



文章栏目：“工业废水处理及资源化”暨环境水质学国家重点实验室30周年纪念专辑（一）

DOI 10.12030/j.cjee.202006007 中图分类号 X703 文献标识码 A

李魁岭, 刘泓铎, 刘烈, 等. 基于电催化疏水膜的新型膜接触臭氧氧化工艺[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2030-2036.
LI Kuiling, LIU Hongxin, LIU Lie, et al. Development of a novel membrane contact ozonation process based on electro-catalytic hydrophobic membrane[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2030-2036.

基于电催化疏水膜的新型膜接触臭氧氧化工艺

李魁岭^{1,2,3}, 刘泓铎^{1,2,3}, 刘烈¹, 汪志永^{1,2,3}, 郭菁菁^{1,2,3}, 张勇^{1,2,3}, 王军^{1,2,3,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085
2. 中国科学院生态环境研究中心, 高浓度难降解有机废水处理技术国家工程实验室, 北京 100085
3. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 李魁岭(1989—), 男, 博士研究生。研究方向: 膜及膜分离技术。E-mail: klii_st@rcees.ac.cn

*通信作者: 王军(1975—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 功能膜制备及应用等。E-mail: junwang@rcees.ac.cn

摘要 膜接触臭氧氧化(MCO)工艺以疏水膜为臭氧提供丰富的气液接触界面, 具有较高臭氧传质效率。然而, MCO工艺以臭氧直接氧化为主, 对废水中有机污染物的去除有较强的选择性, 氧化能力有待提高。通过电催化疏水膜将MCO工艺与电化学技术相结合, 构建了新型的膜接触电催化臭氧氧化(ECMCO)工艺。ECMCO工艺以高级氧化过程为主, 对水中硝基苯的去除效率明显增强, 同步提高了臭氧传质效率和体系的氧化能力。ECMCO工艺对酒厂废水的生化出水进行深度处理后, 水中COD降至 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 色度完全脱除, 总运行能耗明显低于MCO和MCO+ H_2O_2 工艺。针对臭氧工艺在水处理应用中传质效率低、矿化能力差、运行能耗高的问题, ECMCO技术提供了可行的解决方案, 有较好的研究价值和应用前景。

关键词 疏水膜; 膜接触器; 电催化; 臭氧; 高级氧化

臭氧的氧化还原电位(2.07 V)较高, 具有较强的氧化、杀菌、消毒等能力, 是水处理领域公认的一种绿色氧化剂和消毒剂^[1-2]。然而, 臭氧氧化技术在工程应用过程中普遍存在臭氧利用率低和能耗高的问题^[3]。为提高臭氧氧化功效, 可采取以下两方面措施: 1) 增大气液接触面积, 提高臭氧与液相间的传质效率; 2) 通过臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的方法提高臭氧的反应速率和氧化能力。

为提高臭氧气液间的传质效率, 研究者将多孔疏水膜应用于臭氧传质, 开发了新型的膜接触器。多孔疏水膜既可作为气、液两相的分隔界面, 又在膜孔处提供丰富的气液接触界面^[4-5]。与填充塔、鼓泡塔和射流负压投加器等传统接触工艺相比, 膜接触工艺具有以下优点: 1) 单位体积内气液接触面积可以提高1~2个量级^[6]; 2) 气、液两相独立流动, 便于控制; 3) 气相中分子通过扩散方式直接溶于液相, 而不是在压力作用下以气泡形式进入液相, 避免了液泛、乳液、雾沫夹带等棘手问题; 4) 可将膜组件作为模块化组合单元, 便于工业应用放大^[7-8]。

臭氧在废水处理过程中可与有机污染物直接反应。反应主要通过氧化还原、环加成以及亲电取代等途径进行, 具有选择性较强、有机污染物矿化效率低等特点。臭氧间接反应通过臭氧的分解产物(如羟基自由基, $\cdot\text{OH}$)进行, 具有反应速率快、无选择性和矿化程度高^[9-10]等特点。膜接触

收稿日期: 2020-06-01; 录用日期: 2020-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978651); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费(18L01ESPC)

臭氧氧化 (membrane contact ozonation, MCO) 工艺以臭氧直接氧化为主, 因而存在反应速率慢、矿化效率低的问题。为了在臭氧高效传质的基础上强化臭氧工艺的氧化能力, 有必要将臭氧间接反应与 MCO 工艺耦合, 构建新型的膜接触臭氧氧化工艺。

本研究制备了具有电催化功能的疏水膜, 并通过 MCO 与电化学反应结合构建了膜接触电催化臭氧氧化 (electro-catalytic membrane contact ozonation, ECMCO) 工艺。电催化疏水膜可将气相中多余的氧气电催化还原为过氧化氢 (H_2O_2); H_2O_2 催化臭氧分解转化为 $\cdot\text{OH}$, 可明显提升系统的氧化能力。以硝基苯为特征污染物, 考察了 ECMCO 工艺对臭氧难降解污染物的降解效果, 明确了高级氧化的反应途径, 探究了膜接触传质和电化学反应之间的协同效应。最后, 以对酒厂废水的生化出水深度处理为例, 评估了 ECMCO 工艺对实际废水的处理效果, 以期工程应用实践提供参考。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

本实验所用主要试剂包括: 硫酸钠 (AR)、二水合草酸钛钾 (AR)、硝基苯 (AR)、过氧化氢 (30%)、甲醇 (HPLC)、乙腈 (HPLC) 等。以上试剂均购自国药试剂公司。以热压法将多孔碳纤维纸负载于聚四氟乙烯疏水膜表面, 制得电催化疏水膜。实验所用酒厂废水生化出水来自某酒厂废水处理站。

1.2 测试方法

硝基苯浓度采用液相色谱法进行检测, 液相色谱仪为 1260 Infinity(安捷伦), 流动相为超纯水和甲醇, 流动相比例 30:70, 检测波长 262 nm, 保留时间 7 min。过氧化氢浓度采用草酸钛钾显色法进行检测^[11]。应用电子自旋共振波谱 (ESR) 仪对体系中 $\cdot\text{OH}$ 进行定性分析^[12]。应用电化学工作站进行伏安特性扫描, 表征体系中的电化学反应。

1.3 实验方法

ECMCO 工艺的设计原理如图 1 所示。电催化疏水膜将气、液两相分隔, 疏水层与气相接触, 可作为氧气和臭氧的传输通道, 氧气和臭氧通过扩散方式进入液相, 传质过程无泡; 电催化层与液相接触, 并作为电化学反应的阴极。氧气通过疏水层扩散至电催化层, 以 2 电子途径还原为 H_2O_2 (反应式 (1)); H_2O_2 催化扩散至电催化层的臭氧分解转化为 $\cdot\text{OH}$ (反应式 (2)); $\cdot\text{OH}$ 与有机污染物快速反应, 实现污染物的高效去除^[13-14]。



各组实验中硝基苯初始浓度均为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解质为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, 液量为 120 mL。臭氧通过臭氧发生器制备, 以氧气为气源; 臭氧浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气相流量为 $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。阳极为钛钉板状电极, 阴极为电催化疏水膜; 阴阳极有效面积均为 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$, 电流强度为 25 mA。

为了考察 ECMCO 工艺对实际废水的处理效果, 对酒厂废水生化出水进行了深度处理。液量为 180 mL, 臭氧浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气相流量为 $20\sim 80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 槽压为 1.9~2.5 V, 无电解质添加。COD 相对含量为反应过程中某时刻 COD 与反应前 COD 之比, 其变化表征可反映各工艺对 COD 的去除效果。

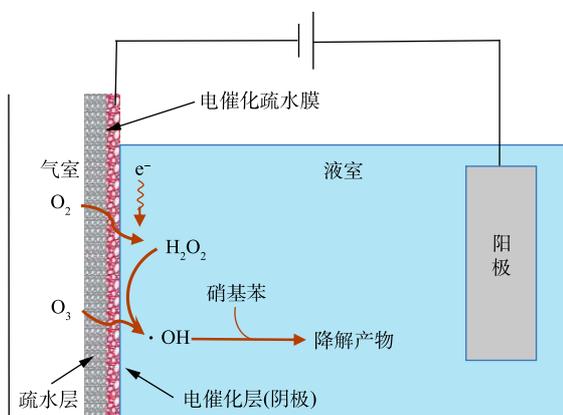


图 1 ECMCO 工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the ECMCO process

2 结果与讨论

2.1 膜接触电催化臭氧氧化工艺构建

打开电源, 关闭臭氧发生器, 此时气室内为纯氧气, 考察电解作用对硝基苯的去除效果; 关闭电源, 打开臭氧发生器, 此时气室内为氧气和臭氧的混合气体, 设定臭氧浓度 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 考察 MCO 工艺对硝基苯的去除效果; 同时打开电源和臭氧发生器, 考察 ECMCO 工艺对硝基苯的去除效果。ECMCO、MCO 和电解过程对硝基苯的去除率分别为 82.7%、35.6% 和 26.5% (见图 2)。硝基苯与臭氧反应速率较慢, 反应速率常数仅为 $(0.09 \pm 0.02) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[15], 故臭氧直接氧化对硝基苯的去除效果不佳, MCO 工艺对硝基苯去除率较低。电解过程对硝基苯的去除主要为阳极氧化作用, 去除率最低。而 ECMCO 工艺对硝基苯的去除率明显提高, 并且超过 MCO 和电解两者对硝基苯去除率之和, 这说明 ECMCO 工艺处理功效并不是 MCO 与电解工艺的简单叠加。

考察了 ECMCO 工艺体系中 H_2O_2 的变化情况, 结果如图 3 所示。当气室中通入氮气时, 液相中 H_2O_2 含量非常少; 当气室中通入氧气时, 液相中 H_2O_2 浓度急剧升高, 可达 $24.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这说明气室中的氧气通过疏水层扩散至电催化层, 并以 2 电子途径还原为 H_2O_2 (式 (1))。当气室中通入氧气和臭氧的混合气体时, 液相中 H_2O_2 含量明显下降, 并且 H_2O_2 浓度随臭氧浓度升高而降低。这说明臭氧已通过电催化疏水膜的疏水层扩散进入液相, 并在电催化层内消耗了大量的 H_2O_2 。此外, 实验还通过 ESR 检测到了 ECMCO 体系中 $\cdot\text{OH}$ 的存在 (见图 4)。以上结果表明, ECMCO 工艺中氧气和臭氧已通过电催化疏水膜的疏水层扩散进入电催化层, 氧气得电子原位生成 H_2O_2 , H_2O_2 催化臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 与硝基苯反应速率较快, 反应速率常数为 $2.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[15], 因此 ECMCO 工艺对硝基苯的去除效果明显提升。

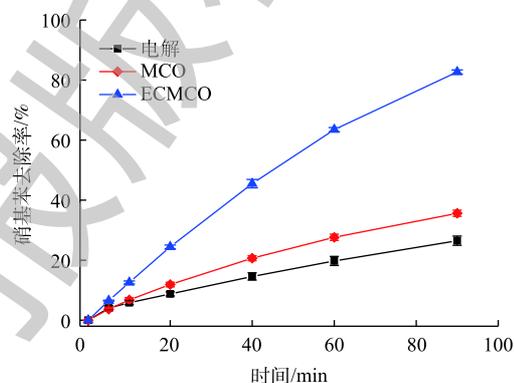


图 2 ECMCO、MCO 和电解过程对硝基苯去除效果对比

Fig. 2 Removal efficiency of nitrobenzene in ECMCO, MCO and electrolysis processes

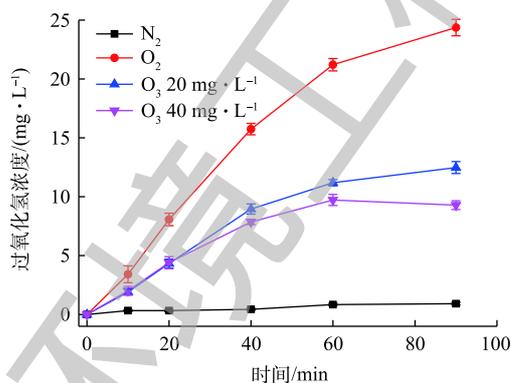


图 3 气室通入不同气体时体系中 H_2O_2 含量变化

Fig. 3 Concentration of H_2O_2 when different gases were charged in the gas chamber

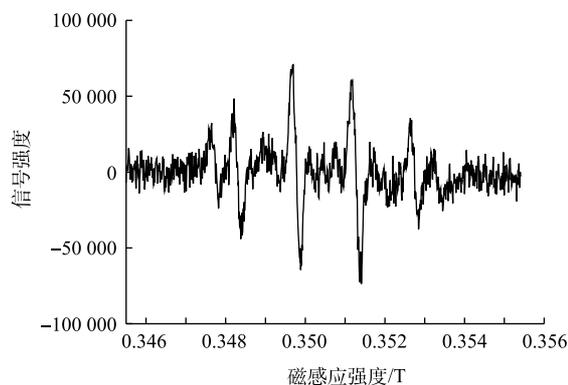


图 4 体系中 $\cdot\text{OH}$ 的 ESR 图谱

Fig. 4 ESR spectrum of the $\cdot\text{OH}$ in this system

2.2 ECMCO 工艺中的协同效应

臭氧传质和臭氧反应紧密相关, 相互促进。一方面, 液相中臭氧快速反应有利于增大臭氧传

质的化学势差，促进臭氧传质；另一方面，高效的臭氧传质可以提高液相中臭氧浓度，提升氧化效果。对比了 ECMCO 和 MCO 工艺中臭氧传质速率，结果见图 5。MCO 工艺在各时间点臭氧传质速率均约为 $100 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ ；ECMCO 工艺在各时间点均约为 $300 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ ，约为 MCO 工艺的 3 倍。在 ECMCO 工艺中，电催化层内产生的 H_2O_2 与臭氧反应较快，可将液相中臭氧快速分解转化，增大臭氧的传质驱动力，因此 ECMCO 工艺的臭氧传质速率可以达到 MCO 工艺的 3 倍。

同样，臭氧传质速率的提升，也有利于消耗电催化层内产生的 H_2O_2 。当气室内通入氮气，以电势 -0.80 V 为临界点，相对电势逐渐升高时，几乎无还原电流；相对电势逐渐降低时，开始发生析氢反应。当气室通入纯氧气，电势为 -0.37 V 时即有较大的还原电流产生，此时氧气以 2 电子途径原位还原为 H_2O_2 (见图 6)。当气室通入浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧 (氧气与臭氧的混合气体)，电势为 -0.37 V 时同样发生了原位产 H_2O_2 的反应；随着电势更负，还原电流明显增强。这可能是因为臭氧存在的条件下，电极表面产生的 H_2O_2 快速从活性位点脱附，促进了原位产 H_2O_2 的电化学过程。

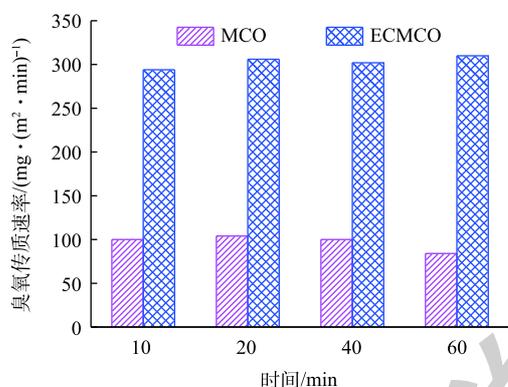


图 5 ECMCO 和 MCO 工艺中臭氧传质速率

Fig. 5 Mass transfer of O_3 in ECMCO and MCO processes

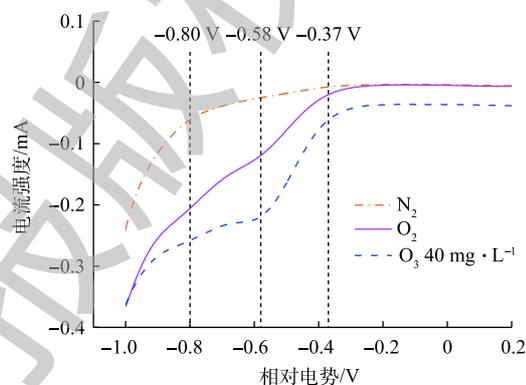


图 6 气室通入不同气体时的 LSV 曲线

Fig. 6 LSV curves when different gases were charged in gas chamber

ECMCO 工艺中臭氧传质和臭氧分解转化为 $\cdot\text{OH}$ 的过程相互促进，具有明显的协同效应。这表明臭氧快速分解提高了臭氧传质效率，更多的臭氧扩散进入液相产生了更多 $\cdot\text{OH}$ ，使得硝基苯的去除率获得明显提升。ECMCO 工艺中的协同效应是硝基苯高效降解的主要原因。协同效应可以保证臭氧高效利用，并将其转化为 $\cdot\text{OH}$ ，提升系统的氧化能力。因此，ECMCO 技术可以同步提高臭氧工艺的经济性和高效性，具有较好的研究价值和应用前景。

2.3 酒厂废水深度处理

实际废水中有机污染物和无机离子都可能会影响臭氧氧化反应的氧化效果。为了考察 ECMCO 工艺对实际废水的处理效果，对某酒厂废水的生化出水进行了深度处理，并对比了 ECMCO 工艺与传统工艺的运行能耗。

1) 酒厂废水生化出水水质概况。该酒厂原水总 $\text{COD} \leq 10\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，色度 ≤ 200 。目前采用的处理流程为：酒厂混合废水经微滤、调节池后依次通过 GF-UASB 反应池、A/O 反应池和 MBR 膜池，然后排放。该工艺的出水 COD 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，色度为 500，未达到设计出水标准 ($\text{COD} \leq 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，色度 ≤ 200 度)。拟采用 ECMCO 工艺对该酒厂废水的生化出水进行深度处理，使出水 COD 和色度达到设计出水标准。

2) 工艺参数对 COD 去除的影响。考查了槽压对 COD 去除的影响 (见图 7(a))，施加电压为 0 时，为 MCO 工艺对 COD 去除效果，300 min 时体系中 COD 相对含量为 0.56。施加电压 1.9~2.5 V、反应 300 min 时 COD 相对含量明显减少。当槽压为 2.3 V 时， COD 相对含量为 0.24，去除效果最

佳, 可以达到设计出水标准; 槽压为 1.9 V 时, 电流强度较小, 电催化层内 H_2O_2 产量较低, 因此体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 量较少, COD 去除较少; 槽压为 2.5 V 时, 可能发生了较多的析氢反应(图 6), 导致产 H_2O_2 的电流效率较低, COD 去除率也较低。

考查了气相流量对 COD 去除的影响(见图 7(b))。气相流量从 20 增大到 $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 反应 300 min 后, COD 相对含量逐渐减少。这是由于臭氧浓度的增加增大了臭氧传质驱动力, 更多的臭氧通过电催化疏水膜扩散进入液相, 分解转化为 $\cdot\text{OH}$, 体系的氧化能力增强, 故 COD 去除量逐渐升高。当气相流量增大至 $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, COD 相对含量与气相流量为 $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时无明显变化。这说明臭氧传质可能受到膜内部和液相边界传质阻力的制约, 继续增大气相流量并不能提高体系的氧化能力。当槽压为 2.3 V, 气相流量为 $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 酒厂废水的生化出水在反应 120 min 时可实现完全脱色, 反应 300 min 时出水 COD 低于 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可以达到设计出水标准。

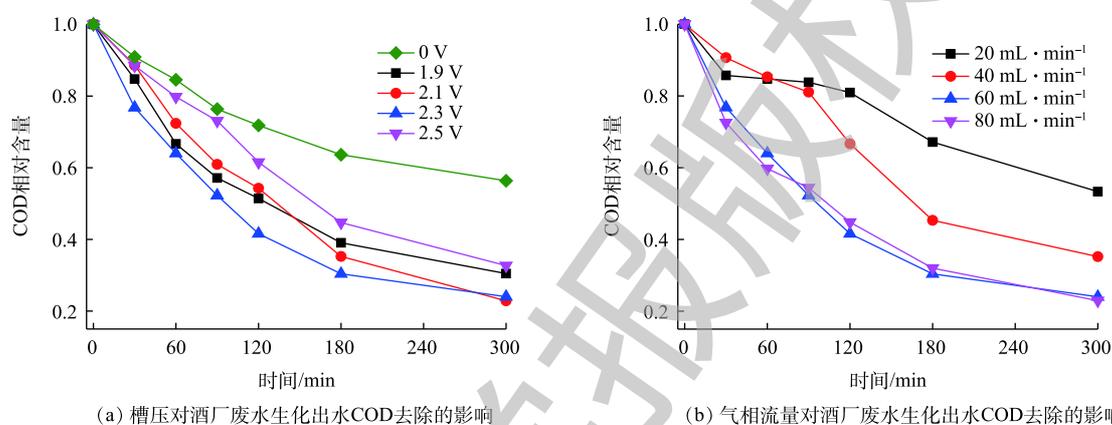


图 7 运行工艺参数对酒厂废水生化出水 COD 去除的影响

Fig. 7 Effects of operation parameters on COD removal of biochemical treatment effluent of the winery wastewater

3) 运行能耗对比。为了评估 ECMCO 工艺的应用前景, 将其与 MCO 工艺进行了运行能耗对比; 同时, 为了考察气液界面原位产 H_2O_2 对体系氧化能力的影响, 将其与 $\text{MCO}+\text{H}_2\text{O}_2$ (H_2O_2 为外部投加, 而非电化学反应原位产生) 工艺也一并进行了对比(见图 8)。对比发现, 外加 H_2O_2 浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除效果最佳; 继续增加 H_2O_2 投加量, COD 去除量无明显变化。因此, $\text{MCO}+\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺选定 H_2O_2 投加量为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行对比。此外, 各工艺条件采用气相流量 $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 臭氧浓度 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 运行能耗为 COD 降至 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的电解能耗和产臭氧能耗。

MCO 工艺运行能耗最高, 为 $245.3 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ 。MCO 工艺以臭氧直接氧化为主, 反应速率较慢, 具有较强的选择性, 同时臭氧传质驱动力较弱, 臭氧利用率较低。故将 COD 降至 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时需要较长的反应时间, 臭氧投加量明显高于 ECMCO 和 $\text{MCO}+\text{H}_2\text{O}_2$ 过程。由于产臭氧过程能耗较高, 所以 MCO 工艺需消耗更多的电能。 H_2O_2 的投加可以促进液相中臭氧的分解, 从而增大臭氧传质驱动力, 并将臭氧转化为氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$, 从而使 COD 降解速率有较高提升, 因而

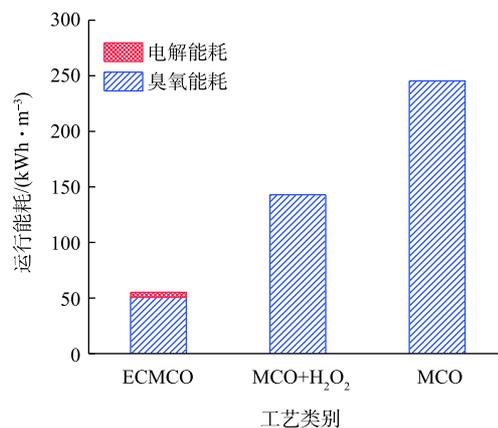


图 8 运行能耗对比

Fig. 8 Comparison of operation energy consumption

MCO+H₂O₂ 工艺对臭氧的能耗明显较少；通过计算同时发现，外加 H₂O₂ 所需消耗仅为 0.3 kWh·m⁻³。ECMCO 工艺中，H₂O₂ 可以在气液界面处持续产生，将界面处臭氧快速分解转化为·OH，比外加 H₂O₂ 方式产生更强的传质驱动力，产生更多的·OH，因此 ECMCO 工艺的臭氧能耗最低。该工艺的电解过程能耗为 4.5 kWh·m⁻³，是臭氧能耗的 8.9%。故 ECMCO 工艺以较低的电解能耗大大削减了臭氧的能耗，总能耗为 55.1 kWh·m⁻³。ECMCO 工艺电解产 H₂O₂ 所需费用虽然高于 MCO+H₂O₂ 工艺中外加 H₂O₂ 的费用，但气液界面处 H₂O₂ 可以更多地促进臭氧传质，从而提高体系的氧化能力，使总运行能耗低于 MCO+H₂O₂ 工艺的能耗。

3 结论

1) 与 MCO 和电解过程相比，ECMCO 对硝基苯的去除率大幅提高。氧气和臭氧通过疏水层扩散至电催化层，氧气在电催化层内电催化还原为 H₂O₂。H₂O₂ 催化臭氧分解产生·OH，而·OH 促进了硝基苯的氧化降解。

2) 电催化层内产生的 H₂O₂ 可将气液界面处臭氧快速分解，增大臭氧传质驱动力，臭氧传质为传统工艺的 3 倍。臭氧存在的条件下，电催化产 H₂O₂ 的还原电流明显增强，可能是因为臭氧消耗部分 H₂O₂，促进了氧气的电化学还原过程。ECMCO 工艺中，臭氧传质和电化学还原过程相互促进，并以硝基苯的高级氧化为降解途径，是其氧化能力大大提升的重要原因。

3) ECMCO 工艺对酒厂废水生化出水的深度处理有明显的效果，色度全部脱除，COD 降至 50 mg·L⁻¹ 以下。电化学反应消耗的电能仅为臭氧能耗的 8.9%，并未消耗大量能源，并且可以使臭氧用量明显减少，故 ECMCO 与 MCO 和 MCO+H₂O₂ 工艺相比，具有明显的经济性。

参 考 文 献

- [1] SHARMA V K. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe(VI): Kinetics assessment[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1379-1386.
- [2] JANKNECHT P, WILDERER P A A, PICARD C, et al. Ozone-water contacting by ceramic membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 25(1/2/3): 341-346.
- [3] GOTTSCHALK C, LIBRA J A, SAUPE A. *Ozonation of Water and Wastewater: A Practical Guide to Understanding Ozone*[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [4] CHAN W K, JOUËT J, HENG S, et al. Membrane contactor/separator for an advanced ozone membrane reactor for treatment of recalcitrant organic pollutants in water[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 189: 96-100.
- [5] 张勇, 侯得印, 赵长伟, 等. 膜接触反应器臭氧传质及其对模拟印染废水降解研究[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4453-4458.
- [6] PINES D S, MIN K N, ERGAS S J, et al. Investigation of an ozone membrane contactor system[J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2005, 27(3): 209-217.
- [7] GABELMAN A, HWANG S-T. Hollow fiber membrane contactors[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 159(1/2): 61-106.
- [8] 张勇. 水处理新型膜接触工艺及其功能膜制备研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [9] SEIN M M, ZEDDA M, TUERK J, et al. Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6656-6662.
- [10] POCOSTALES J P, SEIN M M, KNOLLE W, et al. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and ozone/hydrogen peroxide (peroxone): The role of ozone consumption by dissolved organic matter[J]. *Environmental*

Science & Technology, 2010, 44(21): 8248-8253.

- [11] SELLERS R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate[J]. *The Analyst*, 1980, 105(1255): 950-954.
- [12] ZHAO H Y, CHEN Y, PENG Q S, et al. Catalytic activity of MOF(2Fe/Co)/carbon aerogel for improving H₂O₂ and ·OH generation in solar photo-electro-Fenton process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 127-137.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] ZHAO L, MA J, SUN Z. Oxidation products and pathway of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79(3): 244-253.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Development of a novel membrane contact ozonation process based on electro-catalytic hydrophobic membrane

LI Kuiling^{1,2,3}, LIU Hongxin^{1,2,3}, LIU Lie¹, WANG Zhiyong^{1,2,3}, GUO Jingjing^{1,2,3}, ZHANG Yong^{1,2,3}, WANG Jun^{1,2,3,*}

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. National Engineering Laboratory for Industrial Wastewater Treatment, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: junwang@rcees.ac.cn

Abstract In membrane contact ozonation (MCO) process, hydrophobic membrane provides enormous gas/liquid interface for the mass transfer of ozone, and thereby showing high efficiency in mass transfer. However, the removal of organic pollutants in the process is achieved based the direct reaction of ozone that is highly selective and requires improvement. In this study, combination of MCO and electrolysis was explored to develop a novel electro-catalytic membrane contact ozonation (ECMCO) process. This emerging process was built upon the mechanism of advanced oxidation, thus being capable of increasing the removal of nitrobenzene. In specific, the ECMCO process has great potential to realize enhancement in both the mass transfer of ozone and the oxidation capacity of the system. This new-built process was thereafter used to explore its feasibility in advanced treatment of effluent derived from the biochemical unit of a winery, and showing that the COD was decreased to lower than 50 mg·L⁻¹ with decoloration being completed. The total operational energy consumption of the ECMCO process was lower than that of the MCO or MCO+H₂O₂ process. This work developed an novel ECMCO process to address the challenges in terms of low mass transfer of ozone, incompletely mineralization of organic pollutants and high operation cost during the ozonation process, thereby offering an important foundation for further research and industrial applications.

Keywords hydrophobic membrane; membrane contactor; electro-catalytic; ozone; advanced oxidation process