

TiO₂ 光催化-膜分离耦合技术在水处理中的应用研究进展

肖羽堂^①, 许双双^①, 李志花^①, 安晓红^①, 周蕾^①, 张永来^①, Fu Q. Shiang^②

① 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071;

② 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008

E-mail: xiaoyt@nankai.edu.cn

2009-12-24 收稿, 2010-02-08 接受

天津市应用基础及前沿技术研究计划(编号: 08JCYBJC02600)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(编号: 2008ZX07314-005-011)资助

摘要 光催化-膜分离耦合工艺是目前水处理研究新热点之一. 光催化技术和膜分离技术的耦合既能解决光催化技术中光催化剂回收难的问题, 又能解决或者缓解制约膜分离工艺发展的膜污染问题; 二者的耦合过程还能产生一系列的协同作用, 从而大大提高水处理的效率. 介绍了 TiO₂ 光催化-膜分离耦合工艺常见的 3 种应用形式, 阐述了各自的工艺原理和特点, 并对影响光催化-膜分离耦合工艺的主要参数做一概述; 最后针对目前存在的问题对今后的发展提出展望.

关键词

光催化
膜分离
二氧化钛
膜污染
光催化膜反应器

光催化氧化技术是一种新型的水污染治理技术, 具有高效、节能、适用范围广等特点, 几乎可与任何有机物反应, 常用来处理难生物降解的有机物, 能将其直接矿化为无机小分子, 具有广泛的应用前景. 在各种半导体光催化剂中, 由于 TiO₂ 具有光催化活性高、稳定性强和价格相对较低等独特的优点, 从而受到国内外的广泛关注^[1-4]. TiO₂ 催化剂的使用有两种形式: 一是固定于载体上, 二是悬浮分散于溶液之中^[5,6]. 其中, 悬浮态 TiO₂ 催化剂分布均匀, 比表面积较涂覆式大十几倍, 催化效率更高; 但细小 TiO₂ 微粒(直径一般小于 1 μm)不易为传统的分离技术(絮凝、沉淀)分离回收^[7], 重复利用率低, 排出液易产生二次污染^[8], 严重限制了其应用. 针对此问题, 国内外学者已经进行了大量的研究. 如悬浮型磁载 TiO₂ 光催化剂的出现, 既保持了悬浮体系较高的光催化效率, 又利用磁性技术实现了 TiO₂ 的回收^[9-11]. 但在磁性载体与 TiO₂ 的结合过程中, 操作条件容易造成 TiO₂ 光催化活性的降低, 并可能通过氧化磁载材料等而影响磁分离性能^[12,13]; 此外, 磁载材料和 TiO₂ 结合的牢固性也有待进一步研究. 也有很多学者采用纳米 TiO₂ 微球来解决其回收问题, 一般来说, TiO₂

微球为中空型, 多孔状表面由纳米 TiO₂ 晶粒组成, 具有密度低, 比表面积高等独特的优点, 较大粒径的更是有利于催化剂的分离回收^[14-16]. 但是, TiO₂ 微球制备方法和操作条件对其形貌的影响较大, 从而影响光催化效果, 且目前的制备方法均存在着一定的问题, 需通过优化工艺条件或开发新型制备方法来进行进一步完善^[17]. 总之, 高效、简便的 TiO₂ 光催化剂分离技术的研究, 对光催化技术的发展十分重要.

膜分离技术是近 20 年迅速发展起来的一种新型分离、净化技术. 在水处理过程中, 它是通过膜表面的微孔截留作用来达到分离浓缩水中污染物的目的, 膜分离过程中一般无相变和二次污染, 可在常温下连续操作, 具有能耗低、设备体积小、操作方便、容易放大等优势^[18]. 然而, 膜污染问题导致膜通量下降, 并缩短膜的使用寿命, 尽管控制膜污染措施取得了一定的研究进展, 但仍是膜分离技术发展的主要瓶颈^[19,20].

近年发展起来的将光催化和膜分离耦合的技术可以有效地解决以上两个问题^[21-24]. 耦合技术不仅能保持光催化和膜分离技术工艺特性和处理能力, 还能产生一系列的协同效应, 从而解决单个处理工

英文版见: Xiao Y T, Xu S S, Li Z H, et al. Progress of applied research on TiO₂ photocatalysis-membrane separation coupling technology in water and wastewater treatments. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-0171-x

艺的缺陷.一方面光催化剂对污染物质进行氧化降解,膜在回收光催化剂的同时,也能阻挡未能氧化的污染物质和一些中间产物,从而能较好地控制反应器中污染物质的停留时间,提高光催化降解率,保证出水有机物的完全去除;另一方面,二者的耦合能使得膜污染引起的膜通量下降问题得以解决或者减轻^[25].本文对耦合技术的应用形式和现状、主要技术参数和存在的问题等进行综述,以期对相关研究提供参考.

1 光催化-膜分离耦合技术的应用形式

在目前的研究当中,光催化和膜分离技术耦合的主要形式有3种,分别为悬浮型光催化-膜分离工艺、表面负载型光催化-膜分离工艺和嵌入型光催化-膜分离工艺;不同应用形式的反应器侧重于不同的目的,下面分别予以叙述.

1.1 悬浮型光催化-膜分离工艺

前已述及,目前催化剂的使用形式主要有2种:悬浮型和负载型.对于负载型催化剂来说,污染物到达催化剂表面的质量传递过程受到限制,从而使得光催化效率降低.所以目前催化效率较高的悬浮型光催化反应器仍被普遍采用.

针对悬浮型光催化反应器出水分离效果差、费用高和不能实现连续操作的缺陷,光催化与膜分离耦合技术应运而生.耦合其后的膜分离技术不仅能将降解液与光催化剂进行分离,使催化剂得以重复利用,保证处理过程的连续进行,还能选择性地截留部分污染物及其中间产物,改善出水水质^[26];而且,分离膜从分子角度对不同反应中间产物和反应底物的分离减少了光催化剂投加量,缩短水力停留时间,提高工艺经济性,为大规模工业化应用奠定了基础^[27].此外, TiO_2 可在膜表面形成亲水性凝胶层,从而有效提高膜表面的亲水性,并降解部分造成膜污染的物质,延缓膜通量衰减,降低膜污染程度.总之,二者的耦合既保持了悬浮型光催化反应器的高催化效率,又实现了光催化剂 TiO_2 微粒的有效分离回收,操作简单、费用低,易于实现工艺的模型化.

在膜分离工艺中,通常使用的膜材料主要有无机膜和有机膜两类.一般情况下,根据使用膜材料的不同,悬浮型光催化-膜分离耦合工艺的组合形式也分为分置式和一体式两种.

(i) 分置式悬浮型光催化-膜分离工艺.对于膜分离工艺来说,有机膜的分离效率高、设备简单、易操作和能耗少,但有机膜表面长时间被紫外灯照射并在光催化剂氧化作用下会可能造成膜材料的分解^[28],因此,一般来说,有机膜分离与悬浮光催化工艺耦合大多为分置式的.应用最多的是用来处理难生物降解的偶氮染料^[29-31]、天然有机物^[32,33]和其他一些难生物降解的有毒有机物^[34-36].黄涛等人^[30]选用光催化-超滤耦合技术处理含偶氮染料直接耐酸大红4BS的模拟废水,染料浓度去除率可达到99%以上,同时,PAN和PVDF两种超滤膜对光催化出水 TiO_2 回收率均为99%以上.Le-Clech等人^[32]则利用光催化-氟化聚乙烯膜系统处理地表水中低浓度的天然有机物,取得了很好的效果,说明此工艺也可以作为一种高效的给水深度处理技术.Horng等人^[35]的研究证明,在较低跨膜压力和稳定通量的情况下,此系统能够高效去除4-氯酚,膜表面的多孔凝结层则是截留光催化剂 TiO_2 的主要因素.Ho等人^[36]在悬浮光催化反应器后置沉淀池,先对 TiO_2 进行预沉淀,然后再串联中空纤维膜分离系统,此工艺对生物处理出水有机物的去除率达80%以上,同时膜污染现象大大减轻,膜通量增加.由此可见,此系统可作为三级水处理系统,在水资源的再生利用方面具有广阔的前景.

(ii) 一体式悬浮型光催化-膜分离工艺.相对于分置式工艺,一体式膜分离-光催化耦合工艺的膜材料主要为无机膜.无机膜具有耐高温、化学稳定性好、机械强度高、抗微生物能力强等优点,非常适合在各种工业废水中应用.如崔鹏等人^[37]开发的新型光催化-膜分离集成一体式反应器,其中的膜分离装置系陶瓷膜.一体式耦合工艺具有结构简单、投资小和占地面积少等优点,但在一体式耦合工艺中,催化剂容易沉积在膜孔道内,造成严重的膜污染^[38],如杨群豪等^[39]研制的悬浮床光催化-膜分离反应器即存在着膜污染严重的问题.基于有机膜和一体式耦合工艺具有各自独特的优点,解立平等人^[40-42]开发了新型一体式光催化氧化-膜分离三相流化床反应器,其中的膜组件由有机膜构成,采用颗粒状 TiO_2 催化剂,并在膜组件底部设置的曝气装置,从而大大减轻了膜污染,并提高了反应器处理能力.

除上所述,亦有其他学者进行了采用无机膜的分置式工艺和采用有机膜的一体式工艺^[43,44].如Yao等人^[44]采用光催化-聚乙烯中空纤维微滤膜系统处理

水中天然有机物,并研究了膜上沉积氧化铁的影响。

1.2 表面负载型光催化-膜分离工艺

对于表面负载型光催化-膜分离工艺来说,主要有两个研究方向:抗污染分离膜和光催化分离膜。前者侧重于利用光催化剂 TiO_2 的亲水性和光催化性质,以研制出具有较高抗污染性能的高效分离膜;后者主要利用分离膜作为载体,并借助其对污染物、中间产物和终产物的分离性能,得到具有光催化特性,兼具抗污染性能的多功能分离膜。

(i) 抗污染分离膜。膜分离是进行水处理的一种重要技术。但膜污染、浓差极化现象使得膜通量随着时间的延长而逐渐降低的现象,限制了膜分离技术的发展。近些年来,人们对膜污染机理进行了大量研究^[45~47],发展了不同的提高膜抗污染性能的方法^[48,49],如母液预处理,优化工艺条件和膜的修饰等。Bae 等人^[50,51]用浸渍法将 TiO_2 负载于膜,以改善膜的亲水性能,虽然膜通量有所下降,但大大降低了膜污染程度;其中 TiO_2 并未发挥光催化作用,这也可以看作光催化-膜分离耦合工艺的一个原型。在实际的工业操作中,通常采用水力清洗、机械清洗、化学清洗和电子清洗等几种方法对污染膜进行处理^[52],清洗过程需中断工艺的运行,不仅浪费了大量的人力,增加了运行费用,而且使得工艺复杂化并缩短了膜寿命。

为了寻求一种有较高抗污染性能的复合膜,近几年,将光催化剂 TiO_2 负载于膜上为此问题的解决开辟了一个新思路。负载于膜表面的光催化剂 TiO_2 不仅提高了膜的亲水性能,而且能光催化降解造成膜污染的有机物,有效避免滤饼层的形成和膜孔堵塞,从而降低了膜污染,延长了膜的使用寿命。

目前对抗污染分离膜的研究,主要集中于其透水能力、抗污染能力和对污染物的选择截留性能等的考察,同时观察使用过程中光催化剂的脱附和活性变化情况。Madaeni 等人^[53]成功制得了具有自净功能的聚乙烯醇(PVA)反渗透膜,用浸渍法在膜表面负载了一层 TiO_2 ,并在实验前将膜用 UV 照射 15 min 以激活光催化剂,ATR-IR 结果显示,在膜的表面形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}$ 键,使得负载膜不仅具有了光催化特性,而且亲水性增加;实验结果表明,相对于未负载 TiO_2 的 PVA 膜,负载膜对蛋白和盐的截留量均无明显变化,说明膜未受到 UV 和光催化的损害,

同时,负载膜纯水通量增加,即膜的抗污染性能得以提高。随后,该课题组^[54]又用同样的方法制备了 TiO_2 表面负载型聚醚砜膜(PES),膜亲水性增加,且具有更高的截留性能和纯水透过性,其抗污染性能大大增加。Kim 等人^[55]采用浸渍法在芳香聚酰胺复合膜(TFC)的表面负载了一层 TiO_2 ,研究发现, TiO_2 与膜成分通过某些化学键而牢固结合于膜表面,进行膜反渗透大肠杆菌实验发现,在有紫外光照射下,膜在保持渗透量不变的情况下,抗微生物污染性能大大增加,有望成为抗生物污染的新一代膜产品。

(ii) 光催化分离膜。分离膜充当 TiO_2 的载体,可以解决悬浮体系中 TiO_2 难以分离回收、容易中毒和凝聚的问题,且膜对反应底物、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,提高光催化降解效率;同时,还可通过对膜的合理选择和对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。Alem 等人^[56]用溶胶凝胶-浸渍法制得了表面负载 TiO_2 的 Al_2O_3 陶瓷膜,表征显示 TiO_2 负载均匀、膜比表面积大,孔隙率高,实验表明复合膜的通量高,光催化、消毒和膜分离效果好,在高效水处理和循环水利用系统中应用潜力巨大。做了类似研究的还有 Ma 等人^[57],将 Si 改性的 TiO_2 牢固负载于 Al_2O_3 膜上,在紫外光的照射下,使得该膜成为具有分离、污染物光催化降解、消毒和抗污染的多功能膜,有望由于其高性能和低投资而应用于今后实际水处理过程。

总之,将催化剂负载在膜表面,不仅克服了悬浮态 TiO_2 光催化剂易堵塞膜工艺的缺点,还防止 TiO_2 粒子的流失,使之易于回收利用,且能显著提高膜的抗污染性能。尽管负载后的光催化剂存在比表面积有一定程度下降而导致光催化效率降低的问题,但是,负载型催化剂对底物降解的选择性更强,并因此大大增强了反应体系对污染物的处理效率^[58]。

1.3 嵌入型光催化-膜分离工艺

相对前两种应用形式,嵌入型光催化分离膜研究较少。它是在膜的制备过程中加入催化剂或者制备催化剂的前驱体,来实现催化剂在膜结构中的内嵌。Lee 等人^[59]用原位表面聚合法制得 PA(聚酰胺膜)- TiO_2 复合嵌入型膜,二氧化钛负载均匀,膜机械

强度高、稳定,连续使用2天无 TiO_2 的脱落现象.在无紫外光照射下,膜的污染现象大大减轻,纯水通量增加,对 MgSO_4 也截留率高达95%.Bae等人^[50]则同时采用 TiO_2 嵌入型和表面负载型膜进行污泥过滤,实验表明,一定量 TiO_2 的嵌入使得膜通量衰减大大降低、抗污染性能增加;但是相对于 TiO_2 嵌入型膜来说, TiO_2 表面负载型膜则具有更好的抗污染性能表现.Rahimpour等人^[54]将 TiO_2 加入聚醚砜铸膜液中,制得嵌入型 TiO_2 聚醚砜膜,同时用浸渍法制得表面负载型 TiO_2 聚醚砜膜,在实验前将膜分别用紫外光照射.实验结果表明, TiO_2 的嵌入增大了聚醚砜膜的孔隙率,尽管初期膜通量较纯膜小,长时间实验表明, TiO_2 的嵌入保证了更稳定的膜通量,且具有更高的抗污染性能;但是,结果亦表明,表面负载型膜各方面的性能都要优于嵌入型.

显然,嵌入型光催化分离膜最显著的一个特点便是光催化剂的牢固负载,但由于光催化剂内嵌于分离膜,光催化反应的发生与膜联系更加密切,所以对分离膜的稳定性有较高的要求;而且由于光照要通过膜外部微孔到达光催化剂颗粒表面,这对光催化效率的提高是一个难点.因此,对于嵌入型光催化-膜分离反应器来说,研制高效催化剂的同时,保证耦合膜的稳定性是今后研究的一个重要方向.

2 耦合工艺的主要影响因素

影响耦合工艺特性的因素较多,这些参数的控制对保证耦合工艺正常、高效的运行具有非常重要的作用,下面对耦合工艺中常见的主要因素做一简要的概述.

2.1 水质

(i) pH. 对于光催化过程来说中,pH对于 TiO_2 表面性质和水分子都有重要的影响. TiO_2 颗粒的表面状态会伴随溶液的pH发生变化,这将直接影响发生在颗粒表面的吸附-解吸过程,使得伴随发生的催化氧化反应过程发生变化,从而影响了光催化效率.一般来说,不同污染物光催化降解速率和降解效果随着pH变化较为复杂,针对降解的有机物化学结构的不同,pH改变对其降解过程的影响也不同,且可能与反应体系中的无机盐离子及光强有关^[60].对于膜分离过程来说,pH对膜通量及膜阻力有重要的影响.一方面^[61],因为溶液pH的差异导致颗粒表面的Zeta

电位值发生变化,引起悬浮体系中二氧化钛颗粒团聚或者分散,导致粒径的变化,从而对膜通量产生影响.另一方面^[57],不同的pH条件下,污染物分子与膜光催化层之间的静电吸引不同,从而影响污染物在膜表面的吸附量,进而影响膜通量.总之,对于特定的反应器和特定的污染物质,需要确定系统的最佳pH条件.

(ii) 污染物的初始浓度. 污染物初始浓度也是影响水处理效率的一个重要参数.污染物初始浓度的增大将影响紫外光的透过性,加之污染物本身对紫外光的吸收,较大的污染物初始浓度将对光催化过程造成障碍,从而降低光催化反应效率.对于膜分离过程来说,由于污染物对光催化剂和分离膜的吸附和沉积现象明显,初始浓度的增大也就意味着膜污染程度增大的倾向性,从而影响膜功能的正常发挥.

简单地说,应该在保持较高的膜通量和较高的光催化降解速率的基础上,结合光催化剂 TiO_2 的用量,确定适宜的污染物初始浓度,以保证光催化-膜分离耦合系统的高效运行.

(iii) 温度. 一般认为温度对光催化氧化反应的影响很小,多数研究未涉及到这一问题.但有研究表明^[60],一定范围内的温度可促进反应的进行,因为温度的增加有助于传质速率的提高,促进了反应物与 TiO_2 颗粒表面的结合及降解产物的脱附,从而提高了光催化反应速率.而且,在一定程度上,温度能通过影响溶液的黏度来间接影响膜通量^[61].温度越高,溶液的黏度就会越低,这样在膜上易形成紊流,冲散浓差极化层和滤饼层,增加传质效率,从而减小膜过滤阻力,提高膜通量.

2.2 催化剂的用量

光催化剂在光催化氧化反应中起着关键作用.确定适宜的催化剂用量,对于节省运行费用、优化工艺具有重要意义.

(i) 悬浮型光催化-膜分离工艺中 TiO_2 浓度的控制. 一般来说,在一定的人射光通量下,对于一定的污染物浓度,存在一个 TiO_2 最佳投加量.低于此最佳投加量会限制反应速率,过高的 TiO_2 投加量会使反应速率出现下降的趋势;因为过大的投加量将会引起体系中光路的堵塞及光散射现象的发生,体系中有效光子相对减少,这使得 TiO_2 颗粒表面的

催化氧化反应受到抑制,从而降低了体系的反应速率.对于膜分离过程来说,有关研究证实^[62],在光催化反应常用的 TiO_2 投加量范围内,其投加量对膜通量的影响不大.可能是当 TiO_2 投加量增大时,颗粒之间更容易发生凝聚,粒径增大,从而在膜表面形成较疏松的沉积层,可以阻止细小的颗粒直接吸附在膜表面和膜孔内,因此 TiO_2 投加量增大不会引起膜通量的显著降低.

(ii) 表面负载型光催化-膜分离工艺中 TiO_2 负载量的控制.对于表面负载型光催化-膜分离反应系统来说,负载方法和有效负载量(光催化剂负载层的厚度)的控制是工艺成败的一个关键环节.

首先,光催化剂负载的牢固程度是影响系统正常运行的重要因素.若催化剂颗粒负载不牢,不仅达不到催化剂回收利用的目的,且降低光催化效率,影响出水质量,同时,流失的 TiO_2 光催化剂微粒会造成二次污染,从而威胁水生生态环境.所以, TiO_2 的表面负载方法显得尤为重要.目前,将 TiO_2 负载到分离膜上的方法主要有^[53,57,63-65]:浸渍提拉法、浸渍UV固定法、浸渍高温固定法、离子沉积法等,并配合有不同的改进方法.不同方法的负载效果不同,各具优缺点,目前,寻找一种牢固且不影响光催化剂催化效率的负载技术,是进行表面负载型光催化-膜分离工艺研究的主要难点.

其次, TiO_2 负载量不仅影响分离膜的性能和光催化处理能力及效果,而且对缓解乃至消除光催化反应对耦合膜的化学性损伤具有重要的意义.一般来说,根据对负载过程中参数的控制(如浸渍时间等),可以得到不同 TiO_2 负载量的耦合膜.一定范围内, TiO_2 负载量越大,负载层越厚,系统处理效果越好;但当负载层达到一定厚度再继续增加时,由于上层 TiO_2 对紫外光的吸收、散射、反射和阻挡作用,底层 TiO_2 会处于失活状态,所以此时系统光催化效果基本恒定;若此时再继续增大 TiO_2 负载量,则会使分离膜孔径和孔隙率大幅下降,整个系统处理能力锐减,对处理工艺的优化极为不利.另一方面, TiO_2 负载层厚度对耦合膜受光催化损害的程度有很大影响. TiO_2 负载层越薄,耦合膜与 TiO_2 接触得愈充分,膜受光催化化学损伤的程度也就越大;光催化负载膜厚度的增加,处于失活状态的底层 TiO_2 充当膜的隔离保护层,减轻或克服了其化学性损伤的发生.在此意义上,加大 TiO_2 负载量有利于降低分离膜化学损

伤的程度.

2.3 耦合膜

耦合膜的正确选取对整个光催化-膜分离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,这是研究光催化膜分离耦合工艺的主要难点之一.目前,耦合膜的类型主要有微滤、纳滤和超滤等^[66-68],不同膜通过控制透过膜分子的大小,可以实现对不同粒径的颗粒污染物与光催化剂的接触时间的控制,从而提高工艺去除目标污染物的针对性和对整个处理过程的可控制性,达到不同的降解效果和水处理程度.根据不同的目的,宜选用不同的膜参数.

(i) 膜材质.膜材质的选择是耦合工艺的首要环节.紫外光的照射和光催化过程中产生的强氧化性羟基自由基可能会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.此外,膜分离过程需要膜承受一定的压力和水流的冲刷作用.因此,耦合工艺中要求膜具有一定的机械强度和化学稳定性.一般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,但由于其价格昂贵等应用较少.因此,目前广泛采用且价格相对低廉的有机高分子聚合膜作为耦合对象.但是,绝大部分有机高分子聚合膜在紫外光降解环境中稳定性很差.所以,稳定性优良分离膜的选择是应该是今后研究的重点.除了要选用光催化性能稳定的分离膜外,还应注意加强对反应条件的合理控制.比如合理控制反应体系的 pH,以及在悬浮型光催化-膜分离耦合工艺中尽量减少悬浮型光催化剂在耦合分离膜表面的沉积,都是缓解耦合分离膜化学损伤的有效途径^[28].此外,前面已经述及,在一定范围内增加光催化剂负载层的厚度,也可以降低表面负载型耦合分离膜的化学性损伤.

对于表面负载型和嵌入型光催化-分离膜反应器来说,耦合膜除了要具有一定的机械强度和化学稳定性等基本性质外,还要求膜在不影响 TiO_2 催化活性的前提下与 TiO_2 颗粒间有较强的结合作用、对被降解的污染物有较强的吸附性、有利于固-液传质及良好的透光性等.

(ii) 膜孔径.若在满足合适截留率下提高耦合膜通量,这无疑对降低设备投资和运行费用十分有利.对于悬浮型光催化-膜分离工艺来说,分离膜则

应在使二氧化钛粒子得到良好分离的前提下, 尽量使用孔径较大的膜, 以降低膜本身固有阻力, 增大膜通量. 需要注意的是, 纳米 TiO_2 粒子在水中会发生凝聚作用, 从而粒径增大^[62], 选择膜孔径时应考虑这点. 总之, 膜孔的选择应以对目标物质合适的截留率和渗透通量较高为标准.

(iii) 跨膜压力(TMP). 跨膜压力是影响膜分离过程的重要参数. 一方面, 跨膜压力的变化会影响膜对目标污染物、中间产物及反应终产物的分离特性, 进而改变耦合工艺的处理效果; 另一方面, 跨膜压力的变化对膜性能有很大的影响. 压力增大时, 渗透液透过速度加快, 通量增加; 但是, 膜面的污染层同时也会被压密压实, 导致污染层阻力增加, 从而缩短了洗膜周期, 降低了膜的使用寿命^[69]. 一般情况下, 应该在保证一定膜通量的同时, 尽量选用较低的跨膜压力.

(iv) 曝气. 曝气主要是针对悬浮性光催化-膜分离工艺来讲的. 其目的主要有两个: 一是使 TiO_2 处于悬浮状态, 增加 TiO_2 颗粒与污染物的接触面积, 提高光催化反应效果; 二是在曝气的同时, 上升的气泡和紊动的液流在膜表面产生剪切力, 有利于去除膜表面的污染物. 研究表明^[61], 曝气避免了沉积层的增厚和堵塞物质的积累, 大大延长了膜清洗周期. 而且通过曝气提高料液流速, 使其处于紊流状态, 让膜面的高浓度与主流浓度更好地混合, 从而有效地减缓了浓差极化现象的形成^[70]. 可见, 曝气对膜性能的正常发挥具有非常重要的作用. 需要指出的是, 曝气量过大会增大设备能耗, 从而增加运行成本, 因此存在一个经济的曝气量, 即使 TiO_2 不在膜表面大量沉积, 又也不会产生更多影响膜通量的细小粒子.

总的来说, 虽然目前研究光催化-膜分离耦合工艺较多, 但是在膜参数的选取上存在着很大的理论和实践不足. 本课题组认为, 对耦合分离膜的合理选择应建立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、分子量大小、可生化降解性、环境生物毒性、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, 然后进一步进行实践的考察.

2.4 其他

影响光催化-膜分离耦合工艺的因素较多, 除了以上所述, 还有光照时间和强度, 也可能涉及到膜反冲洗和错流速度等. 总之, 需要结合特定的反应器形式和工艺特性进行具体的分析, 以确定适合该耦合工艺的最佳参数.

3 结语

TiO_2 光催化-膜分离耦合工艺是一种新型的水处理技术. 光催化和膜分离技术的耦合能够在发挥二者作用的同时, 有效克服单个处理工艺的技术缺陷; 光催化-膜分离反应器呈现出一系列独特、优良的工艺特性, 水处理潜力巨大, 但同时也存在诸多亟需解决的问题, 尚需大量研究工作进行进一步研究和探索.

高效稳定耦合膜的选择和制备仍是制约耦合工艺发展的主要难题; 对 TiO_2 表面负载型光催化膜分离工艺来说, 在负载技术的开发和有效负载量的控制方面仍需大量的研究. 目前, 光催化和膜分离技术的耦合技术多基于工程方面的考虑, 而对二者耦合作用机理的研究相对不足, 深入分析光催化和膜分离技术在耦合过程中协同作用和机理、耦合膜污染控制与抗污染行为, 结合考查耦合工艺的实用经济性, 这不仅对光催化-膜分离反应器设计、优化与改进具有重要的意义, 也为耦合工艺应用于工业实际而打下基础. 在 TiO_2 光催化技术中, TiO_2 改性技术的研究较为成熟, 不同形貌的 TiO_2 在提高光催化效率方面效果显著. 然而, 在光催化和膜分离耦合技术中, 一般均采用自制 TiO_2 或者 P25 进行研究, 不同形貌或改性 TiO_2 在耦合工艺中的应用较少. 但其有望在提高耦合工艺的对污染物的光催化效率的同时, 降低光催化作用对膜的化学损伤; 或者, 在表面负载型光催化-膜分离耦合工艺中, 能用以增强光催化剂与膜结合的牢固程度等. 所以, 应加强改性的 TiO_2 光催化剂, 以及不同形貌的 TiO_2 (如 TiO_2 纳米管、 TiO_2 纳米线等) 在耦合工艺中的应用研究. 此外, 结合光催化-膜分离耦合工艺出水的水质特点, 可以考虑耦合工艺与其他技术的再耦合, 以加强最终水处理效果. 这也将是今后发展的一个重要方向.

参考文献

- 1 Nikos L-S, Despina R, Eleftheria K, et al. Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO_2 photocatalysis.

- Desalination, 2010, 250: 351—355
- 2 Herrmann J M, Duchamp C, Karkmaz M, et al. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J Hazard Mater*, 2007, 146: 624—629
 - 3 Wu X H, Su P B, Liu H L, et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light with Nd-doped titanium dioxide films. *J Rare Earth*, 2009, 27: 739—743
 - 4 Fujishima A, Zhang X T. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. *Cr Chim*, 2006, 9: 750—760
 - 5 Matsuzawa S, Maneerat C, Hayata Y, et al. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 83: 39—45
 - 6 Molinari R, Palmisano L, Drioli E, et al. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *J Membrane Sci*, 2002, 206: 399—415
 - 7 Augugliaro V, Litter M, Palmisano L, et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *J Photoch Photobio C*, 2006, 7: 127—144
 - 8 Pelton R, Geng X, Brook M. Photocatalytic paper from colloidal TiO₂-fact of fantasy. *Adv Colloid Interfac*, 2006, 127: 42—53
 - 9 展宗城, 任学昌, 陈学民, 等. Mn-Fe 氧化物/SiO₂/TiO₂ 磁载光催化剂的制备及性能. *环境科学与技术*, 2009, 32: 62—66
 - 10 Wang C X, Yin L W, Zhang L Y, et al. Magnetic (gamma-Fe₂O₃@SiO₂)(n)@TiO₂ functional hybrid nanoparticles with activated photocatalytic ability. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4008—4011
 - 11 Kurinobu S, Tsurusaki K, Natui Y, et al. Decomposition of pollutants in wastewater using magnetic photocatalyst particles. *J Magn Magn Mater*, 2007, 310: 1025—1027
 - 12 Beydoun D, Amal R, Low G K C, et al. Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite activity and photodissolution. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 4387—4396
 - 13 Xu S H, Shangguan W F, Yuan J, et al. Preparations and photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped TiO₂ supported on nickel ferrite. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 71: 177—184
 - 14 Li X Z, Liu H. Photocatalytic oxidation using a new catalyst-TiO₂ microsphere-for water and wastewater treatment. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 3989—3994
 - 15 王晓静, 刘超, 胡中华, 等. 多孔二氧化钛微球的制备、表征及其光催化性能. *催化学报*, 2008, 29: 391—396
 - 16 Xu J H, Dai W L, Li J, et al. Novel core-shell structured mesoporous titania microspheres: Preparation, characterization and excellent photocatalytic activity in phenol abatement. *J Photoch Photobio A*, 2008, 195: 284—294
 - 17 程刚, 周孝德, 王静, 等. 纳米晶粒 TiO₂ 多孔微球的制备及其光催化性能的研究进展. *化工环保*, 2007, 27: 319—322
 - 18 Abetz V, Brinkmann T, Dijkstra M, et al. Developments in membrane research: From material via process design to industrial application. *Adv Eng Mater*, 2006, 8: 328—358
 - 19 Meng F G, Chae S R, Drews A, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Res*, 2009, 43: 1489—1512
 - 20 Liu C X, Zhang D R, He Y, et al. Modification of membrane surface for anti-biofouling performance: Effect of anti-adhesion and anti-bacteria approaches. *J Membrane Sci*, 2010, 346: 121—130
 - 21 张爱勇, 任玉辉, 肖羽堂, 等. Cu 改性悬浮型光催化纳滤膜反应器处理阿特拉津溶液的降解效率及动力学研究. *环境化学*, 2007, 26: 735—740
 - 22 Kochkodan V M, Rolya E A, Goncharuk V V. Photocatalytic membrane reactors for water treatment from organic pollutants. *J Water Chem Technol*, 2009, 31: 227—237
 - 23 Erdim E, Soyer E, Tasiyici S, et al. Hybrid photocatalysis/submerged microfiltration membrane system for drinking water treatment. *Desalin Water Treat*, 2009, 9: 165—174
 - 24 马宁. 多功能 TiO₂ 光催化复合分离膜制备和水处理应用性能研究. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2009
 - 25 Pidou M, Parsons S A, Raymond G, et al. Fouling control of a membrane coupled photocatalytic process treating greywater. *Water Res*, 2009, 43: 3932—3939
 - 26 Loddo V, Augugliaro V, Palmisano L. Photocatalytic membrane reactors: Case studies and perspectives. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2009, 4: 380—384
 - 27 Molinari R, Grande C, Drioli E, et al. Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. *Catal Today*, 2001, 67: 273—279
 - 28 China S S, Chiang K, Fane A G. The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. *J Membrane Sci*, 2006, 275: 202—211
 - 29 Grzechulska-Damszel J, Tomaszewska M, Morawski A W. Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes. *Desalination*, 2009, 241: 118—126

- 30 黄涛, 蒋华兵, 张国亮, 等. 悬浮态光催化超滤膜反应器处理 4BS 染料废水. 水处理技术, 2009, 35: 72—75
- 31 Zhang H, Zhang G L, Yang Z H, et al. Degradation of azo dye wastewater in a TiO_2 photocatalysis and membrane separation hybrid system. Chinese J Catal, 2009, 30: 679—684
- 32 Le-Clech P, Lee E K, Chen V. Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters. Water Res, 2006, 40: 323—330
- 33 Tsarenko S A, Kochkodan V M, Samsoni-Todorov A O, et al. Removal of humic substances from aqueous solutions with a photocatalytic membrane reactor. Colloid J, 2006, 68: 341—344
- 34 Benotti M J, Stanford B D, Wert E C, et al. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. Water Res, 2009, 43: 1513—1522
- 35 Horng R Y, Huang C P, Chang M C, et al. Application of TiO_2 photocatalytic oxidation and non-woven membrane filtration hybrid system for degradation of 4-chlorophenol. Desalination, 2009, 245: 169—182
- 36 Ho D P, Vigneswaran S, Ngo H H. Photocatalysis-membrane hybrid system for organic removal from biologically treated sewage effluent. Sep Purif Technol, 2009, 68: 145—152
- 37 崔鹏, 赵先治, 周民杰, 等. 光催化-膜分离集成反应器及其应用. 催化学报, 2006, 27: 752—754
- 38 Lee S A, Choo K H, Lee C H, et al. Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO_2 photocatalysts in drinking water treatment. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 1712—1719
- 39 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. 净水技术, 2002, 21: 28—30
- 40 解立平, 王能亮, 黄伟. 一体式光催化氧化-膜分离流化床反应器性能的研究. 环境工程学报, 2007, 1: 20—24
- 41 解立平, 王能亮. 一体式光催化-膜分离三相流化床反应器膜污染特性. 环境工程学报, 2008, 2: 1153—1158
- 42 解立平, 王能亮. 一体式光催化氧化-膜分离三相流化床反应器. 化学工程, 2009, 37: 36—38
- 43 Xi W M, Geissen S U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. Water Res, 2001, 35: 1256—1262
- 44 Yao P, Choo K H, Kim M H. A hybridized photocatalysis-microfiltration system with iron oxide-coated membranes for the removal of natural organic matter in water treatment: Effects of iron oxide layers and colloids. Water Res, 2009, 43: 4238—4248
- 45 Susanto H, Feng Y, Ulbricht M. Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration. J Food Eng, 2009, 91: 333—340
- 46 Mo H, Tay K G, Ng H Y. Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature. J Membrane Sci, 2008, 315: 28—35
- 47 Jermann D, Pronk W, Boller M. Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. Environ Sci Technol, 2008, 42: 9129—9136
- 48 Liang S, Zhao Y, Liu C, et al. Effect of solution chemistry on the fouling potential of dissolved organic matter in membrane bioreactor systems. J Membrane Sci, 2008, 310: 503—511
- 49 Boributh S, Chanachai A, Jiraratananon R. Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. J Membrane Sci, 2009, 342: 97—104
- 50 Bae T H, Tak T M. Effect of TiO_2 nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration. J Membrane Sci, 2005, 249: 1—8
- 51 Bae T H, Tak T M. Preparation of TiO_2 self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system. J Membrane Sci, 2005, 266: 1—5
- 52 李永红, 张伟, 张晓健, 等. 超滤膜的污染控制研究进展. 中国给水排水, 2009, 25: 1—4
- 53 Madaeni S S, Ghaemi N. Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO_2 particles under UV irradiation. J Membrane Sci, 2007, 303: 221—233
- 54 Rahimpour A, Madaeni S S, Taheri A, et al. Coupling TiO_2 nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. J Membrane Sci, 2008, 313: 158—169
- 55 Kim S H, Kwak S Y, Sohn B H, et al. Design of TiO_2 nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. J Membrane Sci, 2003, 211: 157—165
- 56 Alem A, Sarpoolaky H, Keshmiri M. Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity. J Eur Ceram Soc, 2009, 29: 629—635
- 57 Ma N, Quan X, Zhang Y B, et al. Integration of separation and photocatalysis using an inorganic membrane modified with Si-doped TiO_2 for water purification. J Membrane Sci, 2009, 335: 58—67
- 58 马万红, 籍宏伟, 李静, 等. 活化 H_2O_2 和分子氧的光催化氧化反应. 科学通报, 2004, 49: 1821—1829
- 59 Lee H S, Im S J, Kim J H, et al. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO_2 nanoparticles. Desalination, 2008, 219: 48

—56

- 60 王龙德. 光催化-膜分离集成反应器光催化过程的研究. 硕士学位论文. 合肥: 合肥工业大学, 2005
- 61 花海蓉, 孙秀云, 王连军, 等. 膜分离-光催化组合工艺的应用研究. 环境科学与技术, 2007, 30: 90—92
- 62 孙秀云. 光催化降解斯蒂酚酸性能及一体式光催化-膜分离反应器的研究. 博士学位论文. 南京: 南京理工大学, 2007
- 63 Yamashita H, Nakao H, Takeuchi M, et al. Coating of TiO_2 photocatalysts on super-hydrophobic porous teflon membrane by an ion assisted deposition method and their self-cleaning performance. Nucl Instrum Meth B, 2003, 206: 898—901
- 64 Bae T H, Kim I C, Tak T M. Preparation and characterization of fouling-resistant TiO_2 self-assembled nanocomposite membranes. J Membrane Sci, 2006, 275: 1—5
- 65 Mansourpanah Y, Madaeni S S, Rahimpour A, et al. Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO_2 photo-catalyst: Performance, characterization and fouling-resistant capability. J Membrane Sci, 2009, 330: 297—306
- 66 Mozia S, Morawski A W. Integration of photocatalysis with ultrafiltration or membrane distillation for removal of azo dye direct green 99 from water. J Adv Oxid Technol, 2009, 12: 111—121
- 67 Rivero M J, Parsons S A, Jeffrey P, et al. Membrane chemical reactor (MCR) combining photocatalysis and microfiltration for grey water treatment. Water Sci Technol, 2006, 53: 173—180
- 68 Molinari R, Pirillo F, Loddo V, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO_2 and a nanofiltration membrane reactor. Catal Today, 2006, 118: 205—213
- 69 张爱勇, 肖羽堂, 吕晓龙, 等. 悬浮型光催化纳滤膜反应器处理 H 酸废水光催化降解效率及反应动力学. 化工进展, 2007, 26: 1610—1615
- 70 花海蓉, 孙秀云, 王连军, 等. 膜分离-光催化组合工艺中膜污染的控制. 环境科学与技术, 2007, 30: 26—29