

光觸媒及不織布薄膜複合系統 水處理技術應用

Application of Hybrid System of Photocatalytic Oxidation and Non-woven Membrane for Water Treatment

洪仁陽¹、邵信¹、張敏超¹、蕭碧蓮²、胡衍榮³、黃志彬⁴

工研院能環所(EEL/ITRI) ¹研究員、²副研究員

康那香企業股份有限公司(Kang Na Hsiung Interprise Co, Ltd.) ³副總經理

國立交通大學(National Chiao Tung University)環境工程研究所 ⁴教授

懸浮式光觸媒技術具有許多有效表面積及有效光源利用率，可有效分解水中微量污染物及生物不易分解物質，但由於固液分離問題，限制此技術在水及廢水處理方面的發展及應用。本文提出光觸媒及不織布薄膜複合系統，不但可以有效解決分離光觸媒問題，而且藉由大孔洞不織布薄膜(2.0 μm)取代一般微孔薄膜，可獲得較大操作通量及較低過膜壓力。並以二級放流水為對象進行連續實驗，結果顯示本複合系統可去除二級放流水之積垢物質，有效改善後續水回收再利用使用薄膜之積垢問題，藉此應用研究說明本複合系統在水及廢水處理方面的應用潛力與價值。

A suspended photocatalytic oxidation system has drawn attention in recent years to photodegrade the trace organic compounds and refractory compounds in water due to the photocatalyst's large active surface area and adsorption efficiency of UV light. However, the solid/liquid separation is still a problem to be solved in the above-mentioned system. In this paper, the hybrid system of suspended photocatalytic oxidation and non-woven membrane separation was proposed to separate the suspended photocatalysts from the bulk solution effectively and to obtain a higher applied flux and lower trans-membrane pressure (TMP). In the hybrid, the larger pore size of non-woven membrane instead of a general microporous membrane was used. Finally, a secondary effluent was tested using this hybrid system to demonstrate its potential application in the UF membrane used for water reuse and reclamation. The fouling materials in the secondary effluent were photodegraded and the fouling phenomena were improved dramatically.

關鍵字/Key Words

光觸媒(photocatalyst)、不織布薄膜(non-woven membrane)、二級放流水(secondary effluent)、薄膜組合光觸媒反應器(membrane coupled photocatalytic reactor : MCPR)

一、前言

光觸媒是一種可以藉由光子能量引發特定化學反應的物質，目前最常使用的無機金屬氧化物為二氧化鈦(TiO_2)。此物質是一種具半導體特性之金屬氧化物，本身具有高折射率(refractive index 3.87)，很早期便添加於白色漆料。至1929年已經瞭解二氧化鈦的一些特性是造成漆料褪色的原因，因此有關二氧化鈦之光化學性質引起許多深入研究。1972年日本的Fujishima及Honda 首先發表以二氧化鈦為陽極，鉑(platinum)為陰極之光電化學電池，在光的照射下，將水電解成氧氣與氫氣⁽¹⁾。當時由於石油危機的關係，利用太陽能從水製造氫氣，是受到全球重視之研究方向。在這股風潮下，1970~1980年代間人們對半導體光化學的瞭解有了長足進步，同時也促成半導體光催化的發展。1977年Frank及Bard以二氧化鈦為光觸媒分解水中氰化物(cyanide)的研究，更把二氧化鈦光觸媒之應用朝環保方面推展⁽²⁾。

近年來，日本及歐美等國家傾全力發展此一技術，國內亦開始投入相關領域研究，但離實際應用階段尚有一段距離，尤其在水/廢水處理方面的應用。目前光觸媒在水/廢水處理方面應用研究大致分為固定及懸浮兩種方式。固定型式光觸媒系統將光觸媒直接固定在無機⁽³⁾或有機⁽⁴⁾基材(substrate)，無固液分離問題，但仍受限於有效表面積少及固定化加工不易等缺點。而懸浮式光觸媒系統可以提供大量光觸媒表面積以增加反應速率，但也面臨固液分離不易之問題⁽⁵⁾。本文主要是解決懸浮式光觸媒系統連續操作之固液分離問題，使懸浮光觸媒系統可以發揮其優勢，拓展技術之應用領域。

二、懸浮式光觸媒及微孔薄膜複合系統發展

光觸媒應用於水處理技術時，以粉體形式懸浮分散於水中或固定於擔體材料(carrier material)上。前者一般稱為懸浮式光觸媒反應器(slurry photocatalytic reactor；SPC)處理技術，SPC技術應用於水淨化時，常會遇到光觸媒顆粒從水處理系統回用的固液分離問題。為解決此問題，採用各種不同方式，如：傳統的電性中和⁽⁶⁾、化學混凝⁽⁷⁾、磁分離⁽⁸⁾及薄膜過濾(membrane filtration)^(9~11)等。其中如電性中和或化學混凝等方式，雖具有操作簡單的優點，但會增加處理水之離子強度或鹽類，且分離效果良窳常受pH值變化或混凝劑種類及劑量所影響。薄膜過濾法則可以有效地分離光觸媒顆粒，且不會造成水質變化，較具實際應用可行性，惟薄膜成本及積垢問題仍待克服。

光觸媒反應器複合薄膜分離技術系統中，薄膜可當作具有過濾效果的光觸媒阻隔體(barrier)，同時此一薄膜組合光觸媒反應器(membrane coupled photocatalytic reactor；MCPR)系統也可連續操作。MCPR技術重點包括：(1)薄膜的選擇，必須可有效截留光觸媒顆粒；(2)使用不影響光觸媒活性的填加物或處理條件，來增大光觸媒懸浮顆粒粒徑，增加沈降速率，降低光觸媒粒沈積於薄膜上而提高薄膜過濾通量；(3)選擇適當處理起始濃度及具活性光觸媒，使污染物可以完全礦化。目前常用的薄膜均屬於微孔性薄膜(microporous membrane)，如：microfiltration (MF)、ultrafiltration(UF)、membrane distillation (MD)等，以及緻密薄膜(dense membrane)如NF(nanofiltration)為主。而MCPR技術的研發在全球相關光觸媒的研發單位受到相當重視，例

如，義大利Palermo大學Molinari 教授⁽¹²⁾領導研究團隊，數年來積極研究懸浮式光觸媒反應器複合薄膜過濾單元用於水淨化技術，其所使用之薄膜材料為UF及NF等微孔及緻密高分子薄膜材料⁽¹³⁾。Molinari教授認為此整合技術是一種無污泥產生且節省化學藥品的水淨化技術，未來具應用潛力。另外，2003年10月於日本東京舉辦2003國際光觸媒技術展時，日本DAIO工程公司研發出一種稱為Photo-Cat之模型廠光觸媒水處理技術，特別應用在地下水之淨化⁽¹⁴⁾。

事實上，用於水處理的光觸媒複合薄膜技術系統有不同的組合方式⁽¹⁵⁾(圖一)，依薄膜使用目的不同，大致可分為下列四種：

- (1) 只過濾回收光觸媒粒的系統(filtration for suspended photocatalyst recycle)：薄膜只負責過濾顆粒大小在微米(μm)範圍的光觸媒顆粒，光化學反應發生在光反應器中，因此小分子的污染物及其生成物的過濾效果可能不佳⁽¹⁶⁾；
- (2) 光觸媒粒及反應物皆過濾回收系統(filtration

for reactant and suspended photocatalyst recycle)：薄膜的主要功用為光觸媒及反應物的回收，光觸媒光分解污染物可減緩薄膜積垢(membrane fouling)現象發生⁽¹⁷⁾，但薄膜孔徑相當小，操作通量低為其缺點；

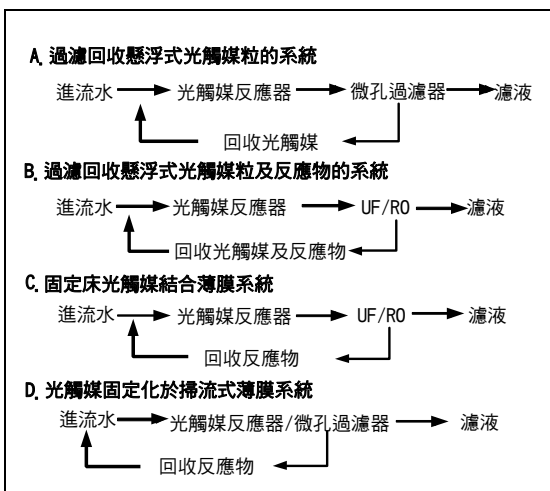
- (3) 固定床光觸媒結合薄膜系統(fixed bed photocatalyst and reactant recycle)：由於光觸媒已經固定於基材上，故薄膜只用以回收有機物，應用時仍必須考慮光源配置，以避免遮光問題，造成光分解效率降低⁽¹⁸⁾；
- (4) 光觸媒固定化於掃流式薄膜系統(photocatalyst immobilized on crossflow membrane)：光觸媒粒沈積固定於薄膜表面，以光分解污染物或破壞微生物膜的生長而降低或消除薄膜積垢現象⁽¹⁹⁾。

如上所述，雖然MCPR有四種不同型式，但從技術發展及應用性而言，薄膜須能夠有效攔截光觸媒顆粒，並可以維持薄膜系統穩定操作及避免積垢現象發生，以上兩者將是未來發展趨勢。至於使用薄膜是否能夠留置反應物，則必須與光觸媒性能及薄膜通量等因素一併考慮，才不會成為一個低通量之MCPR系統，而降低其應用性。

三、光觸媒及不織布薄膜複合系統之建立

(一)光觸媒顆粒過濾行為

以目前應用最廣之光觸媒Degussa P 25為例，其初級顆粒(primary particle)粒徑大小約20~30nm。將此顆粒分散在水溶液中，奈米尺度初級顆粒會形成微米範圍(micron range)的凝集顆粒，稱為二級顆粒(secondary particle)。由圖二可看出水中不同大小顆粒，其分離所需



▲圖一 四種光觸媒及薄膜複合系統型式之示意圖

對應之過濾方法。由於顆粒凝集的程度與初級顆粒間的界面效應(interfacial effect)有關，界面效應亦受顆粒表面電荷影響。當顆粒的表面電荷為零時，即所謂等電點(iso-electric point；IEP)時，顆粒間的界面效應顯示顆粒間有最大的吸引力，造成凝集後顆粒粒徑最大⁽²⁰⁾。從圖二可以發現，分離微米級光觸媒顆粒僅能使用一般微孔薄膜，或可使用薄膜孔洞較大之巨孔薄膜(macroporous membrane)如不織布薄膜加以替代，對通量提升及降低初設成本相當具有優勢，此為發展光觸媒技術應用於水或廢水處理時相當重要的因素，亦是本文的訴求重點。

以往不織布濾材或薄膜經常用於顆粒大小在微米範圍的過濾⁽²¹⁾及低成本水處理材料⁽²²⁾，近年來低成本不織布的製造及加工技術有長足進步^(23,24)，相關不織布濾材的過濾應用研究，如：水與廢水處理^(25,26)或污泥減量⁽²⁷⁾亦相當多。其優點包括：(1)可低壓操作並節省動力；(2)可有效攔截固體顆粒；(3)材料成本低；(4)可空氣逆洗使積垢現象控制更加容易⁽²⁸⁾。因此用不織布薄膜取代MCPR系統之微孔薄膜，以分離微米級光觸媒顆粒，深具應用可行性及實用性。

(二) 微孔與巨孔薄膜過濾機制比較

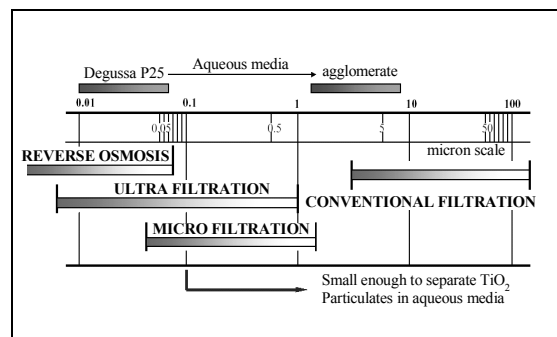
當微孔薄膜之膜孔小於顆粒粒徑大小時，以篩除過濾機制(sieve filtration mechanism)為主⁽²⁹⁾，係將欲去除之顆粒留置於膜材表面上(圖三)。一般而言，粒徑大於膜孔之顆粒會被去除，粒徑小於膜孔者則可能嵌入膜孔內，造成阻塞而影響過濾效果。

不織布薄膜(或稱濾材)是一種網狀結構物，其由具有多個相互連接且開放性孔洞之多

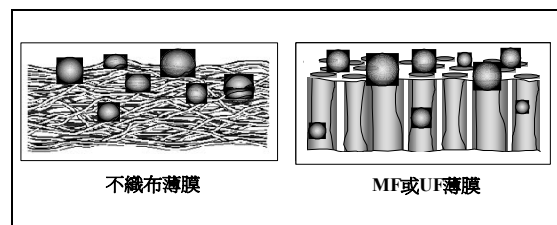
層纖維互相重疊而成(如圖三)。當水或廢水通過濾材時，水或廢水中的顆粒可被攔截，被攔截的顆粒可吸附在不織布表面上或孔隙內加以去除，其過濾機制(如圖三)是屬於纖維過濾機制(fiber filtration mechanism)⁽³⁰⁾。當不織布濾材過濾時，過濾初期顆粒會先吸附在纖維表面上，經過一段時間後，許多顆粒於纖維表面上集結成團粒，最後大多數顆粒則集結於織物網孔間，形成多孔性濾餅。在此階段以後，顆粒會堆積在不織布薄膜表面，形成具多孔性的過濾層，而此時不織布薄膜已退居幕後，成為支持層。

(三) 光觸媒與不織布薄膜複合系統建立

用於分離懸浮式光觸媒之複合系統如圖四。此複合系統係結合光觸媒反應區及不織布薄膜分離區，兩區之間以一深棕色玻璃加以分隔，以避免UV光源造成不織布薄膜之光



▲圖二 分離不同顆粒大小之過濾方法

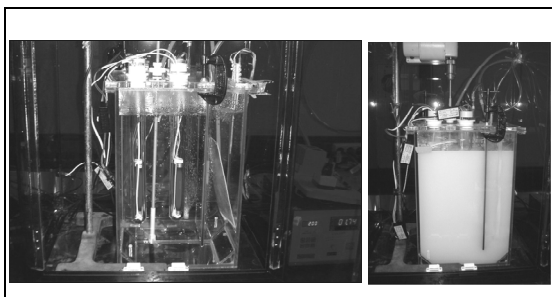


▲圖三 不織布薄膜與微孔薄膜過濾機制示意圖

解。其中光觸媒反應區添加固定劑量 TiO_2 光觸媒(如Degussa P25)，且在槽中心底部裝有一組攪拌器，以維持 TiO_2 能夠均勻懸浮。另外，於4個等距中心點配置4支Pyrex材質製成之內管，以放置UVA燈管。而光觸媒分離區使用平板式不織布薄膜模組，係由康那香企業股份有限公司製造及組裝，不織布薄膜為PET複合材質製的網狀結構物，其平均薄膜孔洞大小(pore size)為 $2.0\mu\text{m}$ 。

四、光觸媒及不織布薄膜複合系統之應用研究

由於水資源日益缺乏，將二級放流水(secondary effluent)經薄膜技術處理，可以達到水回收再利用之目的。但二級放流水含有許多薄膜積垢物質如膠體(colloids)、次膠體(infra-colloids)、胞外聚合物(extracellular polymeric substances; EPS)、或腐植酸(humic acids)等，被視為造成微孔薄膜如MF或UF薄膜積垢之主要成因之一⁽³¹⁾。因此，以RO系統進行二級放流水回收再利用時，通常使用微孔薄膜作為前處理單元，需考量如何將造成微孔薄膜阻塞之物質去除，以避免此類物質對於微孔薄膜阻塞，甚至影響RO系統正常運作。



▲圖四 光觸媒及不織布薄膜複合系統之實驗設備
(彩圖請見目錄)

故本應用案例將以二級放流水為對象，進行光觸媒及不織布薄膜複合系統之研究，以說明此系統處理性能及其應用性。

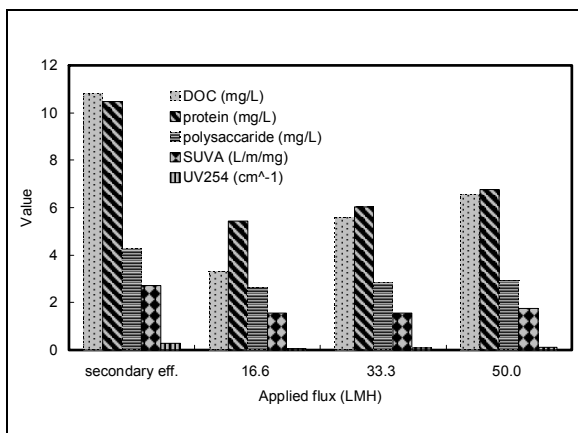
(一)不同操作通量對二級放流水有機積垢物去除之影響

在光觸媒及薄膜複合系統處理二級放流水之連續實驗中，使用不織布薄膜取代微孔薄膜以分離 TiO_2 顆粒，由於不織布薄膜孔洞較大，在適當操作條件下，可以獲得穩定操作通量及較低過膜壓力⁽³²⁾。連續實驗時，使用3種不同操作通量，分別為16.6、33.3及50.0LMH，各進行24小時連續操作。每個試程結束前，針對二級放流水有機積垢物如蛋白質(protein)、多醣體(polysaccharide)、溶解性有機物(DOC)、SUVA及UV254等取樣分析，而3種不同試程對有機積垢物去除效果，如圖五所示。從圖五中可發現，對於水中有機積垢物可以有效降低其濃度，但去除效果隨操作通量增加而降低，主要與複合系統水力停留時間縮短有關。同時，生物高分子濃度及其去除率變化，如圖六所示。其濃度隨操作通量提升而增加，與其它有機積垢物濃度變化趨勢類似。另外，以batch stirred cell test 探討不同操作通量對UF薄膜過濾性之影響，其結果如圖七所示。從圖七可以發現，未經處理的水樣本，其標準化通量衰減率達60%左右，而三種不同操作通量標準化通量衰減率均低於10%，表示可以有效改善薄膜過濾性。

(二)不同通量對複合系統過濾行為之影響

光觸媒及不織布複合系統處理二級放流水之連續實驗，各試程之過膜壓力(TMP)、比通量及濾液殘留濁度歸納如表一所示。TMP隨操

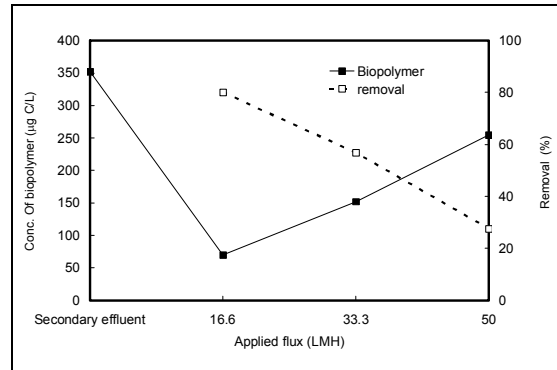
作通量增加會有累積趨勢，在操作通量為33.3LMH或以下時，其TMP值可穩定維持在2.7kPa或以下；當操作通量增至50.0LMH時，其TMP會累積至16.0 kPa。雖然累積TMP較另兩個操作通量為高，但與其它使用微孔薄膜之光觸媒及薄膜複合系統比較，其TMP仍較低。而不織布薄膜分離懸浮光觸媒顆粒時，藉由不織布薄膜表面形成多孔性過濾層可有效分離光觸媒，故濾液殘留濁度(如表一)可維持在1NTU或以下，且不同操作通量之間差異不大，此連續操作複合系統之濾液殘留濁度與一般採用微孔薄膜之複合系統獲得濾液水質相當。另外，當操作通量從16.6 增至50.0LMH時，複合系統比通量會從166降至3.1LMH/kPa。因為此時其TMP已累積至16.0kPa左右，比通量大幅降至3.1LMH/kPa。從連續實驗結果可以發現，適當操作通量(即33.3LMH 或以下)對於複合系統穩定操作相當重要，可以獲得較低過膜壓力及較高的比通量，避免薄膜積垢現象產生及節省系統之操作成本。



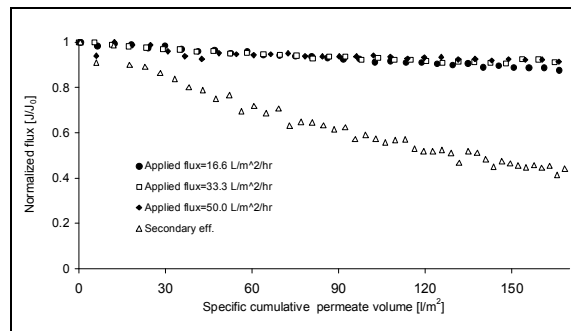
▲圖五 複合系統不同操作通量與有機積垢物量之變化(TiO₂劑量=1,000mg/L、pH=7.2、攪拌速率=150rpm、UVA燈管=4W×4、薄膜孔洞大小=2.0μm)

五、結論

光觸媒在UV光源照射下，產生具強氧化能力之氫氧自由基，可以有效分解水中生物不



▲圖六 複合系統不同操作通量對生物高分子濃度與去除率之變化(TiO₂劑量=1,000mg/L、Ph=7.2、攪拌速率=150rpm、UVA燈管=4W×4、薄膜孔洞大小=2.0μm)



▲圖七 複合系統不同操作通量之比累積濾液體積與標準化通量衰減之變化(薄膜材質=PES UF、TMP=1bar、室溫、薄膜過濾面積=27.8cm²、攪拌速率=150rpm、J₀=超純水通量)

▼表一 光觸媒及不織布複合系統不同操作通量對過濾行為之影響

操作通量 (LMH)	TMP (kPa)	殘留濁度 (NTU)	比通量 (LMH/kPa)
16.6	0.1	1.0	166.0
33.3	2.7	0.8	12.3
50.0	16.0	0.7	3.1

易分解物質或微量污染物，提升處理水水質及應用對象。本文提出不織布薄膜取代微孔薄膜用於光觸媒及薄膜複合系統，可有效分離光觸媒顆粒，以獲得良好的濾液水質及維持穩定操作通量及較低過膜壓力，並避免積垢現象發生。文中同時以深具水回收再利用潛力之二級放流水為對象，說明此複合系統在水中微量污染物及生物不易分解物質處理效果，展現本技術未來應用之潛力。

參考文獻

1. Fujishima, A, Honda K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 37-38, 1972.
2. Frank, S. N., Bard, A.J. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder", *Journal of the American Chemical Society*, 99, 303-304, 1977.
3. Italo, M., Paola, P. "Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst", *Chemical Engineering Science*, 54, 3107-3111, 1999.
4. Tennakone, K., Tilakaratne, C.T.K., Kottegoda, I.R.M. "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, 177-179, 1995.
5. Watts, R. J., Kong, S., Lee, W. "Sedimentation and reuse of titanium dioxide: application to suspended-photocatalyst reactors", *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 739-735, 1995.
6. Fernandez-Ibanez, P., Blabco, J., Malato, S., de las Nieves, F. J. "Application of the colloidal stability TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis", *Water Research*, 37, 3180-3188, 2003.
7. Kagaya, S., Shimizu, K., Araf, R., Hasegawa, K. "Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminum chloride", *Water Research*, 33, 1753-1755, 1999.
8. Gao, Y., Chen, B., Li, H., Ma, Y. "Preparation and characteristics of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties", *Materials Chemistry and Physics*, 80, 384-355, 2003.
9. Meng, Y., Huang, X., Yang, Q., Qian, Y., Kubota, N., Fukunaga, S. "Treatment of polluted river water with a photocatalytic slurry reactor using low-pressure mercury lamps coupled with a membrane", *Desalination*, 181, 121-133, 2005.
10. Zhao, Y., Xing, W., Xu, N., Wong, F. S. "Effects of inorganic salt on ceramic membrane microfiltration of titanium dioxide suspension", *Journal of Membrane Science*, 254, 81-88, 2005.
11. Lee, A. A., Choo, K. H., Lee, C. H., Lee, H. I., Hyeon, T., Choi, W., Kwon, H. H. "Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO₂ photocatalysts in drinking water treatment", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 1712-1719, 2001.
12. Molinari, R., Grande, C., Drioli, E., Palmisano, L., Schiavello, M. "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Catalysis Today*, 67, 273-279, 2001.
13. Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., Palmisano, L. "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor", *Catalysis Today*, 118, 205-213, 2006.
14. Hirooyuki, K. "Photocatalytic water treatment system photo-cat. Lower running cost-based water treatment plant use of photocatalyst", *Environmental Solution Technology*, 4, 41-43, 2005.
15. Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., Schiavello, M. "Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane process in water purification", *Journal of Membrane Science*, 206, 399-415, 2002.
16. Choo, K. H., Chang, D. I., Park, K. W., Kim, M. H. "Use of an integrated photocatalysis/hollow fiber microfiltration system for the removal of trichloroethylene in water", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 183-190, 2008.
17. Moria, S., Tomaszewska, M., Morawski, A. W. "Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation-Effectiveness of removal of three azo dyes from water", *Catalysis Today*, 129, 3-8, 2007.
18. Bosc, F., Ayrat, A., Guizard, C. "Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions", *Journal of Membrane Science*, 265, 13-19, 2005.
19. Xi, W., Geissen, S.U. "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration", *Water Research*, 35, 1256-1262, 2001.
20. Guzman, K. A., Finnegan, M. P., Banfield, J. F. "Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles", *Environmental Science & Technology*, 40, 7688-7693, 2006.
21. Turbak, A. F. "Non-woven: Theory, Process, Performance, and Testing", Tappi Press, Atlanta Georgia, 1993.
22. Chang, L. S., Gander, M., Jefferson, B., Judd, S. J. "Low-cost membranes for use in a submerged MBR", *Trans IChemE*, 79, 183-188, 2001.
23. Yoon, K., Kim, K., Wang, X., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B. "High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating", *Polymer*, 47, 2434-2441, 2006.
24. Bélafi-Bakó, K., Koutinas, A., Nemestóthy, N., Gubicza, L., Webb, C. "Continuous enzymatic cellulose hydrolysis in a tubular membrane bioreactor", *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 155-161, 2006.
25. Roy, C., Auger, R., Chénier, R. "Use of non woven textile in intermittent filters", *Water Science and Technology*, 38, 159-166, 1998.
26. Mendonça, M.B., Cammarota, M.C., Freire, D.D.C., Ehrlich, M. "A new procedure for treatment of oily slurry using geotextile filters", *Journal of Hazardous Materials*, 110, 113-118, 2004.
27. Horng, R. Y., Shao, H., Chang, W.K., Chang, M.C. "The feasibility study of using non-woven MBR for reduction of hydrolyzed biosolids", *Water Science and Technology*, 54, 85-90, 2006.
28. Chang, M. C., Horng, R.Y., Shao, H., Hu, Y. J. "Performance and filtration characteristics of on-woven membranes used in submerged membrane bioreactor for synthetic wastewater treatment", *Desalination*, 191, 8-15, 2006.
29. Starov, V., Lloyd, D., Filippov, A., Glaser, S. "Sieve mechanism of microfiltration separation", *Separation and Purification Technology*, 26, 51-59, 2002.
30. Destephen, J. A., Choi, K. "Modeling of filtration processes of fibrous filter media", *Separations Technology*, 6, 55-67, 1996.
31. Mietten-Peuchot M., Ben Aim, R., "Improvement of cross-flow microfiltration performance with flocculation", *Proceedings 5th World Filtration Congress, Nice*, 488-493, 1990.
32. Horng, R. Y., Chang, M. C., Shao, H., Hu, Y. J., Huang, C. P. "Application of TiO₂ photocatalytic oxidation and non-woven membrane filtration hybrid system for degradation of 4-chlorophenol", *Desalination*, 245, 169-182, 2009.