

光催化膜反应器在污废水处理中的应用研究进展

张爱勇^{1,2}, 肖羽堂^{1,2}, 吕晓龙¹, 高冠道²

(1. 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;
2. 南开大学环境科学与工程学院水污染防治技术与设备研发开放实验室, 天津 300071)

摘要:传统光催化氧化技术在催化剂应用形式方面存在诸多不可克服的制约因素, 将光催化氧化技术与膜分离技术进行耦合可从不同角度较好解决此类难题; 目前的光催化膜反应器主要有悬浮型、负载型和内嵌型光催化膜反应器 3 种; 在全面论述各类光催化膜反应器的工艺特性的基础之上, 针对当前光催化耦合分离膜在合理选择膜类型和膜孔径方面存在理论不足的现状, 首次提出耦合分离膜在膜类型和膜孔径选择过程中所要遵循的理论原则、依据和一套可操作性极强的选择程序。

关键词:光催化分离膜; 光催化剂分离; 污染物分离; 膜光催化稳定性; 膜孔径选择; 光催化剂沉积

中图分类号: X703.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)10-0025-06

Applied research progress in photocatalytic membrane reactor technology in water and wastewater treatments

ZHANG Ai-yong^{1,2}, XIAO Yu-tang^{1,2}, LU Xiao-long¹, GAO Guan-dao²

(1. The Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China; 2. Open Research Laboratory of Technologies & Equipments for Water Pollution Control, School of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Several intrinsic drawbacks exist in the conventional photocatalytic oxidation process in terms of the application forms of photocatalyst, which can be overcome effectively by using photocatalytic membrane reactor, directly coupling the photocatalytic oxidation process with the membrane separation technology. Considering the lackness of the basis of the theory in choosing the type and pore size of coupled membrane, several theoretical principles and a corresponding reasonable procedure were put forward for the first time in this paper in respect to the advisable membrane choice, in addition to a brief but comprehensive description of technical characteristics of each kind of the coupled process.

Key words: photocatalytic membrane; photocatalyst separation; pollutants separation; membrane photocatalytic stability; choice of membrane pore size; photocatalyst deposition cake layer

利用二氧化钛在特定波长的光照射下发生光电效应产生氧化能力极强的羟基自由基, 作为降解有机污染物的主导氧化剂的光催化氧化工艺近年来被广泛研究和应用, 该工艺技术优势明显, 应用前景广阔, 涉及的二氧化钛光催化剂主要有悬浮态和附着态 2 种。但研究普遍证实, 不论采用哪种光催化剂, 使用方式均存在明显的技术弊端, 严重阻碍了传统光催化工艺的发展^[1-2]。膜分离技术由于对各类污染物具有优良的分离截留效果而被广泛应用于水处理领域, 其最大缺陷就是膜污染现象十分严重, 处理效果和能耗随时间变化剧烈。

为克服单个处理工艺的技术缺陷, 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^[3-5]。该耦合技术在保持各单个处理工艺特性和处理能力的基础上存在明显耦合协同效应, 具有一系列独特的、优良的工艺特性, 发展潜力巨大, 但同时又存在诸多亟需解决的难题。本文对这一新型废水处理工艺做一综合评述, 以为相关研究提供参考。

1 研究现状

光催化膜反应器处理工艺充分利用分离膜的分离

收稿日期: 2006-06-05; 修回日期: 2006-07-24

基金项目: 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开放课题资助(060532)项目

作者简介: 张爱勇(1982-), 男, 硕士生, 022-66228655, ayzhang@mail.nankai.edu.cn, pmr_zhang@163.com; 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, 022-23494661, xiaoyt@nankai.edu.cn。

离特性,将反应底物、中间产物和终产物进行有效实时在线相分离,提高光催化反应对反应底物和有毒、有害中间产物光降解的针对性,进而提高废水处理效果和工艺的经济性,出水水质优良;同时还可通过对耦合分离膜的合理选择和对分离膜过滤速度的适当控制实现不同有机物质与光催化剂的接触程度和接触时间不同,针对不同性质的废水和污染物达到不同的光催化处理效果,实现对整个反应过程更有效控制。

1.1 悬浮型光催化膜反应器

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的悬浮型光催化膜反应器通过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,易于实现工艺的模型化^[6-7];同时分离膜还可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,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^[8-11]。

由于污染物对光催化剂和分离膜的吸附和沉积现象明显,所以确定耦合工艺长期操作运行后光催化剂催化活性和分离膜水通量的变化情况是该耦合工艺的最关键参数。研究表明,间歇性反冲洗结合底部曝气方式可较好地解决分离膜膜污染的问题,且水通量和分离操作压力变化不明显;而水力搅拌剧烈的膜分离过程可以显著增强光催化反应体系中污染物传质速度,强化传质效果和光催化降解效果,所以连续操作反应前后基本不存在光催化活性大幅下降和催化剂流失问题。

Meng等^[12]采用该耦合工艺处理受污染的河水,取得了很好的处理效果,且存在较高的经济性。Doll等^[13]的实验也证实,用微滤膜分离粉末态二氧化钛催化剂的光催化膜反应器耦合工艺可高效氧化降解制药废水中的残留药剂,配合适当的反冲洗工艺可使微滤膜在彻底分离光催化剂的基础上长时间保持较高的水通量。Molinari等^[14]的实验证实,悬浮型光催化耦合分离膜可以对光催化剂和反应体系中不同性质的污染物进行选择分离;而对于某些初始形态下不能被简单膜分离去除的重金属离子,通过光催化氧化与分离膜的耦合技术改变重金属离子的化合价态和存在形态,进而可以达到彻底的膜分离去除目的^[15]。此外,悬浮型光催化膜反应器对极低浓度的污染废水具有优良的处理效果,可作为

一种高效的给水深度处理技术应用于水处理工艺中^[16]。

1.2 负载型光催化膜反应器

负载型光催化膜反应器在保留负载型光催化反应器优势的基础上,通过与膜分离工艺的耦合大大增强了反应体系的搅拌效果和污染物与光催化剂表面接触程度,有力地强化了污染物的传质过程和传质效果,从根本上解决了制约负载型光催化氧化工艺的技术难题,这是将膜分离工艺与负载型光催化反应器进行耦合最明显也是最重要的技术优势所在。必须指出,光催化剂的负载对光催化耦合膜的透水能力、抗污染能力、对污染物的选择截留性能等因素的影响程度以及负载型光催化剂的脱附现象和长时间操作过程中的活性变化情况等都必须进行重点考察。Kim等^[17]发现,光催化剂的负载可以在一定程度上防止和缓解膜污染现象的发生,且处理过程中由于负载的光催化剂与膜材料中特定官能团发生相互作用,使催化剂被牢牢黏结在负载膜上,脱附率很低,能够完全满足光催化负载膜连续使用的要求。

除了将光催化剂在分离膜正面负载外,最近还出现了将催化剂在分离膜背面进行负载的做法。实质上,光催化剂的负载面不同,耦合工艺的作用途径、作用效果和工艺特性也完全不同:在分离膜正面负载的光催化膜反应器中,光催化反应的主要作用是将进料液中的大分子有机污染物通过光催化降解转变为分子质量更小、环境和生物毒性更低的反应中间产物,再使其透过分离膜进入处理出水,膜分离浓缩液中仅残留少量污染物分子,膜分离工艺所起的主要作用是为光催化剂提供多孔性载体、强化光催化反应的传质过程和催化剂与反应底物的接触时间。耦合工艺的主导反应是光催化反应,这种负载方式的工艺特点就是对污染物的降解转化能力很强但矿化效果较差,反应底物能够得到较为彻底的转化和降解,但处理出水化学需氧量(COD)残留率很高,但出水需进行二次处理。而将光催化剂进行背面负载,耦合工艺的主导工艺是膜分离工艺,与进料液接触的分离膜主要起对大分子污染物和胶体状污染物进行选择分离截留的作用,而小分子物质透过分离膜与光催化剂层接触,在紫外光照射下发生催化氧化被彻底降解和矿化,也就是说大分子污染物被直接截留在膜分离浓缩液中而不进入光催化氧化体系中,所以浓缩液中污染物浓度高、数量大,光催化反应只对废水中小分子污染物进行降解和矿

化,出水水质不但降解转化效果好,而且矿化度高,一般情况下无需进行后续处理。对模拟染料废水进行背面负载型光催化耦合膜分离处理,处理出水色度接近于零^[18]。

最近发展起来的“气-固”传质模式的负载型光催化膜反应器可以获得更好的污染物传质效果,克服了负载光催化剂对耦合膜水通量和分离性能的负面影响。但由于“气-固”传质模式自身的特性,所以目前这方面的研究主要集中在挥发性较强、生物毒性较大的低分子有机污染物方面^[19-20]。

1.3 内嵌型光催化膜反应器

内嵌型光催化分离膜是在分离膜配方设计和制备过程中将光催化剂加入膜材料和膜结构中而实现光催化剂的内部负载,较前两者相比,目前对这类耦合方式的研究相对较少。实质上,内嵌型耦合方式除具有负载型耦合方式所具有的技术优势外,最显著的特点就是可以避免光催化剂的表面负载对原分离膜的比表面积、孔隙度、污染物选择截留性能和透水能力等指标的负面影响,通过选择不同的光催化剂前驱物和控制光催化剂在膜材料中的密度、纳米颗粒粒径、晶型和结晶度来有效改善分离膜的组成和结构,改善光催化膜的分离特性,使其在相同的条件下具有更高的膜通量和选择性截污能力,并有效降低分离膜被污染程度,延长过滤周期。与其他2种耦合方式相比,内嵌型光催化膜反应器具有更大的工艺技术优势。Molinari等^[14]系统研究了内嵌型光催化剂用量对光催化膜反应器处理效果和透水性的影响。研究表明,光催化剂的用量越大,则水通量相应越大,处理能力和处理效果也大大提高。

虽然内嵌型光催化负载膜较上述2种耦合方式对有机底物的转化降解效果差,但其具有更高的污染物矿化效果,可以将各类中间产物进一步深度氧化,达到彻底矿化。这主要是因为内嵌型光催化膜反应器中污染物的传质效果更好,污染物与光催化剂接触更充分,接触时间也更持久。但是,由于光催化剂被嵌在分离膜内部,真正能通过光催化膜外部微孔到达光催化剂颗粒表面进行有效辐射的紫外光很少,要对其进行充分的紫外光辐射难度很大,光源利用效率低,催化剂活性受到很大限制,在同等反应条件下处理效果较前2种耦合方式差。笔者认为,要提高内嵌型光催化膜反应器的光催化降解效率,除了要适当增强紫外光源的辐射强度和采用合适的辐射方式外,还要加强对光催化剂预改性和掺杂工艺的研究,通过适当改性积极开发出一类光催化活

性强、对紫外光源辐射强度依赖性弱的新型改性光催化剂。此外,与其他光催化膜反应器相比,其由于光催化剂与分离膜的接触更为充分和持久,对分离膜的光催化化学损伤也相对严重得多,对耦合分离膜的稳定性要求更高,这为选择合适的负载膜增加了难度。到目前为止,除了选择稳定性极好的分离膜进行光催化耦合外,尚未找到非常有效的抑制分离膜光催化化学性损伤的措施,这是下一步研究的重点和难点。

2 关键技术参数

2.1 耦合分离膜的光催化稳定性

耦合光催化处理过程中产生的强氧化性羟基自由基可能会将耦合膜材料进行催化降解,甚至导致整个分离膜材料和结构的功能性解体,从根本上破坏分离膜和整个光催化膜耦合处理工艺。光催化反应对无机陶瓷膜的化学损伤较小,可以较好地满足实验稳定性要求,但由于其价格昂贵而不能被广泛应用^[21-22]。因此,合理选用目前使用广泛且价格相对低廉的有机高分子聚合膜作为与光催化反应器的耦合对象是当务之急。

耦合膜的筛选过程是耦合工艺的重要环节,但目前国内外对其研究刚刚起步,且主要集中在纯紫外光降解环境中的分离膜清水稳定性实验上^[23-25],但诸多实验已经证实绝大部分有机高分子聚合膜在紫外光降解环境中稳定性均很差。可以看出,光催化环境中稳定性优良的分离膜的缺乏是目前困扰光催化膜反应器处理工艺进一步发展的主要技术障碍。实际上,对于进行光催化膜耦合工艺的分离膜而言,由于所处的氧化性环境较前者更强,其对耦合膜稳定性的要求也更高,在紫外光降解环境中性能稳定的分离膜在光催化环境中的稳定性还必须进一步考察。目前虽然对光催化膜反应器工艺有所研究,但有关分离膜在光催化氧化环境中的稳定性的实验研究报告极少^[26]。除了要选用光催化性能稳定的分离膜外,加强对反应条件的合理控制同样关键。尽量减少悬浮型光催化剂在耦合分离膜表面的沉积以及合理控制反应体系的pH,是缓解悬浮型光催化耦合分离膜受光催化化学损伤的有效途径^[26]。在一定范围内增加光催化剂负载层的厚度,可以明显降低负载型耦合分离膜的化学稳定性损伤^[27]。

2.2 光催化剂有效负载量的控制

对光催化剂负载层进行控制主要基于以下3个

目的:控制光催化剂的表面负载对原分离膜性能的影响,控制光催化膜反应器的光催化处理能力及处理效果,缓解甚至消除光催化反应对耦合分离膜的化学性损伤。在负载型光催化膜反应器中,光催化剂通过一定手段被直接负载于分离膜表面,一般这种负载会在一定程度上导致分离膜孔隙率、膜孔径和透水性下降^[14],但负载型光催化膜具有很强的抗污染能力^[28]。因此,总的来说,负载型光催化膜在保证优良的处理效果基础上仍具有较高的水通量和处理能力。

光催化剂受到紫外光照射并发生光电子激发现象是光催化反应发生的前提。研究证实,在一定范围内,光催化膜反应器处理能力和处理效果随负载层厚度的增加而提高,负载量越大,负载层越厚,处理效果越好;当光催化剂负载层达到一定厚度再继续增加时,此现象消失并维持在一个较为恒定的范围。这是由于上层光催化剂对紫外光的吸收、散射、反射和阻挡作用使光量子不能充分到达底层光催化剂而得不到有效照射,进而处于失活状态;而实际受有效紫外光激发的光催化剂数量基本相同,这是因为实际透过光催化剂表层到达底层的紫外光强度相同,所以其光催化氧化处理效果也就基本恒定;此时若再继续增大光催化剂负载量,不但不会提高处理效果、增加光催化剂能耗,还会使分离膜孔径和孔隙率大幅下降,整个光催化膜反应器处理能力剧减,对处理工艺的优化极为不利。更重要的是,光催化剂负载层厚度大小对耦合膜受光催化损害的程度有很大影响。一般在相同条件下,光催化剂负载层越薄,耦合膜与光催化氧化剂接触得愈充分,受光催化化学损伤的程度也就越大,光催化膜愈趋于不稳定。随着光催化负载膜厚度的增加,其对分离膜的损伤程度会逐渐减小,这是因为处于失活状态的底层催化剂其作用相当于一个介于光催化氧化剂和耦合膜之间的隔离保护层,可有效缓解和防止二者的直接接触,从而降低和克服了分离膜的光催化化学性损伤的发生。从这个意义上说,加大光催化剂负载量有利于降低分离膜化学损伤的程度。

2.3 悬浮型光催化剂的膜面沉积和膜孔堵塞现象

膜面沉积和膜孔堵塞现象是目前影响悬浮型光催化膜反应器优化的主要障碍之一,粉末态光催化剂在长时间剧烈过滤分离操作中会在分离膜表面沉积、进入分离膜孔径内部而引起分离膜的表面沉积污染和膜孔堵塞污染^[29-30],严重影响了光催化耦合膜的处理能力和处理效果。通过采用间歇式水回

流反冲洗、对光催化分离膜进行清水漂洗和各种化学试剂的清洗以及合理控制分离膜过滤速度等措施,可使膜过滤阻力上升速率大大降低^[31-32],采用错流操作方式也可从一定程度上缓解膜污染现象的发生。

由于粉末态光催化剂在膜分离过程中更易发生堵塞污染,在实际处理过程中部分研究者更趋向于选用颗粒状光催化剂与分离膜进行耦合^[33]。笔者认为此法有 2 个显著优势:①催化剂更易被分离回收,且可避免由于长时间的过滤操作使催化剂进入分离膜孔径内部而引起堵塞污染现象;②大颗粒状光催化剂由于具有更好的自沉降性能,可有效减少光催化剂在分离膜表面的长时间沉积,减轻甚至消除光催化反应对分离膜的化学性损伤,提高分离膜的化学稳定性。

此外,光催化剂对有机物的表面吸附能力、耦合分离膜的类型及孔径、反应体系 pH 和无机盐浓度、共存物质的影响、光照方式和光照强度^[14]及光催化剂制备前驱物等也是影响该耦合处理工艺的重要参数,实验过程中要予以重点考察和控制。

3 耦合分离膜类型和孔径的选取原则

合理选择耦合分离膜类型和孔径可以实现不同粒径的颗粒污染物与光催化剂的接触时间不同,从而达到不同的降解效果,提高工艺对去除目标污染物的针对性和对整个处理过程的可控制性;废水性质不同,其要求的处理程度也不同。但目前国内外在对光催化膜反应器耦合工艺中的分离膜选择过程中忽略了该参数的理论和实际意义,导致光催化膜反应器中分离膜的选择带有很大盲目性,缺乏必要的理论指导。

笔者认为,对耦合分离膜类型和孔径的合理选择应建立在废水中待去除的主导污染底物以及反应中间产物的存在形态、存在方式、颗粒粒径大小、分子质量大小、可生化降解性和环境生物毒性大小、污染物表面的带电性质、亲水性能以及废水 pH 和污染物浓度等参数指标基础上,在实际操作过程中可按照以下步骤进行:

(1)对待处理废水单独进行光催化氧化对比实验,对影响光催化处理效果的常规反应参数进行影响规律的系统研究,确定不同反应操作条件下反应底物和主要中间产物种类及其物化、生化性能指标,为下一步分离膜的选择提供实际依据。

(2)依据处理废水水质特性,结合步骤(1)中对

比实验结果进行耦合分离膜的选择。在选择过程中要特别注意分离膜对各类性质各异的反应底物和中间产物的选择性截留分离效果并遵循下列原则:具有良好的污染底物和反应中间产物截留效果,通过膜截留使污染物长时间停留在光催化反应体系中,被进一步光催化降解转化为粒径和环境生物毒性更小的、易于被其他常规处理工艺去除的、稳定性和持久性较差的更高层次的中间产物或反应底物;而对于生物毒性较小的、易于被常规处理工艺去除的反应中间产物则允许其透过分离膜,进入处理出水。此外,对于悬浮型光催化膜反应器而言,在耦合分离膜类型及孔径选择过程中还应避免粉末态光催化剂进入分离膜孔道内部引起严重堵塞现象的发生,这样可以保证光催化膜分离反应器出水水质具有较好的可生化降解性和极低的生物毒性,非常适合常规生化处理。由于光催化膜分离反应器对污染物具有良好的光催化降解和分离能力,所以在适当控制废水水力停留时间的前提下可以做到处理出水的直接排放,而不会对受纳水体产生严重污染。

(3)要考虑膜分离工艺与光催化剂的结合形式、光催化剂种类、悬浮型光催化剂浓度、负载型光催化剂负载量、内嵌型光催化剂占整个制膜材料的密度以及废水处理目标等因素的影响,这是因为不同类型的光催化剂对分离膜性能的影响不同:悬浮态光催化剂由于在分离膜表面的沉积作用和负载型光催化剂与分离膜表面的紧密粘会对原分离膜的孔径、孔隙率以及平均孔径均产生较大影响;内嵌型光催化剂的引入对分离膜材料、结构和表面形态以及分离特性产生显著影响。处理目标也是影响耦合分离膜选择的重要因素,处理程度越高,则其分离膜选择的针对性和截留能力就必须越强。所以耦合分离膜类型和孔径的选取除了要遵循上述理论原则外,对所选取的耦合分离膜还要进一步进行实验考察,做到理论选取和实验选取相结合。

4 结语

光催化膜反应器由于对不同底物和产物的实时分离作用而普遍具有降解、转化效果很好而矿化度较差的工艺特性,出水一般需经二次处理,因而着力开发出光催化膜反应器与其他水处理工艺的新型组合工艺显得非常必要。其中,与各种生化工艺的组合具有很大优势:光催化膜反应器处理出水可生化性很高,污染物生物毒性显著降低,可满足生化处理工艺水质要求,适宜进行后续生物处理,同时整个组

合工艺具有较高的经济性,对实际工程的大规模工业化应用意义重大,发展前景广阔。但到目前为止,将光催化膜反应器处理工艺与后续生物处理工艺进行组合以及有关这种组合工艺的设计、控制和运行特性的研究尚未出现报道。

此外,虽然国内外对光催化剂种类和改性技术的研究比较深入,也相应开发出一系列机械和化学性能稳定、催化活性高的新型光催化剂,但还未见将其应用于光催化膜耦合技术中的报道;耦合技术中所使用的光催化剂非常单一,研究者所采用的几乎全都为二氧化钛,且绝大部分均为 P25 型,忽略了对耦合光催化剂进行筛选和改性预处理的作用和意义。不同光催化剂的催化特性和最佳使用条件不同,对某些光催化膜反应器而言,采用其他类型光催化剂(譬如仿生光催化剂)有可能对污染物的降解效果更好,而造成的耦合膜光催化化学损伤可能更小。

研究证实,绝大部分有机高分子聚合膜的光催化稳定性均不能满足工艺要求,因此除了要积极探索工艺操作条件来降低对膜稳定性的不利影响外,通过研发新的膜材料配方和制膜工艺来合成稳定性更好的高分子有机聚合膜进行耦合,是目前该领域研究的当务之急。笔者提出的光催化耦合分离膜的膜类型和膜孔径的选取原则还只能作为整体、宏观性理论指导,要真正实现对耦合膜类型和膜孔径的正确选择,还要对该理论进行进一步明确、细化和完善,建立准确规范的、可操作性强的理论模型,目前笔者正在进行一系列基础性实验研究。

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] Tsuru T, Toyosada T, Yoshioka T, et al. Photocatalytic reactions in a filtration system through porous titanium dioxide membranes[J]. J Chem Eng Jpn, 2001, 34(4): 844-847.
- [3] European Commission, Directorate-General Environment. Proceedings of Euromembrane 2000[C]. Israel: Environment and Health, 2000: 345, 355-356.
- [4] Bellobono I R. Photosynthetic membranes in industrial waste minimization and recovery of valuable products[C]// Caetano A, Bellobono I R, Asaeda M, et al. Membrane technology applications to industrial wastewater treatment, Kluwer: Dordrecht, 1995: 17.
- [5] Molinari R, Borgese M, Drioli E, et al. Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water[J]. Catal Today, 2002, 75(1): 77-85.
- [6] Lee S A, Choo K H, Lee C H, et al. Use of ultrafiltration membranes for

- the separation of TiO₂ photocatalysts in drinking water treatment[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(7): 1712 – 1719.
- [7] Ollis D F. Integrating photocatalysis and membrane technologies for water treatment: Advanced membrane technology[J]. *Ann New York Acad Sci*, 2003, 1984: 65 – 84.
- [8] Molinari R, Grande C, Drioli E, *et al.* Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water[J]. *Catal Today*, 2001, 67(3): 273 – 279.
- [9] Molinari R, Borgese M, Drioli E, *et al.* Photocatalytic membrane processes for degradation of various types of organic pollutants in water[J]. *Ann Chim (Rome)*, 2001, 91(3/4): 197.
- [10] Sopajaree K, Qasim S A, Basak S, *et al.* An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis: Part I. Experimental and modelling of a batch-recirculated photoreactor[J]. *J Appl Electrochem*, 1999, 29(5): 533 – 539.
- [11] Sopajaree K, Qasim S A, Basak S, *et al.* An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis: Part II. Experiments on the ultrafiltration unit and combined operation[J]. *J Appl Electrochem*, 1999, 29(9): 1111 – 1118.
- [12] Meng Yaobin, Huang Xia, Yang Qunhao, *et al.* Treatment of polluted river water with a photocatalytic slurry reactor using low-pressure mercury lamps coupled with a membrane[J]. *Desalination*, 2005, 181(2): 121 – 133.
- [13] Doll T E, Frimmel F H. Cross-flow microfiltration with periodical backwashing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 847 – 854.
- [14] Molinari R, Palmisano L, Drioli E, *et al.* Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 206(2): 399 – 415.
- [15] Teng Zheng, Huang Jianyuan, Fujita K, *et al.* Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water[J]. *Desalination*, 2001, 139(3): 411 – 418.
- [16] Le-Clech P, Lee E-K, Chen V. Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters[J]. *Water Research*, 2006, 40(2): 323 – 330.
- [17] Kim S H, Kwak S-Y, Sohn B-H, *et al.* Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 211(1): 157 – 165.
- [18] Bosc F, Ayrat A, Guizard C. Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 265(1): 13 – 19.
- [19] Mozia S, Tomaszewska M, Morawski A W. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 59(2): 131 – 137.
- [20] The United States of America as represented by the United States Department of Energy (Washington, DC). Photocatalytic Reactor: US, 5862449 [P]. 1999 – 01 – 19.
- [21] Sun D D, Tay J H, Tan K M. Photocatalytic degradation of *E. coliform* in water[J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3452 – 3462.
- [22] Choi H, Stathatos E, Dionysiou D D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1): 60 – 67.
- [23] Horikoshi S, Serpone N, Hisamatsu Y, *et al.* Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions: 3. Photooxidation of solid polymer: TiO₂-blended poly (vinyl chloride) film[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(24): 4010 – 4016.
- [24] Horikoshi S, Hidaka H, Serpone N. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions: V. Photomineralization of lactum ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 138(1): 69 – 77.
- [25] Molinari R, Mungari M, Drioli E, *et al.* Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification[J]. *Catal Today*, 2000, 55(1): 71 – 78.
- [26] Chin S S, Chiang K, Fane A G. The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 275(2): 202 – 211.
- [27] Bellobono I R, Barni B, Gianturco F. Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and waste waters by photoperm membrane immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 102(2): 139 – 147.
- [28] Kwak S-Y, Kim S H. Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling: 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(11): 2388 – 2394.
- [29] Xi W, Geissen S U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration[J]. *Water Res*, 2001, 35(5): 1256 – 1262.
- [30] Sappideen S. Hybrid photocatalytic oxidation of organics over TiO₂[D]. Australia: University of New South Wales, 2000.
- [31] 杨群豪, 孟耀斌, 黄霞, 等. 悬浮床光催化-膜分离反应器中膜污染的控制[J]. *净水技术*, 2002, 21(2): 28 – 30.
- [32] Song W, Ravindran V, Koel B E, *et al.* Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: Fouling mitigation and membrane surface characterization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1): 143 – 160.
- [33] 傅剑锋, 季民, 金洛楠. 影响光催化超滤膜反应器降解 Acid Blue 7 的因素研究[J]. *化工进展*, 2005, 24(8): 916 – 924. ■