

DOI:10.13205/j.hjgc.202603003

杨帆,王振华,戴高奇,等.膜接触反应器强化臭氧传质机制与印染废水处理应用研究进展[J].环境工程,2026,44(3):30-45.

YANG F, WANG Z H, DAI G Q, et al. Progress on ozone mass transfer enhancement mechanisms in membrane contactor reactors and their applications in textile dyeing and finishing wastewater treatment[J]. Environmental Engineering, 2026, 44(3): 30-45.

膜接触反应器强化臭氧传质机制与印染废水处理应用研究进展

杨帆^{1,3} 王振华^{1,3} 戴高奇^{1,3} 罗金明^{2*} 余德游^{1,3*}

(1. 浙江理工大学生物基纤维材料全国重点实验室, 杭州 310018; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 3. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要:臭氧氧化技术作为印染废水深度处理的有效手段,其规模化应用受限于臭氧传质效率低的核心瓶颈。膜接触反应器(membrane contactor reactor, MCR)通过构筑微尺度气液界面,可显著强化臭氧传质过程,兼具传质效率高与无二次污染等优势,但膜污染、材料成本及运行稳定性等问题制约了其工程化推广。系统综述了MCR强化臭氧传质机制的研究进展,介绍了气液界面传质原理与中空纤维膜反应器构型设计规律,解析了膜材料特性(疏水性PTFE/PVDF选择)、工艺参数(气液流速、跨膜压差、pH值)及传质模型对臭氧体积传质系数的调控规律,评述了MCR在印染废水处理中对染料高效脱除、有机物矿化及色度控制的应用效能。研究表明:优化后的MCR系统臭氧体积传质系数比传统鼓泡塔工艺高5~10倍,大幅强化了污染物降解动力学,但膜污染引发的通量衰减、溴酸盐副产物生成及成本效益平衡仍需突破。最后,提出未来研究需重点关注抗污染-耐腐蚀-低成本协同的多功能复合膜材料的理性设计、超重力场/电催化等多技术耦合的界面反应机制解析、基于过程模型的智能参数调控体系构建、中试规模的技术经济性与环境风险综合评价方法等方向,为MCR-臭氧工艺的工程应用提供理论依据与技术参考。

关键词:膜接触反应器;臭氧传质;印染废水;传质机制;废水处理

Progress on ozone mass transfer enhancement mechanisms in membrane contactor reactors and their applications in textile dyeing and finishing wastewater treatment

YANG Fan^{1,3}, WANG Zhenhua^{1,3}, DAI Gaoqi^{1,3}, LUO Jinming^{2*}, YU Deyou^{1,3*}

(1. State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
3. Engineering Research Center of Ecological Dyeing and Finishing Technology (Ministry of Education),
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Ozonation is an effective advanced treatment technology for textile dyeing and finishing wastewater; however, its large-scale application is primarily constrained by its intrinsically low ozone mass transfer efficiency. Membrane contactor reactors (MCRs) can significantly enhance ozone mass transfer by constructing microscale gas-liquid interfaces, offering

收稿日期:2025-12-10; 修改日期:2025-12-23; 接收日期:2026-01-22

基金项目:国家自然科学基金项目(22476183, 22106141); 浙江省重点研发计划(2026C02A1004)

第一作者:杨帆(2000—),女,硕士研究生,主要研究方向为膜接触臭氧反应器在印染废水处理中的应用。2023220202120@mails.zstu.edu.cn

* 通信作者:罗金明(1989—),男,研究员,主要从事关键金属及新污染物去除与资源化相关的环境功能材料的设计/开发与基础/应用研究。

jinmng.luo@sjtu.edu.cn

余德游(1992—),男,副教授,主要研究方向为印染废水污染控制。yudeyou92@zstu.edu.cn

advantages such as high mass transfer efficiency and the absence of secondary pollution. Nevertheless, issues including membrane fouling, high material costs, and poor operational stability still limit their engineering-scale implementation. This study systematically reviewed recent advances in the mechanisms of ozone mass transfer enhancement in MCRs. The principles of gas-liquid interfacial mass transfer and the design characteristics of hollow fiber membrane contactor configurations were introduced. The regulatory effects of membrane material properties (e.g., the selection of hydrophobic PTFE/PVDF), operating parameters (gas-liquid flow rates, transmembrane pressure, and pH), and mass transfer models on the volumetric ozone mass transfer coefficient were critically analyzed. Furthermore, the application efficiency of MCRs in textile dyeing and finishing wastewater treatment was evaluated, with particular emphasis on efficient dye removal, organic matter mineralization, and decolorization. Research demonstrated that optimized MCR systems could increase the volumetric ozone mass transfer coefficient by 5~10 times compared with conventional bubble column processes, thereby substantially enhancing the kinetics of pollutant degradation. However, challenges such as membrane fouling-induced flux decline, bromate by-product formation, and cost-benefit optimization remained to be addressed. Finally, future research directions were proposed, focusing on the rational design of multifunctional composite membranes integrating antifouling properties, corrosion resistance, and low cost; the elucidation of interfacial reaction mechanisms through coupling with intensified fields such as high-gravity and electrocatalytic processes; the development of intelligent parameter regulation systems based on process modeling; and comprehensive techno-economic and environmental risk assessments at the pilot scale. These efforts will provide theoretical support and technical guidance for the engineering application of MCR-ozone processes.

Keywords: membrane contactor reactor; ozone mass transfer; textile dyeing and finishing wastewater; mass transfer mechanism; wastewater treatment

0 引言

印染废水作为纺织工业的主要污染源,具有组分复杂、色度高、有机物浓度大及难降解等特点,对生态环境构成严重威胁。传统生物法及化学氧化法等处理技术应用于印染废水深度处理时,常面临效率低、能耗高及易产生二次污染等问题。臭氧氧化技术作为一种高效的高级氧化工艺,凭借臭氧分子的直接氧化和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)间接矿化协同作用,在印染废水深度处理中展现出较彻底的矿化能力,并具有二次污染风险较低的优势^[1,2]。然而,臭氧在水相中固有的低溶解度(20℃时约为40 mg/L)与缓慢的传质动力学,导致其在水中的实际利用率普遍低于30%。传统鼓泡曝气反应器则因气泡聚并、气液接触时间短等问题,进一步制约了臭氧传质效率与氧化效能。尽管通过增加水深或压力提升传质可在一定程度上强化传质,但由此带来的能耗与建设成本显著提升,因此亟需开发新型高效的传质强化技术以突破其工程化瓶颈。

优化气液接触方式是提升臭氧传质效率的前沿方向^[3-6]。膜接触反应器(membrane contactor reactor, MCR)利用微孔疏水膜(如聚四氟乙烯 PTFE、聚偏氟乙烯 PVDF)构建稳定的气液界面,通过无泡传质机制有效克服传统鼓泡法的固有局限。MCR可提供较

传统鼓泡塔高1~2个数量级的比气液接触面积,其臭氧体积传质系数可达传统工艺的5~10倍,同时有效避免气相逃逸,有助于降低运行成本。实验室规模研究已证实MCR在难降解染料靶向脱除、COD深度矿化及色度控制方面具有高效性^[7-10]。然而,其工程化推广仍面临一定挑战:有机物及胶体物质吸附引发的膜污染导致膜通量衰减^[11-14],臭氧的强氧化性对聚合物膜材料造成的老化问题,以及潜在的溴酸盐等副产物生成带来的环境风险^[4,15-18]。为推进MCR技术的实际应用,亟需深入解析其传质强化机制,并针对性提升膜组件的抗污染与抗老化性能,从而为印染废水低碳高效深度处理提供可靠的新技术途径^[19,20]。

MCR强化臭氧氧化过程涉及气-液-固多相复杂体系。尽管国内外学者在MCR的基础与应用研究方面已取得系列进展,但针对实际印染废水中染料、助剂及无机盐等复杂基质对臭氧传质与反应过程的干扰机制,尚未得到系统阐明。为厘清上述关键科学问题并推动技术发展,本文聚焦MCR强化臭氧传质的核心机制及其在印染废水处理中的应用效能。首先,系统阐述气液界面传质基本原理与中空纤维膜反应器构型设计的关键要素;进而,深入解析膜材料特性(侧重疏水性PTFE/PVDF的选择)、关键工艺参

数(气液流速、跨膜压差、pH值)及传质模型对臭氧体积传质系数的调控规律^[8,21,22];最后,全面评述MCR在印染废水处理中特征污染物(如染料)高效脱除、有机物矿化及色度控制方面的实际应用效能与影响因素,旨在为MCR-臭氧技术在印染废水低碳深度处理中的优化设计与规模化应用提供理论基础与技术参考。

1 膜接触反应器工作原理

1.1 膜接触反应器基本结构

MCR作为一种新型高效气液传质装置,其核心机制在于通过微孔膜实现气液两相的非分散接触。典型的MCR主要结构包括膜组件、臭氧发生器、反应池和循环系统。其中,膜组件为气液两相提供了高效的传质界面,其材料性质(如耐臭氧性、疏水性、孔隙结构)直接决定了反应器的传质效率、运行稳定性和长期性能^[10,11]。

应用于臭氧氧化体系的膜材料需具备优异的耐臭氧腐蚀性能。根据膜材质,主要分为有机聚合膜、无机膜和有机-无机杂化膜^[23]。不同膜材料在相近液相流速下,其传质性能存在显著差异,如表1所示。有机聚合膜(如聚偏氟乙烯PVDF、聚四氟乙烯PTFE、聚丙烯PP、聚二甲基硅氧烷PDMS)可通过分子设计调节其机械性能、热稳定性及传质选择性。无机膜主要由陶瓷、金属、玻璃或沸石制成,结构上可分为多孔(如陶瓷)或致密(如金属、玻璃),其中陶瓷膜^[24]是应用最广泛的类别。有机-无机杂化膜则结合了有机与无机材料的特性^[6,25]。

表1 在液相流速基本相同条件下不同膜组件的传质情况^[8]

Table 1 Mass transfer of different membrane modules at approximately the same liquid velocity^[8]

膜材料	d_i/mm	L/m	$V_l/(\text{m/s})$	$K_{\text{exp}}/(\text{m/s})$	$K_{\text{cal}}/(\text{m/s})$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.8	0.340	0.011	2.15×10^{-7}	3.78×10^{-6}
PVDF	2.6	0.203	0.010	3.96×10^{-6}	6.39×10^{-6}
PDMS	1.6	0.200	0.084	1.16×10^{-6}	7.64×10^{-6}
PVDF	0.5	0.260	0.012	4.17×10^{-6}	1.07×10^{-6}

在有机膜材料中,PTFE和PVDF依托其分子结构中强健的C—F键,展现出卓越的耐臭氧稳定性。Bein等^[8]研究发现,在实验臭氧浓度下连续运行后,PTFE和PVDF膜仍可保持较高机械强度和膜通量,性能显著优于其他聚合物材料。相比之下,PDMS膜虽具有显著的柔性及免背压优势,但其非多孔结构会导致极高的传质阻力(约 $4.71 \times 10^4 \text{ s/m}$)。更重要

的是,其硅氧烷基团易受臭氧攻击,诱发 SiO_x 网络的形成,进而导致长期运行中膜通量衰减^[11]。总体而言,PTFE和PVDF在现有研究中表现出相对更好的臭氧耐受性,但其长期($>1000 \text{ h}$)运行数据仍较为缺乏,是未来工程应用中需重点验证的方向。

陶瓷膜凭借其优异的化学稳定性、热稳定性及机械强度,也被视为臭氧膜接触器的潜在候选材料^[13,26,27]。然而,陶瓷膜表面固有的羟基使其呈亲水性,易导致水相渗透进入膜孔,显著增加传质阻力。相比之下,疏水膜的孔道内充满气体,而臭氧和氧气在气相中的扩散系数远高于水相,故疏水膜能提供更低的传质阻力。为克服陶瓷膜的亲水性限制,表面疏水改性成为重要研究方向。例如,Stylianou等^[28]采用三氯甲基硅烷改性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜,成功使其接触角提升至 143° ,表现出良好的疏水性。在2个月的连续高浓度臭氧接触试验中,疏水性能未见衰减,验证了其化学稳定性。尽管如此,综合传质性能和稳定性考量,PTFE和PVDF膜在臭氧MCR应用中展现出显著优势。PTFE膜在长期运行中未出现明显性能衰减,表现出优异的稳定性;PVDF膜则可通过控制结晶度(优化至45%~55%)有效规避氧化风险,维持良好性能^[8]。此外,与陶瓷膜相比,聚合物膜在制备中空纤维形态方面更具优势,能提供更高的比表面积(即单位体积膜面积)。陶瓷膜材虽可制成管状膜(内径为5~15 mm)和毛细管膜(内径为0.5~5 mm),但制备内径 $<0.5 \text{ mm}$ 的中空纤维膜则面临更大技术挑战^[6],这在一定程度上限制了陶瓷膜组件在追求高比表面积传质界面时的应用潜力。

1.2 膜接触反应器组件构型

臭氧膜接触构型如图1所示。

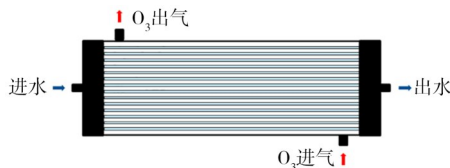


图1 臭氧膜接触构型^[8]

Figure 1 Typical ozone membrane contacting configuration^[8]

与传统气液接触器相比,MCR在体积比表面积、传质系数及操作灵活性方面展现出显著优势,详见表2。而膜组件的构型将直接影响其传质效率与工程适应性,常见形式有板式膜、管式膜(图2)、螺旋卷式膜等,其优缺点如表3所示。

表 2 膜式接触器与一些传统接触器的比较^[5]

Table 2 Comparison between MCR and several conventional contactors^[5]

接触器类型	体积比表面积/ (m ² /m ³)	传质系数(K _L a)/ (10 ⁻² s ⁻¹)	气/液流量 比/%
气泡柱	50~600	0.5~12	60~98
填充柱	10~350	0.04~7	2~25
文丘里	150~2500	8~25	5~30
膜接触器	1000~10000	5~50	1~99

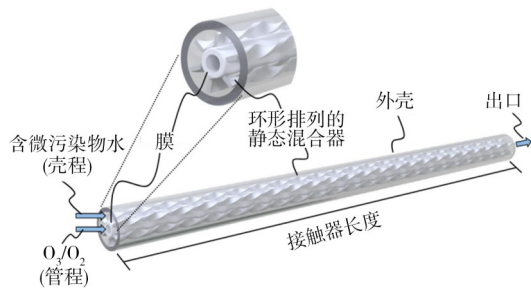


图 2 具有六个圆形排列的静态混合器的管式膜接触器的渲染^[15]

Figure 2 Rendering of the tubular membrane contactor with six static mixers arranged in a circle^[15]

在众多膜组件形式中,中空纤维膜因其极高的比表面积和优异的传质效率而备受青睐。Schmitt 等^[6]对比研究证实了这一点:中空纤维膜接触器的气液界面面积可达 1640~6562 m²/m³,膜接触器的体积比表面积为 1000~10000 m²/m³,显著高于传统鼓泡塔(600 m²/m³)和填料塔(10~500 m²/m³)。为进一步强化传质,研究人员开发了特殊结构的中空纤维膜组件。Sabelfeld 等^[29]研究了螺旋缠绕结构的 PTFE 中空纤维膜组件,该结构通过诱导 Dean 涡流,有效降低了液体边界层阻力,在雷诺数 $Re=671$ 条件下,将臭氧通量提升至直纤维结构的 7 倍。其强化机制符合 Dean 数理论,并由数学模型验证了次级流动的增强作用。然而,这种强化伴随着压降的增加(实验测得液相流经该螺旋组件的总压降为 2~12 kPa)。这种传质效率提升与能耗增加的权衡关系,为工业放大设计中的关键参数优化提供了重要依据。

为突破单一传质强化思路,研究者探索了耦合反应-分离功能的创新设计。以 Heng 等^[31]开发的同心圆式膜反应器为代表,其以内层为 Al₂O₃ 的毛细管(孔径为 0.6 μm)作为臭氧膜接触器,外层为 6 μm 厚的 ZSM-5 分子筛渗透汽化膜(孔径为 0.55 nm)处理邻苯二甲酸氢钾(KHP)模拟废水,实现了水分的选择性移除[产水速率 11~15 kg/(m²·h)]与反应区污染物的原位浓缩,使反应区总有机碳(TOC)浓度富集至初始值的 1.5 倍,较单一膜接触器提升 47%,同时产出 $\rho(\text{TOC}) < 2.5 \text{ mg/L}$ 的清洁渗透液。Wang 等^[32]基于三相臭氧接触系统,进一步提出了“反应-吸附”协同机制,以功能化疏水膜 CDP@PTFE(接触角为 128°)构筑气-固-液三相界面。在处理含环丙沙星(CIP)的废水时,臭氧表观反应速率常数 k_{app} 随液相臭氧浓度梯度(5→20 mg/L)升高而显著增长($0.78 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \rightarrow 3.24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$),2 h 内 CIP 去除率达 94.39%,较传统鼓泡法提升约 126%,同时该系统对四环素、磺胺甲噁唑等新兴污染物的去除率均超过 85%,展现了良好的广谱处理能力。

除实验研究外,计算流体力学(CFD)模拟已成为深入解析反应器内流体行为、优化构型设计及预测传质效率的有力工具^[33,34]。Sabelfeld 等^[29]以 Dean 涡流为核心机理,构建了 1D 质量传递模型并辅以 Wilson-plot 验证,定量证明螺旋中空纤维可在层流工况($Re=56\sim671$)下将液膜传质阻力降低 7~12 倍,臭氧通量最高提升 7 倍,溶解臭氧浓度可达 5~90 mg/L,螺旋结构还使气相传质阻力降低约 30%,而膜阻力占比仅为 1%~7%。上述数据说明,螺旋结构在提升传质效率的同时,也显著降低了膜面积需求,具有明显的经济与技术优势;三维 CFD 进一步揭示^[35],螺旋结构虽因流体路径延长和二次流效应,达到稳态所需的时间较管式反应器更长,但显著增强的湍流强度使其在长期运行(18.5 h)中维持 70% 的 OTC 去除率,

表 3 膜组件形式与比较^[30]

Table 3 Comparison of different membrane module types^[30]

形式	优点	缺点
板式膜组件	构造简单,可单独更换膜片,不易被纤维屑等异物堵塞	装置成本高,流动状态不良,浓差极化严重,易堵塞,不易清洗,膜堆积密度小
管式膜组件	流动状态好,流速易控制,安装拆卸、换膜和维修方便,能够处理含有悬浮固体的溶液,机械清除杂质比较容易	与平板膜组件相比,管式膜组件制备条件较难控制,单位体积内有效膜面积小,压力降大,管口密封也比较困难
螺旋卷式膜组件	结构紧凑,单位体积内的有效膜面积大	料液需要预处理,膜组件的制作工艺复杂,要求高,尤其用于高压操作时难度大,易污染,清洗难度大
中空纤维膜组件	膜的堆积密度小,不需外加支撑材料,浓差极化可忽略,价格低廉	制作工艺和技术复杂,易堵塞,不易清洗

共同体现了在反应器构型设计中权衡流体驻留时间与传质效率的重要性。

2 臭氧传质机制与强化传质的研究进展

2.1 传质模型的建立与优化

臭氧传质过程的定量描述与预测均依赖于数学模型的发展,其模型体系从经典的解析理论演进至融合计算流体动力学(CFD)与机器学习(ML)的跨尺度智能方法^[36],以应对MCR内复杂的气-液-固多相传质与反应过程^[14]。

2.1.1 经典传质理论体系

臭氧传质过程的建模最初主要依托双膜理论、渗透理论和表面更新理论三大经典框架。上述理论随着多尺度耦合方法与智能算法的引入而不断深化。

早期的双膜理论将气液传质过程简化为界面两侧静止气膜与液膜内的分子扩散,认为传质阻力集中于这两层虚拟膜内。该模型因其数学形式简洁,被广泛应用于稳态传质过程的初步分析。然而,其假设的静止膜层与真实流场中动态更新的界面不符,无法准确描述瞬态传质过程和非均匀流场下的复杂现象。为此,研究者提出了更贴近实际的渗透理论与表面更新理论。渗透理论在分析瞬态传质时,引入了“气液微元接触时间”的重要概念,指出微元在界面停留有限时间后即被主体流更新,其传质速率与接触时间的平方根成反比。而表面更新理论则进一步建立了量化模型,将液相传质系数表达为 $k_L = \sqrt{D \cdot s}$,式中, s 为表面更新频率,成为影响传质效率的核心动力学参数。该经典理论框架为后续耦合复杂流动与反应的跨尺度模型及数据驱动模型奠定了理论基础。

2.1.2 跨尺度建模方法

鉴于中空纤维膜接触器内臭氧传质-反应过程实验研究的复杂性及高成本,从理论层面深入解析其机理至关重要。当前,计算流体动力学(CFD)模拟和机器学习(ML)建模是2种主流的跨尺度研究手段。CFD凭借其高保真解析流场与传质过程的能力,已被广泛应用于评估各类MCR内的流体动力学行为、传热传质及臭氧浓度分布^[33,34,37]。例如,Berry等^[38]的研究将CFD与薄膜理论相结合,针对无孔PDMS单管膜建立了无泡臭氧传质模型。该工作借助COMSOL Multiphysics软件,求解气相、膜相和液相中 O_3 与 O_2 的浓度分布,从而定量辨识各相传质阻力,为后续膜材料与组建结构优化提供了关键理论

依据,反应器原理见图3。

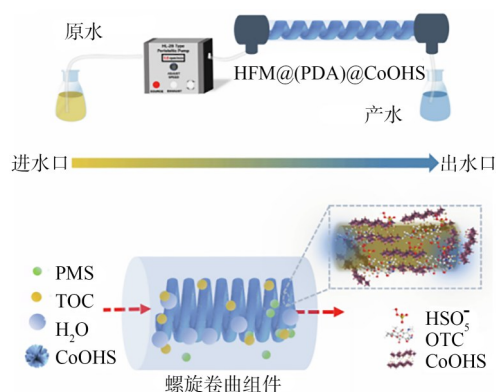


图3 卷曲催化膜反应器和反应过程的原理^[35]

Figure 3 Schematic diagram of the coiled catalytic membrane reactor and reaction process^[35]

与此同时,机器学习方法因其在处理复杂非线性关系方面的巨大潜力,近年来被广泛应用于膜过程的建模与优化中^[34]。例如,Obidallah等^[19]与Wang等^[39]分别采用CFD模拟生成中空纤维膜接触器内臭氧浓度的空间分布数据,并以此为基础数据集,对比了支持向量回归(SVR)、正交匹配追踪(OMP)、决策树及卷积神经网络(CNN)等多种机器学习模型的预测性能。其模型输入参数均为径向坐标 $r(m)$ 与轴向坐标 $z(m)$,输出为液相臭氧浓度 $c(mol/m^3)$ 。数据来源于特定构型(如PVDF中空纤维膜接触器)在稳态层流至湍流过渡区(Re 为500~2000)下的CFD仿真结果,数据集规模超过10000点,经归一化与离群值处理后用于训练。两项研究均表明:经过优化算法(如蝙蝠算法、萤火虫群算法)调整后的SVR模型预测表现最佳(均方误差 $MSE < 0.004$,决定系数 $R^2 > 0.996$),但其可靠性受限于训练数据所覆盖的工况边界,现有模型主要针对特定几何构型的中空纤维膜(如内径0.5~2.6 mm、长0.2~0.3 m的PVDF/PTFE膜)及层流-过渡流雷诺数范围($Re=800\sim2000$)。若将模型外推至管式膜、螺旋卷式膜等不同组件构型,或处理含高浓度染料、表面活性剂及无机盐的复杂印染废水(污染物浓度 $>100\text{ mg/L}$ 、电导率 $>5\text{ mS/cm}$),以及高湍流强度($Re > 4000$)或跨膜压差超出训练区间($2\sim0.12\text{ kPa}$)的工况时,模型可能因流场分布与反应动力学的非线性偏离而产生显著预测偏差,此时,需结合实验校准提升其外推可靠性^[40]。

2.2 臭氧传质机制

在系统梳理传质模型的发展脉络后,进一步深

这一现象表明:维持膜孔气相连续性(要求接触角 $\theta > 90^\circ$)是获得高效传质的前提。Kukuzaki等^[36]研究证实,疏水膜(接触角 $> 90^\circ$)的臭氧通量较亲水膜提高了5.7倍。例如,氟硅烷修饰的PVDF膜(接触角 110°)在处理染料废水时,臭氧通量较未处理膜提升30%,但在连续运行16 h后膜通量衰减率达到30%^[44]。

除物理强化外,传质过程还可通过快速化学反应得到显著强化。对伴有化学反应的气液传质体系,通常引入Hatta数Ha来量化化学反应速率与传质速率的比值^[4,8],从而评估传质增强程度。

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_3} k_{O_3}}}{k_l} \quad (6)$$

式中: D_{O_3} 为臭氧在水中的扩散系数, m^2/s ; k_l 为液相侧臭氧传质系数; k_{O_3} 为臭氧一级衰减速率常数, s^{-1} 。当 $Ha < 0.02$ 时反应极慢; $0.02 \leq Ha < 0.3$ 为慢速动力学区域,反应完全或主要在液体中进行; $0.3 \leq Ha < 3$ 为中速或中速反应区; $Ha \geq 3$ 为快速动力学阶段臭氧在液膜中被完全消耗,抑制了液相中的臭氧化反应。

Kämmeler等^[4]研究发现:在较高Ha条件下($Ha > 1$),臭氧在液膜中被快速消耗,导致体相溶解臭氧浓度较低,从而在实现天然有机物(NOM)有效脱色的同时,显著抑制了溴酸盐的生成。这表明通过优化操作条件以提高Ha数,可强化臭氧的传质-反应过程,并提高对目标污染物去除的选择性。

上述传质模型为理解反应对传质的促进作用提供了框架。值得注意的是,模型多基于纯水或含单一污染物(如酚类物质)体系,忽略了MCR在真实水体中的润湿与污染,且未考虑实际印染废水处理中更复杂的基质效应,并对增强因子的计算做了理想化的处理。实际废水中包含多种染料、表面活性剂、无机盐和胶体,各组分与臭氧的反应速率常数差异巨大,且存在竞争与协同效应,导致液相主体及界面处的反应物浓度与臭氧消耗速率处于动态变化中,难以获取真实废水中的臭氧亨利常数 H 、扩散系数 D_L 、具有代表性的Ha数以计算稳定的 E_1 。有研究表明,在处理富含腐殖质的实际水体时,臭氧传质增强因子可达到20~30,但在工程设计时,因废水组分的异质性和难表征性,这一增强效应常被忽略,这可能导致对膜组件传质能力的低估或对所需膜面积的高估。此外,废水中表面活性剂等物质可能改变膜-液

界面特性,甚至引起膜孔润湿,从而增加模型未涵盖的额外传质阻力。因此,工程设计时需考虑对模型进行修正,如引入“机制校正系数”“扩展增强因子模型”“膜润湿与污染的动态模型”等。未来,模型的发展还需采用基于大量实际运行数据训练的智能模型进行辅助设计与预测^[3-4,8]。

2.3 工艺参数对臭氧传质的影响规律

在明确传质机制与关键参数基础上,调节实际操作中工艺条件成为优化传质效率的关键。系统研究气体流速、臭氧浓度、液相流速及pH等关键参数的影响规律,对于MCR的优化设计与稳定运行至关重要。

气体流速与臭氧浓度是调控传质效率的关键参数。气体流速存在临界值:在临界值以下,增加气体流速可通过增强湍流和更新气液界面显著提升传质效率。Prada-Vásquez等^[21]研究发现,不锈钢膜接触器在气体流量为 $0.30 \sim 0.85 \text{ dm}^3/\text{min}$ 时,臭氧体积传质系数($K_L a$)可达到 6.1 min^{-1} ,较传统鼓泡塔($0.3 \sim 1.6 \text{ min}^{-1}$)提升约3倍。Khrueakham等^[45]研究发现,当气体流速从 0.13 m/s 增至 0.53 m/s 时,臭氧通量将从 $1.33 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 提升至 $3.72 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,但超过临界值(约 0.4 m/s)后传质效率增幅趋缓,这一规律在疏水陶瓷膜有泡曝气体系下也得到了证明^[42]。Li等^[46]进一步证明,低气体流速(20 mL/min)下臭氧利用率高达88.5%,而流速增至 80 mL/min 时,气相臭氧逃逸增加导致利用率下降,表明实际应用中需根据处理目标(效率vs经济性)优化气体流速。

在固定气体流量下,提高气相臭氧浓度可增强传质推动力,但其效应存在饱和点。Wang等^[32]发现,当臭氧浓度从 5 mg/L 增至 20 mg/L 时,表观反应速率常数 k_{app} 从 $0.78 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 提升至 $3.24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。姚福春等^[1,47]研究结果显示,在臭氧发生器转化率有限(8%~12%)的情况下,单纯提高臭氧浓度易导致尾气臭氧逸散风险增加,建议结合pH调节等其他参数协同优化以提升传质效率。

液相流速对臭氧传质过程具有双重影响。适度增加液速可降低液膜边界层厚度,提升液相传质系数;但过高液速会缩短水力停留时间,降低污染物降解效率。Chen等^[3]研究发现,当液相流速从 0.06 L/min 增至 0.24 L/min 时,传质系数从 $5.50 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 提升至 $1.94 \times 10^{-5} \text{ m/s}$,这是因为边界层厚度减小、扩散阻力降低^[43]。姚福春等^[1,47]研究发现,当液相流速超过临

界值(约0.9 m/s)后,污染物降解效率因停留时间不足而下降。此时需通过提高pH值(pH=11)或初始污染物浓度(20 mg/L苯酚)进行补偿,在优化条件下可实现高达0.16 g/(m²·h)的臭氧传质通量。

pH值通过调控臭氧分解路径显著影响传质动力学与反应机制。在酸性条件下,臭氧分子相对稳定,以直接氧化为主,·OH生成量少;在碱性条件下,臭氧可自分解生成高活性·OH,显著增强氧化能力(氧化还原电位提升约40%),并可通过提升反应速率间接强化传质效率。Chen等^[3]研究发现,当pH值从3增至9时,O₃传质系数从1.12×10⁻⁵ m/s提升至2.69×10⁻⁵ m/s。Khrueakham等^[45]脱色实验证实,pH=3时活

性蓝19脱色主要依赖臭氧分子直接氧化,pH=11时·OH贡献率超过70%,但2种条件下的脱色效率均>99%。需要注意的是,pH过高(如>10)时,过量OH⁻会与·OH发生猝灭反应(·OH + OH⁻→O^{·-} + H₂O),反而会降低有效自由基浓度和污染物去除率。

2.4 物理外场对臭氧传质的强化效应

除优化反应器运行工艺参数外,引入额外的物理场能量是进一步突破传质限制的有效策略。电场、超声波、超重力等物理外场通过改变气液界面行为或流体力学条件,为强化臭氧传质提供了新的技术路径。主要物理外场类型及其作用特征如表4所示^[48]。

表4 物理外场的特征和影响

Table 4 Characteristics and effects of the physical fields

工艺	主要作用机制	强化传质效果
超声波	空化效应(气泡溃灭产生微射流、冲击波、极端高温高压)	降低液膜边界层厚度及传质阻力;破碎臭氧气泡为微气泡;促进自由基生成与化学反应
超重力	高速离心剪切力	提供巨大传质比表面积;将液体分散为微米级液滴/液膜/液丝;加速气液界面更新
电场	电荷极化、电泳、介电泳	调控气泡行为(尺寸、分布、运动);促进微气泡/微液滴生成
磁场	洛伦兹力、影响分子/离子运动	降低液体表面张力与黏度;影响自由基反应路径(自由基对理论)
电磁场	热效应(分子摩擦)、非热效应(分子取向)	加热介质;使极性分子定向排列,可能影响传质与反应

电场强化主要利用电荷极化作用调控气液界面行为。在膜接触器等水处理应用中,电场参数(如电压、频率、电极间距)需根据具体应用场景进行优化。电极间距引起的电场极化作用是调控气泡行为的关键:较小间距(如1~3 cm)可增强场强,但易导致气泡聚集破裂形成大气泡,反而不利于传质^[2]。李楠等^[49]研究发现,当电极间距为3 cm、脉冲电压升至2000 V时,液相臭氧浓度从16.03 mg/L增至22.94 mg/L(提升43.1%),体积传质系数 K_La 从8.58×10⁻² min⁻¹提高至16.15×10² min⁻¹(提升89.11%),尾气臭氧浓度降低4.63%。刘钟阳等^[50]在8 kV交流电场下测得 K_La 值提升41%。强化机制的核心主要是由电场力(如介电泳力)调控气泡尺寸、分布和运动轨迹,促进微气泡生成并抑制聚并。然而,微观极化电荷分布、能量转换效率及规模化经济性仍需深入研究,未来需结合数值模拟等手段,进一步优化脉冲频率、波形等电场参数。

超声波强化主要依赖空化效应。超声空化产生的极端局部条件(瞬时高温约为5000 K,高压约为180 MPa)和强烈微射流/冲击波可有效降低滞流液膜边界层厚度及传质阻力,可将大气泡破碎为传质效率更高的微气泡,促进水分子均裂生成·OH等自由

基,强化氧化反应。Zhao等^[51]研究发现,20 kHz超声波可将臭氧传质系数(K_La)从0.2 min⁻¹提升至0.43 min⁻¹;功率超过1000 W时,空泡屏蔽效应导致增益下降。为平衡效率与能耗,Xu等^[52]通过实时监测溶解臭氧浓度动态调节超声功率,成功降低能耗40%,为智能超声调控提供了实验依据。

超重力技术通过高速旋转填料床(RPB)实现强化。其核心是利用数百倍重力加速度的离心力将液体切割为微米级液滴、液丝或液膜,从而提供巨大的气液接触比表面积,加速气液界面更新与传质。Chen等^[53,54]对比发现,RPB中臭氧传质系数(K_La =0.0574~0.131 s⁻¹)远超鼓泡塔(0.00588~0.0171 s⁻¹)和搅拌釜反应器(0.02~0.04 s⁻¹)。处理活性黑5模拟染料废水时,RPB的 K_La 值达0.0975 s⁻¹,较搅拌釜(0.0248 s⁻¹)提升近3倍,主要归因于RPB高气液接触面积和强湍流效应。郭亮等^[55]处理硝基苯废水时发现,在超重力因子为100、液体流量为90 L/h条件下,臭氧水相浓度和 K_La 值分别是曝气反应装置的2.3,2.5倍。Zeng等^[56]将超重力臭氧与Fenton法耦合处理含酚废水,COD去除率从76.3%提升至86.3%,可生化性提高35%,这主要得益于超重力场强化臭氧传质并促进·OH生成。尽管RPB具有设备

紧凑、投资成本低、操作灵活等优势,但其核心挑战在于水力停留时间(HRT)极短,常需多级循环处理,导致运行能耗较高。未来需优化填料结构(如表面改性、孔隙设计)和操作参数(如转速、液量),以适度延长有效接触时间,实现臭氧高效利用与污染物深度矿化的平衡。

电磁/磁场强化研究相对较少,其具体作用机制(如磁场对液体物性的影响、电磁场对分子排列的作用)及其对臭氧传质的定量强化效果仍需更系统的研究。

2.5 膜基材料与界面功能化强化

膜材料的革新是强化臭氧传质与降解效能的核心驱动力,其发展已从早期的单一疏水改性,演进至催化功能化集成,并进一步扩展到抗污染界面设计,形成了多维度协同强化的技术路径。

2.5.1 疏水改性

膜基材的优化是提升MCR性能的基础,需协同调控其物理结构、界面性质与化学功能,以强化臭氧传质并扩展其氧化能力^[57,58]。Li等^[46]研究表明,在电催化膜接触器等耦合体系中,膜基质对传质的阻力主要源于其孔隙结构,而膜孔径与厚度的影响相对较小。高孔隙率膜(如75%)较低孔隙率膜(70%)能提供更大的有效传质面积,从而产生更高的 $\cdot\text{OH}$ 产率,这凸显了优选高孔隙率基材的重要性。

除了物理结构,膜表面的亲疏水性将直接影响气液界面稳定性与传质效率。用于气液传质的多孔膜接触器易发生膜孔润湿,即液相渗透填充膜孔,显著增加传质阻力,严重制约臭氧传质效率。因此,疏水改性是抑制润湿、稳定气液界面的有效策略。

疏水改性旨在通过降低膜表面能,防止膜孔润湿,从而减少液相传质阻力,这一基础策略已广泛应用于多种膜材料。例如,对PVDF中空纤维膜进行氯、氟有机硅烷接枝改性,可将水接触角从 74.7° 显著提升至 112.4° ,使改性膜在连续20 h臭氧处理中表现出优异的稳定性,通量衰减率仅为12%,总能耗降低33.2%,同时对多种染料实现90 min内脱色率 $>97\%$,COD和TOC去除率同步提升^[7];类似地,采用三氯甲基硅烷(triClMS)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜进行改性,接触角从 39° 大幅提升至 143° ,有效抑制膜孔润湿,并在臭氧氧化体系中表现出较高的臭氧利用率($>90\%$),同时在高浓度臭氧长期接触下仍保持良好的化学稳定性^[28]。此外,Ciardelli等^[59]利用 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

涂层修饰的三通道陶瓷膜,在 $1.75 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下可使臭氧传质系数提升3倍,30 min内对活性蓝19染料的脱色率达83%。

2.5.2 催化功能化

然而,疏水改性主要强化物理传质过程,未能解决臭氧氧化过程中的关键限制:当液相臭氧浓度提高并接近饱和时,虽有利于污染物直接氧化,但传质推动力随之降低,导致传质效率下降。此外,单一臭氧分子对部分难降解有机物的氧化效率有限。

为此,催化功能化改性成为重要研究方向。该策略通过在膜材料中引入催化活性组分(如金属氧化物 MnO_2 、 Fe_2O_3 或负载型催化剂),促进臭氧分解生成高活性 $\cdot\text{OH}$ ^[60-65],从而显著提升氧化效能。催化臭氧氧化可分为均相催化(主要使用溶解性过渡金属离子)和非均相催化(主要使用固体催化剂)^[11]。目前,主要通过2种策略制备催化膜。

第1种策略是将催化剂掺杂到膜基质,使催化剂均匀分布在膜的内部及表面,在过滤过程中持续原位产生活性氧物种(ROS),强化污染物氧化降解。刘思然^[66]研究发现:由湿法纺丝技术制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$ 中空纤维膜在0.1 MPa压力下处理罗丹明B模拟废水时表现出优异的催化性能,罗丹明B的截留率可达95.3%,膜通量为 $23.75 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。经5次循环测试后,渗透通量和截留率仍能保持稳定。第2种策略是将催化剂涂覆于膜表面,大幅提高 $\cdot\text{OH}$ 产率^[67,68],使苯酚等目标污染物的转化率与TOC去除率显著提升。

近年来,催化膜的设计趋向于多功能复合与结构创新。Li等^[69]通过静电纺丝与原位生长技术,构建了PTFE@ZIF-8催化膜,不仅在宽pH范围(包括强酸/强碱)内对染料及抗生素表现出高达99.99%的光催化降解效率,还兼具超疏水/超亲油特性,其油水分离通量高达 $2157 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,且经10次循环后性能依然稳定。

Herrmann等^[70]设计的PVDF- TiO_2 螺旋静态混合器膜,将膜接触器的气液传质功能与静态混合器的湍流强化特性及 TiO_2 的光催化活性相结合,使甲基蓝的比降解速率提升50%。然而,也有研究发现,在处理磺胺甲恶唑时,产生的 $\cdot\text{OH}$ 会攻击PVDF膜基质本身,导致PVDF链段断裂,分子量下降11%,拉伸强度降低约15%。这一“自损伤”效应凸显了开发兼具高催化活性、优异化学稳定性与长效抗污染性能的膜

材料,仍是未来研究的重点。

此外,催化功能膜通过传质-反应协同机制,不仅提升了污染物降解效率,还在一定程度上缓解了膜污染。如,He等^[14]构建的3D MnO₂中空微球催化臭氧化与平板PVDF膜过滤耦合体系,将腐殖酸由“大分子疏水”转化为“小分子亲水”,从而使膜污染阻力下降75%,跨膜压差保持稳定,实现了污染控制与膜污染缓解的双重目标。

2.6 实验观测与数值模拟协同

对臭氧传质机制理解与工艺精准优化依赖于实验观测与数值模拟的协同与互证。实验手段直接测定宏观性能与规律,为模型提供验证基础;数值模拟则从微观流场与反应动力学层面解析内在机制,指导工艺优化。二者深度融合,共同推动了对膜接触器内复杂传质-反应过程的深刻理解。

实验手段通过可控条件下的直接观测,揭示操作参数、反应器构型及传质条件对传质与处理效能的影响,并为模型校准提供关键数据。例如,Herrmann等^[15]在管式膜接触器内引入静态混合器以增强气液界面的径向混合,实现臭氧总传质系数 K_L 提升64%,膜通量增加75%,目标微污染物降解效率提高达13倍的效果。Kämmler等^[4]对比研究了单管PDMS与多管PTFE膜接触器处理富腐殖质地下水的性能,系统考察了臭氧剂量、气体浓度、水力停留时间及哈塔数Ha对脱色与溴酸盐浓度控制的影响。实验发现,在传质受限条件(Ha>1)下,单管接触器可实现45%的脱色率,且溴酸盐浓度控制在10 μg/L以下;而多管接触器因臭氧分布不均导致的溴酸盐生成量显著升高,印证了反应器构型与传质条件对氧化选择性的关键作用。

数值模拟,尤其是CFD技术,能够从微观尺度解析流动、传质与反应的耦合细节,揭示实验现象背后的物理化学机制。例如,Herrmann等^[15]基于COMSOL Multiphysics构建了多物理场耦合模型,研究重现了臭氧分布均匀化过程,阐明了其通过消除膜表面“臭氧热点”(局部浓度降低40%)来抑制溴酸盐生成的微观机制。该模拟预测的 K_L 值与Schmitt等^[71]的PTFE膜接触器实验数据量级一致,并通过考量雷诺数差异合理解释了37%的偏差,体现了模型的可靠性。此预测结果与Kämmler等^[4]的实验规律形成了机理上的互证,为操作参数的调整提供了指导。

值得注意的是,实际与模拟的对比分析也体现

了实际体系的复杂性,Chen等^[3]针对反向构型(液相壳程/气相腔程)膜接触器,建立了包含增强因子的传质模型,以量化污染物(苯酚)对臭氧传质的化学强化效应,研究发现总传质系数 K_L 的理论值与实测值存在偏差,且传统认为可忽略的气相流速反而表现出显著影响,即在反向构型下,气相流速从0.25 L/min升至1.00 L/min时, K_L 提升约94%,这是由于狭小管程内湍流增强削弱了气相传质阻力。该偏差反映出实验数据在修正和完善模型中的不可或缺性。此外,苯酚降解动力学数据显示,模型预测的增强因子显著高于实测值(1.03~2.43),揭示了实际体系中边界层非稳态浓度分布对快速反应体系的限制作用。

3 膜接触反应器在印染废水处理中的应用

印染废水成分复杂,常含有大量合成染料(如偶氮染料、蒽醌染料)、助剂、重金属等,具有高色度、高化学需氧量(COD)和强抗降解特性,属于典型的难处理工业废水。传统处理技术(如吸附、混凝、絮凝、生化、氧化等)在处理此类废水时,常面临效率低、能耗高或二次污染等问题^[72]。MCR凭借其独特的非分散传质机制,可大幅强化臭氧的溶解与传质,为实现印染废水中难降解有机物的高效氧化与深度矿化提供创新技术途径。

3.1 针对高色度废水的处理

高色度废水主要来源于染色工序,以残留染料为主要特征污染物,色度极高,COD中等水平,pH范围较宽(酸性至碱性)。研究表明,MCR在此类废水处理中的核心目标是实现染料的高效、广谱脱色,如活性蓝19(RB 19)、活性红120(RR 120)和蒽醌类酸性蓝113^[43-45]。

在90 min的反应时间内,MCR对活性蓝19(RB 19)的脱色率可达98.6%,显著优于芬顿(91.2%)和光芬顿(82.6%)工艺,且其出水BOD₅/COD值由0.10提升至0.21,并伴随大量NO₃⁻和SO₄²⁻的释放,证实废水可生化性和矿化能力得到改善。对于含偶氮键的活性红120(RR 120)染料废水,MCR在水力停留时间4 h条件下,实现68%的脱色率和32%的COD去除率。对于蒽醌类酸性蓝113,MCR在60 min内脱色率高达97%,升温至40℃后可达99%,其降解一级动力学速率常数(0.065 min⁻¹)显著高于直接红23(0.023 min⁻¹),表明MCR在处理高色度印染废水时,不仅能高效脱色,还可实现一定程度的污染物矿化与可生化性提升。

3.2 难降解有机废水

此类废水来源于退浆、精炼等前处理工序,含有大量浆料(如PVA、淀粉)、表面活性剂、油脂等,COD浓度高,可生化性差,且易引起严重的膜污染,对MCR的长期稳定运行构成挑战^[73]。

MCR不仅能截留污染物,更能实现污染物的深度化学矿化^[74],即将其最终转化为CO₂、H₂O及无机离子。Atchariyawut等^[43]研究表明:MCR处理活性红120后,溶液电导率由2.7×10⁻⁴ mS/cm升至5.8×10⁻⁴ mS/cm,pH值从7.44降至3.18,同时检测到SO₄²⁻与NO₃⁻的大量释放,证实染料分子的芳香环结构被破坏并矿化为小分子酸及无机盐。He等^[14]采用3D-MnO₂催化臭氧+PVDF膜过滤耦合体系,处理含双酚A(BPA)与腐殖酸(HA)时,150 min内BPA去除率达到95.4%,HA的SUVA值由9.46 L/(mg·m)降至1.24 L/(mg·m),即芳香度下降87%;分子量分布显示>2500 Da的大分子HA基本被降解为<250 Da的亲水小分子,膜表面污染物中疏水组分比例由80%降至4%,膜通量保持相对稳定,实现了在高效降解的同时,协同缓解膜污染。Li等^[69]采用烧结与原位生长ZIF-8改性PTFE膜,在光催化处理四环素(20 mg/L)时,180 min内降解率达79%,用于分离二氯甲烷/水混合物时,该膜通量高达2157L/(m·h),分离率>99%,并在10次循环后保持性能稳定。

3.3 膜污染缓解与催化膜耦合策略

印染废水中的胶体、助剂等易引起膜污染,是制约MCR长期稳定运行的关键挑战。为此,催化-膜耦合工艺成为研究前沿,主要包括光催化-MCR臭氧耦合和电催化-MCR臭氧耦合^[75]。Herrmann等^[70]研制了一种螺旋形PVDF-TiO₂MCR,应用于亚甲基蓝的光催化臭氧氧化降解去除,发现该结构可将臭氧传质系数提升70%,使亚甲基蓝的比光催化降解率提高50%。然而,该研究也警示了强氧化环境下聚合物膜基质的降解风险,强调需进一步开发稳定的膜材料。Li等^[46]构建了一种电催化膜接触反应器(ECMCO),将膜接触臭氧化(MCO)与电过氧化过程(electro-peroxone)耦合。该系统以PTFE-碳纤维复合膜为阴极,通过电化学还原O₂生成H₂O₂,进而催化O₃分解产生·OH,显著提升了对硝基苯(NB)的降解效率(去除率高达82.7%)。该过程不仅提升了臭氧传质,还通过电催化层产生的·OH氧化膜表面污染物,从而缓解膜污染。然而,由于电催化层与主体液相传质限制,大部分·OH未能有效用于污染物降解,未来需进一步研究高孔隙率、薄催化层的复合膜以提升性能。

综合来看,针对印染废水处理的臭氧膜接触技术已发展出多种膜材料与改性策略(表5),其在技术原理、适用废水类型、优势与局限方面各有侧重,为针对性的材料选择与工艺设计提供参考。

表5 不同膜材料与改性技术在印染废水臭氧传质中的性能对比

Table 5 Performance comparison of membrane materials and modification technologies for ozone mass transfer in textile dyeing and finishing wastewater treatment

技术类别	代表膜/改性方法	原理	适用废水类型	优势	局限
物理涂层	PTFE/PVDF膜(疏水)	利用膜孔气态填充,构建微界面传质	高色度、低悬浮物废水	传质系数高、抗污染、化学稳定	长期耐臭氧性待验证、成本较高
化学改性	氟硅烷改性PVDF	表面接枝疏水基团,提升接触角	含染料、胶体废水	增强抗润湿性、降低膜污染	改性层可能随时间降解
催化功能化	MnO ₂ -TiO ₂ /陶瓷膜	催化臭氧分解生成·OH,强化氧化	难降解有机物废水	提升矿化率、协同降解与分离	催化剂脱落、膜基质可能受损
复合功能膜	CDP@PTFE(界面功能化)	构筑气-固-液三相界面,富集污染物	含抗生素、微污染物废水	高效去除、抗污染、长期稳定	制备复杂、成本高
无机膜	疏水改性α-Al ₂ O ₃ 陶瓷膜	表面疏水化,抑制润湿	高盐、高温废水	耐腐蚀、耐高温、机械强度高	传质阻力较大、易润湿
电催化膜	PTFE-碳纤维复合膜(ECMCO)	电化学产H ₂ O ₂ 协同臭氧生成·OH	高浓度难降解有机物废水	高效降解、能耗低、可缓解膜污染	结构复杂、运行维护要求高

4 挑战与未来研究方向

尽管MCR在强化臭氧传质与印染废水深度处理中展现出巨大潜力,但其从实验室走向规模化工程应用仍面临多重挑战。厘清瓶颈并明确未来突破方

向,对推动该技术的实际应用至关重要。

4.1 膜污染问题

膜污染是制约MCR长期稳定运行的首要瓶颈,其根源在于印染废水中复杂的污染物组分,如腐殖

酸、染料大分子和胶体颗粒,通过氢键、疏水作用及静电吸附等机制,在膜表面协同沉积形成致密污染层。经典膜污染分析常采用 Hermia 模型,将污染过程完全孔堵塞、中间孔堵塞、标准孔堵塞以及表面滤

饼层形成4种物理类型(图5)。然而,在MCR-臭氧耦合体系中持续的臭氧暴露及其强氧化性赋予了该系统独特的“污染-自清洁”动态特征,使得污染机制超越了一般的物理沉积。

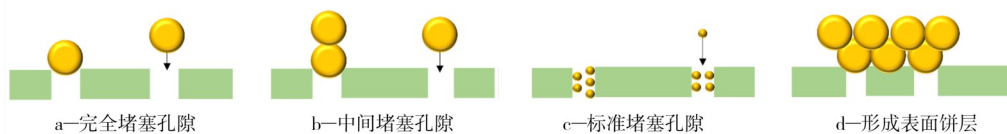


图5 4种膜污染类型^[11]

Figure5 Four types of membrane fouling^[11]

一方面,臭氧及其衍生的 $\cdot\text{OH}$ 能够将沉积在膜表面疏水性大分子(如腐殖酸、染料胶体)氧化为亲水性小分子物质,显著降低膜污染阻力,并使滤饼层在常规反冲洗中更易被去除。另一方面,臭氧氧化可能与复杂有机物(尤其是印染废水中的染料、助剂)反应,生成醛类、羧酸等小分子副产物,可能渗透进入膜孔内部并在孔壁吸附,符合 Hermia 模型中的“标准孔堵塞”机制,增加额外的传质阻力^[11,31]。此外,强氧化性环境(尤其是高浓度 O_3 与 $\cdot\text{OH}$)中,聚合物膜基质本身可能遭受攻击导致膜材料机械性能劣化,形成化学老化的特殊污染形式。催化功能化膜(如负载 MnO_2 、 FeO_x),其表面性质与污染物之间的相互作用更为复杂。催化层虽可通过促进臭氧分解生成 $\cdot\text{OH}$ 来强化污染物降解、缓解滤饼层形成,但催化剂的潜在脱落或金属离子浸出也可能对膜孔结构造成影响或引起二次污染。

因此,未来的污染控制策略与模型构建,开发针对性的抗污染表面改性技术(如调控表面电荷、构建超疏水界面)与优化流体动力学条件,是控制膜污染、保障系统持久高效运行的关键研究方向^[7,14,19,76,77]。

4.2 材料稳定性问题

为提升氧化效率而开发的催化功能化膜,面临着严峻的长期化学稳定性挑战。在强氧化性环境(尤其是高浓度臭氧与 $\cdot\text{OH}$ 作用下),聚合物膜基质本身可能成为被攻击的目标。例如,Herrmann 等和 Zoumpoulis 等^[70,78]研究表明,PVDF 基光催化膜在运行中,其聚合物链会因自由基的无差别攻击而发生断链,导致分子量下降、机械性能(拉伸强度与伸长率)显著劣化。更严重的是,膜材料的降解溶出物会进入水体,不仅造成材料失效,还会与目标污染物竞争消耗氧化剂,反而抑制处理效能。这揭示了一个关键矛

盾:为强化反应而引入的催化活性,可能加速膜载体自身的损耗。因此,未来开发下一代膜材料的核心目标,是协同实现高催化活性、优异抗污染性与卓越化学稳定性,确保其在苛刻的氧化环境中能够长期服役。

4.3 副产物生成风险

处理含溴离子 Br^- 的印染废水或受污染水源时,臭氧氧化过程中生成溴酸盐(BrO_3^- ,一种潜在致癌物)的风险不容忽视。MCR 的优势在于其可通过精确控制传质过程来抑制此类副产物。其核心原理是避免形成局部“臭氧热点”,促进臭氧均匀分解。主要控制策略包括:采用微剂量多点投加技术,通过膜界面以极低浓度持续供给臭氧,从源头上降低局部过饱和风险;通过反应器构型优化(如使用单管式而非多管式设计)和内部流场强化(如增设静态混合器),确保气液分布均匀;以及将系统控制在传质限制区域($\text{Ha}>1$),使污染物反应速率快于臭氧传质速率,从而消耗界面的臭氧,减少其与 Br^- 过度反应的机会^[4,15-16,79,80]。上述物理与工艺调控手段,为在不添加额外化学药剂的前提下实现安全氧化提供了可行路径。

4.4 工程化放大问题

尽管MCR相较于传统臭氧接触器工艺具有显著优势(表6),但将实验室成功的MCR原型放大至工业规模,是一个涉及“三传一反”、材料工程和过程控制的复杂系统工程,主要挑战为:1)传递过程非线性耦合。放大后流场分布不均加剧,导致传质效率提升与反应器尺寸增加呈非线性关系(规模效应递减),且传质强化往往以压降和能耗的显著增加为代价^[15,40]。2)材料与性能均一性。大规模膜组件中,成千上万根纤维间难以保证流体分布绝对均匀,催化剂负载的一致性也面临挑战,导致整体性能通常低于实验室小试的理想值^[40]。3)系统集成与智能控制。工业化系统需协调气液流速、臭氧浓度、pH等多

达 10 余个操作参数,传统控制方法难以实现多目标动态优化。而依赖于高保真度计算流体力学模型的精准设计,又面临计算成本高昂的瓶颈^[3,40]。4) 技术-经济-环境平衡。基于此,最终必须综合考虑处

理效能、能耗、膜寿命、副产物风险及投资运行成本,建立全面的评价体系以找到最优工艺窗口^[72,78,80]。MCR 的工程化放大不能仅凭经验,必须依托多尺度建模、智能算法与系统工程的协同创新。

表 6 MCR 与传统接触器工艺对比分析

Table 6 Comparative analysis of MCR and conventional ozone mass transfer processes

对比维度	MCR	鼓泡塔	射流曝气
传质控制机制	微孔界面非分散传质,无气泡聚并	依赖气泡尺寸与分布,易聚并	依赖高气速产生的湍流剪切
能耗与物耗	泵能耗为主;臭氧利用率高(>90%),尾气可循环,运行成本低	鼓风能耗大;臭氧利用率低,需过量投加,运行成本高	能耗最高;但若设计得当,臭氧利用率高
设备紧凑性/占地	设备紧凑,占地小;但存在膜污染风险,需定期清洗/更换	设备简单、投资低,但占地大;易堵塞,产生泡沫	结构紧凑,维护简单;但对进气压力和流量敏感
适用性与限制	适合低悬浮物、高浓度有机物废水;可通过微剂量投加有效抑制溴酸盐生成	适用性广,但副产物控制能力弱;易受水质波动影响	适合大流量、中低污染负荷;副产物控制需优化混合

5 结 束 语

MCR 凭借其微尺度、非分散的气液传质界面,为解决臭氧在水相中溶解度低、传质慢这一长期制约其工程化应用的瓶颈,提供了极具前景的技术方案。本文通过综述显示,以疏水性中空纤维膜(如 PTFE、PVDF)为核心的 MCR 系统,能够将臭氧的体积传质系数提升至传统鼓泡曝气工艺的 5~10 倍,在处理成分复杂的印染废水时,展现出了高效的脱色与矿化能力,为印染废水的深度处理与回用奠定了坚实的技术基础。值得注意的是,MCR 技术从实验室验证迈向大规模工程应用,仍面临一系列相互关联的系统性挑战:膜污染引发的长期运行性能衰减、强氧化性环境下膜材料自身的化学与机械失稳,以及规模化放大过程中伴随的副产物控制与能耗平衡等复杂问题。这些挑战共同构成了该技术实现产业转化的关键壁垒。

未来,推动 MCR-臭氧技术的突破性发展,必须坚持材料-工艺-系统三位一体的协同创新路径。首要方向是开发新一代多功能复合膜材料,需同时兼具高传质效率、卓越的耐臭氧氧化稳定性、可调控的催化活性以及长效的抗污染特性。其次,需深入探究 MCR 与超重力、电化学、光催化等过程耦合的界面反应强化机制,通过多技术协同效应突破单一过程的极限。同时,应借助人工智能与物联网技术,构建能够实现多变量实时优化与精准调控的智能控制系统,并通过系统中试研究与全生命周期评价,建立可靠的技术-经济-环境(TEA-LCA)综合评价体系,为工程决策提供科学依据。通过跨学科的深度交叉与产学研的紧密协作,MCR-臭氧耦合工艺有望在印染废水等高难度工业废水的低碳高效处理领域实现重

大突破,为我国乃至全球的工业水污染治理与水资源可持续利用提供一条创新且实用的技术路径。

参 考 文 献

[1] 姚福春, 毕莹莹, 唐晨, 等. 中空纤维膜臭氧接触式反应器传质机理分析[J]. 化工进展, 2024, 43(2): 1089-1097.
YAO F C, BI Y Y, TANG C, et al. Analysis of the mass transfer mechanism in a hollow fiber membrane ozone contact reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(2): 1089-1097.

[2] 秦月娇, 焦纬洲, 杨鹏飞, 等. 强化臭氧传质的研究进展[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 420-426.
QIN Y J, JIAO W Z, YANG P F, et al. Research progress of enhancement of ozone mass transfer[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2): 420-426.

[3] CHEN X, WANG X, LI Y, et al. Bubbleless membrane contactor for enhanced ozone mass transfer and ozonation for water purification[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 349: 127823.

[4] KÄMMLER J, ZOUMPOULI G A, SELLMANN J, et al. Decolorization and control of bromate formation in membrane ozonation of humic-rich groundwater[J]. Water Research, 2022, 221: 118739.

[5] MANSOURIZADEH A, REZAEI I, LAU W J, et al. A review on recent progress in environmental applications of membrane contactor technology[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107631.

[6] SCHMITT A, MENDRET J, ROUSTAN M, et al. Ozonation using hollow fiber contactor technology and its perspectives for micropollutants removal in water: A review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 729: 138664.

[7] MY HANH LE T, NUISIN R, MONGKOLNAVIN R, et al. Enhancing dye wastewater treatment efficiency in ozonation membrane contactors by chloro- and fluoro-organosilanes' functionality on hydrophobic PVDF membrane modification[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120711.

[8] BEIN E, ZUCKER I, DREWES J E, et al. Ozone membrane

- contactors for water and wastewater treatment: a critical review on materials selection, mass transfer and process design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127393.
- [9] LI K, XU L, ZHANG Y, et al. A novel electro-catalytic membrane contactor for improving the efficiency of ozone on wastewater treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 249: 316–321.
- [10] GUO Q, HUANG Y, XU M, et al. PTFE porous membrane technology: A comprehensive review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 664: 121115.
- [11] PSALTOU S, ZOUBOULIS A. Catalytic ozonation and membrane contactors: a review concerning fouling occurrence and pollutant removal[J]. *Water*, 2020, 12(11): 2964.
- [12] 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.
- [13] WANG S, TIAN J, WANG Z, 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.
- [14] HE Z, XIA D, HUANG Y, et al. 3D MnO₂ hollow microspheres ozone-catalysis coupled with flat-plate membrane filtration for continuous removal of organic pollutants: Efficient heterogeneous catalytic system and membrane fouling control [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1198–1208.
- [15] HERRMANN S, PADLIGUR M C, BIENECK C J, et al. Modeling of tubular membrane contactors for ozonation of water reveals reduced bromate formation with static mixers [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 291: 119924.
- [16] MERLE T, PRONK W, VON GUNTEN U. MEMBRO3X, a Novel Combination of a Membrane Contactor with Advanced Oxidation (O₃/H₂O₂) for Simultaneous Micropollutant Abatement and Bromate Minimization [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(5): 180–185.
- [17] MORRISON C M, HOGARD S, PEARCE R, et al. Critical review on bromate formation during ozonation and control options for its minimization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 18393–18409.
- [18] PRESUMIDO P H, RIBEIRINHO-SOARES S, MONTES R, et al. Ozone membrane contactor for tertiary treatment of urban wastewater: chemical, microbial and toxicological assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 892: 164492.
- [19] WAEAL J O. Artificial intelligence modeling and simulation of membrane-based separation of water pollutants via ozone process: evaluation of separation [J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2024, 51: 102627.
- [20] CAO Y, GHADIRI M. Numerical evaluation of the ozonation process in a hollow fibre membrane contactor[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 170: 817–823.
- [21] PRADA-VÁSQUEZ M A, PITUCO M M, CAIXETA M P, et al. Ozonation using a stainless-steel membrane contactor: Gas-liquid mass transfer and pharmaceuticals removal from secondary-treated municipal wastewater[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140888.
- [22] GABELMAN A, HWANG S T. Hollow fiber membrane contactors [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 159(1): 61–106.
- [23] HAZARIKA G, INGOLE P G. Polymer-based hollow fiber membranes: A modern trend in gas separation technologies [J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 38: 102109.
- [24] 李思敏, 杨辉, 付玉洁, 等. 臭氧/陶瓷膜工艺在水处理中的研究进展[J]. *环境工程*, 2022, 40(3): 212–220.
- LIS M, YANG H, FU Y J, et al. Ozone/ceramic membrane process in water treatment: current knowledge and research progress [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(3): 212–220.
- [25] 王勇, 张耀宗, 毕莹莹, 等. α -Fe₂O₃催化臭氧氧化耦合陶瓷膜处理含酚废水[J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(1): 232–239.
- WANG Y, ZHANG Y Z, BI Y Y, et al. α -Fe₂O₃ catalytic ozonation coupled with ceramic membrane for phenol wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(1): 232–239.
- [26] FU W, TANG T, CHEN X, et al. Nano-ceramic membranes combined with ozonation for water treatment: Fundamentals and engineering applications [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023, 10: 100279.
- [27] 王湘微, 王辉, 王兰. 臭氧耦合陶瓷膜技术处理渗滤液浓缩液研究进展[J]. *有色冶金设计与研究*, 2024, 45(1): 34–39.
- WANG X H, WANG H, WANG L. Research progress on ozone-coupled ceramic membrane technology for treatment of leachate concentrated solution [J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2024, 45(1): 34–39.
- [28] STYLIANOU S K, SKLARI S D, ZAMBOULIS D, et al. Development of bubble-less ozonation and membrane filtration process for the treatment of contaminated water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 40–47.
- [29] SABELFELD M, GEISSEN S U. Effect of helical structure on ozone mass transfer in a hollow fiber membrane contactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 574: 222–234.
- [30] 郭瑞丽, 李玲. 膜分离技术及其应用简介[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 2003(4): 410–413.
- GUO R L, LI L. Membrane separation technology and its application [J]. *Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition)*, 2003(4): 410–413.
- [31] HENG S, YEUNG K L, DJAFER M, et al. A novel membrane reactor for ozone water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 289(1/2): 67–75.
- [32] WANG Z, LI K, GUO J, et al. Enhanced mass transfer of ozone and emerging pollutants through a gas-solid-liquid reaction interface for efficient water decontamination[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2023, 57: 18647–18657.
- [33] CAIXETA M P, MARROCOS P H, FERNANDES I S, et al. Hydrodynamic investigation of a tube-in-tube membrane reactor/

- contactor module using CFD simulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519: 165376.
- [34] YIN Y, LIU Q, XIAO M, et al. Enhancing CO₂ capture performance by changing membrane fiber arrangement in multi-fiber membrane contactors[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2): 115562.
- [35] DU M, ZHANG H, DONG S, et al. S doping in CoOHS modified hollow fiber membranes boosting electron transfer between activated PMS and pollutants in a continuous flow reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 335: 126175.
- [36] KUKUZAKI M, FUJIMOTO K, KAIS, et al. Ozone mass transfer in an ozone - water contacting process with Shirasu porous glass (SPG) membranes; a comparative study of hydrophilic and hydrophobic membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72(3): 347-356.
- [37] YIN Y, GAO H, LIANG Z. Hybrid model as an efficient predictor of mass transfer behavior in hollow fiber membrane contactors with complex geometries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 725: 124022.
- [38] BERRY M J, TAYLOR C M, KING W, et al. Modelling of ozone mass-transfer through non-porous membranes for water treatment[J]. *Water*, 2017, 9: 452.
- [39] WANG X, PING W, AL-SHATI A S. Numerical simulation of ozonation in hollow-fiber membranes for wastewater treatment[J]. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2023, 123: 106380.
- [40] SCHMITT A, CHEVARIN C, MENDRET J, et al. 3-D computational fluid dynamics modeling of a hollow fiber membrane contactor ozonation process [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 51: 103362.
- [41] YAN Y, FOTIDIS I A, FU D, et al. Can ozone mass transfer in water treatment be enhanced through independent pressurized ozonation? [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113714.
- [42] 马云飞,张靖仪,王建兵,等. 陶瓷膜臭氧曝气强化传质工艺优化研究[J]. *工业水处理*, 2024, 44(8): 61-69.
- MA Y F, ZHANG J Y, WANG J B, et al. Study on optimization of mass transfer enhanced by ceramic membrane ozone aeration[J]. *Industrial Water Treatment*, 2024, 44(8): 61-69.
- [43] ATCHARIYAWUT S, PHATTARANAWIK J, LEIKNES T, et al. Application of ozonation membrane contacting system for dye wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66(1): 153-158.
- [44] BAMPERNG S, SUWANNACHART T, ATCHARIYAWUT S, et al. Ozonation of dye wastewater by membrane contactor using PVDF and PTFE membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72(2): 186-193.
- [45] KHRUEAKHAM A, MASOMBOON J, ROONGRUANG J, et al. Efficient reactive blue 19 decolorization by the comparison of ozonation membrane contacting process and Fenton oxidation[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(29): 17775-17788.
- [46] LI K, ZHANG Y, XU L, et al. Mass transfer and interfacial reaction mechanisms in a novel electro-catalytic membrane contactor for wastewater treatment by O₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118512.
- [47] 姚福春,毕莹莹,刘超,等. 膜传质强化催化臭氧氧化技术的研究与机理分析[J]. *现代化工*, 2024, 44(9): 86-91.
- YAO F C, BI Y Y, LIU C, et al. Research and mechanism analysis on membrane mass transfer enhanced catalytic ozonation technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(9): 86-91.
- [48] WANG B, SHI W, ZHANG H, et al. Promoting the ozone-liquid mass transfer through external physical fields and their applications in wastewater treatment: a review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106115.
- [49] 李楠. 电场强化臭氧传质效果的研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(26): 14262-14264, 14276.
- LI N. Research on enhancement of ozone mass transfer by electric field [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(26): 14262-14264, 14276.
- [50] 刘钟阳,吴彦,王宁会. 电场强化臭氧向水中传质的试验研究[J]. *化学工程*, 2004(1): 52-55.
- LIU Z Y, WU Y, WANG N H. Enhancement of mass transfer in O₃/H₂O₂ contactor by electric field [J]. *Chemical Engineering*, 2004(1): 52-55.
- [51] ZHAO L, MA W, MA J, et al. Relationship between acceleration of hydroxyl radical initiation and increase of multiple-ultrasonic field amount in the process of ultrasound catalytic ozonation for degradation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 198-204.
- [52] XU Y, ZHONG X, ZHANG H. Absorption and decomposition of ozone in a three-phase split-rectangular airlift reactor under ultrasonic irradiation[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(8): 1796-1801.
- [53] CHEN Y H, CHANG C Y, SU W L, et al. Modeling ozone contacting process in a rotating packed bed [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(1): 228-236.
- [54] CHEN Y, CHANG C, SU W, et al. Ozonation of CI Reactive Black 5 using rotating packed bed and stirred tank reactor [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, 80(1): 68-75.
- [55] 郭亮,焦纬洲,刘有智,等. RPB-O₃/H₂O₂法处理硝基苯模拟废水[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(12): 5099-5104.
- GUO L, JIAO W Z, LIU Y Z, et al. Treatment of simulated wastewater containing nitrobenzene by RPB- O₃/H₂O₂ technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(12): 5099-5104.
- [56] ZENG Z, ZOU H, LI X, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 404-411.
- [57] 张鑫伟,李港华,李林蔚,等. 基于聚偏氟乙烯/聚多巴胺/UiO-66 纳米纤维的复合质子交换膜制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2025, 46(2): 35-42.
- ZHANG X W, LI G H, LI L W, et al. Preparation and properties of

- composite proton-exchange membrane based on polyvinylidene fluoride/polydopamine/UO-66 nanofibers[J]. *Journal of Textile Research*, 2025, 46(2): 35-42.
- [58] 李成才,朱登辉,朱海霖,等. 聚四氟乙烯膜的超疏水改性及应用研究进展[J]. *纺织学报*, 2024, 45(8): 65-71.
- LI C C, ZHU D H, ZHU H L, et al. Research progress of superhydrophobic modification and application of polytetrafluoroethylene membrane[J]. *Journal of Textile Research*, 2024, 45(8): 65-71.
- [59] CIARDELLI G, CIABATTI I, RANIERI L, et al. Membrane contactors for textile wastewater ozonation[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2003, 984: 29-38.
- [60] 周正协,刘志刚,费杰,等. O_3/H_2O_2 工艺在去除现状水质中2-甲基苄醇和土臭素的应用[J]. *净水技术*, 2025, 44(11): 53-60.
- ZHOU Z X, LIU Z G, FEI J, et al. Application of O_3/H_2O_2 process in removing 2-methylisoborneol and geosmin from current water substrates[J]. *Water Purification Technology*, 2025, 44(11): 53-60.
- [61] ARSHAD F, ALI M S, ALI L, et al. Catalytic $MnO_2/MXene$ /chitosan nanocomposite membrane in removing caffeine from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 361: 131504.
- [62] 班福忱,张辰瑞. 高级氧化法-超滤联用工艺水处理技术研究进展[J]. *水处理技术*, 2025, 51(3): 10-16.
- BAN F C, ZHANG C R. Research progress on advanced oxidation-ultrafiltration process water treatment technology[J]. *Technology of Water Treatment*, 2025, 51(3): 10-16.
- [63] VINOTHKUMAR K, BALAKRISHNA R G. One-pot synthesis of NH_2 -MIL-101 (Fe) and α - Fe_2O_3 composite as efficient heterojunction for multifunctional photocatalytic membranes: Towards zero waste generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123199.
- [64] DUAN Y, ZHAO D, LIU Z, et al. Hydrogen peroxide enhancing the process of MnO_2 -modified ceramic membrane catalyzing micro-nano bubble[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128320.
- [65] DING T, ZHAO W, SUN Y, et al. Two-dimensional Fe_3O_4 - MnO_2 hollow fiber ceramic membrane for hybrid catalytic ozonation-membrane filtration process for TCH degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 609: 155293.
- [66] 刘思然. PVDF多孔纤维- Fe_3O_4 复合非均相Fenton催化剂的制备及其催化性能[D]. 天津:天津工业大学, 2022.
- LIU S R. Preparation and catalytic performance of PVDF porous fiber- Fe_3O_4 composite heterogeneous Fenton catalyst[D]. Tianjin: Tiangong University, 2022.
- [67] LI Y, YEUNG K L. Polymeric catalytic membrane for ozone treatment of DEET in water[J]. *Catalysis Today*, 2019, 331: 53-59.
- [68] 张建宇,王虹,张伟. 催化臭氧的 MnO_2 - TiO_2 /陶瓷膜制备及其降解苯酚性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(6): 44-52.
- ZHANG J Y, WANG H, ZHANG W. Preparation of MnO_2 - TiO_2 /ceramic membrane and study on catalytic ozone degradation of phenol[J]. *Membrane Science and Technology*, 2023, 43(6): 44-52.
- [69] LI Y, FAN T, CUI W, et al. Harsh environment-tolerant and robust PTFE@ZIF-8 fibrous membrane for efficient photocatalytic organic pollutants degradation and oil/water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122586.
- [70] HERRMANN S, ULLRICH F, TEPPER M, et al. On the geometry and material stability of tubular PVDF- TiO_2 static mixer membrane contactors for photocatalytic ozonation of micropollutants[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 702: 122753.
- [71] SCHMITT A, MENDRET J, BROSILLON S. Evaluation of an ozone diffusion process using a hollow fiber membrane contactor[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 177: 291-303.
- [72] BILIŃSKA M, BILIŃSKA L, GMUREK M. The study of optimal ozone dose for industrial ozone installation in textile wastewater reuse[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023, 305: 95-102.
- [73] 陈丽,李佳宾,付宛宜,等. 陶瓷膜组合工艺对自来水厂排泥水的处理效果[J]. *环境工程*, 2021, 39(7): 80-87.
- CHEN L, LI J B, FU W Y, et al. Effect of ceramic membrane combined process in treatment of sludge water from drinking water treatment plant[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(7): 80-87.
- [74] 杜明辉,王勇,高群丽,等. 臭氧微气泡处理有机废水的效果与机制[J]. *化工进展*, 2021, 40(12): 6907-6915.
- DU M H, WANG Y, GAO Q L, et al. Mechanism and efficiency of ozone microbubble treatment of organic wastewater[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(12): 6907-6915.
- [75] 朱彤,杨世鹏,谭伟强,等. $UV/O_3/TiO_2$ 耦合工艺降解2,4,6-三氯苯酚[J]. *环境工程*, 2021, 39(3): 7-13.
- ZHU T, YANG S P, TAN W Q, et al. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by $UV/O_3/TiO_2$ coupling process[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(3): 7-13.
- [76] STYLIANOU S K, KATSOYIANNIS I A, MITRAKAS M, et al. Application of a ceramic membrane contacting process for ozone and peroxone treatment of micropollutant contaminated surface water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 358: 129-135.
- [77] CHU H Y, WANG M Y, WANG C C, et al. Rapid separation of MOFs particles with the aid of PVDF hollow fiber membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 340: 126800.
- [78] ZOUMPOULI G A, BAKER R, TAYLOR C M, et al. A single tube contactor for testing membrane ozonation[J]. *Water*, 2018, 10(10): 1416.
- [79] ZHANG X, WANG Z, HU J. Performance comparison of O_3 and O_3 /Peroxymonosulfate (PMS) advanced oxidation processes for the antibiotics removal in wastewater treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 496: 139248.
- [80] SHIN J, MERLE T, COCKX A, et al. Ozonation of wastewater effluent by the MEMBRO3X contactor: Micropollutants abatement and bromate mitigation[J]. *Water Research*, 2025, 283: 123853.