http://pmse.scu.edu.cn

非均相类芬顿技术在分离膜中的应用进展

焦 卓[1]，李成才[1,2]，刘国金[1]，朱海霖[1,2]，郭玉海[1]

（1. 浙江理工大学 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院)，浙江 杭州 310018；2. 浙江省现代纺织技术创新中心，浙江 绍兴 312000）

摘要：非均相类芬顿技术很好地解决了均相芬顿受困于低pH和含铁污垢累积的问题，且易与膜分离技术相结合，制备出高效、应用环境广泛的自清洁膜。文中将国内外类芬顿膜的制备方法进行总结，并将其概括为“催化剂-铸膜液共混”成膜和“后负载催化剂”成膜两大类方法，介绍了各自优缺点，并详细概括了类芬顿膜在各类废水的应用现状和发展前景。最后对类芬顿膜的现状进行了总结，针对其不足之处进行了展望。

关键词：非均相类芬顿；分离膜；类芬顿膜；自清洁

中图分类号：TQ051.8+93　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）10-0182-09

芬顿工艺是一种高级氧化工艺(AOPS)，可以有效除去污染物[1]。但均相芬顿在使用中往往会受到低pH范围和含铁污泥累积的影响[2~4]。非均相芬顿在拥有相似催化降解性能的同时有更广泛的使用pH范围和环境条件，不仅节省资源，还改善了均相芬顿工艺对于环境的污染问题。

膜技术作为一种典型的分离技术，在污水处理中得到了广泛的应用与研究[5]。然而，膜在处理污水过程中往往会受到严重污染[6]，污染物会逐渐堵塞膜的孔隙，导致膜通量降低，从而使膜的处理效率降低，缩短膜的使用寿命[7~9]。

自清洁膜的开发是减轻膜表面污染的一种新型的方法[10]。非均相芬顿具有更广泛的催化条件和与均相芬顿相似的催化性能，因此非均相类芬顿技术广泛用于自清洁膜的制备。

本文对非均相类芬顿膜的制备方法进行了总结，并将其概括为“催化剂-铸膜液共混”成膜，“后负载催化剂”成膜2种，介绍了各自的优缺点，并对非均相类芬顿自清洁膜的应用进行了概括和展望。

1 非均相类芬顿膜的制备方法

根据非均相类芬顿膜的制备过程，可以总结为“催化剂-铸膜液共混”成膜和“后负载催化剂”成膜2种思路。

1.1 “催化剂-铸膜液共混”成膜

1.1.1 *非溶剂致相分离法：*非溶剂致相分离法也称相转化法，将高分子成膜材料溶解于溶剂中，经搅拌成均匀的铸膜液后，在刮膜机上刮筑成膜，再置入非溶剂（去离子水）中，发生溶剂与非溶剂的交换，由于溶剂中的高分子成膜材料不溶于水，从而形成了所需的高分子膜。该方法操作便捷，且制备复合膜的力学强度高，化学稳定性好，研究人员经常将铸膜液与催化剂共混，刮筑成膜，以制备具有类芬顿光催化性能的自清洁复合膜。

Tao等[11]通过水热法合成了铁酸铜($CuFe_2O_4$)颗粒，并将$CuFe_2O_4$与聚偏氟乙烯(PVDF)共混溶解在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中，经搅拌制备成均匀的铸膜液，经刮筑制得PVDF@$CuFe_2O_4$膜。当$CuFe_2O_4$浓度为1.0%，pH为3.0时，复合膜的自清洁

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0201
收稿日期：2023-09-18
基金项目：国家自然科学基金青年科学基金资助项目（52303160）；国家重点研发计划（2021YFB3801502）；优秀研究生学位论文培育基金（LW-YP2024018）
通讯联系人：李成才，主要从事高分子分离膜材料的研究，E-mail: lcc692716700@163.com

性能最佳，对亚甲基蓝(MB)、罗丹明B(RhB)、透明质酸(HA)和牛血清单板(BSA)的去除率分别高达84.5%，76.4%，91.6%和85.1%。通过光芬顿和膜工艺的集成PVDF@$CuFe_2O_4$膜(1.0%的$CuFe_2O_4$)在渗透性和分离性方面都有显著改善，通量增加了3倍，且重复实验15个周期后仍可使用。Zhang等[12]用水热法合成了二氧化硅包覆的氧化铁(Fe_3O_4@SiO_2)纳米粒子，将Fe_3O_4@SiO_2作为类芬顿催化剂与聚醚砜(PES)膜混合，制备了一种新型的复合催化膜，由于SiO_2涂层的亲水性，所制备的复合催化膜的表面亲水性、孔隙率和平均孔径都得到了改善。所制备的催化膜对废水中的模式污染物MB染料具有高效催化能力和长期稳定性，对MB的去除率最高可达94.6%。含有20%催化纳米颗粒的膜可以截留100 nm以上的大颗粒，并且在0.1 MPa的压力下显示出高达2084 kg/(m^2·h)的水通量。Bai等[13]通过将制备的具有光芬顿效果的氨基功能化铁基有机框架纳米粒子(Fe_3O_4@UiO-66-NH_2 NPs)与聚偏氟乙烯-*co*-三氟氯乙烯(PVDF-*co*-CTFE)溶于NMP溶液中，并经过相转化制得Fe_3O_4@UiO-66-NH_2/PVDF-*co*-CTFE混合基质膜，制备流程如Fig.1所示。Fe_3O_4@UiO-66-NH_2 NPs的加入不仅提高了膜的过滤性能，还赋予了膜良好的自清洁能力，最高BSA去除率可达95.9%。在30 mmol/L过氧化氢(H_2O_2)条件下，MB去除率为99.04%，经过循环催化实验，MB的去除率达到86%以上。

相转化法是制备非均相类芬顿自清洁膜较为广泛的方法，制备好的含有催化剂的铸膜液经刮筑后只需要在去离子水浸泡即可成膜，这赋予了相转化法更便捷的操作流程，且通常情况下受温度、湿度影响较小。但相转化法也有许多的局限性：(1)成膜过程难以进行额外修饰，导致类芬顿催化剂裸露在膜表面的部分较少，降低了催化剂的催化效率。(2)膜的孔隙率和水通量较差，往往需要加入致孔剂提高复合膜的性能，也能让催化剂更多的裸露在表面以提高自清洁性能，但是致孔剂会残留在水中产生大量废水。(3)复合膜需要在去离子水中浸泡足够长的时间，以洗去膜表面的溶剂，时间过长、废水量较大。

1.1.2 *静电纺丝法*：静电纺丝是制备聚合物、复合材料和无机纳米纤维的一种简单有效的方法[14]。经典的静电纺丝装置通常由三部分组成：注射系统（包括注射泵、喷丝头和聚合物溶液）、高压电源和接地收集器[15]。在纺丝过程中，高压的直流电被施加到注射器的针头上，从而形成喷射流朝接地收集器喷射。由于静电场的作用，细小的带电射流加速拉伸成为细长的纤维。在这个过程中，溶剂迅速的蒸发，固化的纤维呈丝状落到收集器上[16~19]。利用这种特殊的成膜方式，将铸膜前驱液与催化剂共混成膜，可以使催化剂更多地裸露在复合膜的表面，从而使膜具备更好的催化性能。

Wang等[20]将聚氧化乙烯(PEO)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到氧化铝溶胶中，然后加入硫酸铜

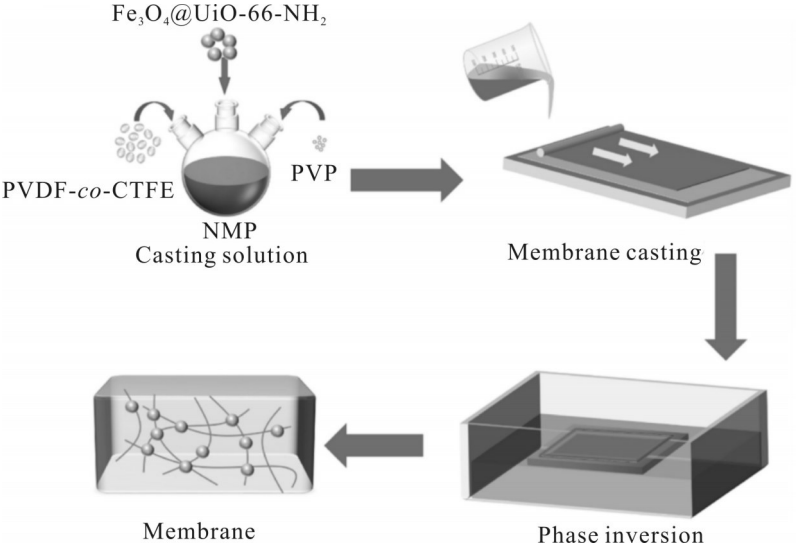


Fig. 1 Preparation of Fe_3O_4@UiO-66-NH_2/PVDF-*co*-CTFE mixed matrix membranes[13]

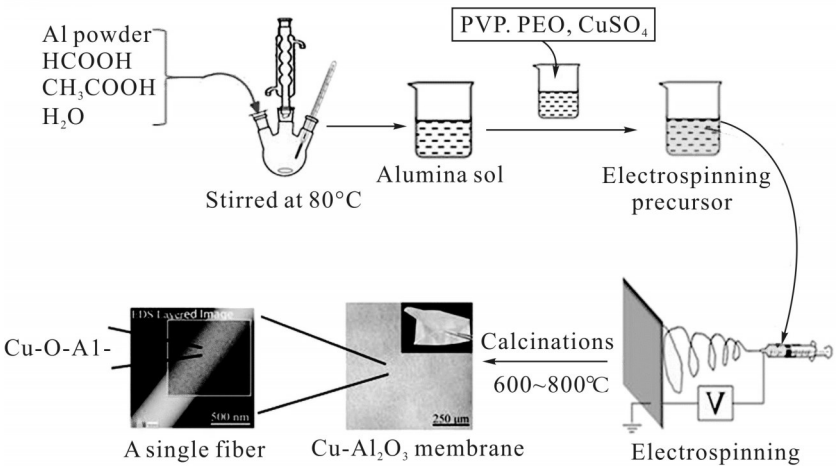


Fig. 2 Schematic illustration of the formation of Cu-Al_2O_3 membrane[20]

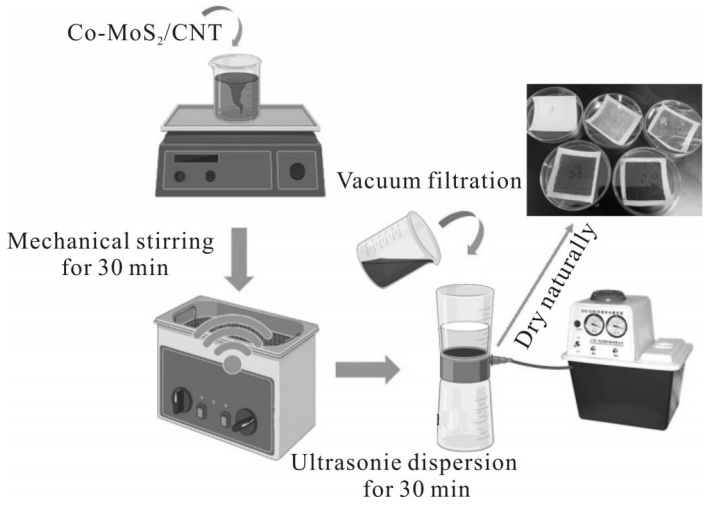


Fig. 3 Schematic diagram of the preparation process of Co-MoS_2/CNT modified membrane[21]

($CuSO_4$)并搅拌至均匀，制备了用于氧化铝铜(Cu-Al_2O_3)纤维膜的静电纺前驱体，通过静电纺制备了Cu-Al_2O_3纤维膜，制备流程如Fig.2所示，Cu元素以Cu^+和Cu^{2+}的形式均匀分布在纤维膜中，且在pH=10的条件下仍有较高的催化活性。当Cu-Al_2O_3质量分数为1%时，在中性条件下加入的H_2O_2超过87%的双酚A(BPA)在180 min内降解。静电纺赋予了膜更好的柔韧性和类芬顿催化剂更多的活性位点，大大提高了膜催化降解污染物的效率。

静电纺制备的自清洁膜，其特殊的成膜方式可以使催化剂更好地裸露在膜的表面，从而赋予膜更好的催化性能，且只需设定好制备器械的参数就可以自动成膜，相比于其他的制备方法更为简便。但静电纺成膜也存在许多的局限性：(1)制备时间过长会导致溶解性能较差的铸膜前驱液在注射泵中发生固液分离导致实验受阻。(2)静电纺成膜制备时间久，分散性不佳的催化剂会在前驱液中再次团聚。(3)静电纺由于其特殊的成膜方式，受湿度、温度影响较大，样品可重复性较差。

1.2 “后负载催化剂”成膜

1.2.1 真空抽滤法：通过真空泵产生的压差使混有催化剂的溶液在固定膜的过滤用漏斗上进行过滤，溶剂透过膜而催化剂无法通过成膜孔隙附着在膜的表面，从而赋予膜自清洁的性能。

Yan等[21]先用水热法合成了钴掺杂二硫化钼的碳纳米管(Co-MoS_2/CNT)，通过机械搅拌将Co-MoS_2/CNT均匀分散在乙醇中。然后，负压下将不同体积的改性溶液过滤到聚四氟乙烯(PTFE)膜中，制备流

程如Fig.3所示,从而获得了具有自清洁,且具有光热和类芬顿原位催化性能的改性PTFE膜。在1 kW/m^{2}的光密度下照射1 h后,类PMD-Fenton系统可以在进料侧实现80%的RhB降解。经过3次光Fenton清洗循环,Co-MoS_2/CNT/PTFE膜的通量回收率超过95%,表明具有类Fenton催化性能的净化膜功能化可能是一种很有前途的净化污垢控制策略。

Yue等[22]通过真空过滤的方法将掺钾的多孔氮化碳(PKCN)组装到PVDF膜上,得到了PKCN膜。基于PVP的内酰胺基(氢受体)和PKCN的亚胺基(氢供体)之间的氢键,将具有丰富亲水性基团的PVP包覆在PKCN膜上,从而赋予该膜极好的亲水性能。PKCN纳米片孔隙体积的增大和横向尺寸的减小,提供了更多的传输通道,缩短了传输距离,有利于通量的增加。由于光芬顿活性,清洗过程中表现出快速(15 min内)和优异的通量回收率(96.5%)。PKCN膜在10次循环后仍表现出稳定的拒油性和渗透性。

真空抽滤的方法使膜与催化剂有着更好地结合,且制得的自清洁膜具有优秀的水通量。但真空抽滤是通过真空泵加压将催化剂附着于膜上,物理方式的附着使得催化剂与基膜并没有通过结合位点结合,故在进行过滤的过程中往往会产生催化剂掉落、损失的现象,使膜很难进行多次的使用。

1.2.2　*陶瓷膜涂覆*:陶瓷膜相比于聚合物膜有更独特的优势,有利于膜的表面改性及与强氧化剂的结合。因此往往使用溶胶凝胶、硅烷偶联剂沉淀等方法将光芬顿催化剂负载到陶瓷膜上从而赋予陶瓷膜自清洁的性能[23]。

Liu等[24]采用双(3-(三乙氧基硅)丙基)四硫化物为硅烷偶联剂,通过共价键交联的原理,将陶瓷膜(氧化铝上涂覆氧化锆/二氧化钛的无机平板陶瓷膜)的一侧浸入氧基氯化铁(FeOCl)悬浮液,制备了FeOCl涂覆的陶瓷膜。发现不仅膜孔未被FeOCl颗粒堵塞,而且FeOCl的加入可以促进UV/H_2O_2对硝基苯(NB)的降解作用,催化机理如Fig.4所示,在7 min内可以完全去除NB。此外,该膜在宽范围的pH条件下对NB具有良好的降解率,对NB的5次循环光降解和过滤实验中表现出优异的稳定性和可重复使用性。

Sun等[25]通过硅烷偶联剂将制备好的FeOOH粒子固定到陶瓷膜表面,并对磺胺嘧啶(SDZ)的去除效果进行了研究,结果表明,在初始SDZ浓度为12 mg/L时,以α-FeOOH为光芬顿催化剂的光芬顿反应在60 min内对SDZ达到100%的降解,证实了光芬顿反应的活性降解优势。

催化剂涂层通过交联剂与膜表面链接,极大程度地防止了催化剂的掉落,相较于真空抽滤,涂层更好地保护了非均相催化剂。然而,交联剂的加入对膜孔堵塞严重,严重影响了膜的渗透效果,往往需要更大的外压才能达到需要的效率,极大地提高了使用成本。

1.2.3　*原位沉积法*:原位沉积法是将基膜进行预处理而使其表面具备螯合游离粒子的能力,然后在膜表面原位沉积催化剂,使膜具备催化能力。

Chen等[26]将碱化的PVDF粉末,氯化锂和聚乙

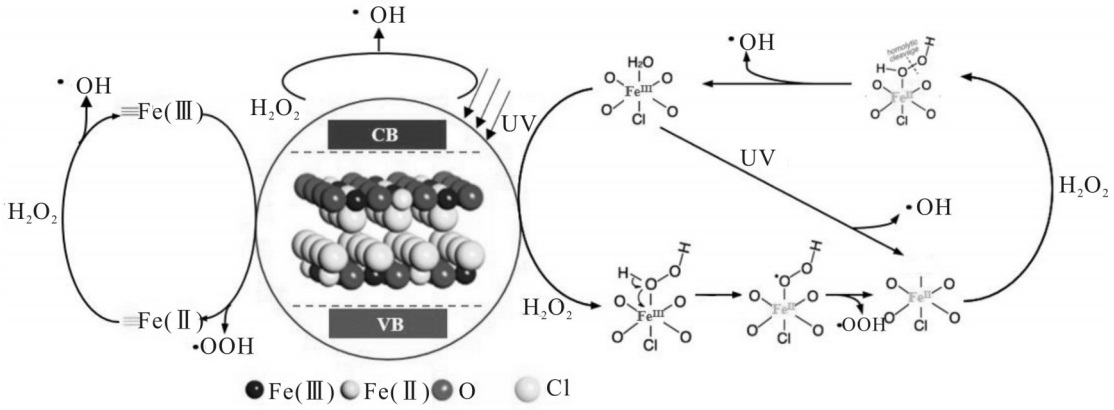


Fig. 4 Proposed NB degradation mechanism of photo-Fenton reactions[24]

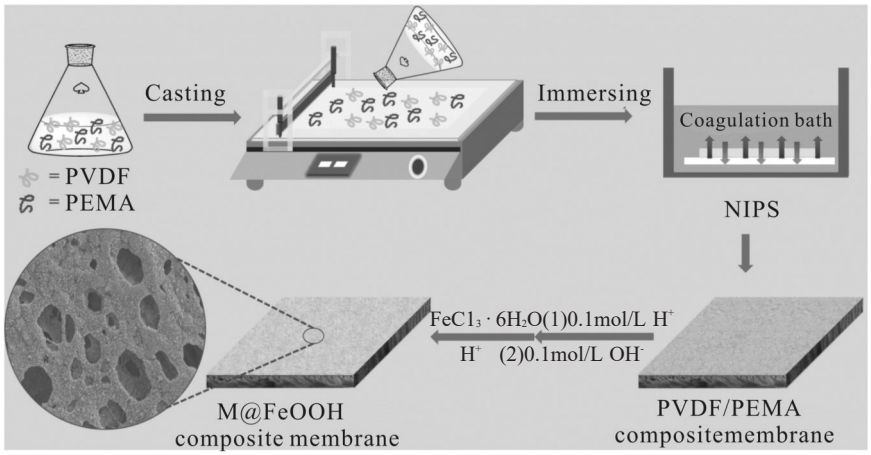


Fig. 5 Comprehensive description of the PVDF/@β-FeOOH membrane preparation process[27]

烯吡咯烷酮共混均匀后，加入聚丙烯酸(PAA)和偶氮二异丁腈(AIBN)，通过相转化法制备了PVDF-*g*-PAA复合膜，后将膜浸入pH=3的$FeCl_3$溶液中，使膜表面的羧基(—COO^-)与Fe^{3+}进行螯合，矿化后形成FeOOH，制备了具有自清洁性能的PVDF-*g*-PAA@FeOOH超滤膜。复合膜可在5 s内快速润湿，具有优异的亲水性能，且在60 min对MB染料降解率达95.7%。通过可见光照射的芬顿清洁操作，BSA污染的膜具有快速稳定的自清洁性能，表明其在污水处理领域具有广泛的应用。Li等[27]将PVDF粉末、聚乙烯-马来酸酐共聚物和聚乙烯吡咯烷酮混合溶于DMF溶液中，刮筑成膜后经酸碱处理，然后浸泡在$FeCl_3$溶液中，成功在膜表面矿化FeOOH，制备过程如Fig.5所示。由于*β*-FeOOH具有强大的光Fenton催化活性，可以通过催化降解去除吸附在膜表面的油污，膜具有良好的自清洁性能和通量回收率(超过99.9%)。

原位沉积法通过膜表面的基团（如羧基）与游离的粒子进行强配位，从而赋予膜自清洁的性能，极大地增强了膜表面催化剂的存留能力，使膜可以进行多次重复使用，在废水处理领域有着广泛的应用前景。但由于矿化过程只能控制矿化时间和浸泡溶液的浓度，难以精确控制配位在膜表面粒子的含量。且长时间的矿化虽然提高了膜的光芬顿性能，但也会堵塞孔径从而降低膜的过滤效率。

2 非均相类芬顿自清洁膜的实际应用

芬顿催化剂赋予了复合膜自清洁能力，处理废水过程中使得滤膜可对堵塞孔径的污染物经芬顿反应进行降解，以达到复合膜的重复利用。下面就自清洁膜的实际应用进行概括总结。

2.1 油水分离

含油污水是水体污染的主要原因之一，石油化工的排放、生活污水和大量的工业泄露等产生了大量的含油污水，对人类的健康构成了巨大的威胁[28~30]。非均相类芬顿膜可以高效分离油水乳液，且具有良好的重复使用性能，被广泛应用到油水分离领域。

Xie等[31]采用非溶剂诱导相转化法制备了聚偏氟乙烯/铁基MOF框架(PVDF/NH_2-MIL-88B)膜，NM88B的亲水性和极高的芬顿活性使得复合膜对不同的水包油乳液都有高达99.4%的渗透通量，且回收通量接近100%。Gao等[32]通过水热法合成了铁酸镍($NiFe_2O_4$)，后将煅烧得到的$NiFe_2O_4$颗粒溶于单宁酸(TA)溶液，在真空加压的条件下过滤到PVDF膜上，得到了超润湿的$NiFe_2O_4$/TA/PVDF复合膜，可以有效地分离不同类型的油水乳液，分离效率均在99%以上，且分离通量达8800~15250 L/(m^2·h·MPa)，在高效分离乳液的同时，$NiFe_2O_4$的加入赋予了膜光芬顿降解有机染料的能力，赋予了复合膜良好的可重复使用性能。

2.2　生物燃料收集

与传统化石燃料相比,微藻由于其快速生长和低污染的特性,近年来在生物燃料来源中发挥了关键作用[33,34]。膜过滤是收集微藻用作工业燃料的主要手段之一,但是在收集过程中微藻的沉积会使膜受到不可逆的污染。非均相芬顿分离膜技术可以提供一些新的思路。

Wang等[35]制备了聚偏氟乙烯/单宁酸-氨丙基三乙氧基硅烷@羟基氧化铁(PVDF/TA-APTES@FeOOH)膜在60 min的可见光照射下,光Fenton反应产生的羟基自由基(·OH)降解了堵塞膜孔的不可逆污垢,且改性膜的通量恢复率高达98.2%,具有极好的微藻回收率和防污性能,同时也为光芬顿膜在生物燃料方向上的应用提供了新的思路。郑明媚[36]用湿法纺丝工艺制备了铁-多孔碳-碳纳米管(Fe-PC-CNT)中空纤维膜,在加压-1V时可以检测到•OH等生成,对微藻进行了连续和间歇2种模式的过滤,电芬顿的作用显著延缓了跨膜压差的增长,大大提高了微藻的收集能力。间歇过滤时,Fe-PC-CNT膜将微藻从1.05 g/L浓缩到7.45 g/L,并且污染膜经电芬顿清洗30 min后,膜通量能恢复至初始水平。由于电化学排斥作用和•OH的强氧化性,电芬顿强化的Fe-PC-CNT中空纤维膜不仅能减轻可逆污染还能有效抑制不可逆污染的生成,表现出了良好的抗污染性能和微藻富集回收能力,而且没有对膜和微藻细胞产生明显的不利影响,可用性良好。

2.3　活性染料降解

随着印染、纺织、造纸等行业的不断发展,有色染料的排放随之增多。不仅如此,这些直接排放的染料废水还具有浓度高、成分复杂、毒性高,稳定性强、生物难降解、对环境污染大等特点[37]。传统的水处理方法难以有效地去除水体中的有色染料,而膜分离技术不仅能有效地分离染料和水体,而且在Fenton高级氧化工艺的处理下可以有效地降解染料,高效处理有害染料废水。

Gao等[38]通过真空过滤的方法将NH_2-MIL-88B(Fe)和氧化石墨烯(GO)负载到尼龙膜上。通过引入多孔NM88B和PAA交联改性制备的PAA@NM88B/GO膜具有优异的亲水性和脱染性能、较高的水通量(682.1 L/(m^2·h·MPa))和较高的染料分离能力,复合膜对(MB)、结晶紫(CV)和刚果红(CR)的截除率高达97%以上,且具有良好的稳定性和防污性能。在可见光条件下,通过吸附和光催化,在40 min内对MB的去除率达到98.79%。于筱萱等[39]利用在PES超滤膜表面共聚沉积聚多巴胺(PDA)和聚乙烯亚胺(PEI)的黏合作用,将海胆形FeOOH-SiO_2微球和梭形FeOOH微粒固定在PES超滤膜表面。制备得到的2种复合膜不仅对染料/盐具有较好的分离性能,且在光照90 min时对MB达到了93%左右的降解效率。海胆形的FeOOH-SiO_2微球复合膜相比于梭形FeOOH微粒复合膜有更好的分离稳定性,经过4个周期的光芬顿染料降解循环,通量的回复率仍高达98%。

2.4　药物废液去除

随着医学、工业的发展,越来越多难以降解的医学药物如抗生素等不经处理地排放在海洋、土壤中。这些废弃的药物不仅难以去除,还有着极大的毒性和极快的传播速度。海洋中的抗生素会刺激提高微生物的耐药性,更加不利于可持续性发展。非均相类芬顿膜科学,不仅可以有效地过滤水资源中的医学废液,还可以有效地降解有机污染物[40~42]。

Wang等[40]将Fe^{3+}负载在全氟化膜(Nafon)上得到了具有Fenton活性的Nafon/Fe^{3+}膜,加入过氧化氢后,在紫外光的照射下,膜上Fe^{3+}与过氧化氢作用产生大量羟基自由基,可催化环丙沙星的降解,降解率高达97.78%。但由于膜表面Fe^{3+}的损失和结晶化,在5个循环后膜降解率下降到20%左右。涂德贵等[41]采用静电纺制备了具有多级分层结构、高孔隙率的聚丙烯腈PAN/氨基对苯二甲酸静电纺丝纳米纤维膜,后用原位生长法在膜表面进行改性制备了PAN/NM88B静电纺丝纳米纤维复合膜。复合膜的高芬顿活性,使膜在光照下60 min可以完全降解红霉素,在80 min内对MB染料的降解效率可达99.6%,且渗透通量高达650 L/(m^2·h)。

3　总结与展望

3.1　总结

对类芬顿膜的制备方法进行了分类概括,并对其应用领域进行了总结。文中介绍了“催化剂-铸膜液共混”成膜和“后负载催化剂”成膜2种制备思路及

其具体的制膜方法、步骤。类芬顿膜在处理废水中污染物有着极高的应用前景，且极大地防止了膜孔径的堵塞和沉积，提高了膜的使用寿命。

虽然在类芬顿膜的研究进展中，类芬顿催化剂、成膜技术都有了巨大的提升和进展，但是仍然有许多问题亟待解决。(1)裸露于膜表面的催化剂催化效果好，但由于没有稳定的活性位点，或特殊的交联状态导致易于从膜表面脱落，产生催化剂的流失，降低催化效果。(2)存留在膜内部的催化剂与溶液接触面积少，虽然更为稳定但催化效率亟待提高。综合(1)和(2)如何在催化剂的保护和催化效率的提升中都取得理想的效果是值得攻略的新课题。(3)实际工业应用中需扩大过滤膜的使用面积，为此复合膜需要具有极好的表面稳定性，较高的力学强度。(4) 大量的处理污染物需要消耗大量的过氧化氢或产生H^+，造成资源浪费的同时也会产生环境污染。为此，类芬顿催化剂需要朝反应温和，低消耗高效率的方向发展。

3.2 展望

为了减轻资源的浪费，制备催化条件更温和且具有更高效催化效率的自清洁膜是较为可行的思路之一，多种催化剂的协同催化模式相比单催化剂可以有更高的效率、更快的速度是一种较新的发展思路。使用不同的负载方式将多种催化剂结合在同一张膜上，以达成多种催化剂协同催化的效果，往往多种催化剂的结合相比于单独的催化剂，需要的带隙能量更低，降解污染物的效率也更快，催化的条件也更温和。

参考文献：

[1] Navalon S, Martin R, Alvaro M, *et al*. Gold on diamond nanoparticles as a highly efficient Fenton catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49: 8403-8407.

[2] Hermanek M, Zboril R, Medrik I, *et al*. Catalytic efficiency of iron (III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 10929-10936.

[3] Lim H, Lee J, Jin S, *et al*. Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica[J]. Chemical Communications, 2006, 4: 463-465.

[4] Yang X, Xu X, Xu J, *et al*. Iron oxychloride (FeOCl): an efficient Fenton- like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 16058-16061.

[5] Liang L, Ji L, Ma Z, *et al*. Application of photo-Fenton-membrane technology in wastewater treatment: a review[J]. Membranes, 2023, 13: 369.

[6] Wardrip N C, Dsouza M, Urgun- Demirtas M, *et al*. Printing-assisted surface modifications of patterned ultrafiltration membranes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 30271-30280.

[7] Chen Z, Du X, Liu Y, *et al*. A high- efficiency ultrafiltration nanofibrous membrane with remarkable antifouling and antibacterial ability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 15191-15199.

[8] Tang S, Zhang L, Peng Y, *et al*. Fenton cleaning strategy for ceramic membrane fouling in wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Sciences,2019, 86: 189-199.

[9] Xie A, Cui J, Chen Y, *et al*. One- step facile fabrication of sustainable cellulose membrane with superhydrophobicity via a sol- gel strategy for efficient oil/water separation[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 361: 19-26.

[10] Hamid K, Sanciolo P, Gray S, *et al*. Impact of ozonation and biological activated carbon filtration on ceramic membrane fouling[J]. Water Research, 2017, 126: 308-318.

[11] Wang T, Wang Z, Wang P, *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.

[12] Zhang L P, Liu Z, Faraj Y, *et al*. High- flux efficient catalytic membranes incorporated with iron- based Fenton- like catalysts for degradation of organic pollutants[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 493-503.

[13] Bai X, Liu P, Gao X, *et al*. The Fe_3O_4@ UiO-66-NH_2/PVDF-co-CTFE mixed matrix membrane with enhanced anti- fouling and self- cleaning performances for effectively removing dyes by Fenton reaction[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 301: 127657.

[14] Peng S, Jin G, Li L, *et al*. Multi-functional electrospun nanofibres for advances in tissue regeneration, energy conversion & storage, and water treatment[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45:

1225-1241.

[15] Zhu S, Nie L. Progress in fabrication of one-dimensional catalytic materials by electrospinning technology[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 93: 28-56.

[16] Zhang B, Kang F, Tarascon J M, *et al*. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage[J]. Progress in Materials Science, 2016, 76: 319-380.

[17] Xue J, Wu T, Dai Y, *et al*. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications[J]. Chemical Reviews, 2019, 119: 5298-5415.

[18] Mei S, Feng X, Jin Z. Fabrication of polymer nanospheres based on Rayleigh instability in capillary channels[J]. Macromolecules, 2011, 44: 1615-1620.

[19] Jiang S, Chen Y, Duan G, *et al*. Electrospun nanofiber reinforced composites: a review[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9: 2685-2720.

[20] Wang Y, Li J, Sun J, *et al*. Electrospun flexible self-standing Cu-Al_2O_3 fibrous membranes as Fenton catalysts for bisphenol A degradation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 19151-19158.

[21] Yan Z, Chen X, Bao S, *et al*. Integration of in situ Fenton-like self- cleaning and photothermal membrane distillation for wastewater treatment via Co-MoS_2/CNT catalytic membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303: 122207.

[22] Yue R, Rahaman M S. Hydrophilic and underwater superoleophobic porous graphitic carbon nitride (g- C_3N_4) membranes with photo-Fenton self-cleaning ability for efficient oil/water separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 1960-1972.

[23] 晏超群. 铁基光芬顿反应性陶瓷膜的制备及其处理新兴微污染物性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2022.
Yan C Q. Preparation of iron based photofenton reactive ceramic membrane and its performance in treating emerging micropollutants [D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2022

[24] Liu F, Yao H, Sun S, *et al*. Photo-Fenton activation mechanism and antifouling performance of an FeOCl- coated ceramic membrane[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 125477.

[25] Sun S, Yao H, Fu W, *et al*. Enhanced degradation of antibiotics by photo- Fenton reactive membrane filtration[J]. Journal of hazardous materials, 2020, 386: 121955.

[26] Chen J, Meng X, Tian Y, *et al*. Fabrication of a superhydrophilic PVDF- g- PAA@ FeOOH ultrafiltration membrane with visible light photo- Fenton self- cleaning performance[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 616: 118587.

[27] Li C, Shi M, Xu D, *et al*. Fabrication of photo- Fenton self-cleaning PVDF composite membrane for highly efficient oil-in-water emulsion separation[J]. RSC Advances, 2022, 12: 35543-35555.

[28] Long Y, Shen Y, Tian H, *et al*. Superwettable Coprinus comatus coated membranes used toward the controllable separation of emulsified oil/water mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 565: 85-94.

[29] Xie A, Dai J, Ma C, *et al*. Construction of caterpillar-like cobalt-nickel hydroxide/carbon cloth hierarchical architecture with reversible wettability towards on-demand oil-water separation[J]. Applied Surface Science, 2018, 462: 659-668.

[30] Cui J, Zhou Z, Xie A, *et al*. Facile preparation of grass- like structured NiCo- LDH/PVDF composite membrane for efficient oil – water emulsion separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 226-233.

[31] Xie A, Cui J, Yang J, *et al*. Photo- Fenton self- cleaning PVDF/NH_2- MIL- 88B (Fe) membranes towards highly- efficient oil/water emulsion separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117499.

[32] Gao J, Ma S, Xu M, *et al*. Photo-Fenton superwettable $NiFe_2O_4$/TA/PVDF composite membrane for organic pollutant degradation with successively oil- in- water separation[J]. Chemosphere, 2022, 286: 131705.

[33] Lu Z, Beal C M, Johnson Z I. Comparative performance and technoeconomic analyses of two microalgae harvesting systems evaluated at a commercially relevant scale[J]. Algal Research, 2022, 64: 102667.

[34] Ghazvini M, Kavosi M, Sharma R, *et al*. A review on mechanical-based microalgae harvesting methods for biofuel production[J]. Biomass and Bioenergy, 2022, 158: 106348.

[35] Wang Y, Jiao Z, Li W, *et al*. Superhydrophilic membrane with photo-Fenton self-cleaning property for effective microalgae anti-fouling[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34: 108020.

[36] 郑明媚. 电芬顿膜在微藻富集回收中的性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
Zheng M M. Study on the performance of electric Fenton membrane in microalgae enrichment and recovery[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021

[37] 唐彬. 掺杂型Co基钙钛矿的制备及光催化降解有机染料的应

用[D]. 银川: 宁夏大学, 2021.
Tang B. Preparation of doped Co based perovskite and application of photocatalytic degradation of organic dyes[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2021.

[38] Gao Y, Yan S, 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.

[39] 于筱萱,张伟,胡柏松, 等. 羟基氧化铁复合膜的制备及光芬顿辅助自清洁性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 146-153.
Yu X X, Zhang W, Hu B S, *et al*. Preparation of hydroxy-iron oxide composite films and their self-cleaning properties assisted by photofenton [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 146-153.

[40] Wang F, Zhang Y, Ming H, *et al*. Degradation of the ciprofloxacin antibiotic by photo-Fenton reaction using a Nafion/iron membrane: role of hydroxyl radicals[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18: 1745-1752.

[41] 涂德贵, 李炳章, 欧海峰, 等. 原位生长法制备NH_2-MIL-88B/PAN静电纺丝纳米纤维膜及其在水处理中的应用[J]. 辽宁化工, 2021, 50(12): 1767-1772.
Tu D G, Li B Z, Ou H F, *et al*. Preparation of NH_2-MIL-88B/PAN electrospun nanofiber membrane by in-situ growth method and its application in water treatment[J]. Liaoning Chemical Industry, 2021, 50(12): 1767-1772.

[42] Ma L, Zhang S, Wan Y, *et al*. A self-cleaning hierarchical carbon nitride-based membrane for highly efficient oily wastewater purification[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 635: 128040.

Progress on the Application of Heterogeneous Fenton Technology in Separation Membranes

Zhuo Jiao[1], Chengcai Li[1,2], Guojin Liu[1], Hailin Zhu[1,2], Yuhai Guo[1]
(*1. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China*)

ABSTRACT: Heterogeneous Fenton technology better solves the problem of homogeneous Fenton trapped by low pH and accumulation of iron-containing dirt, and it is easier to combine with membrane separation technology to prepare more efficient and self-cleaning membrane with wider application environment. In this article, the preparation methods of Fenton-like membranes at home and abroad were summarized, and they were summarized into two types of membrane forming methods: "catalyst-casting liquid blending" and "post-loaded catalyst" membrane forming methods. The advantages and disadvantages of each method were introduced, and the application status and development prospect of Fenton-like membranes in various wastewater were summarized in detail. Finally, the current situation of Fenton-like membrane was summarized, and its shortcomings were prospected.

Keywords: heterogeneous Fenton; separation membrane; Fenton-like membrane; self-cleaning