葛 旭,钱煦斌,徐 磊,等.水中磺胺甲恶唑电氧化降解技术研究——基于多孔 Ti_4O_7 电极的连续折流电催化氧化装置 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4387-4397.
Ge X, Qian X B, Xu L, et al. Research on electrocatalytic oxidation technology of aqueous sulfamethoxazole --Using a continuous baffle flow device based on porous Ti_4O_7 anodes [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4387-4397.

水中磺胺甲恶唑电氧化降解技术研究
——基于多孔 Ti_4O_7 电极的连续折流电催化氧化装置

葛 旭[1],钱煦斌[1],徐 磊[1*],骆竹君[1,2],唐少宇[2],牛军峰[1] (1.华北电力大学环境科学与工程学院,北京 102206；2.东莞理工学院生态环境工程技术研发中心,广东 东莞 523808)

摘要：通过真空等离子体喷涂技术成功制备多孔 Ti_4O_7 电极,并构建连续折流式电催化氧化装置,以实现水中磺胺甲恶唑(SMX)的有效降解.考察了操作条件对 SMX 降解效率的影响,计算了体系能耗,并评估了系统的稳定性和实际废水处理效果,同时推测了 SMX 的电催化降解机理.结果表明,在 10mg/L SMX 初始浓度、5mmol/L 电解质浓度、5mA/cm^2 电流密度、27mL/min 溶液流速的反应条件下,连续折流式电催化氧化装置对 SMX 的去除效率可达 82.0%、降解能耗 13.1kWh/m^3、矿化效率 34.2%、矿化电流效率 0.7%. SMX 的主要降解机理为间接氧化, •OH 和 $SO_4^{\bullet-}$在 SMX 降解反应中的贡献效率分别为 76.1%和 5.8%,其主要降解路径主要为羟基化、断键、氧化和耦合,最终生成小分子物质.对实验配水和实际废水的长期处理过程中表现出良好的 SMX 降解性能和运行稳定性,实际废水中 SMX 去除效率、TOC 去除效率和 COD 去除效率等分别为 100%、19.8%、72.2%,且经过电氧化处理后废水毒性降低.因此,基于多孔 Ti_4O_7 电极的连续折流式电催化氧化装置可实现对水中 SMX 的有效去除.

关键词：电催化氧化；磺胺甲恶唑；多孔 Ti_4O_7；连续折流反应器；间接氧化
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4387-11

Research on electrocatalytic oxidation technology of aqueous sulfamethoxazole --Using a continuous baffle flow device based on porous Ti_4O_7 anodes. GE Xu[1], QIAN Xu-bin[1], XU Lei[1*], LUO Zhu-jun[1,2], TANG Shao-yu[2], NIU Jun-feng[1] (1.College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China；2.Research Center for Eco-Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4387~4397

Abstract：A continuous baffle flow electrocatalytic oxidation device, using porous Ti_4O_7 anodes prepared through vacuum plasm spraying technology, was developed to achieve the effective degradation of sulfamethoxazole (SMX) in wastewater. The effects of operation conditions on SMX degradation efficiency were examined, the energy consumption and the stability of the system were assessed in the treatment of actual wastewater. The possible electrocatalytic degradation mechanism of SMX was also proposed. SMX removal efficiency, energy consumption, mineralization efficiency and mineralization current efficiency could reach at 82.0%, 13.1kWh/m^3, 34.2% and 0.7%, respectively, at the initial SMX concentration of 10mg/L, Na_2SO_4 concentration of 5mmol/L, current density of 5mA/cm^2, and solution velocity of 27mL/min. The primary degradation mechanism of SMX was indirect oxidation, and the contribution efficiencies of •OH and $SO_4^{\bullet-}$ were 76.2% and 5.8%, respectively. The dominant degradation pathways were hydroxylation, N-S bond cleavage, oxidation and coupling reactions. The device exhibited good stability during the long-term treatment of both experimental and actual wastewaters, with SMX degradation efficiency, TOC removal efficiency, and COD removal efficiency in actual wastewater reaching 100%, 19.8%, and 72.2%, respectively. The electrocatalytic oxidation device effectively degraded SMX, and it also reduced the toxicity. Therefore, the continuous baffled flow electrocatalytic oxidation device based on the porous Ti_4O_7 electrode can effectively eliminate SMX from wastewater.

Key words：electrocatalytic oxidation；sulfamethoxazole；porous Ti_4O_7；continuous baffle flow device；indirect oxidation

自 1929 年亚历山大·弗莱明发现青霉素以来,抗生素被广泛应用于抵御人类和动物的细菌性疾病[1].磺胺甲恶唑(SMX)是一种典型的磺胺类抗生素,因其有效的广谱杀菌性能与低成本而被广泛应用于畜牧养殖、人类医疗和水产养殖等领域[2-3].由于 SMX 的过度或不当使用,大量未被代谢的 SMX 通过畜牧养殖废水和医疗废水等途径持续进入水环境.研究表明污水处理厂和地表水中 SMX 浓度高达

收稿日期：2025-01-06
基金项目：国家重点研发计划政府间国际科技创新合作项目(2022YFE0135700);国家自然科学基金资助项目(52370076);中央高校基本科研业务费资助项目(2023MS063)
* 责任作者, 副教授, xulei@ncepu.edu.cn

100~2500ng/L 和 60~150ng/L,甚至在饮用水中也能检测到 12ng/L 的 SMX[4-8].由于其分子结构稳定性强, SMX 在水环境中不易被降解并对生态系统和人类健康构成重大风险,例如,它能够干扰水生生物的内分泌系统、促进抗性基因的传播以及诱发水生生态系统结构和功能的改变[9-10].我国生态环境部已将抗生素列入重点管控新污染物清单(2023 年版).因此,在废水处理以及水体修复过程中的 SMX 高效去除显得尤为关键.

目前,水中 SMX 去除技术主要有物理法、生物法和高级氧化法(AOPs)等[2].物理法主要包括吸附、萃取、沉淀和膜分离等,物理法只实现了 SMX 的物理相转移,并未有效降解 SMX,常作为辅助处理方法[11].生物法通过微生物生命活动实现水中多种污染物的降解,具有运行成本低、低碳环保、易于扩大化等优点,是废水处理的理想方法,然而其往往需要进行优势菌种驯化,且水中抗生素能够降低微生物活性并产生抗性基因[12].相比于传统的污水处理技术,AOPs 被认为是水中难降解有机物的有效处理方法[13-14],主要通过产生强氧化性自由基,例如羟基自由基(•OH)、氯自由基、超氧阴离子等,实现水中难降解有机污染物的有效降解[15].常见的 AOPs 技术有臭氧催化、Fenton 反应、光催化、电催化氧化、超声波氧化等.其中,电催化氧化具有氧化能力强、反应条件温和、操作简便、无药剂添加及兼容性强等优点,已广泛应用于水中多种有机污染物的降解[15].电催化氧化可通过阳极表面直接氧化反应和强氧化性自由基的间接氧化反应[16],实现目标污染物的高效降解[17].研究表明,以 SnO_2-Sb、β-PbO_2、Ti_4O_7 和 BDD 等为阳极可实现水中 SMX、四环素和氟喹诺酮等抗生素及其他难降解有机污染物的高效电催化降解和脱毒[18-22].然而,现有研究主要为实验室内的批示实验,对水中 SMX 的连续式电催化降解性能和机理研究较少,且缺乏电催化氧化在水中抗生素降解过程中的稳定性研究.在电极材料方面,传统的 SnO_2-Sb、β-PbO_2、Ti_4O_7 和 BDD 电极在制备过程中需要繁琐的高温煅烧、电化学沉积和气相沉积等方法,限制了快速和大规模制备.作为一种新型电极材料, Ti_4O_7 电极具有制备方法简单和易于工业化生产等优势,具有良好的应用前景[18],但 Ti_4O_7 电极处理抗生素废水的稳定性研究较少.

本研究通过制备多孔 Ti_4O_7 电极并构建连续折流电催化氧化装置,研究水中 SMX 的连续式电氧化降解性能和机理,并分析电极微观形貌和元素组成.考察 Na_2SO_4 电解质浓度、电流密度、溶液流速和 SMX 初始浓度对 SMX 降解性能和能耗的影响.利用叔丁醇和甲醇作为自由基淬灭剂,分析 SMX 电催化氧化过程中的活性物种.利用超高效液相色谱-Orbitrap 质谱,分析电氧化降解中间产物,并推测 SMX 降解路径.分析连续折流电催化氧化装置处理实验配水和实际废水过程中的 SMX 降解效率、TOC 去除率和毒性削减,评价电氧化体系长期运行稳定性.研究结果有望为电催化氧化新型装置研发、水中难降解有机污染物降解机理和废水连续式电氧化处理提供数据支撑和理论支持.

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

多孔钛板(有效尺寸 150mm×50mm,厚度 2mm,平均孔径 30μm)购自宝鸡市盈高金属材料有限公司;Ti_4O_7 粉末(纯度>99.5%,粒径 15~45μm)购自湖南科莱有限公司;不锈钢网电极(有效尺寸 150mm×50mm,厚度 2mm,孔径为 1mm)购自中国无锡翔鹏筛网制品有限公司;SMX($C_{10}H_{11}N_3O_3S$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、叔丁醇($C_4H_{10}O$)和甲醇(CH_3OH)购自阿拉丁生化科技股份有限公司;大肠杆菌 GDMCC1.173 采购于广东微生物培养收集中心;实验用水均为实验室自制去离子水.

1.2 电极制备及表征

以多孔钛板为基体,采用真空等离子体喷涂技术制备 Ti_4O_7 电极,喷涂设备为 XM-80SK 控制柜(休玛喷涂机械有限公司,上海,中国).相关参数如下:喷涂功率 40kW,喷涂气体为氩气(60L/min)和氢气(10L/min),喷涂距离 100mm,基体预热温度 300℃,Ti_4O_7 喷涂量为 200g/m^2[23].

通过扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300,蔡司,德国)与能谱仪(EDS, XFlash6,布鲁克,德国)对 Ti_4O_7 电极的微观形貌和表面元素进表征.使用 X 射线衍射仪(XRD, BRUKER D8Advance,布鲁克,德国)检测 Ti_4O_7 电极晶体结构.通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha,赛默飞,美国)分析 Ti_4O_7 电极的表面元素组成和价态.通过全自动物理吸附仪(BET,

ASAP2460, Micromeritics,美国)测量 Ti_4O_7 材料的孔径分布.通过压汞仪(MIP, AutoPore IV 9500, Micromeritics,美国)测定 Ti_4O_7 电极孔结构.

1.3　电催化降解实验

电催化氧化体系示意图如图 1 所示,由直流电源、蠕动泵、连续折流电氧化反应器、电极和进水箱组成.连续折流电氧化反应器有效尺寸为 210mm×64mm×180mm,电极间距为 10mm.连续折流电氧化反应器内采用了多电极排列方式,包含 3 片多孔 Ti_4O_7 阳极和 4 片不锈钢网阴极,溶液通过蠕动泵进入反应器并以折流方式依次通过各电极直至出水口,分别将从进水口向出水口方向的第 1、2 和 3 块阳极命名为#1、#2 和#3.分别从#1、#2 和#3 号电极后取样作为各电极处理后的溶液.为了探究操作条件和水质参数对 SMX 去除效果的影响规律,在实验过程中分别以 Na_2SO_4 电解质浓度(2.5~15mmol/L)、电流密度(1~6mA/cm^2)、溶液流速(9~45mL/min)以及 SMX 初始浓度(0.5~20mg/L)作为考察因素,研究体系 SMX 降解性能和能耗.上述各影响因素参数结合理论支撑、实验验证及工程导向,系统阐明各因素对降解性能的作用机制,为技术优化与工程应用提供科学依据.在上述实验中,仅改变当前变量,其他反应条件不变.此外,在电催化体系中,分别添加 100mmol/L 和 500mmol/L 的叔丁醇和甲醇作为自由基淬灭剂,探究不同自由基对 SMX 降解的贡献率.

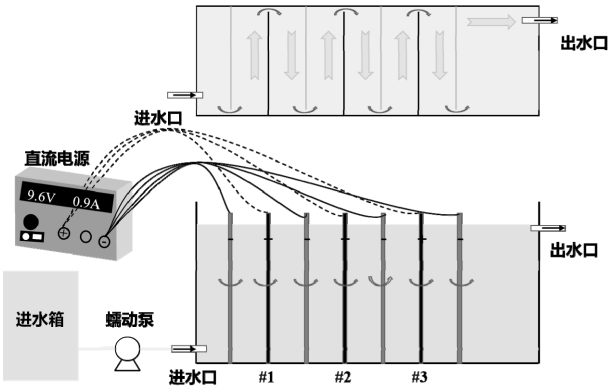


图 1　连续折流式电催化氧化体系示意

Fig.1　Schematic diagram of continuous baffle flow electrocatalytic oxidation system

1.4　分析方法

SMX 浓度采用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1260Infinity II LC System, Agilent Technologies Inc,美国)检测,样品通过 Xbridge BEH C18 色谱柱(2.1mm×50mm, 1.7μm, Waters,美国)进行分离,色谱柱温度保持在 40℃,由 G7114A 可变波长检测器在 265nm 波长进行检测.流动相为 0.1%甲酸水和乙腈的混合液,体积比为 30:70,流速为 0.3mL/min,进样量为 20μL.

分别采用化学需氧量(COD)和氨氮双参数测定仪(5B−3C(V10),联华,中国)、总有机碳分析仪(multi N/c 3100/1, Analytik Jena AG,德国)测定连续折流电氧化反应器内不同位置处溶液的化学需氧量 COD 和总有机碳含量(TOC).

采用超高效液相色谱−Orbitrap 质谱(UPLC−Orbitrap−MS/MS) (Dionex Ultimate 3000and Q Exactive Focus, Thermo Fisher Scientific Inc.,德国)检测 SMX 降解中间产物,进样量为 10μL,色谱柱为 ACQUITY BEH C18column (2.1mm×50mm×1.7μm, Waters,美国),流动相流速为 0.25mL/min,在正离子模式下使用的流动相为 0.1%甲酸和甲醇,在负离子模式下使用的流动相为 2mmol/L 乙酸铵和甲醇,梯度变化以甲醇的比例表示均为: 0~2min, 5%; 2~8min, 5%线性增加到 95%; 8~12min, 95%; 12~12.1min, 95%线性下降到 5%; 12.1~15min, 5%.

SMX 电化学降解能耗计算方法,见式(1).

$$E = \frac{U \cdot I}{1000 \cdot Q} \tag{1}$$

式中: E 是降解 SMX 的能耗, kWh/m^3; U 是反应体系电压, V; I 是电流, A; Q 是溶液流速, m^3/h.

在 SMX 降解过程中的矿化电流效率(MCE)计算方法,见式(2)[24].

$$\mathrm{MCE}(\%) = \frac{n \cdot F \cdot \Delta(\mathrm{TOC})_{\exp}}{10 \cdot 12000 \cdot I \cdot \Delta t} \times 100\% \tag{2}$$

式中:n 是 SMX 完全矿化所需电子数, n=88; F 是法拉第常数, 96485C/mol; $\Delta(\mathrm{TOC})_{\exp}$ 是 TOC 的减低量; 10 是 SMX 中碳原子的数量; 12000 是碳的相对原子质量, mg/mol; I 是施加电流, A; Δt 是反应时间, s.

1.5　大肠杆菌的培养及毒性评价

大肠杆菌培养和毒性评价方法参照文献[25].将大肠杆菌注入 Luria Bertani 培养基中,并在 35℃和 130r/min 的摇床中培养 18h.将培养后的大肠杆菌转移到 50mL 离心管中,以 5000r/ min 离

心 6min 进行收集.收获的细胞用磷酸盐缓冲盐水(pH 值 7.4)洗涤 3 次.将 9mL 不同处理时间(进水、1#、2#、3#)的反应溶液和 1mL 含有浓度为 0.5g/L(湿重)的大肠杆菌的培养基混合.混合培养 24h 后,利用分光光度计测定不同处理组样品的 OD600 值.

2 结果与讨论

2.1 Ti_4O_7 电极表征

图 2(a)为 Ti_4O_7 电极的 SEM 图,经过真空等离子体喷涂后, Ti_4O_7 粉末颗粒熔融并致密地附着在钛颗粒表面,形成多孔结构电极[26-27]. XPS 结果如图 2(b)和(c)所示, Ti_4O_7 电极由 Ti、O、C 元素组成. Ti 2P 图谱出现了有 4 个峰, 464.2 和 458.5eV 的峰对应于 Ti^{3+}的特征 Ti 2P1/2 和 Ti 2P3/2 峰,而 460 和 454.3eV 的峰分别对应于 Ti^{4+}的特征 Ti 2P1/2 和 Ti 2P3/2 峰. Ti^{3+}与 Ti^{4+}的比例为 83.1%和 16.9%,晶格中 Ti^{3+}形成氧空位缺陷并提高电导率[28]. C 的存在可能源于 XPS 分析过程中的残留元素,尤其是在碳元素校准过程中[29]. XRD 结果如图 2(d)所示,电极材料在 2θ 分别为 6.3°、36.8°、40.1°、53.2°、62.1°处出现明显的特征衍射峰,这与 XRD 标准 Ti_4O_7 卡片(PDF# 76-0564)一致[30].以上表征结果充分验证了 Ti_4O_7 多孔电极的成功制备.

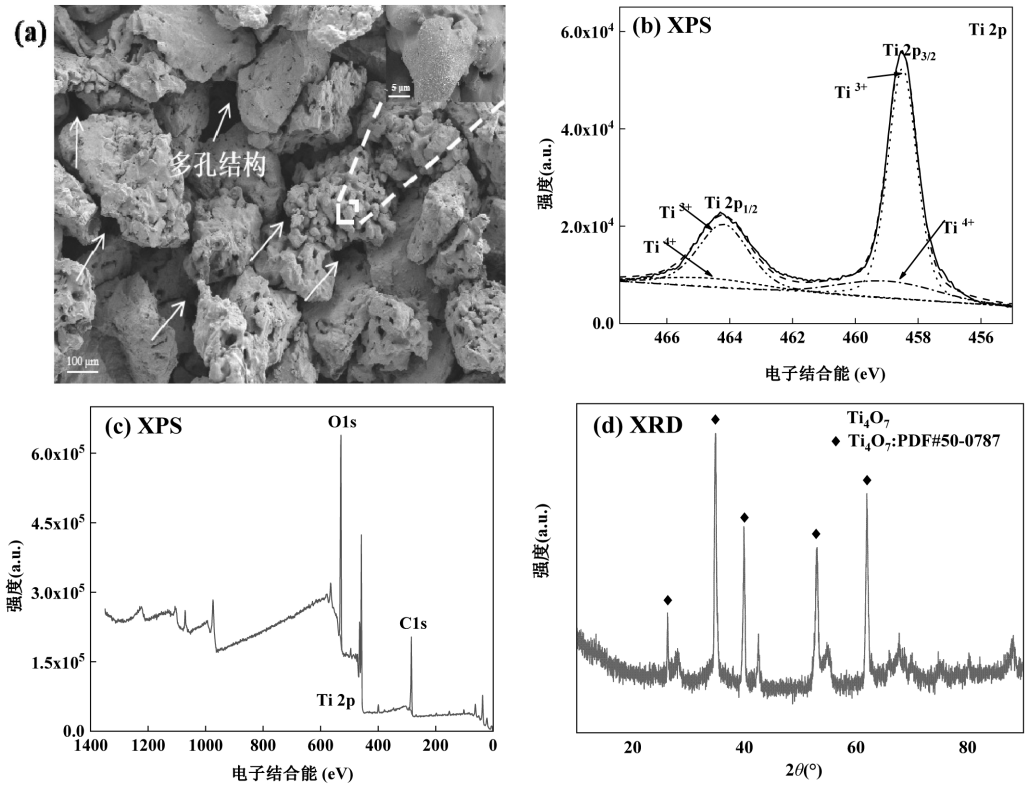


图 2 Ti_4O_7 电极 SEM、XPS 和 XRD 图

Fig.2 SEM, XPS and XRD images of Ti_4O_7 electrode

2.2 水中 SMX 电氧化降解性能及影响因素

从图 3 可以看出,基于 Ti_4O_7 电极的连续折流电催化氧化装置可以实现水中 SMX 的有效降解,且装置出水 SMX 降解效率随阳极数量的增加而不断提升,但在装置内沿水流方向从前向后各阳极对 SMX 的去处效率逐级降低.为了探讨影响水中 SMX 电氧化降解性能的关键因素,设计了系列对照实验并通过控制变量法分别研究了 Na_2SO_4 电解质浓度、电流密度、溶液流速及 SMX 初始浓度对水中 SMX 电氧化降解性能的影响.具体实验设计和分析如下:实验设定电流密度为 5mA/cm^2,溶液流速为 36mL/min (水力停留时间为 70min), SMX 初始浓度为 10mg/L,溶液的初始 pH 值为 6.7.

首先考察了电解质浓度为 2.5mmol/L 到 15mmol/L 对 SMX 降解的影响.经过 210min 稳定期后,测定#1、#2 和#3 电极 SMX 的去除效率和能耗

E.由图 3(a)和(b)可知,当 Na_2SO_4 浓度低于 5mmol/L 时,随着电解质浓度的增加,SMX 的去除效率呈现出上升趋势,出水 SMX 去除效率由 70.6%增加至 83.6%,性能提升 18.4%.当电解质浓度大于 5mmol/L 时, SMX 的去除效率则呈现下降趋势,由 83.6%降低至 72.0%.在电解质浓度为 5mmol/L 时 SMX 去除效率最好, #1 电极后 SMX 去除效率为 60.5%, #2 电极后 SMX 去除效率为 76.9%, #3 电极后 SMX 去除效率达到了 83.6%.随着电解质浓度从 2.5mmol/L 提高至 15mmol/L,反应体系电压由 11.9V 降低至 6.9V,体系能耗 *E* 降低 42.0%.这是由于在电流恒定时高电解质浓度可增强溶液离子强度并降低欧姆阻抗,使体系电压降低,从而导致所需的电能消耗显著减少[31].较低的电解质浓度会导致溶液的导电性较差,因此在电流保持不变的情况下,适当增加电解质浓度会使溶液导电率提高,提高了电流效率,使得SMX降解效率上升[32].当电解质浓度超过 5mmol/L 时, SMX 的去除效率缓慢降低.这是由于随着电解质浓度的继续提高,溶液中的 SO_4^{2-}含量也随之增加,导致大量 SO_4^{2-}占据阳极表面吸附位点和反应位点,进而导致 SMX 的降解效率下降[33].在电化学过程中,电解质是关键参数,影响离子的移动性和浓度,进而决定自由基的生成.自由基的产生直接关系到氧化能力,因此选择合适的电解质浓度对于优化反应效率至关重要.综合考虑,后续实验中选择 5mmol/L 作为合适的电解质浓度.

从图 3(c)和(d)可以看出,电流密度与 SMX 去除效率之间存在较重要的影响关系.当电流密度从 1mA/cm^2 提高至 5mA/cm^2 时,反应体系电压由 5.3V 提升至 9.3V, SMX 去除效率从 36.0%增至 82.0%,性能提升 228%.然而,当电流密度继续上升至 6mA/cm^2, SMX 的去除效率反而降低至 71.9%.随着电流密度的增加,能耗不断提高,电流密度为 6mA/cm^2 时的能耗为 1mA/cm^2 时能耗的 11.5 倍,这是由于高电流密度时体系电压升高所致.在相同电解质浓度和电极间距时,电流密度由 1mA/cm^2 升高至 5mA/cm^2 可显著提升活性氧物种(如•OH)的产量[34],最终提升 SMX 的降解效率.然而,过高的电流密度会导致体系电压及阳极电位过大,发生析氧副反应,甚至导致电极钝化,前期研究结果也证实了高电流密度时 Ti_4O_7 电极因为过度氧化而发生钝化[35].钝化的发生意味着电极的催化活性大幅下降,从而降低水中有机污染物的降解效率并增加体系能耗[36].研究人员也证实在利用 Ti_4O_7 电极进行水中四环素的降解时,较高电流密度导致电极钝化和降解性能降低[37].此外,电流增大意味着能耗的增加,同时部分电能转化为热能,也进一步降低了电流效率[38].此外,合适的电流密度可有效控制电极反应的发生,避免副反应的发生.因此,适当调控电流密度对优化电化学反应至关重要,影响系统的整体效率.在电流密度为 5mA/cm^2 时, SMX 的去除效率明显高于其他五种电流密度,且体系能耗较低,因此后续实验中选择 5mA/cm^2 作为合理电流密度.

溶液流速决定了装置水力停留时间,由图 3(e)和(f)可知,降低溶液流速可提升SMX去除效率.当溶液流速为 45mL/min 时,水力停留时间为 40min,经过 3#阳极处理后,装置出水中 SMX 去除效率达到 48.6%,当溶液流速减至 36,27,18 和 9mL/min 时,装置出水中 SMX 去除效率分别提升至 60.3%、79.2%、96.0%和 100%.当溶液流速为 9mL/min 时,经过#1 级阳极处理后, SMX 去除效率已经达到 90.1%,经过#2 阳极处理后,去除效率进一步提升至 98.3%,而#3 阳极的处理效果相对较小.随着溶液流速从 45mL/min 降低至 9mL/min,降解体系 *E* 由 7.4kWh/m^3 升高至 38.8kWh/m^3,能耗提高 4.4 倍.在电化学处理系统中,适当长的水力停留时间能够为降解反应提供充足的时间,从而有效提高有机污染物的降解效率[39].目前已有研究表明较长的停留时间有利于污染物与催化电极充分接触,从而提高降解性能,这与本文的结果一致[40].然而,过长的水力停留时间不仅增加整体电能消耗造成能量浪费,还可能引发电极表面的积垢、腐蚀以及产物脱附等问题,进而降低电化学降解效率[41],因此需合理平衡水利停留时间与降解能效.在 27mL/min 溶液流速下,连续折流电氧化反应器能够去除约 80%的 SMX,同时所需的能耗相对较低,因此选择该溶液流速作为后续实验的合理流速条件.

SMX初始浓度对降解性能的影响如图3(g)和(h)所示,当 SMX 初始浓度从 0.5mg/L 提升至 20mg/L 时,装置出水中SMX去除效率从100%降低至40.4%.当SMX浓度为0.5mg/L时,经过1#阳极处理后SMX去除效率就已经达到100%;当浓度为1mg/L时,经过

1#阳极处理后, SMX 去除效率达到 88.6%;当浓度为 5mg/L 时,经过 1#阳极处理后, SMX 去除效率为 86.2%,表明在 SMX 浓度较低时,仅 1#阳极作用就可以实现 SMX 高效降解.

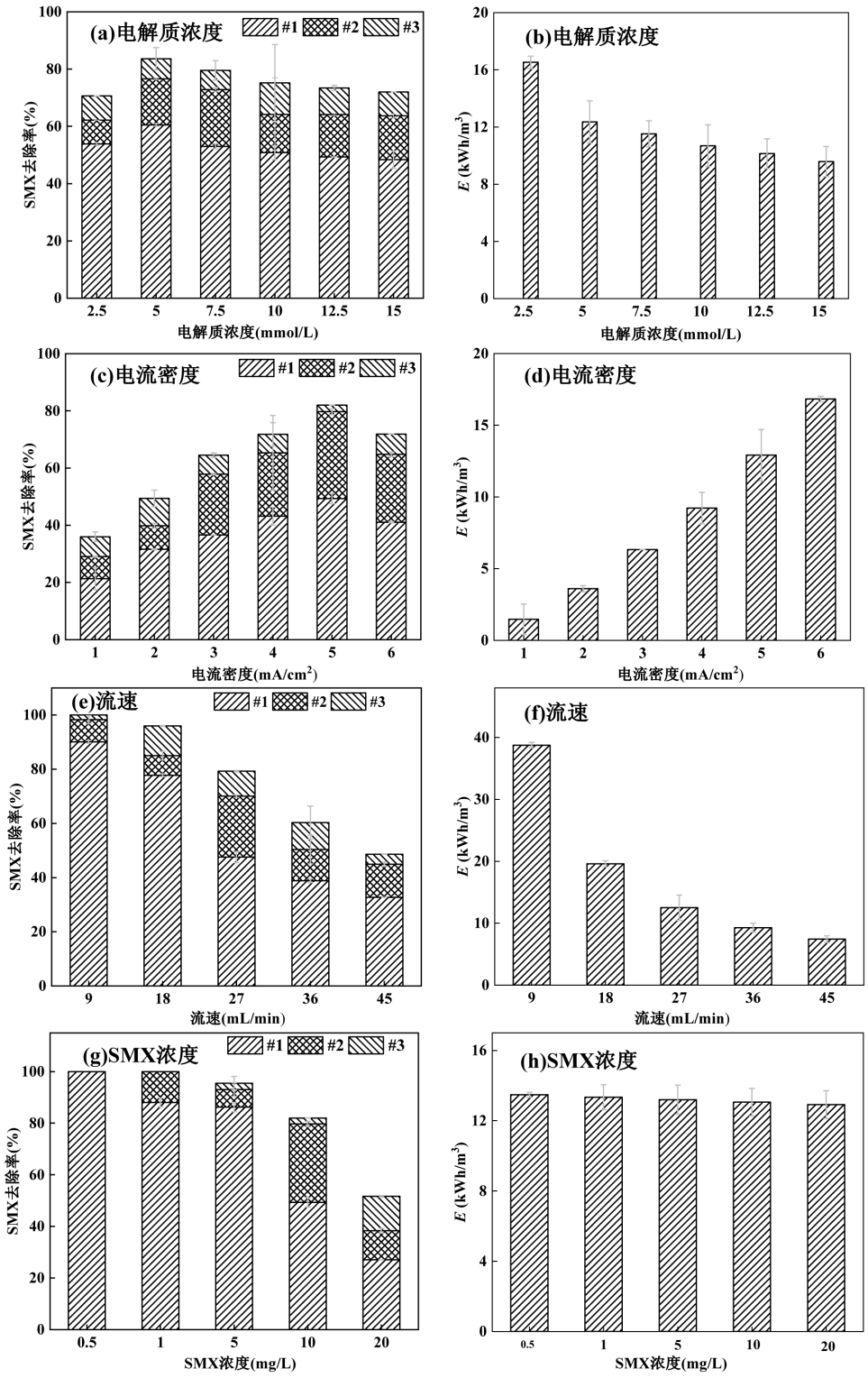


图 3 电解质浓度、电流密度、溶液流速和 SMX 浓度对 SMX 降解效率和能耗影响

Fig.3 Effects of electrolyte concentration, current density, solution velocity, and initial SMX concentration on SMX degradation efficiency and energy consumption

在实验过程中,体系电流密度和溶液流速都保持恒定,因此电压的变化也相对较小,体系能耗的变

化幅度并不显著,且阳极表面的活性氧物种浓度产生速率稳定[42].随着进水中 SMX 初始浓度的提高,需要被氧化的污染物数量也提升,导致在相同时间内降解的 SMX 比例也随之下降.此外,高浓度的 SMX 会产生更多的降解中间产物,这些中间产物与 SMX 竞争阳极表面的活性位点和活性氧物种,从而降低了 SMX 的电催化降解效率.由以上影响因素分析可知,连续折流电催化氧化装置对水中 SMX 的降解性能随电解质浓度、溶液流速、电流密度和污染物初始浓度的影响规律与其他电催化降解体系类似[43].其中电流密度和溶液流速是决定 SMX 降解效率的关键因素,此外阳极的数量也对降解性能影响较大,在后续研究中可针对不同水质水量的有机污染物废水合理设计阳极数量、电流密度和溶液流速,使体系兼具良好去除效率和较低能耗的优点.

2.3　SMX 降解机理及降解路径

在电催化降解过程中,阳极表面产生的活性氧物种对有机污染物降解起着至关重要的作用[44].尤其是•OH 被广泛认为是电催化反应中的主要活性成分之一,能够实现水中有机物质的有效分解.叔丁醇已被证实为一种高效的•OH 淬灭剂,而甲醇则能同时淬灭•OH 和 $SO_4^{\bullet-}$[45].为了深入研究这些活性氧物种在 SMX 电催化降解过程中的具体作用机制,在电催化体系中分别添加 100mmol/L 和 500mmol/L 的叔丁醇和甲醇,以对电催化体系中产生的活性氧物种进行淬灭.结果如图 4 所示,添加不同浓度叔丁醇后,装置出水中 SMX 的降解效率从 82.0%分别降低至 46.1%和 19.5%.而在添加甲醇后,装置出水中 SMX 的降解效率则从 82.0%降至 43.1%和 14.8%.这表明叔丁醇和甲醇对 SMX 电催化降解反应具有显著影响.进一步分析比较 500mmol/L 叔丁醇和甲醇对 SMX 降解效率的影响,通过计算发现•OH 对 SMX 降解的贡献率为 76.2%,而 $SO_4^{\bullet-}$的贡献率为 5.8%.此外,添加 500mmol/L 甲醇后仍然有部分 SMX 被降解,说明阳极直接氧化在 SMX 降解中的贡献率为 18.0%.以上内容表明,在该电催化反应体系中,•OH 和 $SO_4^{\bullet-}$的间接氧化为 SMX 的主要降解反应.

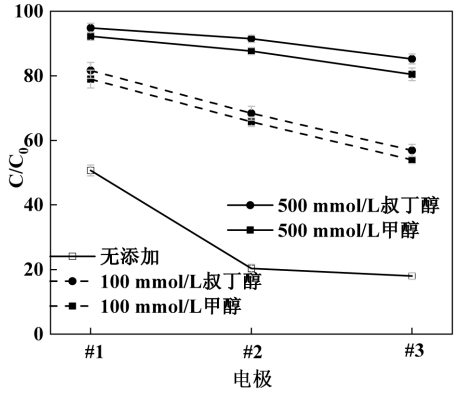


图 4　不同淬灭剂对 SMX 降解效率的影响

Fig.4　The effect of quenchers on the electrochemical degradation efficiency of SMX

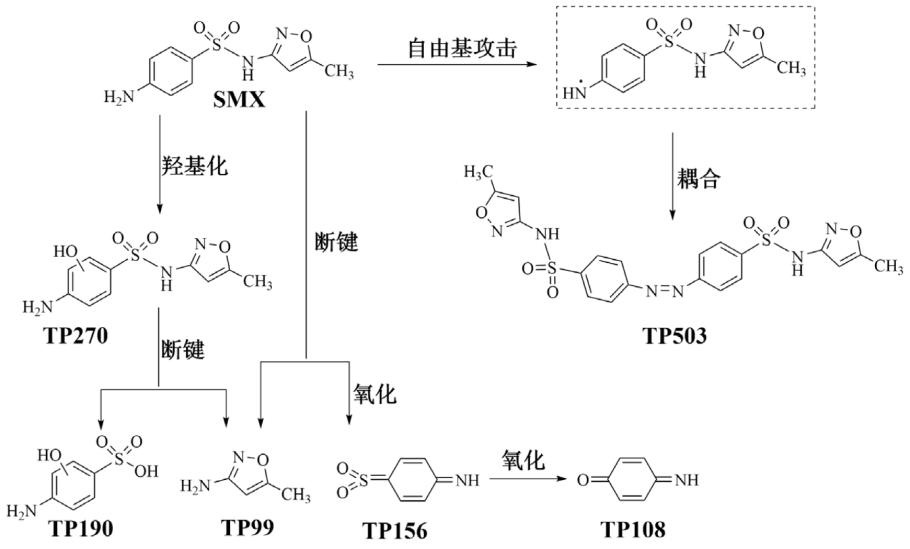


图 5　SMX 电催化降解路径

Fig.5　Possible electrocatalytic degradation pathways of SMX

虚线框内物质为未发现的降解产物

为了推断合理的 SMX 电催化降解路径,利用 UPLC-Orbitrap-MS/MS 检测 SMX 在电催化氧化过程中的中间产物,在 SMX 的降解过程中,观察到多个中间产物,这些中间体分子结构通过其二级碎片离子得以进一步识别,包括 TP99、TP156、TP108、TP270、TP190 和 TP503 等.图 5 展示了 SMX 电氧化降解的可能路径,在电催化氧化过程中 SMX 分子首先在阳极表面受到活性氧物种(如•OH)的攻击,它们对 SMX 的苯环和异恶唑环进行羟基化,导致分子结构破坏,特别是苯环被羟基攻击,形成羟基化中间产物 TP270.随后,TP270 分子在自由基的持续攻击下发生 N-S 断键,生成 TP190 和 TP99[46].当自由基攻击 SMX 分子结构中的 N-S 键或分子结构发生直接氧化反应时,异恶唑环在氮原子质子化作用下促进氢键形成,达到最稳定的能量结构,随后诱导杂环磺酰胺键裂解[47],也会发生 N-S 键的断裂并生成 TP99, SMX 分子结构中另一侧产物则被氧化为 TP156,随后被继续氧化降解为 TP108. $SO_4^{\bullet-}$通过单电子转移反应攻击 SMX 分子结构中苯环上的氨基-N 原子,产生 N 中心自由基,这些 N 中心自由基及-NH_2 基团衍生的 N 中心自由基聚合形成 TP503[48].不同的 AOPs 可能因为反应条件、电极材料或体系差异而产生不同的降解产物.上述中间产物在降解过程中在阳极直接氧化和自由基间接氧化作用下逐步氧化分解成小分子物质.

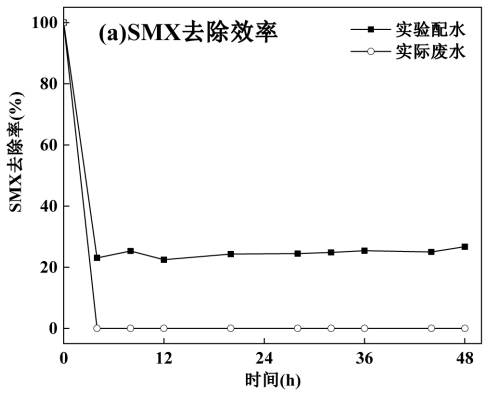
2.4 SMX 电催化降解体系运行稳定性和毒性评价

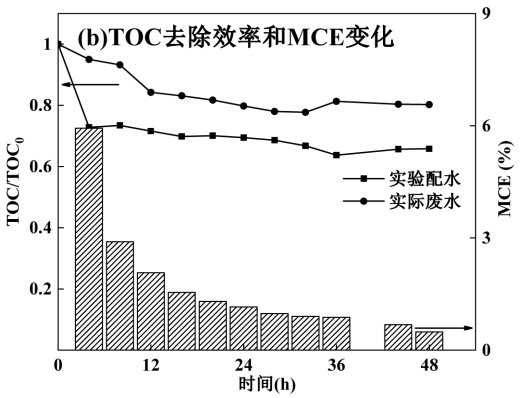
电催化体系的连续运行稳定性是评估其实际应用性能的关键指标.为了评价体系的运行稳定性,通过对模拟废水和实际废水中的电催化降解过程进行了连续测试,监测了 SMX 降解效率、矿化效率、COD 去除率和电压等参数.实验室模拟废水中的 SMX 浓度设定为 10mg/L,实际废水采集自北京市某中水站,并添加了 1mg/L 的 SMX,实际废水的水质指标详见表 1.结果如图 6(a)、(b)和(c)所示,在实验配水体系中,SMX 的去除效率和矿化率分别为 73.3%和 34.2%, COD 去除效率为 35.7%, MCE 值从初始的 6.0%逐渐降低并稳定在 0.7%.在实际废水体系中,SMX 的去除效率为 100%,矿化率和 COD 去除率分别为 19.8%和 72.2%.这表明在实验废水和实际废水处理过程中,SMX 均被有效降解,但其矿化过程较为困难.在模拟废水和实际废水的测试中,实验配水的电压值整体较为平稳,先快速下降至约 9.6V 后趋于稳定;而实际废水的电压值缓慢上升并趋于平稳(约 13.6V).系统的电压稳定.为了考察多孔 Ti_4O_7 电极稳定性,使用同一片阳极对 SMX 模拟废水进行了连续批式处理,结果如图 6(e)所示.在电解质 Na_2SO_4 浓度 5mmol/L、电流密度 5mA/cm^2、溶液流速 27mL/min 以及 SMX 浓度 10mg/L 条件下,10 次循环处理后 SMX 降解效率均值稳定在 49.5%左右,且电压维持在(5.3±0.1)V.以上结果均表明多孔 Ti_4O_7 电极和反应体系展现出良好的使用寿命和催化稳定性,显示出其在大规模工业应用中具有潜力.

表 1 实际废水水质参数

Table 1 Actual wastewater quality parameters

水质指标	数值
pH 值	7.65
电导率(μS/cm)	1434
溶解氧(mg/L)	0.81
COD (mg/L)	136.5
NH_3-N (mg/L)	115.61
TOC (mg/L)	103.7
TN (mg/L)	120.89
F^- (mg/L)	5.65
Cl^- (mg/L)	109.98
SO_4^{2-} (mg/L)	48.45





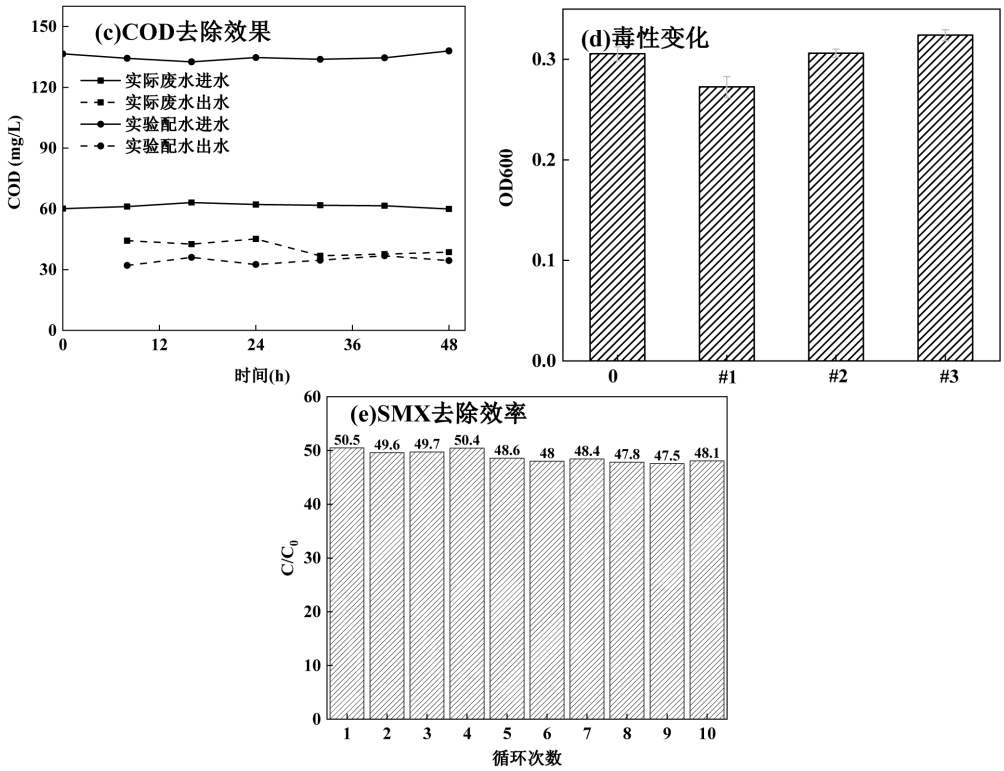


图 6　实验配水和实际废水 SMX、TOC 和 MCE、COD 去除率变化和溶液毒性变化,以及批式循环降解 SMX 降解效率

Fig.6　Removal efficiencies of SMX, TOC and MCE value COD and toxic change in SMX degradation process during the treatment of experimental wastewater and actual wastewater, and degradation efficiencies of SMX in batch cycles

在 SMX 的电氧化过程中会产生多种中间体,这些中间体具有的混合毒性可能对水体环境质量产生影响.为了评估SMX降解过程中不同阶段的毒性,对#1、#2 和#3 号电极处理后的样品进行毒性测试.选用大肠杆菌作为指示生物.通过测量大肠杆菌在无抗菌剂的培养基中的光密度(OD600 值),可以准确反映样品的毒性水平.结果如图 6(d)所示,在实验开始时溶液 OD600 值为 0.303,而经过#1、#2 和#3 电极处理后的OD600值分别为0.272、0.306和0.324.由于OD600值与细菌浓度成正比,较高的OD600值通常意味着较低的溶液毒性.在 SMX 电催化降解过程中,溶液毒性呈现出先升后降的趋势.在降解初期,中间体的生成可能提高了样品的毒性,这可能是由于中间体具有较强的生物毒性,对大肠杆菌的抑制作用更为显著.但随着降解的进行,中间体逐渐转化为毒性较低的小分子物质,从而降低了整体毒性.这表明,电催化氧化不仅能有效降解 SMX,还能降低溶液的生态风险.此外,水力停留时间或处理强度对毒性的削减有显著影响[49].尽管初期中间体可能具有较高毒性,但通过适当的电催化氧化,可以显著降低有机污染物的毒性.

3　结论

3.1　通过真空等离子喷涂技术制备了多孔 Ti_4O_7 电极,物理表征结果证实电极表面 Ti_4O_7 晶体的形成和附着.

3.2　在优化条件下, SMX 的降解效率可达 82.0%,降解能耗 13.1kWh/m^3.在适当范围内(Na_2SO_4 浓度≤5mmol/L,电流密度≤5mA/cm^2),提高电解质浓度或电流密度可显著提升 SMX 降解效率,但超出该范围时降解效率反而下降.降低流速能够提高降解效率但能耗增加 4.4 倍.降低 SMX 浓度可提升降解效率,并减少阳极数量和反应器体积.

3.3　在电催化降解 SMX 的过程中,活性氧物种的间接氧化为主要反应, •OH 和 $SO_4^{\bullet-}$对 SMX 降解的贡献率分别为 76.2%和 5.8%.降解过程中检测出 SMX 的多个中间产物,这些中间体的主要反应路径为 N−S 键裂解、羟基化、氧化和耦合等反应.

3.4　在实验废水和实际废水连续处理过程中,SMX 降解效率分别为 73.3%和 100%,其中在实验废

水中 SMX 矿化率维持在 34.2%,在实际废水中 COD 去除率高达 72.2%,延长反应时间可显著降低溶液毒性.本研究证明连续折流电催化氧化装置可实现废水中 SMX 的有效降解和毒性削减.

参考文献：

[1] de Nies L, Busi S, Tsenkova M, et al. Evolution of the murine gut resistome following broad-spectrum antibiotic treatment [J]. Nature Communications, 2022,13:2296.

[2] Lan M, Li Y, Wang C, et al. Multi-channel electron transfer induced by polyvanadate in metal-organic framework for boosted peroxymonosulfate activation [J]. Nature Communications, 2024,15: 7208.

[3] 宋朝晖,关翔鸿,田雨馨,等.人类-生态世进程中流域水环境的复合污染 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1529-1545.
Song C, Gang X, Tian Y, et al. Combined pollution of watershed water environment in the course of human-ecological world [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1529-1545.

[4] Padhye L, Yao H, Kung'u F, et al. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant [J]. Water Research, 2014,51:266-276.

[5] Ratola N, Cincinelli A, Alves A, et al. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,239-240:1-18.

[6] 叶旭红,张宝锋,周 猛,等.钱塘江流域杭州段地表水中典型抗生素的分布特征及生态风险评价 [J]. 中国环境科学, 2024,44(6):3247-3258.
Ye X, Zhang B, Zhou M, et al. Distribution characteristics and ecological risk evaluation of typical antibiotics in surface water of Hangzhou section of the Qiantang River basin [J]. China Environmental Science, 2024,44(6):3247-3258.

[7] 王琳静,张 音,陈昊达,等.典型再生水补给河流中抗生素的时空分布、来源及其影响因素 [J]. 环境科学, 1-16.https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202409104.
Wang L, Zhang Y, Chen H, at al. Spatial-temporal distribution, source apportionment, and influencing factors of antibiotics in typical reclaimed water receiving rivers [J]. Environmental Science, 1-16. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202409104.

[8] 蒋 煜,王世全,杨 帆,等.我国典型流域地表水中抗生素污染现状及生态风险评价 [J]. 安全与环境工程, 2024,31(6):217-224.
Jiang Y, Wang S, Yang F, et al. Pollution status and ecological risk evaluation of antibiotics in surface water environment of typical basins in China [J]. Safety and Environmental Engineering, 2024,31(6):217-224.

[9] Phoon B, Ong C, Mohamed Saheed M, et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,400:122961.

[10] 余绵梓,袁 啸,李适宇,等.典型 PPCPs 在河流沉积物中的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2019,39(4):1724-1733.
Yu M, Yuan X, Li S, et al. Experimental and modeling study of sorption characteristics of selected PPCPs onto river sediments [J]. China Environmental Science. 2019,39(4):1724-1733.

[11] Hazra M, Watts J, Williams J, et al. An evaluation of conventional and nature-based technologies for controlling antibiotic-resistant bacteria and antibiotic-resistant genes in wastewater treatment plants [J]. Science of The Total Environment, 2024,917:170433.

[12] Ahmed S, Mofijur M, Parisa T, et al. Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass [J]. Chemosphere, 2022,286:131656.

[13] Dong C, Fang W, Yi Q, et al. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Chemosphere, 2022,308:136205.

[14] 魏 永,郭子寅,袁学锋,等. Bi-SnO_2 电催化膜的制备及对饮用水中卡马西平的强化去除 [J]. 中国环境科学, 2024,44(5):2543-2553.
Wei Y, Guo Z, Yuan X, et al. Fabrication of Bi-SnO_2 electro-catalytic membrane for enhanced removal of carbamazepine in drinking water [J]. China Environmental Science, 2024,44(5):2543-2553.

[15] Chen Y, Duan X, Zhou X, et al. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,409:128207.

[16] Ramaswamy N, Mukerjee S. Alkaline anion-Exchange membrane fuel cells: Challenges in electrocatalysis and interfacial charge transfer [J]. Chemical Reviews, 2019,119:11945-11979.

[17] Martínez-Huitle C, Rodrigo M, Sirés I, et al. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,328:122430.

[18] Yuan Q, Qu S, Li R, et al. Degradation of antibiotics by electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs): Performance, mechanisms, and perspectives [J]. Science of the Total Environment, 2023,856:159092.

[19] Qian X, Xu L, Ge X, et al. Can perfluorooctanoic acid be effectively degraded using β-PbO_2reactive electrochemical membrane? [J]. Chinese Chemical Letters, 2024,35:109218.

[20] Wei J, Zhang Y, Ma J, et al. Electrochemical detoxification of tetrabromobisphenol A-contaminated water using Ti/SnO_2-Sb/PbO_2-Ce anodic membrane [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 56:104531.

[21] Zhang K, Han Y, Wang B, et al. Tailoring of orderly CeO_2/Pt loaded Ti_4O_7 reactive electrochemical membranes for efficient electrooxidation of antimicrobial dichlorophen [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,496:153969.

[22] Kravos A, Žgajnar Gotvajn A, Lavrenčič Štangar U, et al. Combined analytical Study on chemical transformations and detoxification of model phenolic pollutants during various advanced oxidation treatment processes [J]. Molecules, 2022,27:1935.

[23] Yang K, Lin H, Feng X, et al. Energy-efficient removal of trace antibiotics from low-conductivity water using a Ti_4O_7 reactive electrochemical ceramic membrane: Matrix effects and implications for byproduct formation [J]. Water Research, 2022,224:119047.

[24] 刘 准,孟欣欣,钱煦斌,等.低频超声辅助电催化降解水中抗菌药氟康唑 [J]. 中国环境科学, 2023,43(4):1590-1600.
Liu Z, Meng X, Qian X, et al. Low-frequency ultrasound assisted electrocatalytic degradation of antimicrobial fluconazole in wat [J].

China Environmental Science, 2023,43(4):1590−1600.

[25] Luo Z, Huang W, Yu W, et al. Insights into electrochemical oxidation of tris(2−butoxyethyl) phosphate (TBOEP) in aquatic media: Degradation performance, mechanisms and toxicity changes of intermediate products [J]. Chemosphere, 2023,343:140267.

[26] Wang G, Liu Y, Ye J, et al. Synthesis, microstructural characterization, and electrochemical performance of novel rod−like Ti_4O_7 powders [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,704:18−25.

[27] Yang K, Ma J, Li W, et al. Energy−efficient treatment of refractory industrial effluent using flow−through electrochemical processes: Oxidation mechanisms and reduction of chlorinated byproducts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,474:134737.

[28] Zhang Y, Li Y, Yu H, et al. Interfacial defective Ti^{3+} on Ti/TiO_2 as visible−light responsive sites with promoted charge transfer and photocatalytic performance [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022,106:139−146.

[29] Wang W, Wang J, Wang J, et al. Enhanced treatment of p−nitrophenol and coking wastewater through electrochemical and electrochemical−ozonation coupling process utilizing a novel Ti_4O_7 reactive electrochemical membrane anode [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12:112549.

[30] Wang H, Li Z, Zhang F, et al. Comparison of Ti/Ti_4O_7, Ti/Ti_4O_7−PbO_2−Ce, and Ti/Ti_4O_7 nanotube array anodes for electro−oxidation of p−nitrophenol and real wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2021,266:118600.

[31] Zeng W, Zhang H, Wu R, et al. Environment−friendly and efficient electrochemical degradation of sulfamethoxazole using reduced TiO_2 nanotube arrays−based Ti membrane coated with Sb−SnO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,446:130642.

[32] Zeng W, Zhang H, Wu R, et al. Environment−friendly and efficient electrochemical degradation of sulfamethoxazole using reduced TiO_2 nanotube arrays−based Ti membrane coated with Sb−SnO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,446:130642.

[33] Long X, Zhang I, Huang R. Electrochemical activation of periodate: A novel strategy for the degradation of sulfamethoxazole with wide applicable pH range [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,472: 145144.

[34] Sun Y, Shen L, Qin Q, et al. Enhanced reactive oxygen species via in situ producing $H_2O_2$and synchronous catalytic conversion at stable modified copper foam cathode for efficient high−concentration organic wastewater treatment and simultaneous electricity generation [J]. Chemosphere, 2022,291:132911.

[35] Luo Y, Awoyemi O, Gopalan S, et al. Investigating the effect of polarity reversal of the applied current on electrochemical degradation of per−and polyfluoroalkyl substances [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,433:139691.

[36] Hai H, Xing X, Li S, et al. Electrochemical oxidation of sulfamethoxazole in BDD anode system: Degradation kinetics, mechanisms and toxicity evaluation [J]. Science of the Total Environment, 2020,738:139909.

[37] Zhang Y, Ding J, Gao Q, et al. Synthesis of low−cost Ti_4O_7 membrane electrode for electrooxidation of tetracycline under flow−through conditions: Performance, kinetics and mechanism [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022,159:931−943.

[38] Han X, Zhou C, Chen Y, et al. Preparation of Yb–Sb co−doped Ti/SnO_2electrode for electrocatalytic degradation of sulfamethoxazole (SMX) [J]. Chemosphere, 2023,339:139633.

[39] Radjenovic J, Sedlak D. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next−generation technologies for the treatment of contaminated water [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49:11292−11302.

[40] Trellu C, Chaplin B, Coetsier C, et al. Electro−oxidation of organic pollutants by reactive electrochemical membranes [J]. Chemosphere, 2018,208:159−175.

[41] Ye Y, Ngo H, Guo W, et al. Impacts of hydraulic retention time on a continuous flow mode dual−chamber microbial fuel cell for recovering nutrients from municipal wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2020,734:139220.

[42] Kolle−Görgen E, Fortunato G, Ledendecker M. Catalyst stability in aqueous electrochemistry [J]. Chemistry of Materials, 2022,34: 10223−10236.

[43] Zhang H, Cen P, Li J, et al. Unraveling degradation mechanism and reaction efficacy of sulfamethoxazole via reactive oxygen species dominated radical process [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024,359:124484.

[44] Jiang Y, Zhao H, Liang J, et al. Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review [J]. Electrochemistry Communications, 2021,123:106912.

[45] Lei Y, Yu Y, Lei X, et al. Assessing the use of probes and quenchers for understanding the reactive species in advanced oxidation processes [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57:5433−5444.

[46] Dirany A, Sirés I, Oturan N, et al. Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: Kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46:4074−4082.

[47] 徐昕璇,胡　涛,周海东,等. g−C_3N_4/TiO_2 可见光催化降解磺胺甲恶唑的研究 [J]. 能源研究与信息, 2024,40(1):1−10.
Xu X, Hu T,Zhou H, et al. Study on catalytic degradation of sulfamethoxazole with g−C_3N_4/TiO_2 under visible light irradiation [J]. Energy Research and Information, 2024,40(1):1−10.

[48] Yao Q, Chen J, Hao Z, et al. Novel Three−dimensional electrochemical reactor with P and N−codoped activated carbon for water decontamination: High efficiency and contribution of singlet Oxygen [J]. ACS ES&T Water, 2022,2:721−729.

[49] Ejhed H, Fång J, Hansen K, et al. The effect of hydraulic retention time in onsite wastewater treatment and removal of pharmaceuticals, hormones and phenolic utility substances [J]. Science of The Total Environment, 2018,618:250−261.

作者简介：葛　旭(2000−),男,安徽淮北人,华北电力大学硕士研究生,主要从事难降解废水处理技术研究.发表论文 1 篇.120222232079@ncepu.edu.cn.