和疏水PVDF膜^[77]。

4 结语与展望

除了作为消毒剂和提高有机物可生物降解性之外,臭氧还可以与水处理膜过滤工艺组成联合工艺,控制膜污染的发展。在膜生物反应器中,臭氧-膜组合工艺应用还相对较少。在膜法处理二级出水(制备再生水)和地表水(制备饮用水)的工艺中,组合臭氧的研究越来越多。但是,利用微污染水(包括二级出水和地表水)的臭氧化来控制其过滤过程中的膜污染,还存在很多未知的问题。首先是臭氧化反应受到很多因素的影响,比如臭氧气体的分散程度和反应器的混合程度等,这些因素决定了臭氧的传质和利用效率,但这些因素往往在不同研究者的研究工作中被忽略,因此,缺乏统一的标准对臭氧化反应过程进行衡量,也就使得难以对微污染水臭氧化反应对膜污染的影响进行统一的比较评价。其次,臭氧控制膜污染的机制还没有较统一的结论。综合来看,臭氧

表 1 最佳臭氧投加量总结

Table 1 Summary of optimum ozone doses

水质指标及项目	自配腐殖酸溶液 ⁽⁸⁾	雨水 ⁽⁹⁾	河水 ⁽¹⁰⁾	河水 ⁽¹¹⁾	腐殖酸和苯酚混合溶液 ⁽⁴⁾	工业固污水厂三级出水 ⁽³⁾	饮用水源水 ⁽⁴⁾	地表水 ⁽⁴⁵⁾	洗衣废水 ⁽⁴⁶⁾	污水 ⁽⁴⁶⁾	二级出水 ⁽⁷⁾
pH	7	6.9~7.5	6.8~7.3	7.8	5.7~6.0	6.53	6.7~7.4	—	9.3	7.0	—
TOC/mg·L ⁻¹	19.5	—	3.5~4.5	3.8	4.8	6.51	2.00~5.01	5.2	—	9.56	2.8
COD/mg·L ⁻¹	25.8	—	2.7~3.7	—	—	—	—	—	1217	152	—
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	—	—	—	0.124	—	—	0.03~0.05 ⁽¹⁾	0.05 ⁽¹⁾	—	—	0.097 ⁽²⁾
BOD ₅ /mg·L ⁻¹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68	—
SS/mg·L ⁻¹	—	—	—	—	—	平均粒径 52.88 nm	—	—	203	23	—
浊度/NTU	12.1	1.0~2.0	—	14	—	1.57	5.6~39.0	37	—	—	10
TN/mg·L ⁻¹	—	0.8~1.0	—	—	—	—	0.02~0.29 ⁽²⁾	0.12 ⁽²⁾	—	29.5	—
TP/mg·L ⁻¹	—	0.21	—	—	—	—	—	—	—	2.9	—
细菌数/CFU·mL ⁻¹	—	5.2	部分阳性	—	—	—	—	—	—	62 ⁽³⁾	—
过滤形式	错流过滤	死端过滤	错流过滤	错流过滤	错流过滤	错流过滤	错流、死端	错流过滤	错流过滤	死端过滤	—
膜材料及孔径	陶瓷膜, 0.1 μm MWCO = 20 000	金属膜, 1 μm	陶瓷膜, 0.1 μm	陶瓷膜, 0.2 μm	再生醋酸酯, MWCO = 30 000	PVDF, MWCO = 50 000	抗臭氧有机膜, 0.1 μm	PVDF膜, 0.1 μm	聚砜膜, MWCO = 5 000	PVDF膜, 0.22 μm	—
组合工艺类型	分离式	一体式	分离式	分离式	分离式	分离式	分离式	分离式	分离式	一体式	—
最佳臭氧投加量及臭氧接触时间	O ₃ /TOC = 2.6 (质量比)	O ₃ = 2.56 mg/L	O ₃ /TOC = 4.5 (质量比); 膜出水 O ₃ 浓度 0.4 mg/L	O ₃ /TOC = 0.85 (质量比); 膜出水 O ₃ 浓度 0.2 mg/L	O ₃ /TOC = 0.4 (质量比)	保持膜进水 O ₃ 浓度 > 4.02 mg/L	O ₃ 投加量 3 mg/L, 并保持膜表面 O ₃ 浓度 > 0.3 mg/L	O ₃ 投加量 4.5 mg/L, O ₃ 接触时间 24.8 min	O ₃ /COD = 0.013 (质量比); 接触时间 30 min	O ₃ /SS = 0.1 (质量比); 并维持出水残余 O ₃ 浓度不低于 0.1 mg/L	保持膜表面 O ₃ 浓度在 0.2~0.3 mg/L

1) 260 nm 处吸光度; 2) 氮含量; 3) 大肠杆菌数

主要通过作用于有机物和微生物来影响过滤时产生的膜污染。在具体的工程应用中,应该认真分析原水水质的主要成分是以有机物、无机物、颗粒物或者微生物中的一种或者几种为主,然后才能通过理论分析和中试研究确定臭氧-膜过滤工艺的具体结构和参数。特别需要指出的是,臭氧-膜过滤组合工艺中臭氧将进水中有机物从较大分子变为较小分子,这一方面减少了有机物分子在膜表面和膜孔内部的吸附几率,从而减轻了膜污染,但另一方面也增加了出水中 TOC 的含量。已经有研究证明膜过滤-臭氧组合工艺比臭氧-膜过滤组合工艺在出水水质上要更好一些^[78]。因此笔者建议,在为实际工程选择工艺时,可通过小试或者中试来综合衡量、比较出水水质和工艺经济性(指膜污染等),必要时可以采取臭氧-膜过滤-臭氧或者臭氧-膜过滤-活性炭的组合方案。

另外,很多研究结论都强调了进膜组件的水样中溶解一定浓度臭氧的重要性。一定浓度的溶解臭氧可以有效地控制膜污染,这一点在臭氧对膜的清洗实验中也得到了支持。但是通过单纯增加臭氧投加量来维持溶解臭氧的浓度显然不是一个经济有效的策略,因此,采取措施以缩短臭氧反应到膜过滤的时间和距离就成为解决问题的关键。在此,笔者建议在以后的研究中加强一体式臭氧-膜过滤组合工艺的研究,目前这类组合工艺的研究尚较少。

虽然投加臭氧后加重膜污染的情况较少,但也应该注意在臭氧改善膜过滤的实例中,对臭氧投加的花费和膜改善的效果进行衡量比较,特别是在源水具有较高有机物质含量和浊度时,可能需要高达 45 mg/(L·min) 的臭氧投加量,但膜通量却只增加了 12%^[79]。这种情况下,建议不要使用臭氧来控制膜污染的发展。

参考文献:

[1] Beltr n F J 著. 周云瑞译. 水和废水的臭氧反应动力学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007.

[2] 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 70-134.

[3] Daigger G T, Rittmann B E, Adham S, *et al.* Are membrane bioreactors ready for widespread application? [J]. *Environmental Science and Technology A* pages, 2005, **39**(19): 399A-406A.

[4] Huang X, Liu R, Qian Y. Behavior of soluble microbial products in a membrane bioreactor [J]. *Process Biochemistry*, 2000, **36**: 401-406.

[5] Boerlage S F E, Kennedy M D, Dickson M R, *et al.* The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MF+UF): characterization, filtration mechanisms and proposed reference membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, **197**: 1-21.

[6] Kim J O, Shin E B, Bae W. Effect of intermittent back ozonation for membrane fouling reduction in microfiltration using a metal membrane [J]. *Desalination*, 2002, **143**: 269-278.

[7] Kim J O, Jung J T, Yeom I T, *et al.* Effect of fouling reduction by ozone backwashing in a microfiltration system with advanced new membrane material [J]. *Desalination*, 2007, **202**: 361-368.

[8] Kamik B S, Davies S H R, Chen K C, *et al.* Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes [J]. *Water Research*, 2005, **39**: 728-734.

[9] Schlichter B, Mavrov V, Chmiel H. Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration - filtration of model solutions [J]. *Desalination*, 2003, **156**: 257-265.

[10] Kim R H, Lee S H, Kim J O. Application of a metal membrane for rainwater utilization: filtration characteristics and membrane fouling [J]. *Desalination*, 2005, **177**: 121-132.

[11] Mori Y, Oota T, Hashino M, *et al.* Ozone-microfiltration system [J]. *Desalination*, 1998, **117**: 211-218.

[12] Oh B S, Jang H Y, Hwang T M, *et al.* Role of ozone for reducing fouling due to pharmaceuticals in MF (microfiltration) process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **289**: 178-186.

[13] Gottschalk G, Libra J A, Saupé A 著. 李凤亭, 张冰如, 张善发, 等译. 水和废水臭氧氧化——臭氧及其应用指南[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004. 48-49.

[14] 吴金玲, 黄霞. 膜-生物反应器混合液性质对膜污染影响的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, **7**(2): 16-24.

[15] Defrance L, Jaffrin M Y, Gupta B, *et al.* Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling [J]. *Bioresource Technology*, 2000, **73**: 105-112.

[16] Mikkelsen L H, Keiding K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering [J]. *Water Research*, 2002, **36**(10): 2451-2462.

[17] Bouhabila E H, Ben A R, Buisson H. Fouling characterisation in membrane bioreactors [J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, **22-23**: 123-132.

[18] Rosenberger S, Kraume M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors [J]. *Desalination*, 2002, **151**: 195-200.

[19] Iritani E, Katagiri N, Sengoku T, *et al.* Flux decline behaviors in dead-end microfiltration of activated sludge and its supernatant [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **300**: 36-44.

[20] He S B, Xue G, Wang B Z. Activated sludge ozonation to reduce sludge production in membrane bioreactor (MBR) [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2006, **B135**: 406-411.

[21] 吴金玲, 汪诚文, 黄霞. 臭氧作用改善膜-生物反应器混合液膜过滤性[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(4): 427-431.

[22] Williams M D, Pirbazari M. Membrane bioreactor process for removing biodegradable organic matter from water [J]. *Water Research*, 2007, **41**: 3880-3893.

[23] Barker D J, Stuckey D C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems [J]. *Water Research*, 1999, **33**(14): 3036-3082.

[24] 刘锐, 黄霞, 范彬, 等. 膜-生物反应器中溶解性微生物产物的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, **3**(1): 1-7.

- [25] Galambos I, Vatai G, Bekassy-Molnar E. Membrane screening for humic substances removal [J]. *Desalination*, 2004, **162**: 111-116.
- [26] Paraskeva P, Graham N J D. Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: microbial reduction and effect on effluent quality [J]. *Desalination*, 2005, **186**: 47-56.
- [27] Petala M, Tsiridis V, Samaras P, *et al.* Wastewater reclamation by advanced treatment of secondary effluents [J]. *Desalination*, 2006, **195**: 109-118.
- [28] 吴舜泽, 王宝贞. 水中有机物和水处理工艺相关性分析[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, **32**(6): 53-58.
- [29] Hu J Y, Ong S L, Shan J H, *et al.* Treatability of organic fractions derived from secondary effluent by reverse osmosis membrane [J]. *Water Research*, 2003, **37**: 4801-4809.
- [30] Parkin G F, McCarty P L. Sources of soluble organic nitrogen in activated sludge effluents [J]. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1981, **53**(1): 99-112.
- [31] Parkin G F, McCarty P L. A comparison of the characteristics of soluble organic nitrogen in untreated and activated sludge treated wastewaters [J]. *Water Research*, 1981, **15**(1): 139-149.
- [32] Namkung E, Rittmann B E. Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms [J]. *Water Research*, 1986, **20**(6): 795-806.
- [33] Grady C P L, Harlow L J, Riesing R R. Effects of growth rate and influent substrate concentration on effluent quality from chemostats containing bacteria in pure and mixed culture [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1972, **14**: 391-410.
- [34] Plottu A, Her N, Houssais B, *et al.* Effects of ozonate water on membrane fouling [J]. *Water Science and Technology*, 2003, **3**(5-6): 191-197.
- [35] Tchobanoglous G, Darby J, Bourgeois K, *et al.* Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment process for municipal wastewater [J]. *Desalination*, 1998, **119**: 315-322.
- [36] Zhu H T, Wen X H, Huang X. Pre-ozonation for Dead-end Microfiltration of Secondary Effluent: Suspended Particles and Membrane Fouling [A]. In: 4th International Water Association Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment[C]. 15-17 May 2007, Harrogate, UK: ISBN number, 978-1-86194-127-5.
- [37] Karnik B S, Davies S H, Baumann M J, *et al.* The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation [J]. *Water Research*, 2005, **39**: 2839-2850.
- [38] Lee N H, Amy G, Croue J P, *et al.* Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. *Water Research*, 2004, **38**: 4511-4523.
- [39] Takizawa S, Fujita K, Soo K H. Membrane fouling decrease by microfiltration with ozone scrubbing [J]. *Desalination*, 1996, **106**: 423-426.
- [40] Oh B S, Jang H Y, Jung J Y, *et al.* Microfiltration of MS2 bacteriophage: effect of ozone on membrane fouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **306**: 244-252.
- [41] Schlichter B, Mavrov V, Chmiel H. Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water [J]. *Desalination*, 2004, **168**: 307-317.
- [42] Moulin C, Bourbigot M M, Faivre M. Interest of the ozone/coagulant combination for the potabilization of surface waters by crossflow microfiltration on mineral membranes [J]. *Key Engineering Materials*, 1992, **61 & 62**: 229-236.
- [43] Mozia S, Tomaszewska M, Morawski A W. Application of an ozonation-adsorption-ultrafiltration system for surface water treatment [J]. *Desalination*, 2006, **190**: 308-314.
- [44] You S H, Tseng D H, Hsu W C. Effect and mechanism of ultrafiltration membrane fouling removal by ozonation [J]. *Desalination*, 2007, **202**: 224-230.
- [45] Hashino M, Mori Y, Fujii Y, *et al.* Advanced water treatment system using ozone and ozone resistant microfiltration module [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2001, **1**(5/6): 169-175.
- [46] Sawada S, Sumida I, Matsumoto K. Membrane filtration of surface water in the presence of ozone [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2001, **1**(5/6): 141-150.
- [47] Seo G T, Lee T S, Moon B H, *et al.* Ultrafiltration combined with ozone for domestic laundry wastewater reclamation and reuse [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2001, **1**(5/6): 387-392.
- [48] Parameshwaran K, Fane A G, Cho B D, *et al.* Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent [J]. *Water Research*, 2001, **35**(18): 4349-4358.
- [49] Heng S, Yeung K L, Djafer M, *et al.* A novel membrane reactor for ozone water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **289**: 67-75.
- [50] Sartor M, Schlichter B, Gatjal H, *et al.* Demonstration of a new hybrid process for the decentralized drinking and service water production from surface water in Thailand [J]. *Desalination*, 2008, **222**: 528-540.
- [51] Laabs C, Amy G, Jekel M. Organic colloids and their influence on low-pressure membrane filtration [J]. *Water Science and Technology*, 2004, **50**(12): 311-316.
- [52] Lee N H, Amy G, Loizee J. Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration [J]. *Desalination*, 2005, **178**: 85-93.
- [53] Laabs C, Amy G, Jekel M, *et al.* Fouling of low-pressure (MF and UF) membranes by wastewater effluent organic matter (EfOM): Characterization of EfOM foulants in relation to membrane properties [J]. *Water Science and Technology: Water supply*, 2003, **3**(5): 229-235.
- [54] Jung C W, Han S W, Kang L S. Characteristic of Organic substances adsorption onto membrane materials [J]. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 2002, **24**(8): 1339-1348.
- [55] Fan L H, Harris J L, Roddick F A, *et al.* Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes [J]. *Water Research*, 2001, **35**(8): 4455-4463.
- [56] Yuan W, Zydney A L. Effects of solution environment on humic acid fouling during microfiltration [J]. *Desalination*, 1999, **122**: 63-76.
- [57] Wang X, Wang L, Liu Y, *et al.* Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent [J]. *Journal of Membrane*

- Science, 2007, **287**: 187-191.
- [58] Chang S, Waite T D, Schafer A I, *et al.* Adsorption of the endocrine-active compound estrone on microfiltration hollow fiber membranes [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**: 3158-3163.
- [59] Chang S, Waite T D, Schafer A I, *et al.* Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membranes [J]. Desalination, 2002, **146**: 381-386.
- [60] Bolton G R, Boesch A W, Lazzara M J. The effects of flow rate on membrane capacity: development and application of adsorptive membrane fouling models [J]. Journal of Membrane Science, 2006, **279**(1-2): 625-634.
- [61] 鲁金凤, 张涛, 马军, 等. 滤后水中 NOM 经臭氧氧化产生的小分子醛、酮和酮酸 [J]. 环境科学, 2007, **28**(6): 1268-1273.
- [62] Wang S, Ma J, Liu B, *et al.* Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration [J]. Journal of Hazardous Material, 2008, **150**(1): 109-114.
- [63] Lee S, Lee K, Wan W M, *et al.* Comparison of membrane permeability and a fouling mechanism by pre-ozonation followed by membrane filtration and residual ozone in membrane cells [J]. Desalination, 2005, **178**: 287-294.
- [64] Chang T C, Pan Y W, Chen S S, *et al.* Removal of natural organic matter (NOM) using ozonation and ultrafiltration [J]. Water Science and Technology: Water Supply, 2001, **1**(5/6): 49-54.
- [65] Jansen R H S, Zwijnenburg A, Van Der Meer W G J, *et al.* Outside-in trimming of humic substances during ozonation in a membrane contactor [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**: 6460-6465.
- [66] Kim J, Davies S H R, Baumann M J, *et al.* Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic ultrafiltration system treating natural waters [J]. Journal of Membrane Science, 2008, **311**: 165-172.
- [67] 郭瑾, 马军. 臭氧氧化对天然有机物在氧化铝表面吸附行为的影响 [J]. 环境科学, 2007, **28**(3): 556-562.
- [68] Palecek S P, Zydny A L. Intermolecular electrostatic interactions and their effect on flux and protein deposition during protein filtration [J]. Biotechnology Progress, 1994, **10**: 207-213.
- [69] Jermann D, Pronk W, Meylan S, *et al.* Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production [J]. Water Research, 2007, **41**(8): 1713-1722.
- [70] Baalousha M, Motelica-Heino M, Le Coustumer P. Conformation and size of humic substances: effects of major cation concentration and type, pH, salinity and residence time [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **272**: 48-55.
- [71] Roordal J H, Poole S, van der Graaf J H J M. The role of microparticles in dead-end ultrafiltration of wastewater effluent [J]. Water Science and Technology, 2004, **50**(12): 87-94.
- [72] Lee C W, Bae S D, Han S W, *et al.* Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluent [J]. Desalination, 2007, **202**: 239-246.
- [73] Lee S, Jang N, Watanabe Y. Effect of residual ozone on membrane fouling reduction in ozone resisting microfiltration (MF) membrane system [J]. Water Science and Technology, 2004, **50**(12): 287-292.
- [74] Hong S K, Hyun S H, Randall A A, *et al.* Treatment of secondary municipal wastewater by submerged hollow fiber MF membranes for water reuse: microbial rejections and biofouling [J]. Korean Society on Water Quality, 2005, **2**(1): 75-79.
- [75] Diao H F, Li X Y, Gu J D, *et al.* Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction [J]. Process Biochemistry, 2004, **39**: 1421-1426.
- [76] Janknecht P, Wilderer P A, Picard C, *et al.* Ozone-water contacting by ceramic membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2001, **25**: 341-346.
- [77] Leiknes T, Phattaranawik J, Bollner M K, *et al.* Ozone transfer and design concepts for NOM decolorization in tubular membrane contactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, **111**: 53-61.
- [78] Benitez F J, Acero J L, Leal A I, *et al.* Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**: 373-380.
- [79] Park Y G. Effect of ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane [J]. Desalination, 2002, **147**: 43-48.