

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.20.007

高级氧化技术用于有机物膜污染控制与清洗

刘 阳¹, 黄旋林¹, 张新波¹, 张晓媛², 南琦悦¹

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院 基础设施防护和环境绿色生物科技国际联合研究中心 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 2. 南开大学环境科学与工程学院 低碳非常规水源资源化与水质保障技术平台, 天津 300350)

摘 要: 膜分离和高级氧化耦合工艺在水污染治理与资源化领域发挥了重要作用。聚焦于高级氧化技术对有机物膜污染和膜清洗的影响与作用机制,以羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)为切入点,归纳总结了基于 $\cdot\text{OH}$ 和基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术应用于膜污染减缓与控制以及膜清洗效能强化的研究进展,探讨了过渡金属及其氧化物、光、电对过氧化氢和过硫酸盐的活化机制,分析了活性氧物种(ROS)的产生基本原理、膜污染行为与减缓机制以及膜清洗效能与自清洁功能。最后,对高级氧化技术在控制膜污染和提高膜清洗效能的发展趋势进行了展望。

关键词: 高级氧化技术; 膜污染; 膜清洗; 羟基自由基; 硫酸根自由基

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)20-0046-07

Research Progress of Advanced Oxidation Technology for Membrane Organic Fouling Control and Cleaning

LIU Yang¹, HUANG Xuan-lin¹, ZHANG Xin-bo¹, ZHANG Xiao-yuan², NAN Qi-yue¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Joint Research Centre for Protective Infrastructure Technology and Environmental Green Bioprocess, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Engineering Laboratory of Low-carbon Unconventional Water Resources Utilization and Water Quality Assurance, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Membrane separation coupled with advanced oxidation technology has played a vital role in water pollution control and resource recovery. This review focuses on the influence and working mechanism of advanced oxidation technologies on membrane fouling control and cleaning. Based on hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), the goal of this study is to present an overview of the state-of-the-art advanced oxidation technologies applied for membrane fouling mitigation and control, as well as to improve the effectiveness of membrane cleaning. The mechanisms by which transition metals and their oxides, light, and electrons activate hydrogen peroxide and persulfate were discussed. A thorough analysis was conducted on the generation of reactive oxygen species (ROS) and the behavior of membrane fouling, mitigation, and cleaning. Finally, it was suggested that advanced oxidation technology

基金项目: 天津市教委科研计划项目(2019KJ103)

通信作者: 张新波 E-mail: zxbcj2006@126.com; 张晓媛 E-mail: zhangxiaoyuan@nankai.edu.cn

will evolve in the future to control membrane fouling and improve the effectiveness of membrane cleaning.

Key words: advanced oxidation processes; membrane fouling; membrane cleaning; hydroxyl radical; sulfate radical

近年来,国内外研究人员逐渐关注于采用高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)来缓解和控制膜污染以及提高膜清洗效能,主要体现在AOPs可以直接降解黏附在膜上的有机污染物^[1],也可以通过化学反应改变有机污染物的物理化学性质(亲疏水性、电荷、官能团等)^[2],从而弱化有机污染物与膜之间的相互作用,促使污染物与膜的分离,达到减缓膜污染和提高膜清洗效能的目的。高级氧化技术应用于膜污染控制和膜清洗,按是否需要活化产生高活性氧物种(ROS)分为两种类型:第一类是氧化剂不需要活化,即直接氧化有机物实现污染物的降解,较为典型的氧化剂是次氯酸钠和臭氧;第二类是氧化剂需要通过一定方式的活化,产生自由基氧化和非自由基氧化进而去除有机物。根据过氧化物和过硫酸盐两种活化剂的种类和反应体系类型,分为芬顿/类芬顿体系和过硫酸盐体系等。AOPs还可以根据不同活化方式进行分类,如过渡金属及过渡金属氧化物、光催化活化、电化学活化等,这些活化方式能大幅提高ROS水平,从而强化有机污染物降解与矿化的效率^[3]。

目前,文献主要从强化有机污染物处理效果和降解路径等方面进行梳理与总结,在膜污染与膜清洗方面的文献综述也是更多侧重于AOPs的第一类应用方面,极少从AOPs的活化剂种类、反应体系和活化方式对膜污染减缓与清洗效能提高的角度进行探讨与分析。因此,以AOPs两种自由基种类(羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)为切入点,聚焦其对膜污染和膜清洗的影响与作用机制,进而归纳总结了基于 $\cdot\text{OH}$ 的AOPs(传统芬顿与非均相芬顿、光-芬顿和电-芬顿氧化体系)和基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的AOPs(过渡金属离子/氧化物活化、光催化活化和电化学活化)应用于膜污染减缓与控制以及膜清洗效能强化的研究现状,探讨分析此过程中ROS产生的基本原理、膜污染行为与控制机制以及膜清洗效能与自清洁功能。最后,对AOPs在控制膜污染和提高膜清洗效能的发展趋势进行了展望。

1 基于 $\cdot\text{OH}$ 的AOPs用于膜污染控制与清洗

过氧化氢(H_2O_2)可以直接氧化降解有机物,也可以在催化剂、电能、光源等作用下激发生成ROS,反应产物是氧气(O_2)和水,无毒且环境友好。在传统的芬顿体系中,二价铁离子(Fe^{2+})作为均相催化剂在低pH条件下活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$,其标准还原电位为2.8 V,对有机物具有无选择性的氧化降解作用^[3]。但是,此过程会导致 Fe^{3+} 在反应体系中的积累,进而产生大量铁泥。因此,在传统芬顿体系基础上,进一步形成非均相芬顿氧化技术、光-芬顿氧化技术和电-芬顿氧化技术等。

1.1 均相芬顿氧化体系

在传统均相芬顿体系中, Fe^{2+} 作为均相催化剂在低pH条件下活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$,通过这种强化氧化性将水中有机物分解成氧化中间体物质,甚至直接矿化分解为 CO_2 和 H_2O ^[4]。

直接采用芬顿氧化进行膜清洗,产生的非选择性自由基($\cdot\text{OH}$)可以降解膜表面及膜孔内部的有机物。例如,Tang等^[5]投加 Fe^{2+} 高效催化 H_2O_2 (质量比为1.5%)清洗有机膜污染物,在 Fe^{2+} 用量为124 mg/L条件下,最大膜通量恢复率超过99%,膜污染总残留阻力大幅降低,有效减轻了膜污染。然而,随着 Fe^{2+} 投加量增加的同时,也增大了形成次生铁-有机物团聚体的可能性,反应体系中会产生大量含铁污泥。因此,现有研究中直接采用芬顿体系清洗膜污染的报道较少。

1.2 非均相芬顿氧化体系

均相芬顿体系中的催化剂 Fe^{2+} 被非均相芬顿体系中含铁基矿物固体催化剂所取代,使芬顿催化反应发生在固体铁基催化剂表面上,不仅防止了铁离子的浸出,还扩大了工作pH范围,降低了铁污泥的产量。零价铁(ZVI)、氧基氯化铁(FeOCl)、磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)是研究最广泛的非均相芬顿法的铁基催化剂^[6-9],而非铁类金属催化剂也逐渐被应用于各种类芬顿反应中,如铈、铬、钴、铜、锰、钒、多金属氧盐酸和复合金属纳米材料等^[10]。

有研究人员尝试将铁基/非铁基催化剂应用到膜制备及膜改性中,通过在膜表面原位生成ROS降解污染物来减缓膜污染,提高膜清洗的效能。Lin等^[11]在陶瓷纳滤膜表面上负载 Fe_3O_4 催化层,草酸/ Ca^{2+} 耦合作用促使压缩厚实的凝胶层变得松散并脱落,从而强化 H_2O_2 在 Fe_3O_4 预涂层/污染物界面上的扩散,提高了 $\cdot\text{OH}$ 的传质效率,实现高效的膜清洗效率。Sun等^[7]制备了包覆 FeOCl 纳米催化剂的PVDF复合膜,该膜在中性pH条件下不仅实现了对双酚A的完全降解,而且使得膜通量恢复率达到100%。更有意思的是,Li等^[12]提出将原位生成的膜污染物($\text{FeO}_x + \text{MnO}_x$)转化为膜清洗催化剂的新思路,该体系在低 H_2O_2 浓度下催化产生 $\cdot\text{OH}$ 和丰富的 O_2 ,实现了95%以上的膜通量恢复率。非均相芬顿反应虽然克服了传统芬顿反应的部分缺点,但也存在一些问题,如产生的自由基水平较低,清洗过程中膜表面的活性金属可能存在浸出问题等。

1.3 光-芬顿氧化体系

光-芬顿体系是芬顿试剂(H_2O_2 和 Fe^{2+})和光辐射的组合,旨在增强芬顿体系的氧化能力。光能可促使更多 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 离子,促进芬顿反应产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 。另外,与传统芬顿反应相比,光-芬顿反应的总铁利用率和污泥产生量均有大幅度的下降。

将光-芬顿氧化体系与膜过滤相结合,为提高膜的抗污性能和过滤性能提供了有效途径。将光作为一种清洁能源来驱动具有催化功能的膜,通过活化 H_2O_2 生成ROS,对膜表面污染物进行降解,以减缓和控制膜污染,实现原位自清洁。在天然存在或添加螯合剂的水中,中性pH(6.5~7.5)条件下也可以发生光-芬顿反应,并形成溶解性铁的有机配合物,扩大了工作pH范围。Gao等^[13]制备了具有较高水通量 $[68.21 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa})]$ 的PAA@NM88B/GO新型自清洁膜,在可见光激发下产生光电子(e^-),既能促进 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$,也可被 O_2 捕获进一步形成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 能氧化降解膜表面的污染物,40 min内对MB的去除率高达98.79%。Wang等^[14]采用非溶剂诱导相分离法制备了PVDF@ CuFe_2O_4 膜,在清洗过程中原位生成 $\cdot\text{OH}$,可有效降解膜表面的各种污染物。并且,膜的排斥作用和浓差极化可促使膜表面的ROS对溶液中的污染物进行降解,有利于提高污染物的去除率并减缓膜污染。

1.4 电-芬顿氧化体系

传统的芬顿法中存在铁污泥积累、试剂运输与储存的高成本和高风险等问题,电-芬顿氧化法在一定程度上克服了这些局限性,在电-芬顿系统中,仅需要加入少量的铁盐即可。在电-芬顿体系中,酸性介质环境中溶解氧(DO)在阴极表面发生连续的氧还原反应(ORR),原位生成 H_2O_2 。然后在阳极发生芬顿反应, H_2O_2 被催化,在膜电极表面原位生成 $\cdot\text{OH}$,有效去除膜表面的污染物,有机污染物的分解是通过经典的芬顿反应和阳极表面氧化反应共同完成。

近年来,关于膜分离技术与电化学高级氧化法(E-AOPs)耦合去除水中污染物的研究报道很多,其优势在于不仅能有效缓解膜污染问题,同时也提高了膜的分离性能。Jiang等^[15]制备的石墨烯改性电-芬顿催化膜(EFCM)表面能够原位生成 H_2O_2 并催化分解得到 $\cdot\text{OH}$,对低浓度抗生素氟苯尼考的降解率高达90%,并且显著减缓了膜污染。Duan等^[16]制备出复合聚苯胺-碳纳米管(PANI-CNT)超滤导电性膜,膜电极在电-芬顿过程中产生ROS,20 min内膜通量恢复至93%,具有高效的自清洁能力。

综上所述,与传统芬顿法相比,电-芬顿法具有如下优势:①能直接原位生成 H_2O_2 ,避免了氧化剂运输、储存和处理等的成本和风险;②阴极 Fe^{2+} 可连续还原再生,反应过程中不需要或者只需要投加少量的活化剂,进而大幅减少了铁泥产量;③借助于膜电极表面的电化学氧化还原反应和静电排斥作用,膜具有自清洁功能。但是,电化学氧化技术因耗能较大且催化降解的效率偏低在一定程度上限制了其广泛应用。

2 基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的AOPs用于膜污染控制与清洗

近年来,过硫酸盐高级氧化技术(SR-AOPs)受到广泛关注,降解有机污染物的相关研究也越来越多。过硫酸盐包括过氧一硫酸盐(PMS)和过氧二硫酸盐(PS),其与 H_2O_2 类似,自身反应速率很慢。因此,通常对过硫酸盐进行活化,以获得氧化性能更强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,其活化方式主要有过渡金属离子/氧化物活化、光催化活化和电化学活化。表1汇总了不同氧化剂的氧化还原电位, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有相对较高的氧化还原电位,并且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的半衰期(40 μs)比 $\cdot\text{OH}$ (<1 μs)的长,可以延长与污染物的作用时间^[17],而且能

够有选择地氧化有机污染物^[18]。另外,过硫酸盐往往以固体形式存在,具有稳定性好、方便运输、储存和使用等优势。

表 1 不同氧化剂的标准电极电位

Tab.1 Standard electrode potentials of different oxidants V

氧化剂	F ₂	SO ₄ ²⁻	·OH	O ₃	H ₂ O ₂	MnO ₂	Cl ₂	O ₂
氧化还原电位	3.06	2.8~3.1	2.8	2.08	1.78	1.68	1.36	1.23

2.1 过渡金属离子/氧化物活化

在常温条件下,银、铜、铁、钴和锰等过渡金属或金属氧化物能够通过电子转移的方式活化 PMS 或 PS,进而生成 SO₄^{·-}。

在这些金属离子及其氧化物中,Co²⁺对 PMS 表现出非常高的催化活性,相关的研究报道较多,但水中过量的 Co²⁺对人类和生态环境都存在风险,采用非均相的固相 Co 基催化剂,也就是将 Co 负载在分离膜上,可以有效降低离子的溶解。在此过程中,氧化还原反应发生在催化膜上,也解决了催化剂流失与收集问题。Wang 等^[1]首次将 Co₃O₄ 纳米片组装成二维蜂窝状孔膜,Co 作为活性位点催化 PMS 原位产生 ROS(SO₄^{·-}和·OH)来降解膜表面的污染物。在连续 13 h 的运行期间,雷尼替丁在膜表面停留时间仅为 385 ms 左右,去除率维持在 90% 以上,膜通量为 176 L/(m²·h·10⁵ Pa),降解速度比传统的多相催化高 3~5 个数量级,并且膜表面具有自清洁功能。此外,研究人员还开展了对双金属/多金属复合催化膜的研究。Luo 等^[19]制备了 α-MnO₂@CuO 催化膜,膜表面的 Mn/Cu 可通过活化 PMS 产生·OH 和 SO₄^{·-}来降解有机污染物,以达到缓解膜污染的效果。Wang 等^[20]制备的 Co₃O₄-Bi₂O₃-Ti 催化膜可以通过 Co 和 Bi 的协同催化作用,实现对多种有机污染物的高效去除(去除率可达 98%~99.8%);研究发现,原位产生的单重态氧(¹O₂)和非自由基电子转移对污染物的降解起主要作用,能够实现有效的膜污染控制与自清洁功能。尽管过硫酸盐活化效果显著,但是金属离子的浸出问题需要给予重点关注。如何制备稳定高效的金属非均相材料和提升催化剂之间的传质效率等问题,是未来此方面研究的重点之一。

2.2 光催化活化

光催化工艺被认为是一种绿色、环境友好的污

染物去除策略,光照射在光催化剂表面可以产生 e⁻、空穴(h⁺)、·OH 和·O₂⁻等活性物质。由于紫外线能量高,光活化多采用紫外线照射来实现,膜表面的有机污染物降解主要通过两种途径:一是膜表面通过吸收紫外线直接破坏污染物的化学键;二是紫外线照射活化了 PS/PMS,原位产生的 ROS 可破坏污染物的化学键^[21]。在 PS/PMS 被活化后,存在的 O—O 键断裂产生了 SO₄^{·-}和·OH 两种强氧化性自由基。

然而,在光催化活化过程中也存在一些缺点,如催化剂一般都是纳米级,容易团聚,导致可利用活性位点有限和传质效率低。为了解决上述问题,可以采用真空抽滤、表层粘接、掺混等方式,将光催化剂直接负载在分离膜上^[22],达到减缓膜污染和强化污染物降解的目的。

近年来,随着可见光光催化剂的发展,PS/PMS 光活化的光谱已从高能紫外线范围扩展到可见光区域。Li 等^[23]制备了仿生聚多巴胺和沸石咪唑啉框架-67 修饰的聚丙烯(PDA/ZIF-67@PP)膜,该膜在可见光活化 PMS 下产生的 SO₄^{·-}和·O₂⁻可有效降解污染物,相对膜通量恢复率可达到 90% 以上,具有良好的抗污性能和自清洁功能。Hou 等^[24]制备了木质素/聚乙烯醇(PVA)/Co/Fe 金属有机骨架(木质素/PVA/Bi-MOFs)复合膜,用于全氟辛酸(PFOA)的催化降解。过渡金属(Co 和 Fe)和太阳光共同活化 PMS 原位生成 SO₄^{·-}和·O₂⁻,在 3 h 内对 PFOA 的去除率达到 89.6%,使膜污染得到显著的缓解,制备的催化复合膜具有自清洁的特性。其中,SO₄^{·-}在催化反应中起重要作用,e⁻、h⁺和·O₂⁻都有利于 PFOA 的降解。需要注意的是,尽管膜表面的催化剂活性稳定,接触面积大,能有效解决团聚和难以回收的问题,但是依旧存在金属离子的浸出风险。

2.3 电化学活化

与电-芬顿体系类似,将电化学氧化技术与过硫酸盐高级氧化技术结合,不需要化学试剂,过程控制方便,性能稳定,环境友好。电化学活化主要通过直接氧化、间接氧化和活化过硫酸盐来实现污染物的降解和去除,在阳极表面通过电化学活化硫酸盐来降解有机污染物,其中包含自由基氧化和非自由基氧化过程。

自由基氧化过程通过电化学途径活化过硫酸盐产生具有电活性的 SO₄^{·-},用于降解废水中的有机污染物和缓解膜污染^[25]。研究^[26]发现,过硫酸盐的

阴极还原和过硫酸盐被过渡金属/金属氧化物活化均可产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。非自由基氧化过程是利用过硫酸盐活化产生一些非自由基的氧化物质实现污染物的快速降解,主要包括 $^1\text{O}_2$ 的氧化、过硫酸盐直接氧化及过硫酸盐发生电子转移形成过渡态结构的活性物质等^[27]。PMS可以分解生成 $^1\text{O}_2$,并随着 SO_4^{2-} 浓度的增加加速了PMS的自分解,而且许多体系中同时也存在自由基和非自由基的氧化方式。

基于E-AOPs的特点,研究人员尝试将其与膜分离技术进行耦合联用。Xu等^[28]制备了一种新型的碳纳米管交联聚吡咯复合超滤膜(CNT-PPy/PVDF),构建的新型电催化/PS耦合膜体系表现出良好的导电性、亲水性和通透性。通过氧化和过滤的协同作用,该体系对卡马西平、磺胺甲噁唑、苯酚、

双氯芬酸等系列小分子有机污染物的去除率达到了90%左右。研究证实,原位产生的主要ROS是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$,可以有效去除有机污染物,膜通量恢复率高达95%,不可逆膜污染减少80%,实现了高效的膜清洗。目前,利用电化学活化过硫酸盐体系可以有效控制膜污染,但直接应用于膜清洗策略的研究开发还相对较少。

2.4 小结

综上所述,高级氧化技术在膜污染控制与膜清洗效能提高方面的应用主要包括以 NaClO 、 O_3 为主的直接氧化方式和以过氧化物、过硫酸盐活化剂为主的催化氧化方式,基于此,对直接氧化的 NaClO 、 O_3 和催化氧化的过氧化物、过硫酸盐两种活化剂的不同活化方式进行归纳与总结,结果如表2所示。

表2 NaClO 、 O_3 和基于过氧化物、过硫酸盐两种活化剂的不同活化方式的AOPs的对比

Tab.2 Comparison of NaClO , O_3 and AOPs based on different activation modes of peroxide and persulfate activators

活化体系与方式		反应原理	优势	存在问题
直接氧化	NaClO	$\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{NaOH}$	操作简单,迅速产生强氧化性的HClO	氧化过程产生有毒副产物,膜老化严重
	O_3	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\cdot\text{OH} + \text{O}_2$	具有强氧化性、无二次污染	利用率低,残留的 O_3 会损坏有机膜组件
催化氧化	均相芬顿	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	氧化效率高、反应条件温和、高效矿化	产生大量含铁污泥、 H_2O_2 利用率低
	非均相芬顿	$\text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	应用范围广、催化剂用量少且可回收利用	产生ROS水平较低、存在金属离子浸出问题
	光-芬顿	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot\text{OH}$	清洁能源、降低总铁利用率和污泥产生量	存在二次污染及后续问题
	电-芬顿	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{Fe}} \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$	直接生成 H_2O_2 、性能稳定、环境友好	其耗能较大且催化降解的效率偏低
	过渡金属离子/氧化物	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$	操作简单、催化活性高、成本低	金属离子浸出问题会对水环境产生影响
	光催化	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot-}$	高效、不需要添加化学试剂、无二次污染	成本随UV和活化剂剂量的增加而增大
	电催化	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$	不需要添加化学试剂、操作控制方便	催化剂回收困难、能耗较大

3 结论与展望

从膜污染减缓与膜清洗效能提高的角度对AOPs和膜法水处理的耦合工艺进行了探讨与分析,梳理了过渡金属及其氧化物、光、电对过氧化氢和过硫酸盐的活化机制,讨论了基于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的AOPs产生ROS的基本原理、优缺点及存在的问题。ROS既可以直接降解黏附在膜表面的有机污染物,也可以改变有机污染物的物理化学性质,弱化有机污染物与膜之间的相互作用,从而实现膜污染的有效控制和清洗,并且可强化有机污染物的去除率。

针对AOPs应用于有机物膜污染控制和膜清洗,未来可从以下几个方面开展深入研究:①进一步揭示催化剂活化与膜表面之间的相互协同作用机制,从而指导选择合适的活化方式;②反应体系中往往存在多种ROS共同作用的复杂机制,需要阐明ROS的协同降解与相互转换的原理;③关注活化自由基中可能产生的环境风险,如催化剂在水中的浸出和累积问题;④考虑自由基对膜自身的损伤与老化的影响,长期运行后的系统性评估更为重要;⑤目前的研究主要聚焦于实验室规模和单一污染

物处理的膜污染问题,针对实际废水中复杂水质情况,需要深入开展自由基产生、膜污染控制与清洗的研究。

参考文献:

- [1] WANG Z, MENG C C, ZHANG W, *et al.* Honeycomb-like holey Co_3O_4 membrane triggered peroxymonosulfate activation for rapid degradation of organic contaminants [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 814: 152698.
- [2] HE X, LI B D, WANG P P, *et al.* Novel H_2O_2 - MnO_2 system for efficient physico-chemical cleaning of fouled ultrafiltration membranes by simultaneous generation of reactive free radicals and oxygen [J]. *Water Research*, 2019, 167: 115111.
- [3] WANG K, HAN C, SHAO Z P, *et al.* Perovskite oxide catalysts for advanced oxidation reactions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (30) : 2102089.
- [4] ZHANG M H, DONG H, ZHAO L A, *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 110-121.
- [5] TANG S Y, ZHANG L X, PENG Y, *et al.* Fenton cleaning strategy for ceramic membrane fouling in wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 85: 189-199.
- [6] WANG J L, TANG J T. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: preparation, characterization and modification [J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130177.
- [7] SUN M, ZUCKER I, DAVENPORT D M, *et al.* Reactive, self-cleaning ultrafiltration membrane functionalized with iron oxychloride nanocatalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (15) : 8674-8683.
- [8] HUANG X P, HOU X, ZHAO J C, *et al.* Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H_2O_2 decomposition energetic span [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 127-137.
- [9] WANG J L, TANG J T. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: catalytic mechanisms and applications [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332: 115755.
- [10] 俞乙平, 林少华, 钱子姣. 活化 H_2O_2 的芬顿/类芬顿体系的研究现状 [J]. *应用化工*, 2022, 51(4): 1101-1108, 1115.
- [11] LIN B, HEIJMAN S G J, SHANG R, *et al.* Integration of oxalic acid chelation and Fenton process for synergistic relaxation-oxidation of persistent gel-like fouling of ceramic nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 636: 119553.
- [12] LI B D, MA J, QIU W, *et al.* In-situ utilization of membrane foulants (FeO_x + MnO_x) for the efficient membrane cleaning [J]. *Water Research*, 2022, 210: 118004.
- [13] GAO Y X, YAN S M, HE Y, *et al.* A photo-Fenton self-cleaning membrane based on NH_2 -MIL-88B (Fe) and graphene oxide to improve dye removal performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 626: 119192.
- [14] WANG T, WANG Z Y, WANG P L, *et al.* An integration of photo-Fenton and membrane process for water treatment by a PVDF@ CuFe_2O_4 catalytic membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 419-427.
- [15] JIANG W L, XIA X, HAN J L, *et al.* Graphene modified electro-Fenton catalytic membrane for in situ degradation of antibiotic florfenicol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9972-9982.
- [16] DUAN W Y, RONEN A, WALKER S L, *et al.* Polyaniline-coated carbon nanotube ultrafiltration membranes: enhanced anodic stability for in situ cleaning and electro-oxidation processes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(34): 22574-22584.
- [17] LIN K, ZHANG Z Y. Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1320-1327.
- [18] 郑璐, 成小翔, 谷统翰, 等. 过硫酸盐高级氧化在膜法组合工艺中的研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(6): 33-37.
- ZHEN Lu, CHENG Xiaoxiang, GU Tonghan, *et al.* Research progress of persulfate-based advanced oxidation in membrane combination processes [J].

- China Water & Wastewater, 2022, 38(6): 33-37 (in Chinese).
- [19] LUO X S, LIANG H, QU F S, *et al.* Free-standing hierarchical α - MnO_2 @CuO membrane for catalytic filtration degradation of organic pollutants [J]. Chemosphere, 2018, 200: 237-247.
- [20] WANG L L, WANG L, SHI Y W, *et al.* Fabrication of Co_3O_4 - Bi_2O_3 -Ti catalytic membrane for efficient degradation of organic pollutants in water by peroxymonosulfate activation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 607(Pt 1): 451-461.
- [21] YANG Q, MA Y H, CHEN F, *et al.* Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122149.
- [22] 蒋娟, 肖璐, 赵婉彤, 等. 水处理中的高级氧化功能分离膜研究现状 [J]. 化工新型材料, 2021, 49(1): 37-40.
- JIANG Juan, XIAO Lu, ZHAO Wantong, *et al.* Review of advanced oxidation functional separation membrane in water treatment [J]. New Chemical Materials, 2021, 49(1): 37-40 (in Chinese).
- [23] LI N, CHEN G Y, ZHAO J H, *et al.* Self-cleaning PDA/ZIF-67@PP membrane for dye wastewater remediation with peroxymonosulfate and visible light activation [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 591: 117341.
- [24] HOU C, CHEN W Q, FU L H, *et al.* Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by electrospun lignin-based bimetallic MOFs nanofibers composite membranes with peroxymonosulfate under solar light irradiation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 174: 319-329.
- [25] WANG X Y, LI F X, HU X M, *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes coupled with membrane filtration for degrading antibiotic residues: a review on its potential applications, advances, and challenges [J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 146912.
- [26] XIE R Z, MENG X Y, SUN P Z, *et al.* Electrochemical oxidation of ofloxacin using a TiO_2 -based SnO_2 -Sb/polytetrafluoroethylene resin- PbO_2 electrode: reaction kinetics and mass transfer impact [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 515-525.
- [27] YIN R L, GUO W Q, WANG H Z, *et al.* Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: direct oxidation and nonradical mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2539-2546.
- [28] XU Q B, LIU Y, WANG Y, *et al.* Synergistic oxidation-filtration process of electroactive peroxydisulfate with a cathodic composite CNT-PPy/PVDF ultrafiltration membrane [J]. Water Research, 2022, 210: 117971.
- 作者简介: 刘阳(1983-), 女, 满族, 吉林省吉林市人, 讲师, 博士, 主要从事低碳高效水处理与资源化、新型功能材料制备与环境应用等方面的研究工作。
- E-mail: liuyy@tju.edu.cn
- 收稿日期: 2023-06-13
- 修回日期: 2023-07-19

(编辑: 丁彩娟)

珍惜水, 爱护水, 以水促和平