

耦合分离膜对悬浮型光催化纳滤膜反应器 耦合工艺特性的影响研究

张爱勇^{1,2}, 肖羽堂^{1,2}, 吕晓龙², 高冠道¹, 张萌¹

(1.南开大学泰达学院环境科学与工程学院膜分离技术研究开发中心,天津 300457;

2.天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室,天津 300160)

摘要:以阿特拉津(atrazine)模拟废水作为处理对象,采用3种不同种类和性质的纳滤膜与悬浮型光催化氧化过程进行耦合构成悬浮型光催化纳滤膜反应器的废水耦合处理工艺,比较耦合纳滤分离膜的种类和性质对光催化膜反应器处理 atrazine 模拟废水耦合工艺特性的影响。实验得出,由于对目标污染底物及主要光催化降解中间产物出色的选择性分离截留效果,将 TS-60 与光催化膜反应器进行耦合处理目标废水的处理效果最佳。

关键词:耦合分离膜;光催化膜反应器;耦合工艺特性;阿特拉津

中图分类号:X787

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)08-0038-04

Study on influence of coupled separation membrane on synergetic property of suspended photocatalytic nanofiltration membrane reactor

ZHANG Ai-yong^{1,2}, XIAO Yu-tang^{1,2}, LU Xiao-long², GAO Guan-dao¹, ZHANG Meng¹

(1. Research Center for Membrane Separation Technology, College of Environmental Science & Engineering, TEDA School,

Nankai University, Developing Area of Tianjin 300457, China; 2. Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials

and Membrane Process of the Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: With the comparative influence study of various coupled separation membranes on synergetic properties of suspended photocatalytic nanofiltration membrane reactor, three types of nanofiltration membrane have been performed to combine with suspended photocatalytic reactor, and with simulated atrazine wastewater as model pollutant. The experiment found that the optimum coupled membrane is TS-60 among the three involved nanofiltration membranes with respect to atrazine photocatalytic transformation and mineralization efficiency obtained during the coupled process, due to the excellent selective rejection efficiency of the corresponding pollutant substrate and several specific photocatalytic intermediates.

Key words: coupled separation membrane; photocatalytic membrane reactor; coupling technique-properties; atrazine

最近几年将光催化技术与膜分离技术进行耦合逐渐成为国内外学者研究的热点^[1-6]。出水分离效果差、费用高和不能实现连续操作是悬浮型光催化剂最突出的技术缺陷,但将膜分离技术与光催化反应进行耦合,利用分离膜的优良分离能力对颗粒态光催化剂进行分离回收,不仅分离效果彻底,光催化剂流失少,而且操作简单、费用低,还易于实现工艺的模型化^[7-8];同时分离膜还可以从分子角度对反应体系中的不同反应中间产物和反应底物进行分离,从而减少光催化剂投加量,缩短水力停留时间,显著提高工艺经济性,为大规模工业化应用奠定基础。悬浮型光催化膜反应器可以在保证光催化剂活

性基础上较好地解决光催化剂分离回收等问题,并可实现光催化反应的连续操作。国内外虽然对悬浮型光催化耦合膜反应器的研究取得一些研究成果,但是就悬浮型光催化膜反应器中具体的耦合分离膜的选取而言,仍存在较大的理论和实践不足;另一方面,耦合分离膜的正确选取对整个光催化膜反应器耦合工艺特性的影响极为明显,对于实现处理工艺的耦合协同效应十分重要。基于这一点,笔者选取阿特拉津模拟废水作为研究对象,比较研究由3种不同种类和性质的纳滤分离膜所构成的光催化膜反应器所具有的耦合工艺特性,对光催化膜反应器工艺进行优化。

收稿日期:2007-04-11

作者简介:张爱勇(1982-),男,硕士生;肖羽堂(1966-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事水与废水处理技术研究,通讯联系人,022-23494661, xiaoyt@nankai.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验试剂与实验装置

取一定体积阿特拉津(色谱纯,纯度 > 99.9%) 溶于计量的去离子水中,准确配制质量分数为 2.5×10^{-5} 的阿特拉津溶液(下同);取一定体积阿特拉津及其光催化降解中间产物 CIAT、CAET、CAAT 和 OOOT(均为色谱纯,纯度 99% 以上,各物质全称见表 1) 溶于计算量去离子水中准确配制质量分数分别为 2.5×10^{-5} 、 2.0×10^{-5} 、 1.5×10^{-5} 、 1.0×10^{-5} 和 0.5×10^{-5} 的标准溶液,超声波振荡 30 min 以上,真空抽滤后避光保存待用。

静态悬浮型光催化反应器和动态悬浮型光催化纳滤膜反应器装置如图 1 所示(序批操作,全回流式)。同时为尽量避免污染底物和光催化降解中间产物在反应器上的不必要吸附,所使用的光催化反应器及其附属构件均为不锈钢材质。在每一实验步骤后,纳滤分离膜通过汽水反冲洗的方式进行污染膜的清洗,直至其清水膜通量恢复至初始值时为止。光催化反应器尺寸为 $525 \text{ mm} \times 525 \text{ mm} \times 525 \text{ mm}$, 纳滤膜组件尺寸为 $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 。

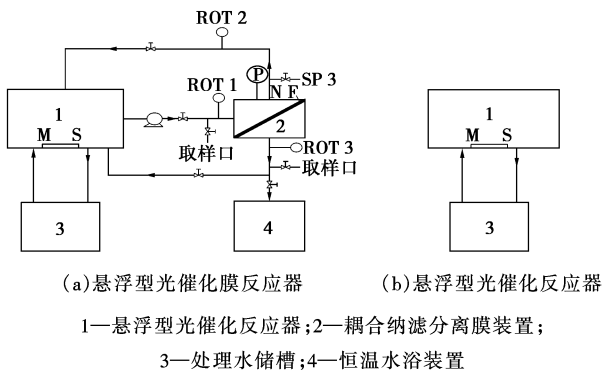


图 1 悬浮型光催化膜反应器及悬浮型光催化反应器工艺示意图

选取纳滤膜作为光催化耦合分离膜主要基于纳滤膜是一种荷电膜,而且纳滤膜的污染物去除种类和截留分子质量一般而言处于 $100 \sim 1000 \text{ g/mol}$, 适宜对污染底物、中间产物的有效选择性分离与分级。实验所考察的纳滤膜共 3 种:(I) TS-60, Trisep; (II) UTC-20, Toray; (III) NTR-7250, PCI。以下直接使用罗马数字代表相应的光催化膜反应器。

1.2 实验步骤

1.2.1 静态条件下光催化降解实验

在悬浮型光催化器中(序批式)进行不同 pH 条件下目标污染物光催化降解实验。每间隔 10 min 取样 3 mL 进行分析,确定 Cu 改性光催化剂对目标

污染底物光催化降解效果及反应过程中产生的主要中间产物的种类及数量,确定最佳 pH 操作条件。

1.2.2 动态条件下悬浮型光催化纳滤膜反应器光催化降解实验

采用如图 1(a) 实验装置(序批式,浓缩液和渗出液全部回流形成全循环连续性系统)对阿特拉津溶液进行光催化降解效果及处理工艺特性的对比研究。在实验优化操作条件下考察不同光催化降解装置对目标污染物的光催化降解和矿化效果。为更准确测定耦合光催化工艺对目标污染底物和特定的反应中间产物的光催化降解效率,分析样品溶液仅从取样口 1 处获得;在无光照条件下进行目标污染底物(Atrazine 及其光催化降解中间产物 CIAT、CAET、CAAT 和 OOOT) 的分离截留实验,此时光催化反应器仅相当于溶液存储罐用途。在整个实验过程中控制 pH 变化幅度不超过 0.5。

2 结果与讨论

2.1 静态条件下光催化降解实验


Cu 改性光催化剂质量分数 0.1%、溶氧(DO) 质量浓度为 $20 \sim 25 \text{ mg/L}$ 、Atrazine 质量浓度 25 mg/L 、UV 辐射强度 15 mW/cm^2 。静态条件下催化剂对污染物吸附过程达到平衡后(2 h)再开启紫外光源(预热 30 min 以使其达到稳定状态),控制 pH 条件分别为 3.0、5.5、6.5、9.0 和 11.5,控制反应温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

由实验结果可知,当 $\rho/\rho_0 \geq 0.6$, 污染物光催化降解过程严格遵循 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学模型,降解速率随污染物浓度降低而递减。反应后期由于反应体系中多种性质各异的有机共存物质(污染底物的光催化降解有机中间产物)的干扰,此时污染底物光催化降解过程不严格遵循一级动力学模型,且降解速率与浓度之间无必然关系,对整个光催化降解过程进行动力学研究难度较大。

采用改性光催化剂对 Atrazine 进行降解产生的主要中间产物与前人研究基本一致,虽出现新的中间产物,但数量相对较少、生化性质不明显且对整个光降解过程无显著影响,故未对其进行定性、定量分析。光催化氧化过程对 Atrazine 脱毒的程度主要与 Cl 去除程度有关,当 Cl 被完全去除时, Atrazine 即可被认为完全脱毒,而光催化氧化过程可实现污染底物的完全脱毒过程^[9]。

通过正交实验,在 pH 为 5.5 条件下 Atrazine 光催化降解效率最高,40 min 后转化效率达 80% 以上,TOC 去除率在 50% 以上;不同废水 pH 条件下中间产物基本相同,如表 1 所示。

表 1 不同 pH 反应条件下 Cu 改性光催化剂光催化降解 Atrazine 模拟废水的污染底物及主要中间产物

简称	全称	2	4	6	结构
CIET(Atrazine)	2-氯-4-乙胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	Cl	NHR ₁	NHR ₂	
OHA	2-羟基-4-乙胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	OH	NHR ₁	NHR ₂	
CIAT	2-氯-4-胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	Cl	NH ₂	NHR ₂	
CAET	2-氯-4-乙胺基-6-胺基-1,3,5-三嗪	Cl	NHR ₁	NH ₂	
CAAT	2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪	Cl	NH ₂	NH ₂	
OHDEA	2-羟基-4-胺基-6-异丙基胺基-1,3,5-三嗪	OH	NH ₂	NHR ₂	
OHDA	2-羟基-4-乙胺基-6-胺基-1,3,5-三嗪	OH	NHR ₁	NH ₂	
OAAT	2-羟基-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪	OH	NH ₂	NH ₂	
OOAT	2,4-二羟基-6-胺基-1,3,5-三嗪	OH	OH	NH ₂	
OOOT	2,4,6-三羟基-1,3,5-三嗪	OH	OH	OH	

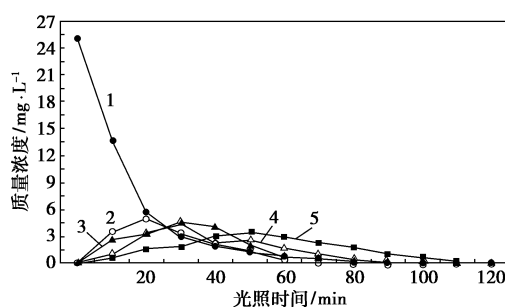
注:R₁为乙基,R₂为异丙基;T=(20±1)℃,c₀=10 mg/L,c_{TiO₂}=1 000 mg/L;pH=3.0、5.0、6.5、9.0、11.5。

2.2 动态条件下悬浮型光催化纳滤膜反应器光催化降解实验

控制 pH、错流操作流速和膜分离操作压力分别为 5.5、4 m/s 和 750 kPa,启动耦合系统工艺,待整个耦合体系达到平衡状态后(膜分离过程中的浓缩液和渗出液中污染物浓度保持不变),投加并控制光催化剂质量分数为 0.1%,再次运行反应系统 2 h,待光催化剂对目标污染物的吸附过程达到平衡状态后,开启紫外光源(预热 30 min),并将此时作为整个耦合处理工艺的反应零点进行计时。

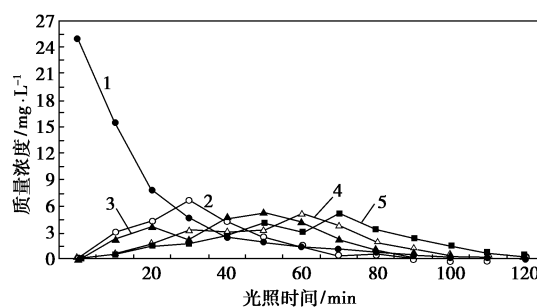
从图 2 至图 5 对比可以看出,在光催化膜反应器中,由于耦合分离膜对反应底物及主要中间产物的选择性实时截留分离作用,大大延长了光催化反应停留时间,显著增大污染物浓度的同时大大提高降解的针对性,使底物、中间产物的转化率和矿化度在较短的时间内达到理想效果。这是光催化膜反应器对阿特拉津降解效果比光催化反应器明显提高的根本原因。另一方面,在光催化膜反应器中,在任意反应时刻,与光催化反应器相比,受紫外光辐射发生光催化反应的污水体积仅约占总体积的 3/5,其余停留在耦合装置的循环管道和膜分离反应器内不能发生光催化氧化反应,同时光催化剂在耦合膜表面的沉积导致光催化反应器内催化剂浓度降低^[10],从而导致耦合工艺 II 和 III 的降解速率较前者有不同程度下降。在 II 和 III 中,反应进行 40 min 后阿特拉津矿化率仅为 38% 和 22%,较 1.2.1 小节中的 50% 有明显降低,此外 III 中污染底物在前 40 min 转化效率也较 1.2.1 小节中的 80% 有显著下降。总体而言,光催化膜反应器 II 和 III 尽管在特定反应时间段内(0~40 min),阿特拉津降解速率较光催化反应器有

不同程度下降,但整体处理效果(0~120 min)仍高于后者。



1—Atrazine; 2—CIAT; 3—CAET; 4—CAAT; 5—OOOT

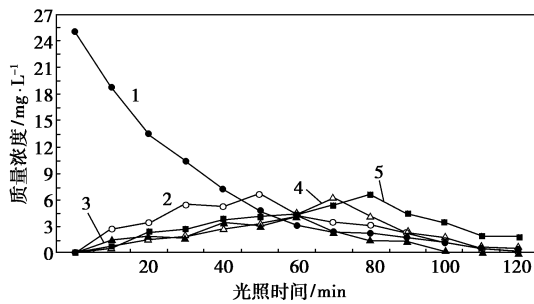
图 2 反应器 I 中目标污染底物及主要中间产物随降解时间的变化



1—Atrazine; 2—CIAT; 3—CAET; 4—CAAT; 5—OOOT

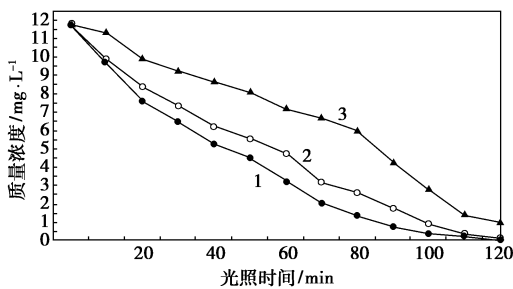
图 3 反应器 II 中目标污染底物及主要中间产物随降解时间的变化

光催化膜反应器 I 中污染底物、中间产物及废水 TOC 降解速率均较 II 和 III 中有显著增大, Atrazine 最终矿化度也较后者提高;而 I 中各污染物最大浓度和降解转化周期均较 II 和 III 中大为降低和缩短,4 种中间产物在 80 min 内即实现较为完整的转化,而在 II 和 III 中,这一时间被分别延长至 90~100 min



1—Atrazine; 2—CIAT; 3—CAET; 4—CAAT; 5—OOOT

图4 悬浮型光催化膜反应器Ⅲ中目标污染底物及主要中间产物随降解时间的变化



反应器: 1—Ⅰ; 2—Ⅱ; 3—Ⅲ

图5 不同光反应器中目标污染底物的矿化度随反应时间的变化

和 120 min 以上,转化速率显著减缓。同时在 I 中各中间产物的浓度也较 II 和 III 中明显降低(例如对于中间产物 CIAT 而言,在反应器 I 中的最高质量分数为 4.6×10^{-6} ,而在 II 和 III 中最高质量分数则均在 6×10^{-6} 以上)。另一方面,不同光催化膜反应器对污染底物的降解和矿化效率差异也较为明显,120 min 后光催化膜反应器 I 和 II 中 Atrazine 基本实现彻底氧化和矿化,但 III 中污染底物被矿化效率约为 92%。

与光催化反应器不同,光催化膜反应器可以实现 Atrazine 光催化降解中间产物三聚氰酸(OOOT)的有效氧化与矿化,并最终实现污染底物的彻底矿化。据已有文献报道,OOOT 的环境生物毒性虽然较弱,但物理化学性质极为稳定,可生化性极差,很难被普通光催化剂及光催化氧化过程氧化,是 Atrazine 彻底矿化的最大障碍。在 1.2.1 小节中未能实现 OOOT 的有效氧化,在反应进行 150 min 后, Atrazine 矿化效率仅为 70% 左右,继续延长反应时间对提高 Atrazine 矿化率无明显效果。据此可以认为,在光催化反应相同的实验条件下,光催化膜反应器对某些污染物质具有更高的降解活性和处理效果。

上述现象表明,光催化膜反应器具有比常规光

催化反应器更强的处理效果,而耦合分离膜确实可以在光催化膜反应器中有效发挥对不同污染物不同光催化反应停留时间的控制的耦合功效;但实验结果进一步揭示,将不同性质的纳滤分离膜与光催化反应器耦合所构成的光催化膜反应器工艺的耦合工艺特性有显著差异,不同性质的耦合膜反应器对阿特拉津的光催化降解/矿化速率和光催化降解/矿化效果有明显差异,这也是该实验进一步研究的原因及意义所在。

空白实验中笔者对比研究光催化耦合分离膜对几种特定目标污染物在不同质量分数梯度下(2.5×10^{-5} 、 2.0×10^{-5} 、 1.5×10^{-5} 、 1.0×10^{-5} 、 5×10^{-6} ,分别对应于光催化耦合反应不同反应时间段)的选择分离性能,研究不同反应时刻耦合分离膜对污染底物和中间产物的实时在线分离效果。选取中间产物 CIAT、CAET、CAAT 和 OOOT 进行实验的主要原因是相对而言其物理化学结构和性质更为稳定,环境生物毒性相对较大,可生化能力相对较弱,对整个 Atrazine 光催化降解过程影响较大。实验结果表明,不同浓度梯度下耦合分离膜 TS 60 对上述 5 种污染物的选择性截留分离能力更强,对不同种类和性质的污染物的选择性分离截留效果更为显著。

2.3 影响机理分析

由 1.2.2 小节的结果可看出,不同种类和性质的光催化耦合分离膜对耦合工艺所具有的处理特性完全不同,光催化降解效率和光催化反应动力学存在很大差别。由于不同的耦合膜反应器在反应初始阶段主要的光催化反应条件相同,所以,光催化氧化过程自身对光催化膜反应器的耦合工艺特性的影响很小,基本可以忽略;而在悬浮型光催化膜反应器中耦合分离膜的作用就是将不同种类和性质各异的污染底物、光催化降解中间产物和光催化反应终产物从光催化反应体系中进行实时在线分离回收,对不同种类和性质的污染物在光催化反应体系中的水力停留时间进行不同程度的调节和控制,同时增强耦合光催化氧化降解过程对化学结构稳定的、环境生物毒性较大的、可生物降解能力较差的污染底物和反应中间产物的光催化降解和矿化的针对性和有效性,在保证光催化效果的同时提高水处理工艺的经济性和稳定性。

在本实验中所用到的光催化纳滤耦合分离膜的种类和性质存在较大差异,对不同种类、结构、性质和存在状态的污染物质的选择性分离截留性能存在

(下转第 44 页)

■ 二嗪衍生物的合成方法一般有:①胍与羧酸直接在脱水剂如三氯氧磷、多聚磷酸等作用下进行加热反应;②酰胍与酰氯反应生成二酰胍,再在三氯氧磷、多聚磷酸存在下关环。笔者对 2 种方法都进行了摸索,但方法①副反应很多,造成关环不彻底,产率很低。环合剂的选择上,本文中选用 POCl_3 即作为环合剂又是溶剂的方法,因为以多聚磷酸为环合剂的反应中,易出现焦化或降解等副反应。

参考文献

- [1] Zheng L, Zhang S, Zheng L, *et al.* Sulphonated dehydrogenated sylvate, the preparation and use: US, 0162341, A1[P]. 2004 - 08 - 19.
- [2] 王延, 宋湛谦. *N*-脱氢枞基氨基酸类两性表面活性剂合成及其结构与性质关系研究[J]. 林产化学与工业, 1996, 16(3): 1 - 6.
- [3] Gigante B, Santos C, Silva A M, *et al.* Catechols from abietic acid-synthesis and evaluation as bioactive compounds[J]. Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2003, 11(8): 1631 - 1638.
- [4] Alvarez E J, Chahboun R, Gurdia J J, *et al.* New route to 15-hydroxydehydroabietic acid derivatives: Application to the first synthesis of some bioactive abietane and nor-abietane type terpenoids[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(15): 2577 - 2580.
- [5] 王恒山, 张业, 李芳耀, 等. 脱氢枞香酸甲酯咪唑衍生物的合成与表征[J]. 精细化工, 2005, 21(9): 73 - 75.
- [6] Fonseca T, Gigante B, Marques M M, *et al.* Synthesis and antiviral evaluation of benzimidazoles, quinoxalines and indoles from dehydroabietic acid. [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2004, 12: 103 - 112.

(上接第 41 页)

较大差别。具体到上述膜耦合光催化氧化过程中,可能是由于耦合分离膜对光催化处理过程中目标污染底物阿特拉津及其主要的光催化降解中间产物所具有的不同选择分离能力所致。黑暗条件下的空白实验也证实了以上观点。

可以认为,对光催化降解过程中的污染底物和反应中间产物不同的耦合分离截留效果是导致本实验不同的光催化耦合分离膜反应器耦合处理工艺特性发生显著变化的根本原因。

参考文献

- [1] 赵峰, 魏宏斌, 徐迪民. 固定相光催化氧化技术的研究与进展[J]. 化工环保, 2002, 22(6): 328 - 332.
- [2] De Smet K, Vankelecom I F J, Jacobs P A. Filtration coupled to catalysis: A way to perform homogeneous reactions in a continuous mode [C]//Proceedings of Euromembrane 2000, Book of Abstracts, Ma'ale Hachamisha Kibbutz Hotel, Hills of Jerusalem, Israel, 2000: 356 - 361.
- [3] Kotova S L, Rumjantseva T N, Solovieva A B, *et al.* Porphyrins immobilized on sulfocationic membranes as photosensitizers in singlet oxygen generation [C]//Proceedings of Euromembrane 2000, Book of Abstracts, Ma'ale Hachamisha Kibbutz Hotel, Hills of Jerusalem, Israel,

- [7] 段文贵, 岑波, 赵树凯, 等. 去氢枞基新型甜菜碱类两性活性剂的合成[J]. 现代化工, 2004, 24(4): 39 - 42.
- [8] 童碧海, 农容丰, 王恒山, 等. 两种脱氢枞香基咪唑衍生物的合成与表征[J]. 精细化工, 2005, 21(5): 81 - 83.
- [9] Gaonkar S L, Rai K M L, Prabhuswamy B. Synthesis and antimicrobial studies of a new series of 2-[4-[2-(5-ethylpyridin-2-yl) ethoxy] phenyl]-5-substituted-1, 3, 4-oxadiazoles [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2006, 41(7): 841 - 846.
- [10] Li Y, Liu J, Zhang H Q, *et al.* Stereoselective synthesis and fungicidal activities of (*E*)- α -(methoxyimino)-benzeneacetate derivatives containing 1, 3, 4-oxadiazole ring [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2006, 16(8): 2278 - 2282.
- [11] Macaev F, Rusu G, Pogrebnoi S, *et al.* Synthesis of novel 5-aryl-2-thio-1, 3, 4-oxadiazoles and the study of their structure-anti-mycobacterial activities [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2005, 13(16): 4842 - 4850.
- [12] El-Emam Ali A, Al-Deeb Omar A, Al-Omar Mohamed, *et al.* Synthesis, antimicrobial, and anti-HIV-1 activity of certain 5-(1-adamantyl)-2-substituted thio-1, 3, 4-oxadiazoles and 5-(1-adamantyl)-3-substituted aminomethyl-1, 3, 4-oxadiazoline-2-thiones [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2004, 12(19): 5107 - 5113.
- [13] Aboaraia A S, Abdel-Rahman H M, Mahfouz N M, *et al.* Novel 5-(2-hydroxyphenyl)-3-substituted-2, 3-dihydro-1, 3, 4-oxadiazole-2-thione derivatives: Promising anticancer agents [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2006, 14(4): 1236 - 1246.
- [14] Kushnir S R, Borisovan V, Radbil A B, *et al.* Synthesis of dehydroabietic chloride [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76(11): 1795 - 1797. ■
- 2000: 355 - 357.
- [4] Solovieva A B, Rumjantseva T N, Kirjukhin Y I. Porphyrin containing membrane photocatalytic systems for steroid olefine oxidation [C]//Proceedings of Euromembrane 2000, Book of Abstracts, Ma'ale Hachamisha Kibbutz Hotel, Hills of Jerusalem, Israel, 2000: 345 - 355.
- [5] Bellobono I R. Photosynthetic membranes in industrial waste minimization and recovery of valuable products [M]//Caetano A. Membrane Technology Applications to Industrial Wastewater Treatment. Kluwer: Dordrecht, 1995: 17 - 19.
- [6] Molinari R, Borgese M, Drioli E. Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water [J]. Catal Today, 2002, 75: 77 - 85.
- [7] Lee S A, Choo K H, Lee C H. Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO_2 photocatalysts in drinking water treatment [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 1712 - 1719.
- [8] Ollis D F. Integrating photocatalysis and membrane technologies for water treatment: Advanced membrane technology [J]. Ann New York Acad Sci, 2003, 984: 65 - 84.
- [9] Bae E, Choi W. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/ TiO_2 under visible light [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(1): 147 - 152.
- [10] Molinari R, Pirillo F, Falco M. Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor [J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43: 1103 - 1114. ■