

黄定南, 张瑞娜, 陈世春. 催化氧化-膜工艺处理有机废水研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(7): 45-55, 133.

HUANG D N, ZHANG R N, CHEN S C. Research on catalytic oxidation-membrane technology for organic wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(7): 45-55, 133.

催化氧化-膜工艺处理有机废水研究进展

黄定南^{1,*}, 张瑞娜², 陈世春³

(1. 上海环境集团股份有限公司, 上海 200120; 2. 上海市环境工程设计科学研究院有限公司, 上海 200232; 3. 中国石油天然气股份有限公司哈尔滨石化分公司, 黑龙江哈尔滨 150056)

摘要 有机废水中难降解有机物控制不当, 将严重影响生态环境和人类健康。有机废水深度处理技术的开发已成为水处理领域的研究热点。催化氧化-膜分离技术作为一种可同时兼具物理分离与化学氧化于一体的深度净水技术备受关注。催化膜耦合高级氧化技术(AOPs)不仅可以通过提高氧化性能促进污染物去除, 还能通过强化自由基生成抑制膜污染, 实现“自清洁”。文中结合国内外最新研究进展, 全面总结了催化膜的制备方法, 并重点讨论其与光催化、Fenton 氧化、过硫酸盐活化、臭氧氧化及电催化氧化过程耦合的性能与机制。同时, 针对催化膜耦合氧化过程的影响因素、优势及其存在的问题进行系统比较。最后, 基于催化氧化-膜技术的未来发展方向及研究挑战提出建议和展望。

关键词 催化膜 高级氧化 分离过程 有机污染 废水处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)07-0045-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.07.005

Research on Catalytic Oxidation-Membrane Technology for Organic Wastewater Treatment

HUANG Dingnan^{1,*}, ZHANG Ruina², CHEN Shichun³

(1. Shanghai Environment Group Co., Ltd., Shanghai 200120, China;

2. Shanghai Institute for Design & Research on Environmental Engineering Co., Ltd., Shanghai 200232, China;

3. PetroChina Harbin Petrochemical Company, Harbin 150056, China)

Abstract Improper treatment of biorefractory organic wastewater control of difficult to degrade organic wastewater can seriously affect the ecological environment and human health. The development of deep treatment technology for organic wastewater has become a research hotspot. Catalytic oxidation-membrane separation technology has attracted much attention as a deep water purification technology that can combine physical separation and chemical oxidation at the same time. Catalytic membrane-coupled advanced oxidation processes (AOPs) can not only promote the removal of pollutants by improving the oxidation performance, but also inhibit membrane contamination by strengthening the generation of free radicals to realize "self-cleaning". In this paper, it summarizes the preparation methods of catalytic membranes according to the status of domestic and international research progresses, and focuses on the performance and mechanism of their coupling with photocatalysis, Fenton oxidation, persulfate activation, ozone oxidation and electrocatalytic oxidation processes. Meanwhile, a systematic comparison is made for the influencing factors, advantages and their problems of catalytic membrane-coupled oxidation processes. Finally, suggestions and outlooks are presented based on the future directions and research challenges of catalytic oxidation-membrane technology.

Keywords catalytic membrane advanced oxidation separation process organic pollution wastewater treatment

[收稿日期] 2024-02-26

[基金项目] 上海市科委科研项目(22DZ2200200, 23XD1433500);
上海城投集团科研项目(CTKY-CYHYD-2023-006);
上海环境集团科研项目(AHJ-HJY2-0002-2023)

[通信作者] 黄定南(1970—), 男, 硕士, 研究方向为固废处置、
污水处理新技术研发及拓展, E-mail: 914402750@qq.com。

伴随印染、化工、农药、石化等行业的飞速发展, 常常产生大量难降解有机废水, 此类废水不但可生化性差, 而且含有多种有毒有害物质, 如合成染料、抗生素、内分泌干扰物、药物副产物、双酚类物质及真菌毒素等^[1], 导致处理过程困难且棘手。此外, 这类有毒有害物质能够在水生环境中持续积累, 不

仅威胁水生生物的生存,而且易导致天然细菌产生耐药性^[2],从而影响人类生殖系统健康,发生致癌、致畸、致突变效应^[3]。然而,传统的水处理技术很难完全去除此类污染物。因此,开发高效、先进的有机废水处理技术迫在眉睫。

膜技术由于操作简便、占地面积小、分离效率高,备受有机废水处理领域研究者关注^[4]。然而,传统的膜技术常被其固有性质限制,如膜污染严重且对低分子量物质分离不足^[5],导致其无法在有机废水处理领域广泛应用。反之,高级氧化技术(AOPs)在去除难降解有机物方面表现出令人满意的效果,利用光催化氧化、Fenton 氧化、臭氧氧化及过硫酸盐氧化可有效降解抗生素、内分泌干扰物、药物副产物及合成染料等微量有机污染物^[6]。同时,AOPs 还可在纳米级催化剂辅助下,催化生成过氧化物高活性自由基,强化难降解微污染物分解,进一步提升有机废水净化效率^[7]。然而,纳米催化剂在非均相反应中难以回收,常需要额外能量分离,如离心或过滤^[8],导致其处理成本显著增加。开发有效的纳米级催化剂循环利用技术将对有机废水处理具有重要的现实意义。将纳米级催化剂锚定在膜表面或嵌入到孔道内获得双重功能催化膜^[9],随之耦合 AOPs^[10],实现物理过滤与催化氧化化学过程有效整合,将可能消除传统膜与催化剂分别存在的弊端。催化氧化-膜分离技术一方面可将表面污染物氧化实现膜的“自清洁”过程^[11];另一方面可通过催化剂与膜锚定实现催化剂的回收再利用。已有研究^[12]报道,通过溶胶-凝胶浸渍法获得的 TiO_2 光催化膜可有效提高合成染料的降解。半导体催化剂(SnO_2 、 ZrO_2 或 WO_3)被修饰于有机聚合物膜,也呈现出显著的有机物降解能力^[13]。过去 10 年,针对催化膜在有机废水处理领域的应用已做许多深度研究,但催化膜存在的一系列棘手问题依旧没有得到明显改善,如催化剂在膜上的失活、膜通量的损失^[14]、催化氧化膜系统实际应用性能不稳定等^[15]。可见,催化膜的制备方法及其与 AOPs 的耦合过程还需要进一步改进。

本文详细阐述了共混、表面涂覆、精准合成等催化膜的制备方法。同时,对光催化、Fenton 氧化、过硫酸盐氧化、臭氧氧化、电催化氧化耦合催化膜系统的研究进展及机理进行比较。最后,阐明催化膜在水处理技术中面临的挑战及机遇。

1 催化膜制备方法

根据催化剂与膜结合方式的不同,可将催化膜制备方法分为共混、表面涂覆以及“自下而上”精准合成 3 种方式^[16]。共混方式包括相转化、真空过滤和静电纺丝;表面涂覆方式则采用自旋涂覆、浸没沉积和溶胶-凝胶实现;而“自下而上”合成方式是利用化学接枝、化学气相沉积以及逐层组配完成。采用不同方法制备的催化膜污染物去除效能、膜通量变化趋势以及膜污染特性均表现出明显差异。通过对性能对比分析,总结各种制备方法的优劣势。

1.1 共混

共混是目前应用最广的催化膜制备方法之一。首先将催化剂与铸膜液通过超声、加热或是熔融等方式均匀混合。然后,通过相转化、静电纺丝或溶胶-凝胶方法制备成催化膜。相转化是通过一定物理方法使制备的混合液在溶剂与非溶剂之间进行传质,转变为凝胶结构形成膜。Xu 等^[17]采用相转化制备的具有光催化活性的石墨烯/二氧化钛-聚偏氟乙烯(GO/ TiO_2 -PVDF)膜与 TiO_2 -PVDF 膜相比,其对牛血清白蛋白(BSA)的降解效率提高了 50%~70%^[18]。静电纺丝主要是通过通过在电场作用下将混合溶液转移到锥形容器,注入化合物,从而获得纤维膜。Zhang 等^[19]采用静电纺丝法制备的 Zr 掺杂 TiO_2 催化膜在光照 30 min 条件下,可使亚甲基蓝(MB)降解率达到 95.4%。溶胶-凝胶法则首先制备金属或有机盐溶液,随后在液体介质中经过水解缩合反应形成氧化网状结构凝聚成凝胶。采用单独溶胶-凝胶法制备催化膜的报道较少,其通常与表面涂层技术相结合,如浸渍或旋转涂层。Jiang 等^[20]在 293 K 静态 T 型混合器中合成 TiO_2 溶胶-凝胶,并通过浸涂将其固定在 Al_2O_3 膜上,实现对酸性橙 7(AO7)的快速降解,但经 TiO_2 修饰后,膜的通透性降低 15%。

其他通过共混方法制备的催化膜污染物去除效率对比如表 1 所示。在催化制膜方法中,相转化方式因其简单、易于操作而被广泛应用。然而,由于传统物理方法驱动力限制,相变成膜过程耗时较长。此外,相变需要更多的化学物质。相比之下,静电纺丝过程更可控,装置也更简单。然而,静电纺丝成膜率低,是其目前面临的首要技术难题。溶胶-凝胶法可以通过调节不同催化剂的负载量对膜进行修

饰,而且可以在分子水平上实现修饰层的均匀性。然而,溶胶-凝胶法不仅耗时长,还会受到分层、开裂和黏附极限的影响,导致制备的催化膜稳定性差。因此,溶胶-凝胶技术需要进一步改进。

表 1 共混法制备催化膜性能比较

Tab. 1 Comparison of Catalytic Membrane Performances Prepared by Blending Method

制备方法	膜类别	污染物类别	去除效率
相转化	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^[18]	MB	90%
	Zr/TiO ₂ -PVDF ^[19]	BSA	80%
	TiO ₂ /SSM-PVDF ^[20]	AT-POME	78.1%
	TiO ₂ /PDA/PSF ^[12]	BSA	80%
	PES/OGCN-LSMM ^[13]	苯酚	43.4%
	B-TiO ₂ /SiO ₂ /CoFe ₂ O ₄ -PES ^[21]	POME	98%
	Co-TiO ₂ /PVA/PES ^[22]	CR	100%
	LiNbO ₃ /PES ^[5]	DOM	70%
	Fe ₃ O ₄ -PVDF ^[23]	MB	97.6%
静电纺丝	Zr-doped TiO ₂ ^[19]	MB	95.4%
	Cu/Al ₂ O ₃ ^[21]	双酚 A	87%
溶胶-凝胶	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^[24]	MB 和 MO	57% 和 27%
	TiO ₂ -PES ^[25]	MB 和 CHD	30% 和 40%
	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^[26]	AO7	25%
	N-TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃ ^[20]	立痛定	90%
	N-TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃ ^[20]	AO7	55%

注:SSM 为不锈钢网,AT-POME 为好氧条件下棕榈油废水,PDA 为聚多巴胺,PSF 为聚砜,PES 为聚醚酮,OGCN 为氧合石墨氮化碳,LSMM 为亲水性表面改性大分子,DOM 为溶解性有机物,PVA 为聚乙烯醇,CR 为刚果红,MO 为甲基橙,CHD 为氯己定二葡萄糖酸盐。

1.2 表面涂覆

表面涂覆是指在膜表面涂覆催化剂溶液、悬浮液或胶体颗粒,实现表面功能化的一种方法。涂覆方法通常包括自旋包覆、浸渍沉积和真空过滤。制备的膜通量、抗污染能力以及催化性能与涂覆的催化剂种类、基膜表面粗糙度以及涂覆方法有显著相关性。旋涂包覆过程可通过调节旋转时间、转速、溶液浓度和黏度控制。Zhao 等^[21]采用摩尔比为 1.0:2.0:3.6:7.2 的硝酸铜、硝酸铁、柠檬酸和乙二醇混合物,在 300 r/min 下自旋涂布 12 s,随后 500 ℃ 下煅烧,获得 CuFe₂O₄ 催化陶瓷膜。其与过硫酸盐耦合对腐植酸(HA)进行降解,效率显著提高 70%。

浸渍沉积是将基膜浸渍在制备好的催化剂溶液或悬浮液中,将催化剂通过物理吸附或化学连接到膜表面形成催化膜。基膜一般选用陶瓷膜,也可采用 PVDF 膜、聚丙烯(PP)膜、聚丙烯腈(PNA)膜或尼龙膜。催化剂负载量可通过浸渍时间、浸渍频率和浸渍液浓度调节。Bao 等^[22]通过在含有尿素、Co(NO₃)₂·6H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 混合溶液中浸渍 Al₂O₃ 陶瓷膜 30 min,然后焙烧成功制备了 CoFe₂O₄/Al₂O₃ 陶瓷膜,其表现出优异的催化活性和渗透通量。催化陶瓷膜不仅具有更大的渗透通量,更优异的抗污堵能力,还拥有优异的耐高温、耐溶剂、耐酸碱腐蚀性能。然而,由于陶瓷膜制备成本高,使其应用受到限制。真空过滤方式为过滤介质一侧存在负压状态(真空),滤液通过膜实现固液分离,将催化剂留在膜表面的过程。真空过滤法通常需要进行干燥处理,以去除催化膜中残留的水。Bao 等^[22]通过真空过滤制备了 Fe₂O₃/TiO₂/GO 光催化膜,并发现 Fe₂O₃:TiO₂:GO 的摩尔比为 50:100:5 时,催化膜的催化降解性能最优异。

表面涂覆制备催化膜方式中自旋包覆简便且涂层厚度均匀。然而,它只适用于简单的平面基膜,具有复杂几何形状的材料无法涂覆。浸渍沉积法操作简单、制备条件易于控制。然而,由于“楔形效应”的限制,催化膜厚度不均匀。而且,催化剂可能从膜表面脱落,导致长期运行过程中催化膜催化性能逐渐降低。真空过滤法工艺简单、制造速度快,但能耗较高,限制了该方法的使用。

1.3 精准合成

精准合成是一种新型催化膜制备方法,其过程为不同的催化剂在一定反应条件下在基膜表面相互反应原位形成活性组分,从而提高膜的过滤性能。具体合成方法包括化学接枝、化学气相沉积和逐层组配。化学接枝过程中膜表面活性基团通过聚合物链式反应与催化剂前驱体共价结合到膜表面形成催化膜。Zhang 等^[24]采用 TiF₄ 修饰 Al₂O₃ 陶瓷膜,得到孔径均匀、结构有序的 TiO₂/Al₂O₃ 催化膜。在紫外照射下,TiO₂/Al₂O₃ 催化膜对 HA 的去除率对比原膜提高 74.6%。化学接枝法制备的催化膜在废水处理中的应用研究较少。化学气相沉积指在惰性气体中,基膜表面与一种或几种气态催化剂前体发生化学反应形成催化膜的过程。Starr 等^[25]采用化学气相沉积将 TiO₂ 沉积在多孔陶瓷膜,其在紫外光

下,对含 MB 的降解率可达 97%。逐层组配是基于膜和催化剂前体之间的相互作用交替沉积形成,如氢键、静电吸引和配位键。Gao 等^[26]将 TiO₂ 悬浮液与 GO 溶液交替组配在聚砜 (PSF) 膜表面,得到了性能优异的 GO/TiO₂/PSF 催化膜。在紫外光照射下,GO/TiO₂/PSF 催化膜对 MB 的降解率比 TiO₂ 或 GO 单独修饰的 PSF 膜提高 60%~80%。

精准合成制备催化膜的方式中化学接枝法由于

催化剂量消耗高导致应用受限。化学气相沉积法虽然能确保催化膜具有稳定的催化性能,但是催化剂在膜表面沉积不均匀,易造成膜表面杂质或缺陷的存在。逐层组配法是制备催化膜最灵活的方法之一。然而,该方法依赖于多阶段人工程序,且需要大量聚合物溶液,容易引起人为过失、设备腐蚀及二次污染。结合催化膜的制备方法,将共混,表面涂覆及精准合成方式的优缺点进行总结,具体如表 2 所示。

表 2 不同催化膜制备方法的优缺点

Tab. 2 Advantages and Disadvantages of Different Catalytic Membrane Preparation Methods

制备方法		优点	缺点
共混 ^[17]	相转化	设备简单;操作简单	能力有限;耗时较长
	静电纺丝	过程可控;设备简单	需要化学药剂多;产品产率低;催化膜强度差
	溶胶-凝胶	修饰层均匀	耗时且成本高;由于分层、开裂和黏附出差导致催化稳定性差
表面涂覆 ^[21]	自旋包覆	操作方便;密度高;可精确控制涂层厚度	涂料浪费严重;仅适用于简单平面膜涂层;不适合大批量生产
	浸渍沉积	操作简单;易于控制制备条件	由于“楔效应”的限制,厚度不均匀;涂层不稳定,孔隙率相对较低
	真空过滤	易于大规模制备;操作过程简单;制备速度快	能耗高;不适合对致密的基膜涂层
精准合成 ^[24]	化学接枝	可抑制催化剂脱落;催化剂与膜表面可形成稳定的共价键	催化剂消耗量大;反应步骤多且复杂
	化学气相沉积	可获得纳米级催化剂涂层;易于控制涂层厚度;操作过程中不需要溶剂添加	沉积不均匀易导致膜表面有杂质或缺陷;反应后残留的气体可能有毒
	逐层组配	操作灵活成本低廉;易于控制层厚度	需要依赖繁琐的人工操作;需要大量聚合物溶液,可能造成二次污染

2 催化膜/AOPs 系统

催化膜常与 AOPs 耦合进行有机废水处理,包括光催化氧化、Fenton 氧化、过硫酸盐氧化、臭氧化和电催化氧化。以下内容详细论述了催化膜耦合 AOPs 系统的性能及影响因素。

2.1 催化膜/光氧化系统

光催化氧化膜系统被广泛应用于有机废水处理。光催化剂通过表面负载或包埋的方式沉积在膜上,赋予膜物理分离和光降解两种功能。在紫外光驱动下,光催化膜对有机物去除效率显著提高,膜污染也可获得有效抑制。光催化氧化膜系统中,催化剂负载量、污染物初始浓度、光照强度、溶解氧含量、反应温度以及 pH 等因素对污染物去除率均有一定影响。研究^[27]表明,Cu₂O/TiO₂ 光催化膜,在紫外-可见光照射下,可使初始物质的量浓度为 5 mol/L 的 MB 降解效率达到 80%。Pt/TiO₂/Al₂O₃ 光催化膜,在紫外照射下,对甲酸 (FA) 的降解率比 TiO₂/

Al₂O₃ 膜提高约 35%^[28]。由金属、氮化物、金属氧化物和非金属氧化物修饰的光催化膜,也被用于光催化降解水中污染物。光产生的电子和空穴能否跃迁到催化剂上的活性位点是评估光催化能力的重要指标。一般情况下,紫外激发产生的电子和空穴在没有外界条件干扰情况下会重新组合,导致光催化效率显著下降。然而,异质结却可以加速电子转移,从而抑制载流子重组,提高光催化效率。此外,还可以通过构建肖特基结、增加催化剂表面活性位点、光敏化组分功能化或触发表面等离子体共振的方式提高光催化活性。

2.2 催化膜/Fenton 氧化系统

膜表面的铁基催化剂可诱导类 Fenton 反应活化 H₂O₂,其原位生成的羟基自由基(·OH)具有较强的氧化能力,可分解有机废水中的有机污染物。催化膜耦合 Fenton 氧化过程中 H₂O₂ 浓度、催化剂负载量、反应温度、溶液 pH 等因素对污染物去除效率

均影响显著。由于 Fe(Ⅱ) 与 Fe(Ⅲ) 共在, Fe_3O_4 修饰的催化膜能够促进 Fenton 氧化作用。用于膜改性的典型 Fenton 催化剂多为天然含铁矿物材料, 如黄铁矿 (FeS_2)、针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、磁铁矿 (Fe_3O_4) 等。其中 Fe_3O_4 在自然界中含量最多, 常温下稳定性最好。Huang 等^[29] 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 催化膜, 不但提高了膜的亲水性和热稳定性, 而且对 MB 的去除率最高可达 97.6%。Zhang 等^[24] 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{PES}$ 催化膜与 Fenton 氧化耦合对 MB 的降解率比 PES 膜提高 45%。催化膜/Fenton 氧化系统具有反应条件温和、设备简单、适用范围广等优点。但是, 由于亚铁酸盐的消耗率高于 Fe(Ⅱ) 的生成率, 需要持续向反应系统提供亚铁酸盐。因此, 催化膜/Fenton 氧化系统会产生大量铁污泥有待处理。同时, 反应过程所需的 pH 值范围 (2.0~4.0) 狭窄, 不易控制, 也限制了其应用。

2.3 催化膜/过硫酸盐氧化系统

在过硫酸盐催化膜系统中, 金属催化剂被装载在膜表面或嵌入到膜骨架中, 随着过硫酸盐的通入, 过硫酸盐被膜上的金属催化剂活化, 产生具有高氧化能力的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧化物, 达到污染物高效降解, 实现水质净化。过硫酸盐包括过氧单硫酸盐 (PMS) 和过二硫酸盐 (PDS), 其可直接与污染物反应, 但反应速度非常慢, 所以 PMS 和 PDS 常常需要被激活生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与污染物反应。过硫酸盐活化方式包括紫外线照射、加热、超声波、过渡金属和碳基催化剂活化。特别是过渡金属氧化物因其成本低、效率高, 应用最为广泛。催化剂负载量、过硫酸盐浓度、共存阴离子、反应温度和溶液 pH 等都会影响催化膜/过硫酸盐系统对有机废水的处理效果。研究^[29] 表明, 碳基催化剂活化过硫酸盐的体系对污染物也有很好的去除效果, 例如 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{碳球 (CS)}$ 催化膜/PDS 体系对尼美舒利的去除可达 94%^[30], 污泥衍生生物炭活化 PMS 去除四环素有很好的效果^[31]。锰氧化物因储量丰富、环境友好、价态多样、表面具有丰富的氧空位可以增强催化活性, 常被用于制备催化膜活化过硫酸盐提高有机污染物的去除。 $\alpha\text{-MnO}_2 @ \text{CuO}$ 催化膜/PMS 氧化系统对 MB 的降解可达 99% 以上。此外, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 (CNNS)/聚四氟乙烯

(PTFE)、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等催化膜也被成功制备应用于过硫酸盐氧化体系^[32]。在催化膜/过硫酸盐体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对污染物降解起重要作用。单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 和超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 也是过硫酸盐氧化降解污染物的主要活性氧。催化膜/过硫酸盐系统具有较宽的 pH 值范围 (2~10), 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化电位较高 (2.5~3.1 V), 因此, 其污染物脱除能力更强。

2.4 催化膜/臭氧氧化及电催化膜氧化系统

除了光催化、Fenton 氧化及过硫酸盐氧化, 臭氧氧化和电催化氧化也可与催化膜相结合用于有机污染物降解。Guo 等^[33] 制备的 $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化膜在臭氧质量浓度为 2.0 mg/L 条件下, 对二苯甲酮-3 (BP-3) 的降解最高可达 90%。此外, $\text{Ti-Mn}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化膜也被成功制备用于催化臭氧氧化。催化膜/臭氧氧化具有氧化快、条件温和、环境友好等优点, 是最有希望用于实际有机废水处理工艺。

电催化膜过滤技术目前研究最多的为负载催化剂的电催化膜过滤技术。其降解能力与电流密度、反应物初始浓度和溶液 pH 等因素呈正相关。Qaseem 等^[34] 开发的 $\text{TiO}_2/\text{碳}$ 催化膜在电流密度为 0.56 mA/cm² 的情况下, 对 MB 的去除效率超过 99.94%。此外, $\text{TiO}_2/\text{多壁碳纳米管/石墨烯/聚四氟乙烯 (TiO}_2/\text{MWCNTs/GO/PTFE)}$ 、 Ti_4O_7 、 $\text{Pd-Cu}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 及 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ 等电催化膜系统也被应用于有机废水处理, 其污染物降解效率均可达 90% 以上^[35]。电催化氧化膜系统具有绿色、高效、反应可控、通量高、污染低等优点, 在有机废水净化中具有广阔的应用前景。

不同催化膜/AOPs 系统降解有机废水中污染物的效率、影响因素及优缺点具体总结如表 3 所示。可见, 将光催化、Fenton 氧化、过硫酸盐氧化、臭氧氧化、电催化氧化等 AOPs 系统与膜分离技术相结合, 既解决了膜污染问题, 又能有效提高污染物的降解。其中, 催化膜/光催化系统由于处理效率高, 应用最为广泛。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{聚丙烯酸 (PAA)}/\text{PVDF}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{聚氟乙烯 (TiO}_2/\text{PVF)}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{氧化铁颗粒/聚乙烯 (TiO}_2/\text{IOPs/PE)}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{聚醚酰亚胺 (PEI)}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{钛酸纳米管/PVDF (TiO}_2/\text{TNT/PVDF)}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等催化膜耦合光催化系统已被应用于实际有机废水处

理。与其他系统相比,催化膜/光催化氧化系统在有机废水净化中应用较为普遍。然而,大多数研究依旧处于实验室阶段。因此,未来需要进一步强化催化膜/光催化氧化系统的实际应用研究。

表 3 不同催化膜/AOPs 系统性能优劣势比较
Tab. 3 Comparison of Advantages and Disadvantages in Different Catalytic Membranes/AOPs Systems

系统	优势	劣势
催化膜/光氧化系统 ^[27]	增加表面膜亲水性;提高催化膜的渗透通量;反应条件温和;应用广泛;可与其他氧化技术结合	需要大量光辐照;悬浮物质导致废水处理效率低;催化膜可见光反应弱;紫外线可能破坏聚合物膜造成二次风险
催化膜/Fenton 氧化系统 ^[5]	反应条件温和;反应设备简单,操作便捷;应用范围相对广泛	氧化能力相对较弱;由于氧化过程需要消耗化学品,导致运营成本较高;会产生大量的铁污泥;pH 工作范围相对较窄
催化膜/过硫酸盐氧化系统 ^[29]	由于氧化电位更高(2.5~3.1 V),污染物去除效率相对较高;pH 值工作范围相对较宽(2~10)	需要消耗更多氧化剂;反应过程中产生的 SO ₄ ²⁻ 需要后处理才能达到排放要求
催化膜/臭氧系统 ^[33]	氧化速度快;反应条件温和;工作 pH 相对更广泛;环保和不会产生二次污染	对卤化烃和农药污染废水处理不理想;臭氧利用率低;能耗和运营成本相对较高
催化膜/电催化氧化系统 ^[34]	工艺绿色和污染低;操作条件及反应过程可控;在一定程度上耐腐蚀	高性能阳极膜研究仍处于初级阶段;电流效率低;在工程应用中具有局限性

3 催化氧化膜降解污染物以及缓解膜污染机理

3.1 膜分离机理

催化膜作为分离介质具有选择性透过能力^[36]。由于膜表面布满密集的微孔,液体在一定压力作用下可通过膜的一侧到达另一侧^[37]。其中,溶剂和小分子溶质可以通过膜孔渗透,而较大分子的溶质则被膜孔截留,从而实现物质的分离和浓缩。膜的种类包括微滤、超滤、纳滤等^[38],而

在不同种类的膜表面或者掺杂于膜内的催化剂可使具有分离作用的膜增加了催化有机污染物的作用,从而水中污染物处理性能大幅提高^[39],催化膜的过滤原理如图 1 所示。不同有机污染物的粒径大小不同,粒径较大的污染物会被截留在膜表面,粒径较小的污染物会随溶剂一起穿过膜孔,进入膜孔的污染物中会与孔壁发生碰撞,形成孔道阻塞。催化膜孔壁上催化剂也会吸附一定污染物,导致催化活性降低^[40]。

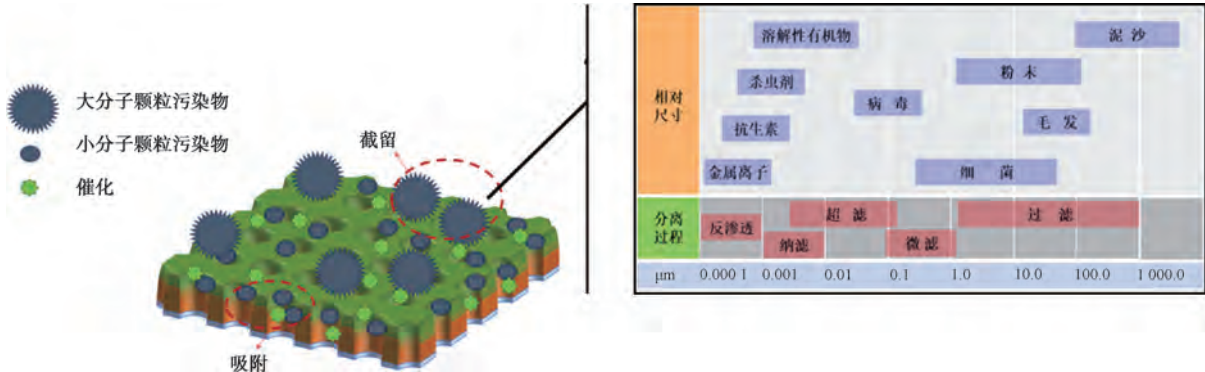


图 1 催化膜过滤过程及膜孔径与污染物粒径对比关系

Fig. 1 Catalytic Membrane Filtration Process and Comparison between Membrane Pore Size and Particle Size of Pollutants

3.2 不同催化膜/AOPs 系统的降解污染物以及缓解膜污染机理

了解不同催化膜/AOPs 系统降解有机污染物机理对其实际应用具有重要意义。本部分系统阐述不同催化膜结合光催化^[41]、Fenton 氧化^[42]、过硫酸

盐氧化^[43]、臭氧化^[44]和电催化氧化^[45]等 AOPs 系统的除污机理。

光催化膜系统净化有机废水机理如图 2 所示。半导体光催化剂大多是 n 型半导体材料,具有区别于金属或绝缘物质的特别的能带结构,即在价带和

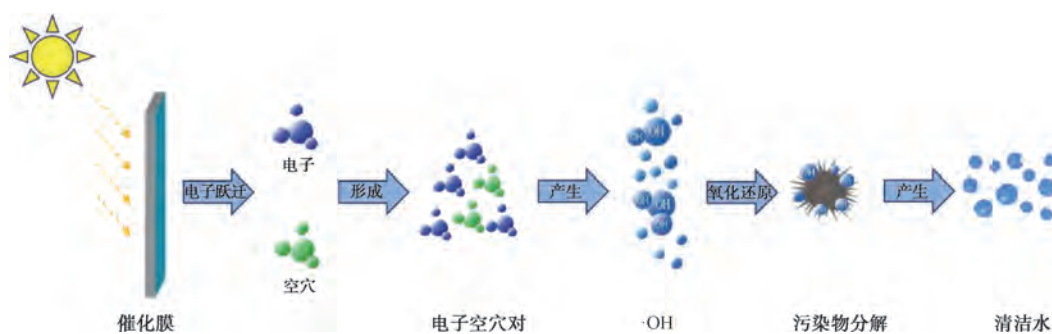


图2 催化膜/光氧化系统净化废水机理

Fig. 2 Mechanism of Catalytic Membrane/Photooxidation System for Wastewater Purification

导带之间存在一个禁带。半导体的光吸收阈值与带隙存在 $K=1\ 240/E_g(\text{eV})$ 的关系,因此,宽带隙半导体的吸收波长阈值大多在紫外光区域。当光子能量高于半导体吸收阈值的光照射半导体时,半导体的价带电子发生带间电子跃迁,即从价带跃迁到导带,从而产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)。催化膜表面的催化剂吸附溶解氧俘获电子形成超氧负离子,而空穴将吸附在催化剂表面的氢氧根离子和水氧化成 $\cdot\text{OH}$ 。超氧负离子和 $\cdot\text{OH}$ 均具有很强的氧化性,可将有机污染物氧化,甚至矿化成最终产物 CO_2 和

H_2O ^[46]。

催化膜/Fenton 氧化系统在处理难降解有机废水方面具有独特优势^[47],其机理如图 3 所示。有机物和 H_2O_2 由溶液主体扩散到催化膜表面的活性位点附近并发生吸附,随后在催化剂的催化作用下, H_2O_2 被分解产生 $\cdot\text{OH}$,从而引发自由基链式反应将有机物氧化降解,最后降解产物从催化膜表面脱附,扩散至溶液主体中^[48]。催化膜/Fenton 氧化系统中催化膜表面会发生复杂的铁循环过程,从而产生活性物种,致使催化氧化反应顺利进行^[49]。

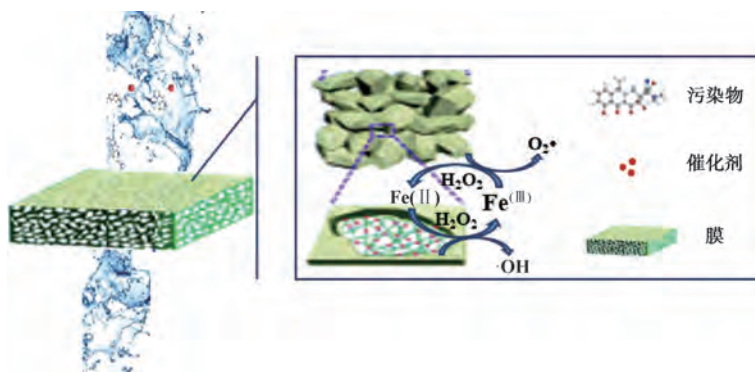


图3 催化膜/Fenton 氧化系统净化有机废水机理

Fig. 3 Mechanism of Organic Wastewater Purification by Catalytic Membrane/Fenton Oxidation System

催化膜/过硫酸盐氧化系统是一种新兴的有机废水处理技术,对有机物去除的基本机理如图 4 所示。利用过硫酸盐作为氧化剂,通过催化剂的作用产生自由基,进而对有机物进行氧化降解。催化膜/过硫酸盐氧化系统的原理是把污染物质破坏的过程:活性氧形成反应,通过氧化剂完成,然后活性氧与被氧化物品发生反应形成氧化物,实现破坏污染物质的效果^[50]。过硫酸盐在催化剂的作用下,产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,这些自由基具有较高的氧化能力,能够氧化分解有机物^[51],且该过程伴随着催化

剂的化合价的转变,以及电子的转移。催化剂能够加速过硫酸盐的分解产生活性氧化物质^[52],提高反应速率和效率。催化膜/过硫酸盐氧化系统催化降解机制包括两方面。(1) 自由基及非自由基氧化过程,在催化膜/过硫酸盐氧化系统过程中,过硫酸盐与催化剂接触后,催化剂促进过硫酸盐的分解,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和非自由基 $^1\text{O}_2$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 具有很强的氧化能力,能够与目标污染物发生氧化反应,使有机物发生断裂和降解, $^1\text{O}_2$ 可以与目标污染物反应达到靶向去除的目的^[53]。(2) 氧化降解有机物过程,

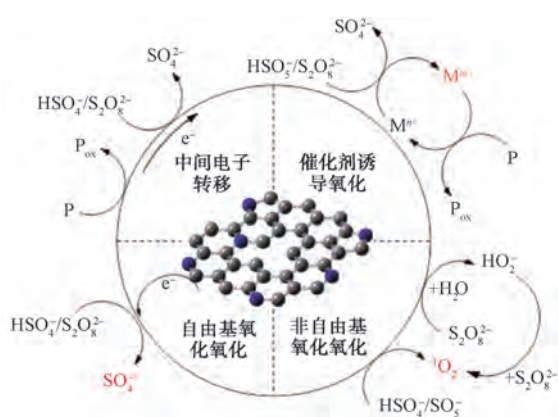


图4 催化膜/过硫酸盐氧化系统净化废水机理

Fig. 4 Mechanism of Wastewater Purification by Catalytic Membrane/Persulfate Oxidation System

自由基产生后,它们会与有机物发生氧化反应,将有机物分解为小分子化合物或无害的物质,从而降解有机物与缓解膜污染^[54]。

催化膜/臭氧氧化技术能够高效降解有机废水中的难降解污染物,且反应迅速,降解彻底,无二次污染^[55]。臭氧本身具有很强的氧化作用,其氧化还原电位为 2.07 eV。催化膜/臭氧氧化系统净化有机废水机理如图 5 所示。(1)单独臭氧氧化过程,臭氧分子具有 4 种分子共振结构,同时含有带正负电荷的氧原子,所以臭氧分子可以与污染物直接发生亲电与亲核反应。(2)间接臭氧氧化过程,臭氧可以分解产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 与水中有机物发生反应,使大分子有机物降解成小分子有机物,同时也会产生

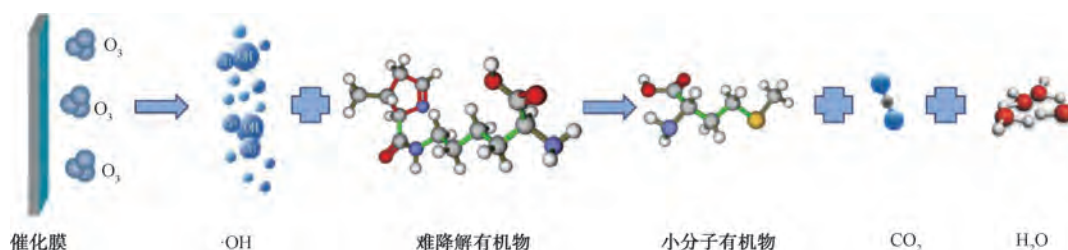


图5 催化膜/臭氧氧化系统净化废水机理

Fig. 5 Mechanism of Catalytic Membrane/Oxidation System for Wastewater Purification

中间产物烷基自由基,使反应持续进行。(3)催化臭氧氧化过程,通过催化剂的作用促进臭氧分解并产生更多 $\cdot\text{OH}$,将臭氧单独氧化分解不彻底的有机物进行进一步分解和矿化。其通过催化膜表面的催化剂对有机物进行吸附,然后催化剂与臭氧反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和金属离子,对有机物进行氧化降解^[56]。

催化膜/电催化氧化系统去除有机污染物机理如图 6 所示。阳极上的金属氧化物(M)与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。阴极上溶解的 O_2 转化为 H_2O_2 。催化

膜/电催化氧化系统一般采用催化膜作为阳极,不锈钢网作为阴极,通过导线与电源连接。在低压电场作用下产生 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 ,从而对积聚在膜表面或孔隙内的有机污染物进行分解。催化膜/电催化氧化系统能够实现污染物与液体的高效分离,有效缓解膜污染^[57]。

3.3 膜污染的缓解

膜污染问题是限制膜分离技术广泛应用的技术性难题^[58],膜分离技术通常采用恒通量和恒压力方式运行,常用跨膜压差(TMP)衡量恒通量运行的膜污染情况^[59]。恒通量膜分离技术在运行中随着浓度极差不断增高,膜表面会形成生物层,导致TMP不断提高。恒压力方式运行的膜分离技术,随着膜污染的加剧,膜通量会不断变小。

膜污染是指污染物在膜表面上不断累积的一种现象^[60]。膜污染的形成机理主要有水中污染物种类、膜与污染物间的相互作用以及两者间的作用力等^[61]。

不同膜材料会影响膜分离技术中膜的污染情况。Chen 等^[62]对多种材料的膜污染进行研究,试

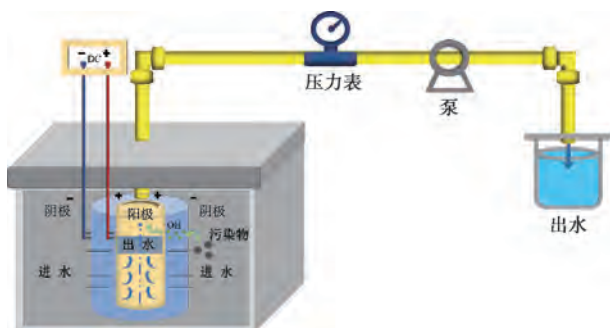


图6 催化膜/电催化氧化净化废水机理

Fig. 6 Mechanism of Catalytic Membrane/Electrocatalytic Oxidation for Wastewater Purification

验选择 PP 和 PVDF 两种材料的膜进行试验,结果显示,PVDF 膜的抗污染能力不及 PP 膜。Teo 等^[63]也研究了 4 种不同材料的膜运行时的污染变化情况,4 种膜为聚酯筛网膜、PP 无纺布膜、聚酯无纺布膜和聚酰胺筛网膜,试验采用人工配制的模拟废水,结果显示,聚酯无纺布膜的出水效果是最好的。Tang 等^[64]从膜污染、活性污泥特性、出水水质及微生物种群等多个角度,比较了不同工艺条件下的膜污染状况。通过长时间连续运行试验,发现臭氧-膜生物反应器(MBR)原位氧化技术不仅可以提高 MBR 的可滤性,而且可以高效去除膜表面的膜污染。针对新型光催化剂 BP-4 在膜分离过程中存在的问题。Li 等^[65]构建一种新型的 $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合催化陶瓷膜(CR/CM),并将其应用于催化臭氧氧化膜反应器(COMR)中进行水质净化。与未加臭氧的陶瓷膜相比,BP-4 的降解率提高了 61.3%,“自清洁”效率为 52.87%。该工艺充分发挥了膜过滤和催化臭氧氧化技术各自的优势,有效降解微生物污染物,减轻膜污染。

4 结语

催化膜与 AOPs 相结合的有机废水深度除污技术已成为污水处理的前沿技术。催化膜/AOPs 系统不仅可以减轻膜污染,而且能够显著提高废水中污染物的降解。此外,催化膜还可直接回收利用,不易产生二次污染。本文总结了催化膜的制备方法,包括共混法、表面涂覆和精准合成技术。同时,全面总结了催化膜耦合光催化、Fenton 氧化、过硫酸盐氧化、臭氧化和电催化氧化等 AOPs 系统的研究现状及应用进展。此外,还进一步详细阐述了不同催化膜/AOPs 系统的原理、影响因素、优劣势等,为催化氧化-膜技术在有机废水处理领域未来的发展提出建议和展望。

参考文献

- [1] YANG X S, WANG S, HE Y R. Review of catalytic reforming for hydrogen production in a membrane-assisted fluidized bed reactor[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 154: 111832. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111832.
- [2] ABEJÓN R, BELLEVILLE M P, SANCHEZ-MARCANO J. Design, economic evaluation and optimization of enzymatic membrane reactors for antibiotics degradation in wastewaters[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 183–199. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.09.072.
- [3] AOUDJIT L, MARTINS P M, MADJENE F, et al. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 408–416. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.053.
- [4] DAS S, MAHALINGAM H. Novel immobilized ternary photocatalytic polymer film based airlift reactor for efficient degradation of complex phthalocyanine dye wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121219. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121219.
- [5] AHMAD R, KIM J K, KIM J H, et al. Well-organized, mesoporous nanocrystalline TiO_2 on alumina membranes with hierarchical architecture: Antifouling and photocatalytic activities[J]. *Catalysis Today*, 2017, 282: 2–12. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.03.051.
- [6] ASIF M B, FIDA Z, TUFAIL A, et al. Persulfate oxidation-assisted membrane distillation process for micropollutant degradation and membrane fouling control[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 222: 321–331. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.04.035.
- [7] LOPEZ-FERNANDEZ M, TARIQ S, NASEEM K, et al. Graphene based composite membranes for environmental toxicology remediation, critical approach towards environmental management[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 136034. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136034.
- [8] BALAKRISHNAN A, CHINTHALA M. Comprehensive review on advanced reusability of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based photocatalysts for the removal of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134190. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134190.
- [9] DEMIRAL H, DEMIRAL İ. Preparation and characterization of carbon molecular sieves from chestnut shell by chemical vapor deposition[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(12): 3033–3039.
- [10] KUSWORO T D, BUDIYONO, KUMORO A C, et al. Photocatalytic nanohybrid membranes for highly efficient wastewater treatment: A comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317: 115357. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115357.
- [11] KHADER E H, MOHAMMED T J, ALBAYATI T M, et al. Current trends for wastewater treatment technologies with typical configurations of photocatalytic membrane reactor hybrid systems: A review[J]. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 2023, 192: 109503. DOI: 10.1016/j.cep.2023.109503.
- [12] CHEN L, YANG B, ZHOU P, et al. A polyethersulfone composite ultrafiltration membrane with the *in-situ* generation of CdS nanoparticles for the effective removal of organic pollutants and photocatalytic self-cleaning[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 638: 119715. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.

- 119715.
- [13] YU C X, XIONG Z K, ZHOU H Y, et al. Marriage of membrane filtration and sulfate radical-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for water purification: Current developments, challenges and prospects[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133802. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133802.
- [14] BAI X J, CHEN D, LI Y N, et al. Two-dimensional MOF-derived nanoporous Cu/Cu₂O networks as catalytic membrane reactor for the continuous reduction of p-nitrophenol[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 582: 30–36. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.03.055.
- [15] BAIG U, MATIN A, GONDAL M A, et al. Facile fabrication of superhydrophobic, superoleophilic photocatalytic membrane for efficient oil-water separation and removal of hazardous organic pollutants[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 208: 904–915. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.079.
- [16] LUO J, CHEN W W, SONG H W, et al. Fabrication of hierarchical layer-by-layer membrane as the photocatalytic degradation of foulants and effective mitigation of membrane fouling for wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2020, 699: 134398. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134398.
- [17] XU Z W, WU T F, SHI J, et al. Photocatalytic antifouling PVDF ultrafiltration membranes based on synergy of graphene oxide and TiO₂ for water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 281–293. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.07.060.
- [18] XU H, LI Y, DING M M, et al. Simultaneous removal of dissolved organic matter and nitrate from sewage treatment plant effluents using photocatalytic membranes[J]. Water Research, 2018, 143: 250–259. DOI: 10.1016/j.watres.2018.06.044.
- [19] ZHANG D, HU H L, WEI J A, et al. Zr-doped TiO₂ ceramic nanofibrous membranes for enhancing photocatalytic organic pollutants degradation and antibacterial activity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 665: 131231. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131231.
- [20] JIANG Y X, WANG K, ZHANG Y Z, et al. Superoleophobic TiO₂@SSM membranes with antifouling and photocatalytic ability for efficient microbubbles flotation emulsion separation and organic pollutants degradation[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 690: 122217. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122217.
- [21] ZHAO Y, LU D, XU C, et al. Synergistic oxidation-filtration process analysis of catalytic CuFe₂O₄-tailored ceramic membrane filtration via peroxymonosulfate activation for humic acid treatment [J]. Water Research, 2019, 171: 115387. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115387.
- [22] BAO Y P, LIM T T, WANG R, et al. Urea-assisted one-step synthesis of cobalt ferrite impregnated ceramic membrane for sulfamethoxazole degradation via peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 737–747. DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.010.
- [23] RAO G Y, ZHANG Q Y, ZHAO H L, et al. Novel titanium dioxide/iron (Ⅲ) oxide/graphene oxide photocatalytic membrane for enhanced humic acid removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 633–640. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.095.
- [24] ZHANG X L, XU Y, ZHANG X, et al. Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 89: 76–107. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.10.002.
- [25] STARR B J, TARABARA V V, HERRERA-ROBLEDO M, et al. Coating porous membranes with a photocatalyst: Comparison of LbL self-assembly and plasma-enhanced CVD techniques[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 340–349. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.04.050.
- [26] GAO Y, HU M, MI B. Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 455: 349–356. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.01.011.
- [27] KUMARI P, BAHADUR N, DUMÉE L F. Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants-A review[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115878. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115878.
- [28] LIU G G, HAN K, YE H Q, et al. Graphene oxide/triethanolamine modified titanate nanowires as photocatalytic membrane for water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 74–80. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.024.
- [29] HUANG Z H, ZHANG X, WANG Y X, et al. Fe₃O₄/PVDF catalytic membrane treatment organic wastewater with simultaneously improved permeability, catalytic property and anti-fouling[J]. Environmental Research, 2020, 187: 109617. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109617.
- [30] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502–1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
- [31] FENG Y Z, LIU M Y, SHI Q Y, et al. Sludge-derived biochar applied in peroxymonosulfate (PMS) activation: Reactive oxygen species (ROS) dominated process and characteristics [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111365. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111365.
- [32] HUANG C, WANG Y, GONG M, et al. α-MnO₂/Palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115877. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115877.

- [33] GUO Y, XU B B, QI F. A novel ceramic membrane coated with $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ nanoparticles catalytic ozonation for benzophenone-3 degradation in aqueous solution: Fabrication, characterization and performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 381–389. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.067.
- [34] QASEEM S, DLAMINI D S, ZIKALALA S A, et al. Electro-catalytic membrane anode for dye removal from wastewater[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 603: 125270. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125270.
- [35] JIN K L, HOU K R, WANG J, et al. Composite membranes with multifunctionalities for processing textile wastewater: Simultaneous oil/water separation and dye adsorption/degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 320: 124176. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124176.
- [36] LI P P, YIN Z S, CHI C, et al. Treatment of membrane-concentrated landfill leachate by heterogeneous chemical and electrical Fenton processes with Iron-loaded granular activated carbon catalysts [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112337. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112337.
- [37] ZHOU M Z, CHEN J J, YU S N, et al. The coupling of persulfate activation and membrane separation for the effective pollutant degradation and membrane fouling alleviation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 139009. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139009.
- [38] LIN Q Q, ZENG G Y, YAN G L, et al. Self-cleaning photocatalytic MXene composite membrane for synergistically enhanced water treatment: Oil/water separation and dyes removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131668. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131668.
- [39] ZHANG H R, MANE A U, YANG X B, et al. Visible-light-activated photocatalytic films toward self-cleaning membranes [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(34): 2002847. DOI: 10.1002/adfm.202002847.
- [40] CAI Y H, CHEN D Y, LI N J, et al. A Self-cleaning heterostructured membrane for efficient oil-in-water emulsion separation with stable flux[J]. Advanced Materials, 2020, 32(25): 2001265. DOI: 10.1002/adma.202001265.
- [41] IGLESIAS O, RIVERO M J, URTIAGA A M, et al. Membrane-based photocatalytic systems for process intensification [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 305: 136–148. DOI: 10.1016/j.cej.2016.01.047.
- [42] WANG Y, ZHANG J Y, BAO C Y, et al. Self-cleaning catalytic membrane for water treatment via an integration of Heterogeneous Fenton and membrane process [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 624: 119121. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119121.
- [43] WANG S X, TIAN J Y, WANG Z H, et al. Integrated process for membrane fouling mitigation and organic pollutants removal using copper oxide modified ceramic hollow fiber membrane with *in-situ* peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125289. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125289.
- [44] HE Y, CHEN Z, HUANG X, et al. A novel catalytic membrane integrated with ozone process for secondary wastewater treatment: Micropollutant removal, membrane fouling control, and its mechanisms [J]. Desalination, 2023, 565: 116869. DOI: 10.1016/j.desal.2023.116869.
- [45] MOHAMMADI M R, LOOS S, CHERNEV P, et al. Exploring the limits of self-repair in cobalt oxide films for electrocatalytic water oxidation[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(14): 7990–7999.
- [46] HUANG J H, HU J L, SHI Y H, et al. Evaluation of self-cleaning and photocatalytic properties of modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based PVDF membranes driven by visible light [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 541: 356–366. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.01.105.
- [47] LI N, LU X K, HE M T, et al. Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125478. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125478.
- [48] YI Q Y, LI Y, DAI R B, et al. Efficient removal of neonicotinoid by singlet oxygen dominated MoSx/ceramic membrane-integrated Fenton-like process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129672. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129672.
- [49] PLAKAS K V, MANTZA A, SKLARI S D, et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic microfiltration membrane [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 700–708. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.092.
- [50] KIEJZA D, KOTOWSKA U, POLIŃSKA W, et al. Peracids – New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern – A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 790: 148195. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148195.
- [51] ASIF M B, JI B X, MAQBOOL T, et al. Algogenic organic matter fouling alleviation in membrane distillation by peroxymonosulfate (PMS): Role of PMS concentration and activation temperature [J]. Desalination, 2021, 516: 115225. DOI: 10.1016/j.desal.2021.115225.
- [52] JI B X, ASIF M B, ZHANG Z H. Photothermally-activated peroxymonosulfate (PMS) pretreatment for fouling alleviation of membrane distillation of surface water: Performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123043. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.123043.

(下转第 133 页)

- [3] 陈皓, 顾雪锋. Phoredox+高效沉淀组合池用于集约型污水处理厂工程设计[J]. 给水排水, 2022, 58(s1): 145-148.
CHEN H, GU X F. Design of intensive WTP with phoredox and high-density sedimentation combined tank [J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 58(s1): 145-148.
- [4] 张民权, 刘永, 范杰, 等. 新型高效复合碳源的制备及其在反硝化脱氮中的应用[J]. 给水排水, 2019, 55(s1): 153-155, 158.
ZHANG M Q, LIU Y, FAN J, et al. Preparation of new efficient composite carbon source and its application in denitrification and denitrogen removal [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 55(s1): 153-155, 158.
- [5] 徐熊鲲, 戚阳军, 蒋沛廷, 等. A²/O+反硝化深床滤池在城镇污水处理厂深度经济脱氮的运行优化[J]. 水处理技术, 2024, 50(2): 130-134.
XU X K, QI Y J, JIANG P T, et al. Operation optimization of advanced and economic nitrogen removal in A²/O + deep denitrification bed filter process in municipal wastewater treatment plant[J]. Technology of Water Treatment, 2024, 50(2): 130-134.
- [6] 杨敏, 郭兴芳, 孙永利, 等. 某 Bardenpho 工艺污水处理厂精细化运行措施研究[J]. 给水排水, 2020, 56(s1): 177-182.
YANG M, GUO X F, SUN Y L, et al. Study on refinement operation measures of a WWTP with Bardenpho process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(s1): 177-182.
- [7] 崔洪升, 刘世德. 强化脱氮 Bardenpho 工艺碳源投加位置及内回流比的确定[J]. 中国给水排水, 2015, 31(12): 22-24.
CUI H S, LIU S D. Determination of carbon source addition position and internal reflux ratio in Bardenpho process for enhanced denitrification[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(12): 22-24.
- [8] 张朋锋, 马乐宁, 赵金, 等. 深床反硝化生物滤池碳源优选研究[J]. 中国给水排水, 2020, 36(3): 92-96.
ZHANG P F, MA L N, ZHAO J, et al. Carbon source optimization for deep bed denitrification biological filter [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(3): 92-96.

(上接第 55 页)

- [53] DING J W, GENG J, WANG T Y, et al. MnO₂@CS modified catalytic membrane for simultaneous organics removal and membrane fouling mitigation via peroxymonosulfate activation [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 343: 127085. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127085.
- [54] JI B X, LI Y, ZHANG Z H. Electrochemically activated peroxymonosulfate (PMS) pretreatment for fouling remediation during membrane distillation of surface water: Role of PMS concentration and dosing mode[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 322: 124308. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124308.
- [55] LI C, WANG Z B, LI A, et al. Superior performance of catalytic ozonation on molecular-level transformation of effluent organic matter and self-cleaning property in catalytic ozonation membrane reactor[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 338: 123076. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.123076.
- [56] VINAYAGAM V, PALANI K N, GANESH S, et al. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes[J]. Environmental Research, 2024, 240: 117500. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117500.
- [57] LI W J, SONG G, SUN J L, et al. Electrochemical advanced oxidation processes towards carbon neutral wastewater treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148044. DOI: 10.1016/j.cej.2023.148044.
- [58] BAI Z Y, GAO S S, YU H R, et al. Layered metal oxides loaded ceramic membrane activating peroxymonosulfate for mitigation of NOM membrane fouling [J]. Water Research, 2022, 222: 118928. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118928.
- [59] LIU C H, SONG D, ZHANG W J, et al. Constructing zwitterionic polymer brush layer to enhance gravity-driven membrane performance by governing biofilm formation[J]. Water Research, 2020, 168: 115181. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115181.
- [60] LI C, WANG Z B, LIU Y T, et al. Effective control of DBPs formation and membrane fouling in catalytic ozonation membrane reactor for municipal wastewater reclamation[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125492. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125492.
- [61] CHEN R, ZHANG K, WANG H, et al. Incorporating catalytic ceramic membrane into the integrated process of *in situ* ozonation, membrane filtration and biological degradation: Enhanced performance and underlying mechanisms [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 652: 120509. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120509.
- [62] CHEN M Y, LEE D J, YANG Z, et al. Fluorescent staining for study of extracellular polymeric substances in membrane biofouling layers [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(21): 6642-6646.
- [63] TEO C W, WONG P C Y. Enzyme augmentation of an anaerobic membrane bioreactor treating sewage containing organic particulates[J]. Water Research, 2014, 48: 335-344. DOI: 10.1016/j.watres.2013.09.041.
- [64] TANG S Y, LI J Y, ZHANG Z H, et al. Comparison of long-term ceramic membrane bioreactors without and with *in-situ* ozonation in wastewater treatment: Membrane fouling, effluent quality and microbial community [J]. Science of the Total Environment, 2019, 652: 788-799. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.284.
- [65] LI A, LIU Y, WANG Z B, et al. Catalytic ozonation membrane reactor integrated with CuMn₂O₄/rGO for degradation emerging UV absorbers (BP-4) and fouling *in-situ* self-cleaning [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279: 119804. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119804.