

电化学辅助煤基炭膜活化过硫酸氢盐 去除水体中的磺胺甲恶唑

潘宗林¹, 徐 静¹, 马焕然¹, 李怀北¹, 范新飞¹, 宋成文^{1*}, 王同华^{1,2*}

(1. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 大连 116026;

2. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 炭膜及多孔炭材料课题组, 大连 116024)

摘要: 本工作构建了电化学辅助煤基炭膜活化过硫酸氢盐(E-CM-PMS)体系, 用于水体中磺胺甲恶唑(SMX)的去除. 表征了煤基炭膜的形貌与结构, 系统考察了运行条件对 SMX 去除效率的影响, 探究了 SMX 降解机理以及该体系在不同水质背景下去除 SMX 的适用性. 研究表明, 在外加 1.5 V 电压下, 煤基炭膜对 PMS 的活化效率显著增强, 从而提升了系统对 SMX 的去除效率. 在 PMS 添加量为 0.2 g/L, 流速为 0.4 mL/min, pH 为 6.52 时, 该系统对 SMX 的去除率高达 97%, 并且在不同水质背景下均表现出较优的去除性能. 机理分析表明 SMX 的高效去除归功于非自由基(电子转移和¹O₂)和自由基(\cdot OH、SO₄⁻)机理的共同作用.

关键词: 煤基炭膜; 电化学活化; 过硫酸氢盐; 磺胺甲恶唑

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0030-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.004

自从青霉素被发现以来, 抗生素在世界范围内大量生产和使用, 为保障人类生命安全做出了巨大贡献. 目前抗生素已被广泛应用医疗和畜牧业, 但由于其大规模生产和使用, 近年来在多种自然水体中频繁检测出抗生素的存在, 对人类健康和生态环境造成了严重威胁. 开发高效、环境友好的技术用于水体抗生素的去除具有重要的意义^[1].

催化膜技术是一种耦合膜分离与高级氧化于一体的新型水处理技术, 在运行过程中, 催化膜具有物理分离和催化氧化的双重功能^[2]. 一方面, 高级氧化功能可有效缓解膜污染, 提高对污染物的去除效率; 另一方面穿透式运行模式能够提高系统的传质效率, 从而提升高级氧化的反应速率, 并且催化剂通常

负载在膜基体上, 便于再生回用^[3]. 其中, 由于过硫酸氢盐(PMS)基高级氧化技术具有强的氧化能力、宽的 pH 适应范围和长的半衰期等优势, PMS 催化膜技术在近年来也受到了学者们的广泛关注. 大量的 PMS 催化膜材料及过程被开发和应用用于水体中有机污染物如抗生素等的去除^[4].

在课题组前期工作中以廉价的煤为原料, 设计开发了一种煤基多孔炭膜(CM)^[5]. 研究发现 CM 兼具膜材料和炭材料的特性, 并且具有结构稳定、导电性好、制备工艺简单、成本低廉、易于放大的优点, 而炭材料也是常用的 PMS 活化剂, 因此 CM 被认为是一种应用于 PMS 催化膜技术的理想膜材料^[6]. 此外, 除常规的非均相固体催化剂活化技术

收稿日期: 2023-10-16; 修改稿收到日期: 2023-11-17

基金项目: 大连市科技创新基金(2021JJ12SN43); 中央高校基本科研业务费(3132023163, 3132023504)

第一作者简介: 潘宗林(1990-), 男, 安徽黄山人, 博士, 讲师, 主要从事膜法水处理领域的相关研究. * 通讯作者, 宋成文, E-mail: chengwensong@dmlu.edu.cn; 王同华, E-mail: wangth@dlut.edu.cn

引用本文: 潘宗林, 徐 静, 马焕然, 等. 电化学辅助煤基炭膜活化过硫酸氢盐去除水体中的磺胺甲恶唑[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 30-37.

Citation: Pan Z L, Xu J, Ma H R, et al. Sulfamethoxazole removal from water by electro-activation of peroxydisulfate using coal-based carbon membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 30-37.

外,电化学辅助活化也被证明是一种有效的 PMS 活化方式^[7].

基于以上分析,本文利用煤基炭膜直接活化 PMS 的方式将膜分离和高级氧化相耦合,并通过引入低压电场的方式进一步提升其活化 PMS 的效率,构建了电化学辅助煤基炭膜活化过硫酸氢盐体系(E-CM-PMS),以典型抗生素污染物-磺胺甲噁唑(SMX)为对象,研究了该体系对 SMX 的去除效果,分析了其内在机理,并系统考察了工艺参数(PMS 添加量、流速、电场强度、原料液 pH 值)对 SMX 去除效果的影响,探讨了该系统在不同水体环境中的适用性.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

本研究使用的煤基炭膜(CM)是由实验室自制,实验样品有效长度为 5.00 cm,有效面积为 7.54 cm²;所用试剂包括磺胺甲噁唑、过硫酸氢钾、甲醇、碳酸氢钠、氢氧化钾、氯化钠、腐殖酸、碘化钾、磷酸二氢钾和对苯醌均购于国药集团化学试剂有限公司;叔丁醇,阿拉丁生化科技有限公司;糠醇,天津科密欧化学试剂有限公司;盐酸,天津致远化学试剂有限公司;去离子水(电导率 $<10^{-6}$ S/cm)由大连海事大学实验室生产,自来水来自大连海事大学实验室,湖水来自大连海事大学星海湖.

1.2 表征方法

采用德国 ZEISS 公司生产的扫描电子显微镜(SUPRA 55 SAPPHIRE)观察 CM 表面和断面微观形貌;采用美国赛默飞世尔科技有限公司生产的 DXR Microscope 型激光显微拉曼光谱仪和日本理学公司生产的 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对反应前后 CM 样品的炭结构进行分析;采用德国 BRUKER 公司生产的红外光谱仪(MPA)对样品表面官能团进行表征;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific Escalab 250)对 CM 表面元素和化学组成进行分析;CM 的开路电压(OCP)和线性扫描伏安曲线(LSV)在电化学工作站(CHI660, 上海辰华仪器有限公司)上进行测试,其中以 CM、钛板和饱和甘汞电极分别作为工作电极、对电极和参比电极.

1.3 水处理实验

E-CM-PMS 体系的水处理实验装置如图 1 所

示,以管式 CM(直径 9.6 mm)为工作电极,位于 CM 中心的钛棒为对电极(直径 1.5 mm),电极间距为 2.9 mm,在实验过程中,SMX 废水在蠕动泵的作用下从炭膜内部渗透到外表面,吸附达到平衡后在进料槽中加入 PMS 触发催化反应(并同时施加电场).在一定时间间隔内由样品管接取渗透液样品,并及时加入 1 mol/L 硫代硫酸钠进行淬灭,阻止降解反应的继续发生,随后采用高效液相色谱仪(EX1600)检测其中的 SMX 浓度.为避免数据的偶然性,所有性能测试进行 3 组平行试验.实验中采用 1 mol/L 的 KOH 和 1 mol/L 的 HCl 调节溶液的 pH. PMS 利用率是采用参考文献[8]中提供的方法测定的,主要原理是根据 KI 变色特性进行分析.

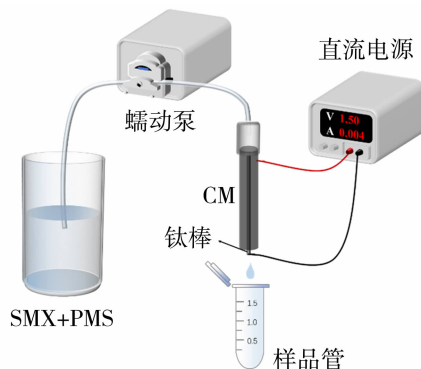


图 1 E-CM-PMS 的水处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the E-CM-PMS system

SMX 的去除率计算公式如下:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为去除率,%; C_0 为 SMX 的进料液质量浓度,mg/L; C 为渗透液质量浓度,mg/L.

2 结果与讨论

2.1 煤基炭膜的表征

CM 的扫描电镜如图 2(a)~2(d)所示,从图中可以看到 CM 是由大量的煤焦颗粒堆积而成,整体呈现出发达的多孔结构.孔径分析结果显示 CM 的孔径主要分布在 1.0~4.2 μm 之间,平均孔隙宽度为 2.1 μm ,表明所使用的 CM 属于微滤膜.

使用前后 CM 的拉曼图谱如图 3(a)所示.其中在 1360 cm^{-1} (D 峰)和 1580 cm^{-1} (G 峰)存在两个明显的特征峰,分别对应 sp^2 碳结构的“缺陷结构”和“石墨结构”,可以看出,D 峰和 G 峰的半峰宽较宽,并且两个特征峰之间存在较大的重叠,表明 CM

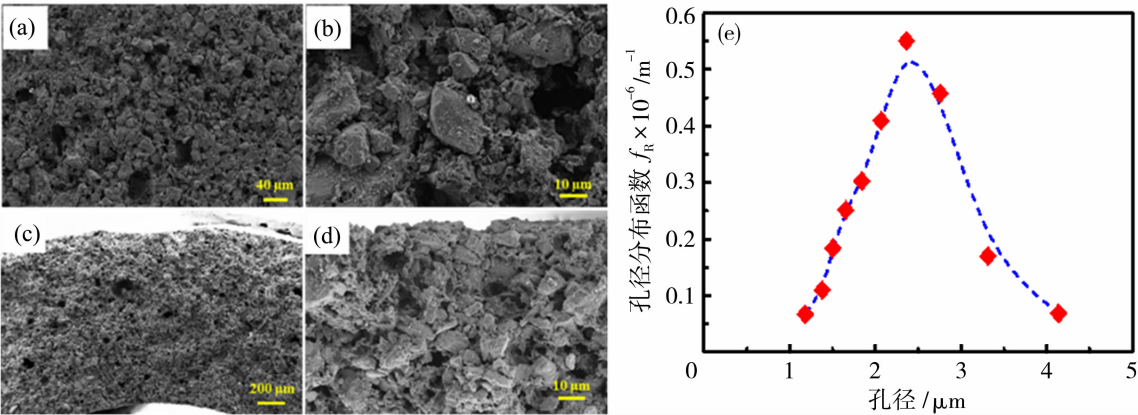


图 2 CM 的扫描电镜图(a)~(b)表面及(c)~(d)断面;(e)CM 的孔径分布图

Fig. 2 The SEM images of CM (a)~(b) surface and(c)~(d) cross-section; (e)pore size distribution of CM

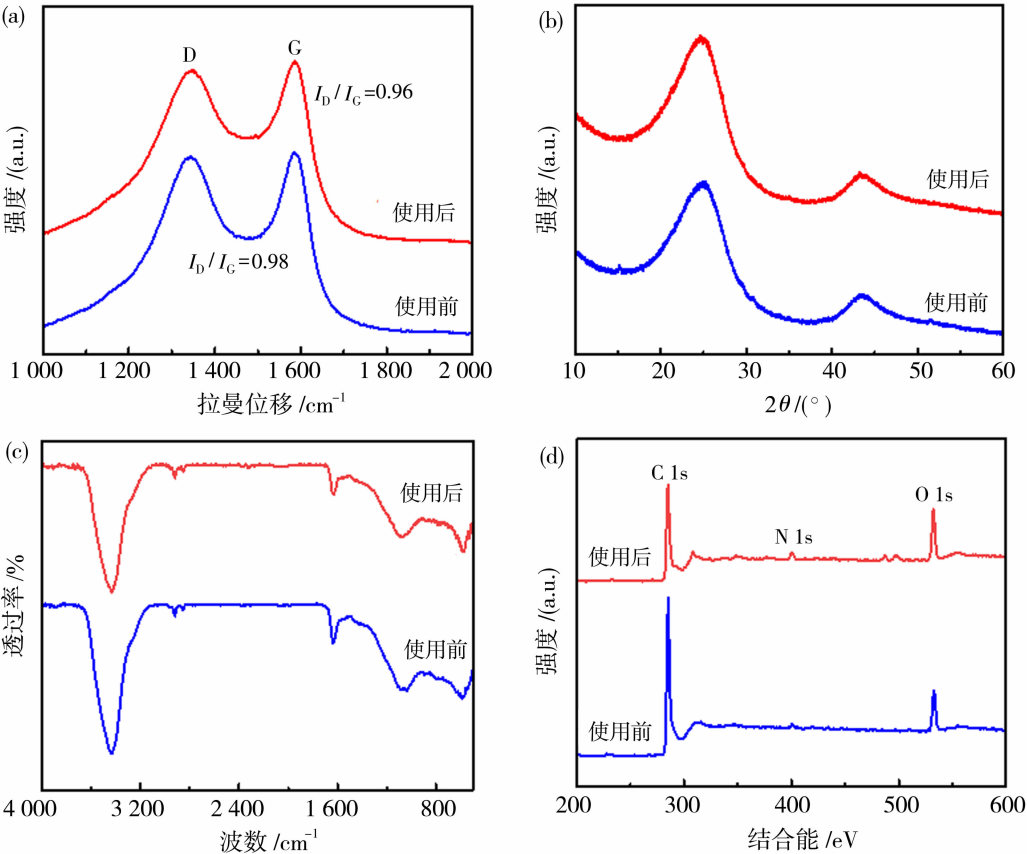


图 3 使用前后 CM 的(a)拉曼谱图;(b)XRD 谱图;(c)红外谱图和(d)XPS 谱图

Fig. 3 The (a) Raman spectra, (b) XRD spectra, (c) FTIR spectra and (d) XPS spectra of the used and fresh CM samples

的炭结构无序性较高^[9]. 对比使用前后的 CM, 两者的峰形基本一致, I_D/I_G 也相差较小, 说明在使用过程中, CM 的炭结构保持较好. 此外, CM 使用前后的 XRD 图谱峰形也无明显差别[图 3(b)], 均在 26° 和 44° 处呈现明显的特征峰, 分别与碳晶的 002 和 100 结构对应. CM 的红外图谱如图 3(c)所示, 分别

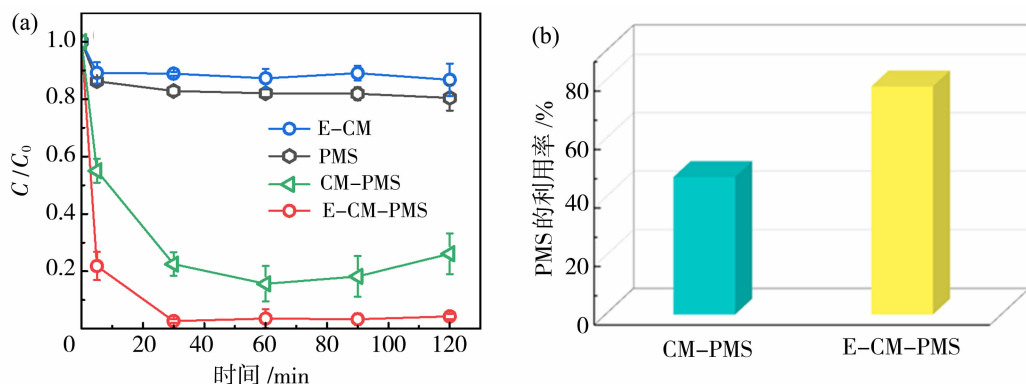
在 3 423、1 622 和 1 089 cm^{-1} 处具有吸收峰. 位于 3 423 cm^{-1} 的峰为一 OH 的伸缩振动峰, 可能是来自于膜上吸附的水分子; 位于 1 622 cm^{-1} 的峰属于双键伸缩振动区, 为 C = O 的伸缩振动峰; 位于 1 089 cm^{-1} 的峰为 C—O 的伸缩振动峰或—OH 的弯曲振动峰. 此外, 还采用 XPS 对 CM 使用前后

的元素组成进行了分析[图 3(d)], 285、400 和 532 eV 的峰分别代表 CM 中的 C、N 和 O 元素. 由图 3(c)和 3(d)可以看出, 使用前后 CM 的化学结构也没有发生明显改变. 以上结果表明, 在电化学活化 PMS 降解 SMX 的过程中, CM 的结构性质稳定, 没有发现明显改变.

2.2 E-CM-PMS 体系去除水中磺胺甲恶唑的性能

图 4 为不同体系对 SMX 的去除效果. 在电场辅助炭膜(E-CM)和单独 PMS 体系中, 对 SMX 的去除效率均较低, 运行 120 min 时 SMX 去除率分别为 18%和 20%. 在未加电场的 CM 直接活化 PMS (CM-PMS)体系中, SMX 的去除效率有所提升, 约为 80%, 在处理 120 min 时, SMX 的去除率仍能达

到 75%, 相比于单独的 PMS 体系提升了 55%, 说明 CM 对 PMS 具有一定的活化作用. 在电辅助 CM 活化 PMS(E-CM-PMS)体系中(施加 1.5 V 偏压), 对 SMX 的去除能力进一步提升, 在处理时间为 30 min 时, SMX 去除率高达 98%, 随着处理时间的延长, SMX 去除率可保持在较高水平, 运行 120 min 后仍能达到 96%. 此外, 还对 CM-PMS 和 E-CM-PMS 两个体系的 PMS 利用率进行了分析[图 4(b)]. 在 CM-PMS 体系中, PMS 利用率为 47%左右. 而在 E-CM-PMS 系统中, PMS 利用率提升到了 78%左右, 相较于 CM-PMS 体系提高了 31%, 这表明施加电场促进了 CM 对 PMS 的活化效率, 从而提升了对 SMX 的去除性能.



(条件: CSMX=20 mg/L, DPMS=0.2 g/L, 流速=0.4 mL/min, E=1.5 V, pH 未调节)

图 4 (a) 不同运行条件下 SMX 的去除性能和(b) CM-PMS、E-CM-PMS 系统的 PMS 利用率

Fig. 4 (a) The SMX removal under different operation conditions and (b) the PMS utilization of CM-PMS and E-CM-PMS during the operation

2.3 操作条件对磺胺甲恶唑去除性能的影响

PMS 的添加量是活化 PMS 体系的重要影响参数, 会直接影响活性物种的生成量, 从而影响其水处理效果. 由图 5(a)可知, 当 PMS 添加量为 0.1 g/L 时, 体系对 SMX 的去除率在 60%左右. 随着 PMS 添加量增加到 0.2 g/L, SMX 的去除率有了较大的提升, 在运行 120 min 时, SMX 去除率可达到 97%左右. 进一步提升 PMS 添加量至 0.5 g/L 时, 体系对 SMX 的去除率进一步提升 98%, 但相比于 0.2 g/L PMS 添加量时提升效果不明显. 综合考虑运行成本和处理效果, 本文后续实验选择 PMS 的添加量为 0.2 g/L.

流速会影响污染物和 PMS 在膜上的停留时间, 从而影响对污染物的降解能力, 图 5(b)给出了不同流速下体系对 SMX 的去除效果. 当流速为 0.8 mL/min 时, 体系对 SMX 的去除率相对较低,

120 min 处理过程基本维持在 65%左右. 当降低流速至 0.4 mL/min 时, SMX 的去除率明显提升, 达到 97%左右, 说明在该流速下污染物、PMS 和膜充分接触, 保证了 PMS 的高效活化和污染物的充分降解. 当流速进一步降低至 0.2 mL/min 时, SMX 的去除率相较于流速为 0.4 mL/min 时提升不明显. 因此, 综合考虑选用 0.4 mL/min 为后续实验的最佳流速.

图 5(c)给出了不同初始 pH 条件下体系对 SMX 去除性能的影响, 在未调节的条件下, 溶液的初始 pH 为 6.52, 当初始 pH 调节为 6 和 9 时, SMX 的去除率变化不大, 均为 98%左右. 但当 pH=3 时, SMX 去除率有所降低, 在处理 120 min 后, SMX 去除率约为 80%. 这是由于在酸性条件下 PMS 主要以 H_2SO_5 形式存在, 难以被活化, 并且过多的 H^+ 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 具有一定的清除作用[式(2)]

~(3)]^[10]. 当 pH=12 时, SMX 的去除性能下降趋势更加明显, 运行 120 min 后 SMX 去除率仅为 10%. 这可以归因于在碱性条件下 SO₄^{·-} 的自淬反应[式(4)和 SO₄^{·-} 与 ·OH 之间的反应[式(5)]^[11-12].

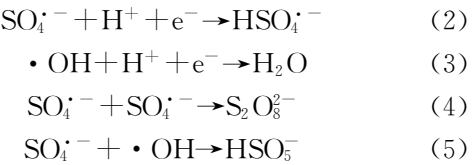


图 5(d)所示为不同外加电压下体系的 SMX 去除性能. 当外加电压为 1.0 V 时, SMX 的去除效率相较于未加电时有明显提升, 经 120 min 处理后, SMX 去除率可达到 93%左右. 这表明外加电场促进了炭膜对 PMS 的活化, 促进活性物质的生成, 提高对 SMX 的降解能力. 当施加 1.5 V 电场时, SMX 去除率可维持在 98%左右. 当继续提升电压至 2.0 V 及 2.5 V 时, SMX 去除率与 1.5 V 时无明显提升. 因此选取 1.5 V 为最佳外加电压.

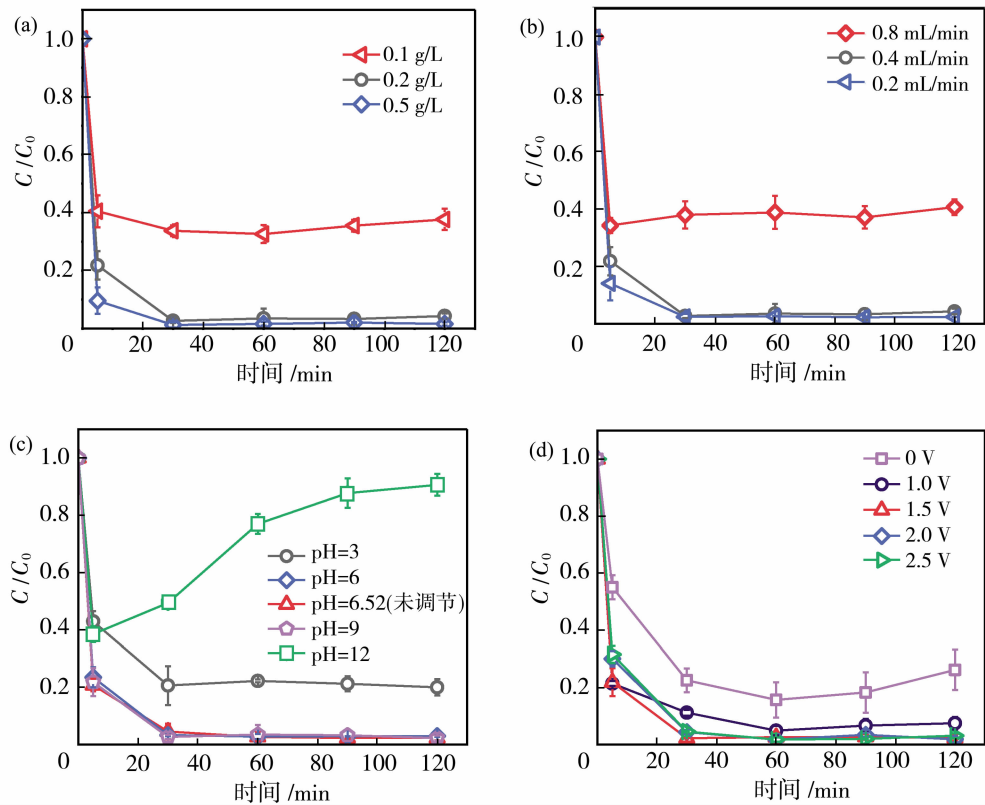


图 5 (a) PMS 添加量、(b) 流速、(c) pH 和(d) 电场强度对 E-CM-PMS 体系去除 SMX 性能的影响

Fig. 5 Effects of (a) PMS dosage, (b) flow rate, (c) pH value and (d) electric field intensity on the SMX removal by E-CM-PMS

2.4 水质背景对 SMX 去除性能的影响

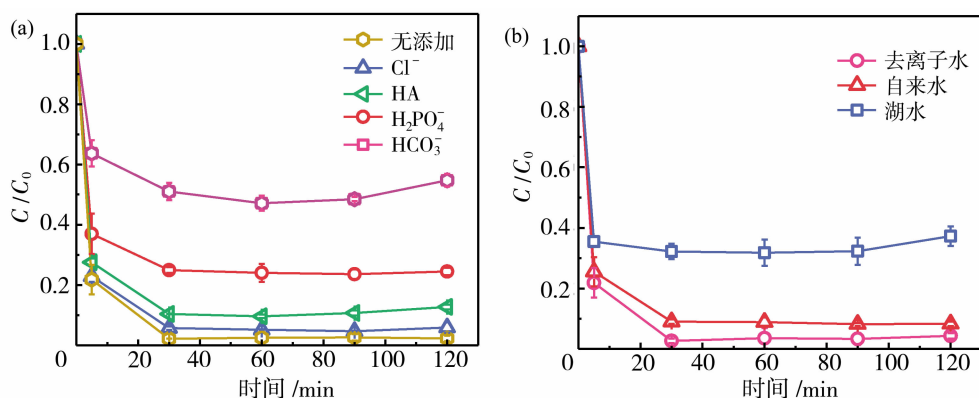
无机离子和天然有机物是天然水体中常见的物质, 本节研究了典型阴离子 Cl⁻、H₂PO₄⁻、HCO₃⁻ 和腐殖酸(HA)对 E-CM-PMS 体系中 SMX 的去除性能的影响[图 6(a)]. 可以发现其中 HCO₃⁻ 的影响最为显著, 这可能是由于 HCO₃⁻ 会淬灭 SO₄^{·-} 等活性自由基导致的[式(6)]^[6]. H₂PO₄⁻ 存在时, SMX 去除率下降至 76%左右, 这可归因于 H₂PO₄⁻ 的存在会影响 PMS 的电吸附, 进而影响降解实验^[13]. HA 的加入使得 SMX 的去除效率轻微下降

至 90%, 这是因为 HA 作为典型的溶解性有机物对活性自由基具有一定的清除作用, 同时 HA 和 SMX 在阳极表面的竞争性吸附和氧化也会降低 SMX 的去除率^[14]. Cl⁻ 对 SMX 降解实验的影响较小, 这是因为带负电荷的 Cl⁻ 可以作为 PMS 的电子供体, 一定程度上保证 SO₄^{·-} 和 ·OH 的生成^[15].

HCO₃⁻ + SO₄^{·-} → SO₄²⁻ + HCO₃[·] + H⁺ (6)
E-CM-PMS 体系在实际水体(湖水、自来水)中的应用性能如图 6(b)所示. 相比之下, 在湖水中, 该体系对 SMX 的去除率下降较为明显, 经 120 min

处理后,SMX 去除率为 63%,而在自来水和去离子水中的去除效率较高,这主要归因于湖水中存在较

多的杂质而导致的.但总体而言,E-CM-PMS 体系在实际水体中仍展现出较好的适用性.



(操作条件: CSMX=20 mg/L, DPMS=0.2 g/L, 流速=0.4 mL/min, E=1.5 V, pH 未调节)

图6 (a) 无机阴离子及腐殖酸和(b)水质对 SMX 降解实验的影响

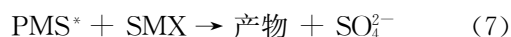
Fig. 6 Effects of the (a) inorganic anions and humic acids and (b) water matrices on the SMX removal

2.5 E-CM-PMS 体系处理 SMX 的机理

为了确定 E-CM-PMS 体系中主要的活性物质,分别采用甲醇(Methanol)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)及糠醇(FFA)进行了自由基淬灭实验.由图 7(a)可知,当溶液中加入足量甲醇时,SMX 去除率下降至 91%,加入叔丁醇时,SMX 去除率下降至 86%,表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在该体系中对 SMX 的降解存在一定作用.添加对苯醌对 SMX 的去除率影响不大,推断出 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在该体系中作用不明显.通过糠醇对溶液中的 $^1\text{O}_2$ 进行淬灭,发现加入糠醇后,SMX 去除率下降至 74% 左右,说明 $^1\text{O}_2$ 在该体系中对 SMX 的降解起到较明显作用.此外,通过开路电压实验(OCP)分析了电子转移在该体系中对 SMX 去除的贡献[图 7(b)].在 500 s 左右时向溶液加入了 PMS,此时电压快速升高,表明 CM 迅速吸附 PMS,并且 CM 和 PMS 之间发生了电子重新分布.随后在 3 300 s 左右时向溶液加入了 SMX,可以看到电压明显降低,表明该体系中发生了较为明显的直接电子转移,但相比与未加电场,E-CM-PMS 体系的电子转移性能变化并不大.

总的来说,E-CM-PMS 体系中 SMX 的高效降解是由非自由基(电子转移和 $^1\text{O}_2$)机理和自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)机理同时作用的结果.推断出了 E-CM-PMS 体系去除 SMX 可能的机理示意图(图 8):在 E-CM-PMS 体系中,PMS 和 SMX 分子在蠕动泵的驱动下随着水流到达 CM 表面,由于 CM 良

好的吸附性能,PMS 和 SMX 分子被吸附在 CM 表面,部分 PMS 被活化,将 SMX 分子氧化降解.外加电场的引入可增加 CM 表面的正电荷数量,增强对 PMS 的吸附作用,从而提高了 PMS 的活化效率,在 CM 表面活化的 PMS (PMS^*)则会发生以下反应:(1) 作为电子供体,与 SMX 分子通过直接电子转移发生反应[式(7)]^[16];(2) 分解成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性物质[式(8)~(9)]^[17].此外,PMS 还能在阳极表面积累,并通过自分解生成 $^1\text{O}_2$ [式(10)],同时, O_2 捕获 PMS 的自由能也可生成 $^1\text{O}_2$ [式(10)]^[17].由文献[18]相关分析可知,SMX 分子中与苯环相连的氨基最为活泼,最易受到包括活性物种的攻击,此外,苯环上与 S 元素相连接的 C 原子、五元环上与甲基相连的 C 原子、以及五元环上的 N 原子也容易被亲核试剂和亲电试剂攻击.结合该体系中活化 PMS 生成的活性氧物种($^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)和直接电子转移作用,可以推断在处理过程中,SMX 上苯环处氨基首先被氧化成亚硝基,然后发生恶唑环开环和 S-C 键断裂等反应成小分子中间产物,然后小分子中间产物可在氧化剂的作用下进一步氧化分解,甚至矿化成 H_2O 、 CO_2 等物质,最终在 CM 外表面得到处理后的渗透液.



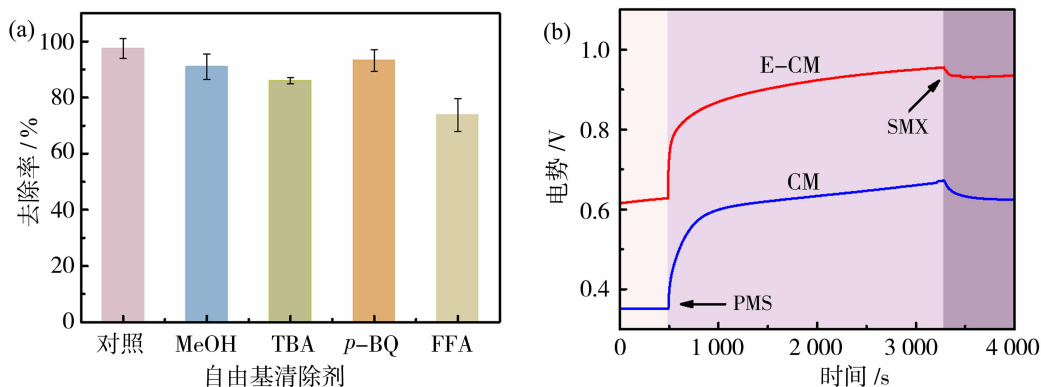


图 7 (a)添加猝灭剂对 SMX 去除性能的影响和(b)不同体系的开路电压测试曲线

Fig. 7 (a) Effect of adding radical scavengers on SMX removal performance and (b) The open-circuit potential curves of different systems

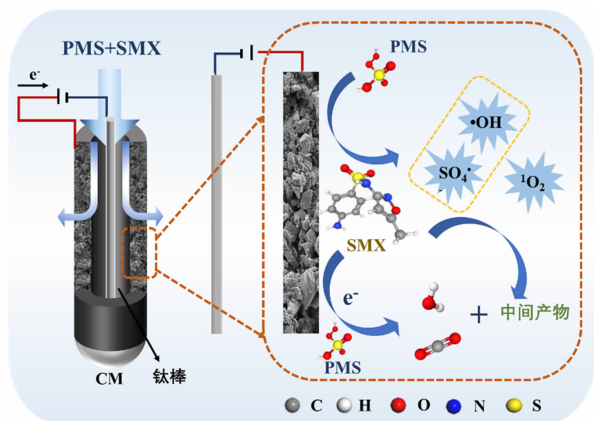


图 8 E-CM-PMS 处理 SMX 的过程机理示意图

Fig. 8 The schematic diagram of the SMX treatment by E-CM-PMS

3 结论

本文以多孔煤基炭膜为阳极,通过引入电化学反应构建了电化学辅助煤基炭膜活化过硫酸氢盐体系,实现膜分离和高级氧化的耦合并用于水体中 SMX 的去除.结果表明,电化学辅助下 CM 对 SMX 的去除效率显著提升,且处理前后 CM 的结构较为稳定,未发生明显变化.在最佳实验条件(0.2 g/L PMS 添加量,流速为 0.4 mL/min, pH 为 6.52,电压为 1.5 V)下,E-CM-PMS 体系对 20 mg/L SMX 的去除率达到 97%,并且在不同水质背景下均表现出较高的 SMX 去除效率,展现了良好的适用性.机理研究表明 E-CM-PMS 体系对 SMX 的高效去除是由于 PMS 的高效活化产生了活性物质将 SMX 分子氧化降解而实现的,其作用机理包括非自由基(电子转移和¹O₂)和自由基(·OH、SO₄^{·-})机理.总

体而言,E-CM-PMS 体系在去除水体中 SMX 应用方面展现出较好的应用前景.

参考文献:

- [1] Shahid MK, Kashif A, Fuwad A, *et al.* Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water — A critical review[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 442: 213993.
- [2] Li N, Lu X, He M, *et al.* Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: A review[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 414: 125478.
- [3] Rosman N, Salleh W N W, Mohamed M A, *et al.* Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2018, 532: 236—260.
- [4] Yu C, Xiong Z, Zhou H, *et al.* Marriage of membrane filtration and sulfate radical-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for water purification: Current developments, challenges and prospects[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133802.
- [5] Pan Z, Yu F, Li L, *et al.* Low-cost electrochemical filtration carbon membrane prepared from coal via self-bonding[J]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123928.
- [6] Ma H, Xu S, Zhang X, *et al.* N-doped coal-based carbon membrane coupling peroxymonosulfate activation for bisphenol A degradation: The role of micro-carbon structure and nitrogen species[J]. *J Clean Prod*, 2023, 423: 138713.
- [7] Li C, Zhu X, Yang S, *et al.* Novel strategy for the efficient degradation of organic contaminants using porous graphite electrodes: Synergistic mechanism of anodic

- and cathodic reactions[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132340.
- [8] Liang C, Huang CF, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 1540–1543.
- [9] Pan Z, Yu F, Li L, *et al.* Electrochemical filtration carbon membrane derived from coal for wastewater treatment: Insights into the evolution of electrical conductivity and electrochemical performance during carbonization[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 247: 116948.
- [10] Zhai X, Chen X, Shi X, *et al.* Simultaneously enhancing purification, catalysis and in situ separation in a continuous cross-flow catalytic degradation process of multi-component organic pollutants by a double-layer PVDF composite membrane[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107160.
- [11] Ahmadi M, Ghanbari F Combination of UVC-LEDs and ultrasound for peroxymonosulfate activation to degrade synthetic dye: influence of promotional and inhibitory agents and application for real wastewater[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25: 6003–6014.
- [12] Ao X, Liu W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. *Chem Eng J*, 2017, 313: 629–637.
- [13] Yang D, Wang Y, Zhao J, *et al.* Strong coupling of super-hydrophilic and vacancy-rich g-C₃N₄ and LDH heterostructure for wastewater purification: Adsorption-driven oxidation[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2023, 639: 355–368.
- [14] Song H, Yan L, Jiang J, *et al.* Electrochemical activation of persulfates at BDD anode: Radical or nonradical oxidation? [J]. *Water Res*, 2018, 128: 393–401.
- [15] Wang Y, Wei N, Zeng J, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube modified ultrafiltration membrane activating peroxymonosulfate for catalytic transformation of phosphonate and mitigation of membrane fouling[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 314: 123522.
- [16] Wang Y, Zhou C, Wu J, *et al.* Insights into the electrochemical degradation of sulfamethoxazole and its metabolite by Ti/SnO₂-Sb/Er-PbO₂ anode[J]. *Chinese Chem Lett*, 2020, 31: 2673–2677.
- [17] Song H, Yan L, Wang Y, *et al.* Electrochemically activated PMS and PDS: Radical oxidation versus non-radical oxidation [J]. *Chem Eng J*, 2020, 391: 123560.
- [18] Ma H, Li X, Pan Z, *et al.* MOF derivative functionalized titanium-based catalytic membrane for efficient sulfamethoxazole removal via peroxymonosulfate activation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 661: 120924.

Sulfamethoxazole removal from water by electro-activation of peroxymonosulfate using coal-based carbon membrane

PAN Zonglin¹, XU Jing¹, MA Huanran¹, LI Huaibei¹, FAN Xinfei¹,
SONG Chengwen¹, WANG Tonghua^{1,2}

(1. College of Environmental Sciences and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026;
2. Group of Carbon Membrane and Porous Carbon Materials, State Key Laboratory of Fine Chemicals,
School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: An electrochemical enhanced coal-based carbon membrane (CM) peroxymonosulfate activation (E-CM-PMS) system was constructed for the removal of sulfamethoxazole (SMX) from water. The morphology and structure of CM were characterized. The effects of operating conditions on the removal efficiency of SMX were systematically investigated. The SMX degradation mechanism and the applicability of E-CM-PMS for SMX removal from different water matrixes were also investigated. Results show that the PMS activation efficiency of CM is significantly enhanced under the applied voltage of 1.5 V, thus improving its SMX removal efficiency. When the PMS dosage is 0.2 g/L, the flow rate is 0.4 mL/min, and the pH value is 6.52, the SMX removal rate of the system is up to 97%, and it also exhibits good

(下转第 48 页)

[25] 周名勇, 王灵辉, 林春儿, 等. 表面肝素固定化提高聚醚砜膜血液相容性[C]// 2016 年中国-东盟医药生物膜科学与技术研讨会. 中国膜工业协会, 2016.

[26] 赵 肖. 中空纤维膜的层层自组装制备及其在膜式氧合器中的应用研究[D]. 广州: 暨南大学, 2016.

Key words: coal-based carbon membrane; electro-activation; peroxymonosulfate; sulfamethoxazole