

张超,许岐斌,王颖,等.HA驱动PM/PMS体系去除新污染物及膜污染控制[J].中国环境科学,2025,45(6):3046-3053.

Zhang C, Xu Q B, Wang Y, et al. HA driven PM/PMS system for removing emerging contaminants and controlling membrane fouling [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3046-3053.

HA驱动PM/PMS体系去除新污染物及膜污染控制

张超¹,许岐斌¹,王颖²,刘索¹,赵纯^{1*} (1.重庆大学,煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室,三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045; 2.重庆大学,建筑规划设计研究总院有限公司,重庆 400045)

摘要: 本研究采用腐殖酸(HA)驱动高锰酸钾/过一硫酸盐(PM/PMS+HA)体系的方法,研究小分子有机污染物的去除并探究膜污染控制效能的内容.结果表明,对于不同小分子有机物(阿特拉津(ATZ)、苯酚(Phenol)、双氯芬酸钠(DCF)、卡马西平(CBZ)、布洛芬(IBP)磺胺甲噁唑(SMX)),PM/PMS+HA体系去除效果良好,其一级动力学常数均高于 $18\times 10^{-2}\text{min}^{-1}$,远高于单独超滤体系、PM体系和PM/PMS体系.与此同时,PM/PMS+HA体系在膜污染缓解方面也表现良好.采用HA作为膜污染物,15min内,PM/PMS+HA体系的出水比通量仅下降至0.919,远高于单独HA过滤时的0.393.同时,采用PM/PMS体系进行膜清洗时,膜通量恢复率达到98.51%.捕获试验以及紫外分光光度计的测定探究PM/PMS+HA体系的机理表明,PM/PMS+HA过滤过程中主要是体系中富电子特性的HA引发了复合氧化剂(PM-PMS)的分解.复合氧化剂的分解产生了活性氧($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$)以及活性锰(Mn(V)和Mn(VI)).产生的活性氧和活性锰对污染物的氧化导致了新污染物的去除以及膜污染物分子量的降低,从而实现了新污染物的去除和膜污染的控制.污染物驱动的PM/PMS体系实现了超滤膜与高级氧化技术的耦合.

关键词: 超滤膜; 过一硫酸盐; 高锰酸钾; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3046-08

HA driven PM/PMS system for removing emerging contaminants and controlling membrane fouling. ZHANG Chao¹, XU Qi-bin¹, WANG Ying², LIU Suo¹, ZHAO Chun^{1*} (1.Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2.General Research Institute of Architecture & Planning Design Co., Ltd, Chongqing University, Chongqing 400045, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3046~3053

Abstract: The study used humic acid (HA) to drive the potassium permanganate/persulfate (PM/PMS+HA) system to investigate the removal of small molecule organic pollutants and the effectiveness of membrane fouling control. The experimental results showed that the PM/PMS+HA system exhibited excellent removal performance for different small molecule organic compounds, including Atrazine (ATZ), Phenol (Phenol), Diclofenac Sodium (DCF), Carbamazepine (CBZ), Ibuprofen (IBP) and Sulfamethoxazole (SMX). The first-order kinetic constants of the PM/PMS+HA system were all higher than $18\times 10^{-2}\text{min}^{-1}$, far higher than the PM/PMS system, PM system, and ultrafiltration system alone. At the same time, the PM/PMS system has a good membrane fouling alleviation effect. When HA was used as the pollutant, the effluent specific flux of the PM/PMS system only decreased to 0.919 within 15 minutes, much higher than the 0.393 obtained by HA filtration alone. Meanwhile, when using the PM/PMS system for membrane cleaning, the membrane flux recovery rate reached 98.51%. The mechanism of the PM/PMS+HA system was explored through capture experiments and measurements using a UV spectrophotometer. The experimental results indicate that during the filtration process of PM/PMS+HA, it is mainly the rich electronic HA in the system that triggers the decomposition of the composite oxidant (PM-PMS). The decomposition of composite oxidants produces reactive oxygen species ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$) and reactive manganese (Mn(V) and Mn(VI)). The generated reactive oxygen species and reactive manganese oxidize pollutants, leading to the removal of new pollutants and a decrease in the molecular weight of membrane pollutants, thereby achieving the removal of new pollutants and the control of membrane pollution. The PM/PMS system driven by pollutants has achieved the coupling of ultrafiltration membranes with advanced oxidation technology, providing new ideas for the removal of small molecule organic compounds and membrane fouling control in ultrafiltration technology.

Key words: ultrafiltration membrane; peroxydisulfate; permanganate; membrane fouling

收稿日期: 2024-11-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22076015,52370126)

* 责任作者, 教授, pureson@cqu.edu.cn; pureson@163.com

超滤膜孔径介于微滤和纳滤之间,是一种低压膜过滤技术(0.1~0.5MPa),通过膜孔筛分作用,超滤膜能够有效截留溶液中悬浮固体、胶体、大分子有机物等物质,从而实现高效的水净化效果^[1-3]。但小分子有机物(SMOP)难以去除以及膜污染问题限制了超滤膜技术在实际中的大规模应用^[4-6]。

高级氧化技术(AOPs)可产生强活性物质来降解和矿化水中污染物,因此,耦合 AOPs 的超滤技术越来越受到研究学者的青睐^[7]。硫酸根自由基-高级氧化技术(SR-AOPs)已被证明可有效去除各种污染物^[8],并且与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)相比,硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的氧化还原电位更高($E_0=2.5\sim 3.1\text{eV}$),半衰期更长(30~40us)^[9-10]。因此,SR-AOPs 耦合超滤膜技术成为了当前的研究热点^[11]。目前,过硫酸盐高级氧化耦合膜过滤技术主要通过膜表面涂层或掺杂过渡金属来实现过硫酸盐的原位活化^[12-13]。这种方法具有良好的过硫酸盐活化效果,但也会造成金属泄露的风险,而过渡金属的泄露会造成二次污染并降低膜过滤系统的耐久性^[14-15],并且超滤膜的功能化处理工艺复杂,无疑会增加成本,导致其难以在实际中进行应用^[16]。与此同时,与单氧化剂的高级氧化技术相比,双氧化剂的高级氧化技术氧化能力更强,对污染物的氧化去除效果更好^[17]。相关研究表明,高锰酸钾(PM)与过硫酸氢钾(PMS)的双氧化剂体系能够在未引入催化剂的条件下实现对小分子有机物的快速去除^[18]。因此,理论上将 PM/PMS 与超滤膜技术结合能够有效解决超滤技术面临的问题。然而,对于双氧化剂膜过滤体系的研究较少。

天然有机物(NOM)能造成严重的超滤膜不可逆膜污染^[19]。而腐殖酸是 NOM 中的主要种类,是造成膜污染的主要因素之一^[20]。因此 NOM 污染是限制超滤技术的一个重要问题。故本文以腐殖酸(HA)作为目标膜污染物,探究了其在超滤膜表面及膜孔内驱动 PM/PMS 体系对多种小分子污染物(ATZ、Phenol、CBZ、SMX、DCF 和 IBP)的去除效果。研究了 PM/PMS+HA 体系对膜污染的控制,并通过捕获试验确定了体系的清洗机理,同时采用紫外分光光度计对中间价态锰进行测量。

1 材料与方法

1.1 实验药品

聚偏氟乙烯粉末(PVDF)购自美国苏威有限公司;腐殖酸(HA)和甲醇(MeOH)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;布洛芬(IBP)、磺胺甲噁唑(SMX)、卡马西平(CBZ)和过硫酸氢钾(KHSO_5)购自阿拉丁有限公司;苯酚(Phenol)、高锰酸钾(KMnO_4)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自成都科隆有限公司;焦磷酸钠(PP)购自重庆川东化工有限公司;双氯芬酸钠(DCF)、阿特拉津(ATZ)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、四甲基哌啶醇(TMPO)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)购自麦克林生化科技有限公司。实验中溶液配制均采用超纯水(电阻率 18.25 MΩ/cm)。

1.2 实验仪器

磁力搅拌器(85-2A 型,金坛市城东新瑞仪器厂)、磁力搅拌转子(A35,35mm)、紫外分光光度计(T6 新世纪,北京普析通用仪器有限公司)、高效液相色谱仪(Waters 2695,沃特世科技有限公司)、电子顺磁共振仪(A300,美国 Bruker)。

1.3 超滤膜的制备

聚偏氟乙烯超滤膜的制备方法为非溶剂诱导相分离方法。首先为膜液制备,在锥形瓶中加入 83g N,N-二甲基甲酰胺,1g 聚乙烯吡咯烷酮和 16g 聚偏氟乙烯(PVDF)于 60℃ 下搅拌 12h。制好的膜液放入 60℃ 烘箱中静置 12h 脱气^[21]。其次是超滤膜刮取,用刮膜棒将膜液快速均匀刮于干净刮膜板上,然后立即浸入水中,凝固后将其转移至去离子水中浸泡 48h 去除残余溶剂^[22]。实验所用超滤膜直径为 64cm,比表面积为 32.15cm²。

1.4 实验方法

对 ATZ、IBP、SMX、DCF、Phenol 和 CBZ 的去除实验采用错流过滤和浓水回流模式进行,反应装置如图 1 所示,采用蠕动泵为进水提供动力,跨膜压力控制在 0.05MPa。每组实验开始前,使用超纯水对超滤膜进行预压 30min,预压结束后向进水烧杯中加入小分子有机物,打开蠕动泵开关,一旦部分进水流经反应器回到原水,迅速加入 HA、PMS 及 PM 并开始计时。实验过程中,在规定时间内用针管对出水进行取样并采用 0.22μm 滤膜过滤到液相小瓶中。实验中 PM 投加量为 20μmol/L, PMS 投加量为 2mmol/L, HA 投加量为 5mg/L, 小分子有机物投加量为 3μmol/L。所有样品进行测量前均保存在 4℃ 条

件下.

膜污染缓解实验采用的过滤、回流模式以及实验前超滤膜预压同小分子有机物去除实验.选用 HA 作为模拟膜污染物.污染缓解实验先向烧杯中投加所需浓度 HA,打开蠕动泵后,流经反应器时迅速加入 PMS 以及 PM 并开始计时.膜清洗实验先采用 HA 溶液进行过滤使超滤膜污染,后采用 PM/PMS 清洗液进行过滤清洗.当 PM/PMS 清洗液流经反应器时开始计时.污染缓解和清洗实验中 PM 浓度均为 0.15mmol/L,PMS 浓度均为 5mmol/L.由电子天平记录出水质量.

超滤膜的纯水通量 J_0 通过式(1)计算^[23]:

$$J_0 = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: V 为单位时间内通过膜的渗透量,L; A 为相关有效面积, m^2 ; t 为过滤时间,min.

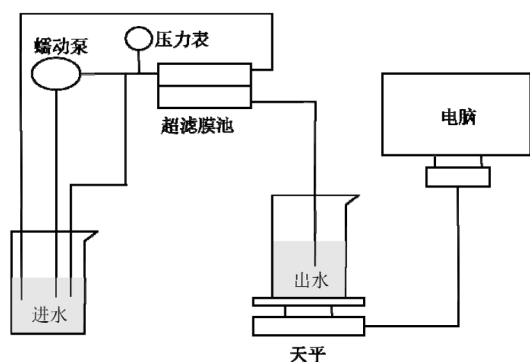


图1 实验装置示意

Fig.1 Experimental setup schematic

1.5 分析方法

小分子有机物去除实验中相关污染物为 ATZ、IBP、SMX、DCF、Phenol 和 CBZ,采用高效液相色谱(HPLC)检测其浓度,进样体积为 10 μ L.色谱柱为 Cosmosil 5C18-ms-II 柱(4.6mm \times 150mm).各污染物具体检测条件见表 1.初始浓度为 C_0 ,不同时刻取样测得的浓度为 C ,去除率为 $1-C/C_0$.

膜表面形貌由扫描电子显微镜(MIRA3TESCAN, Czech)观察测定.

焦磷酸钠(PP)会与三价锰形成络合物(Mn(III)-PP),使用紫外分光光度计在 258nm 处监测是否有 Mn(III)生成^[24].使用紫外可见分光光度计在 660, 610nm 处监测 Mn(V)、Mn(VI)生成情况.

表 1 不同污染物的检测方法

Table 1 Detection methods for different pollutants

污染物	柱温 ($^{\circ}$ C)	流动相(V ,%)					紫外波 长(nm)
		水	甲醇	乙腈	0.1% 甲酸	3%冰 乙酸	
IBP	35			70		30	220
SMX	35			38	62		265
DCF	30			80		20	276
Phenol	30	20	80				270
CBZ	30	30	70				284
ATZ	25	30	70				225

2 结果与讨论

2.1 不同体系对 ATZ 的去除

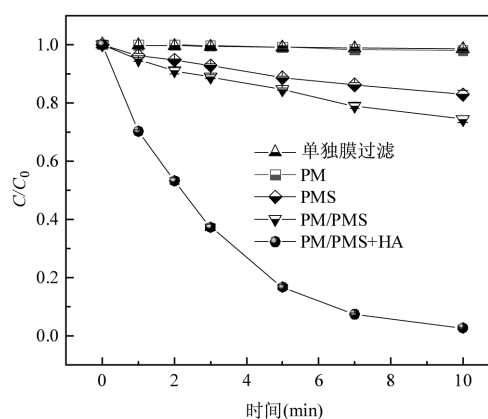


图2 不同体系对 ATZ 的去除表现

Fig.2 The removal performance of ATZ in different systems

如图 2 所示,反应 10min 后,单独超滤体系和单独 PM 体系对 ATZ 几乎没有去除效果.PMS 和 PM/PMS 体系对 ATZ 的去除率也十分有限,仅为 17.17%和 25.64%.而当加入 HA 后,PM/PMS+HA 体系对 ATZ 的去除率得到显著提升,在 10min 时可达 97.30%的去除率,明显优于单独超滤体系和 PM/PMS 体系.这一结果表明,污染物的加入可以提高 PM/PMS 体系的氧化能力.这可能是由于 PM/PMS 体系中形成的络合物的氧化能力不足以去除 ATZ,而当 HA 加入后,HA 向 PM 与 PMS 络合物提供电子使其分解产生活性物种,实现了对 ATZ 的去除.为验证 PM/PMS+HA 体系对 ATZ 去除的稳定性,对该体系进行了循环实验,如图 3 所示.循环 20 次后,PM/PMS+HA 体系对 ATZ 的去除基本保持不变,去除率维持在 97%左右,而 PM/PMS 体系对 ATZ 的去除率从 27.26%降低至 10.32%.表明 PM/PMS+HA 体

系对小分子有机物的去除具有更好的稳定性。

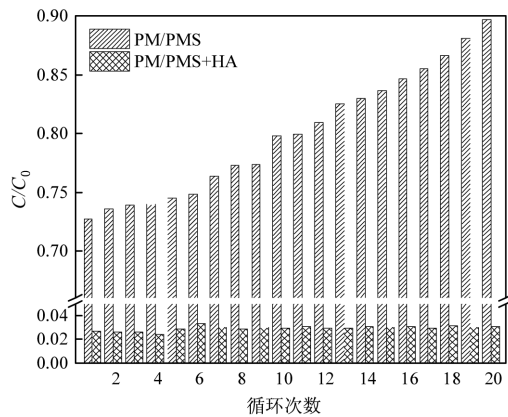


图3 全体系对 ATZ 去除的循环实验

Fig.3 Cycle experiments of removing ATZ in the entire system

2.2 PM/PMS+HA 体系对不同小分子的去除

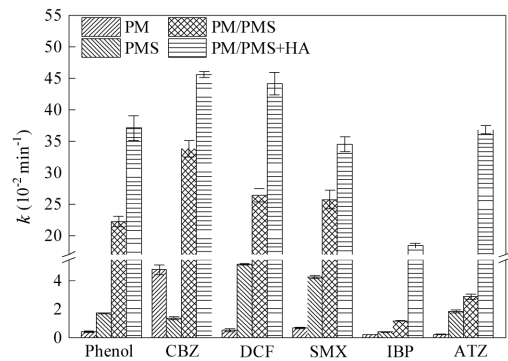


图4 不同体系对各污染物的去除速率

Fig.4 The removal rates of various pollutants by different system

如图4所示,对于 Phenol、CBZ、DCF 和 SMX, PM/PMS 体系和 HA 驱动的 PM/PMS 体系都能对其进行快速去除,其一级反应动力学常数均高于 $25 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$.而对于 ATZ 和 IBP,单独 PM、单独 PMS 和 PM/PMS 体系对其几乎没有去除效果.加入 HA 后,该体系对这两种污染物的去除效率得到了显著提升,远高于单独 PM、单独 PMS 和 PM/PMS 体系.以 ATZ 为例,单独 PM 或 PMS 体系和 PM/PMS 体系对 ATZ 的去除速率分别为 0.2133×10^{-2} , 1.8367×10^{-2} , $2.8867 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,而 PM/PMS+HA 体系对 ATZ 的一级反应动力学常数为 $36.8267 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$.表明 PM/PMS+HA 体系对其他小分子污染物的去除仍具有显著效果,也进一步说明污染物的加入可以提高

PM/PMS 体系的氧化能力。

2.3 PM/PMS+HA 体系对膜污染的缓解

如图5所示,实验开始5min内,超滤膜的出水流量(J/J_0)快速下降,最终稳定在0.393左右,在过滤过程中,可能由于HA沉积在膜组分表面并且造成严重的膜孔堵塞而导致出水流量迅速下降^[25].PM+HA与PMS+HA体系与HA有着相似的出水流量衰减情况,其 J/J_0 最终分别稳定在0.451和0.449左右.而当体系中加入PM/PMS后(即PM/PMS+HA体系),15min时 J/J_0 维持在0.919左右,膜污染得到有效缓解,主要原因是HA为PM与PMS的络合物提供电子使其产生更多的活性物种,将HA大分子氧化成分子量小的有机成分,从而缓解了膜孔的堵塞。

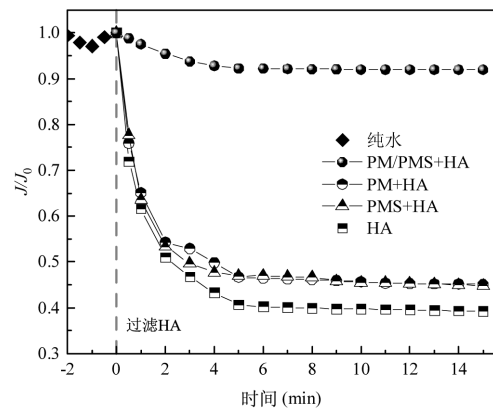


图5 全体系对膜污染的缓解

Fig.5 Effect of the entire system on membrane fouling mitigation

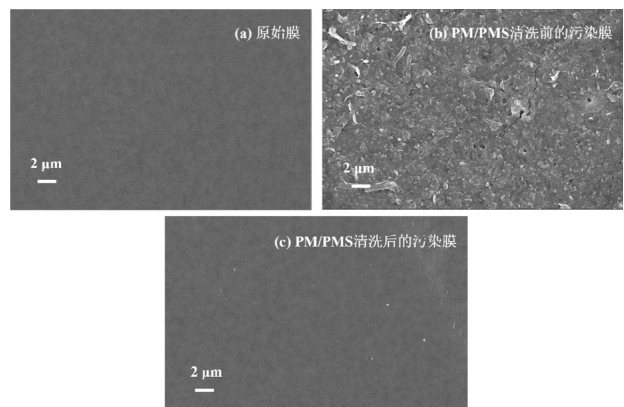


图6 超滤膜表面电镜图

Fig.6 The SEM images of of ultrafiltration membrane surface

膜过滤的性能与其表面形貌有着密切关系^[26-27].超滤膜的形貌如图6所示,原始超滤膜的表

面光滑、致密,没有污染物的沉积.而经过 HA 原水污染后的超滤膜,能清晰地看见膜表面形成了一层致密的饼层,这种滤饼造成了严重的不可逆膜污染^[28].在 PM/PMS+HA 体系中,HA 被活性物种氧化为分子量更小的有机成分,膜表面仅有少量污染物附着,并且膜表面依旧光滑.这一结果表明过滤过程中污染物造成的膜孔堵塞导致的膜通量降低,采用 PM/PMS+HA 体系可以有效去除污染物、缓解膜污染,使超滤膜恢复本身的表面形貌.

2.4 对污染膜通量的恢复

由图 7 可知,采用物理清洗后,污染膜的出水通量恢复到 71.42%.采用单独 PMS 和单独 PM 清洗后,出水通量分别恢复到 72.86%和 77.46%.而采用 PM/PMS 清洗后,出水通量恢复到 98.51%.说明单独的 PM 或 PMS 清洗,并不能有效实现膜通量的恢复,而采用 PM/PMS 清洗能实现接近完全的膜通量恢复.

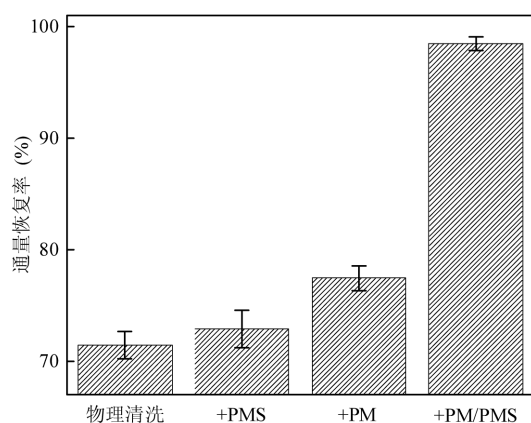


图 7 不同清洗方式的清洗表现

Fig.7 Cleaning performance of different cleaning approaches

2.5 活性物种鉴定

PM/PMS+HA 体系中 PMS 和 PM 两者均作为氧化剂,可能产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和中间价态锰等多种活性物种.选取甲醇(MeOH)作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 淬灭剂,选取叔丁醇(TBA)作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂,选取糠醇(FFA)作为 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂^[28].如图 8 所示,当未加入淬灭剂时,PM/PMS+HA 体系的一级反应动力学常数为 $36.83 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,当过量的 TBA 加入到体系中,一级反应动力学常数降低到 $9.29 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,这表明该体系中 $\cdot\text{OH}$ 参与了对 ATZ 的去除.将过量的 MeOH 加入到体系中,一级反应动力学常数进一步降低为 $4.23 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,表明除了 $\cdot\text{OH}$ 外, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也参与了对 ATZ 的

去除.接着将过量的 FFA 加入到体系中,发现一级反应动力学常数变为 $5.13 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,说明 $^1\text{O}_2$ 也存在于体系中.最后,向体系中加入过量的焦磷酸盐,一级反应动力学常数降低到 $0.83 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,其原因可能是 PP 的络合作用导致 PM 与 PMS 的络合物无法分解从而无法产生活性物种实现对小分子污染物的去除.

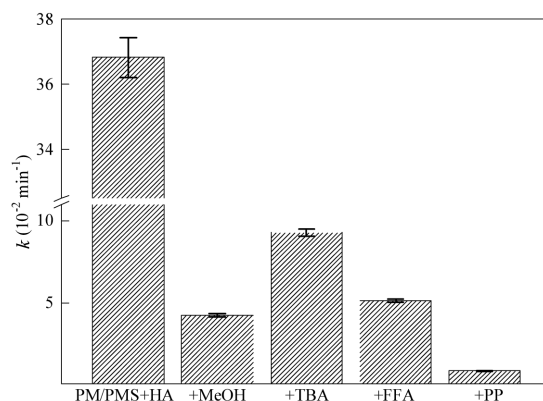


图 8 不同淬灭剂对 ATZ 降解速率的影响

Fig.8 The effect of different quenchers on the degradation rate of ATZ

采用电子顺磁共振实验来确定 PM/PMS+HA 体系中具体的活性物种种类.5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化(DMPO)可用于鉴定 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,四甲基哌啶醇(TMPO)可用于鉴定 $^1\text{O}_2$ ^[29-31].在 PM/PMS+HA 体系中加入相应捕获剂,由图 9(a)可知,当加入 DMPO 后,PM/PMS+HA 体系中出现了明显的 1:2:2:1 的 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号特征峰和 1:1:1:1:1:1 的 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 信号特征峰,表明体系中产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,而 PM/PMS 体系在未污染的膜过滤过程中未出现任何特征峰.由图 9(b)可知,当加入 TMPO 后,PM/PMS+HA 体系中出现了明显的 1:1:1 的 TMPO- $^1\text{O}_2$ 的信号特征峰,表明体系中产生了 $^1\text{O}_2$,而 PM/PMS 体系中也未出现任何特征峰.通过以上实验结果可推断出,PM/PMS+HA 体系在膜过滤过程中产生的活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$,并且需要污染物存在的条件下活性氧才能产生.

PM/PMS+HA 体系中,活性物种是两种氧化剂相互作用产生的,因此中间价态锰也可能是缓解膜污染的活性物种.为了探究 Mn(III)在膜污染缓解中是否发挥作用,在焦磷酸盐(PP)浓度 10mmol/L 条件下,对 PM/PMS+HA 体系进行了紫外全扫描,如图 10

所示,反应后 Mn(VII)的紫外吸收峰强度有所降低,同时在 258nm 处也没有出现 Mn(III)-PP 的紫外吸收峰,该结果证明在污染膜的过滤过程中污染物驱动两种氧化物相互作用产生活性物种,故 PM 的浓度有所降低,同时 Mn(III)不是 PM/PMS+HA 体系中缓解膜污染的活性中间价态锰,这一结果与之前的中间价态锰研究的氧化结果不同^[32].PM 分解除了产生 Mn(III),还可能会产生 Mn(V)和 Mn(VI).

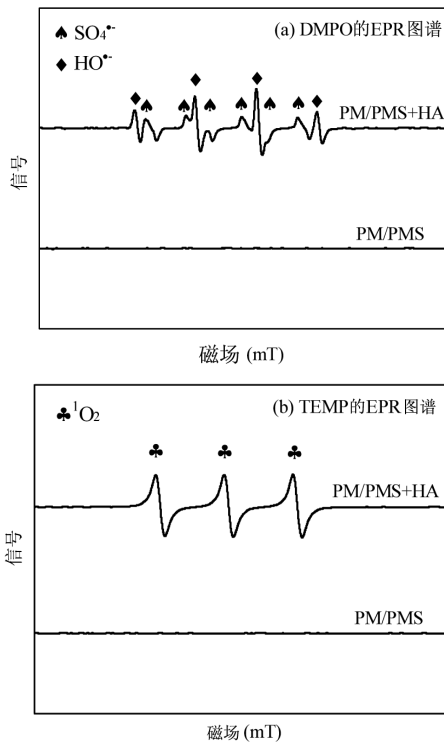


图9 PM/PMS+HA 体系 DMPO 和 TEMP 的 EPR 谱图
Fig.9 DMPO and TEMP spin-trapping EPR spectra of PM/PMS+HA process

Mn(V)和 Mn(VI)的特征吸收峰所对应的波长分别是 660nm 和 610nm^[33-34].如图 11 所示,每间隔一段时间进行取样并采用紫外分光光度计分别对 Mn(V)和 Mn(VI)进行扫描,结果显示 Mn(V)和 Mn(VI)的吸收峰在反应开始后 1min 内迅速升高.接下来 Mn(V)峰强度维持在 0.06 左右,Mn(VI)也有着相同的规律,峰强度维持在 0.055 左右.表明 Mn(V)和 Mn(VI)是 PM/PM+HA 体系中控制膜污染的中间价态锰.根据现有研究^[35-36],推测 PM/PMS+HA 体系产生活性物质的反应式如式(2)~式(8)所示:

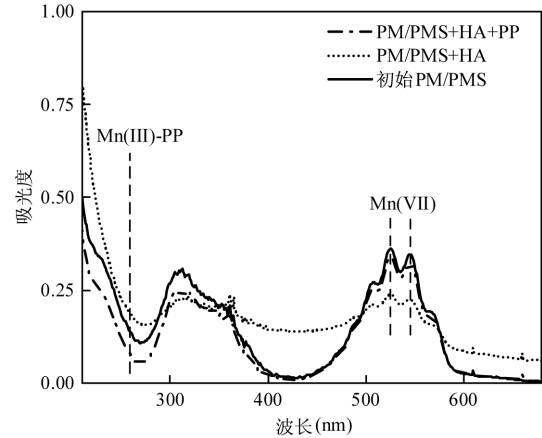
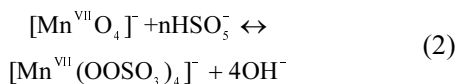


图 10 PP 存在时 PM/PMS+HA 体系的全扫描
Fig.10 The UV-vis of PM/PMS+HA process in the presence of PP

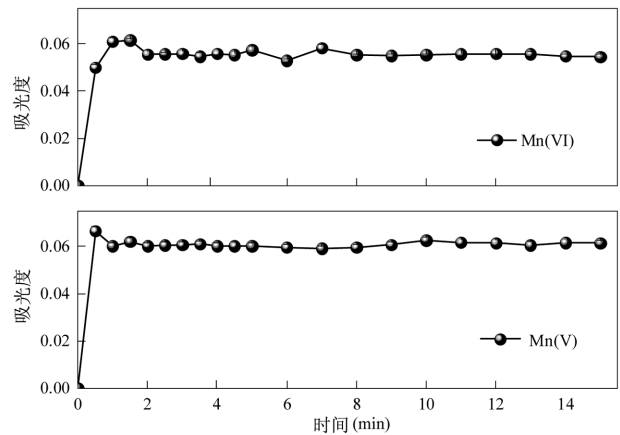
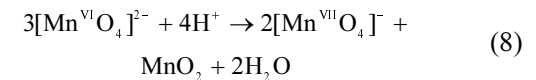
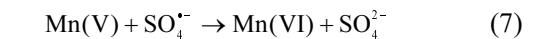
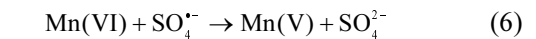
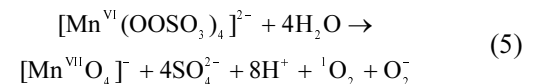
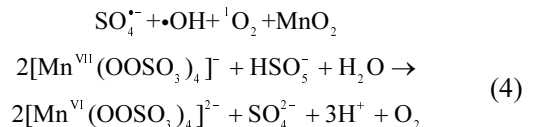
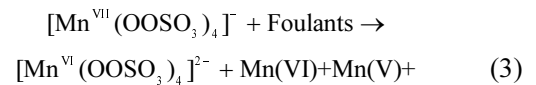


图 11 PM/PMS+HA 体系 Mn(V)和 Mn(VI)的紫外扫描图
Fig.11 The UV-vis spectra of Mn(V)_{aq} and Mn(VI)_{aq} in the PM/PMS+HA system



2.6 电子转移机制

在小分子有机物去除实验中,PM 与 PMS 络合后通过歧化反应产生活性物种,从而实现对小分子

有机物的去除.同时,在膜清洗实验中需要污染物 HA 存在,才会产生活性物种实现膜清洗,在未污染的膜过滤过程中 PM 并不会分解.并且本研究中反应时间均较短,与之前报道的 PM 与 PMS 的歧化时间较长不同^[37].这说明该体系需要污染物存在才能实现清洗作用,污染物可能起到一个“活化剂”的作用.考虑到污染物可能与 PM 与 PMS 的络合物之间存在电子转移,因此,对 PM-PMS+HA 体系进行了电流时间曲线测试验证电子转移^[38].如图 12 所示,60s 时加入 PMS 到溶液中,响应电流急剧下降,随后又慢慢增加.随后在 120s 时加入 PM,电流再一次迅速下降,随后又慢慢增加.加入污染物 HA 后,响应电流进一步增加.结果表明,污染物 HA 与 PM 和 PMS 的络合物之间发生了电子转移,污染物向络合物提供电子,络合物得到电子后分解产生活性物种.

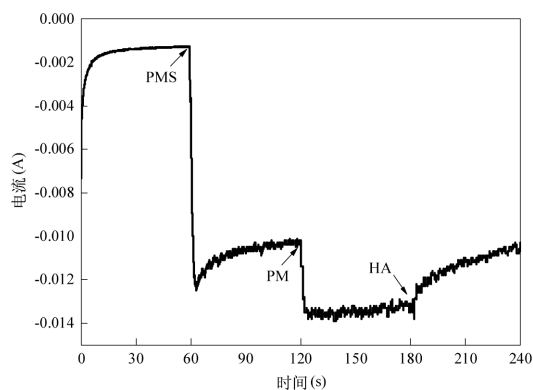


图 12 电流时间曲线

Fig.12 The graph of current time curve

3 结论

3.1 富电子污染物 HA 驱动的 PM/PMS 体系在没有外加电场和催化剂的条件下实现了对小分子污染物的去除以及膜通量的恢复.HA 引发 PM 与 PMS 相互作用产生活性氧和中间价态锰.

3.2 PM/PMS+HA 体系对几种不同污染物(ATZ、SMX、DCF、Phenol、CBZ 和 IBP)的一级反应动力学常数均高于 $18 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$,远高于单独超滤、PM 和 PM/PMS 体系.采用 PM/PMS 体系进行污染膜清洗,通量恢复率能够达到 98.51%,远高于单独 PMS 和单独 PM 清洗的通量恢复率.

3.3 机理实验结果证实了体系中产生了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 以及中间价态锰.活性氧以及锰对有机污染物

的氧化作用实现了 PM/PMS 过滤体系对小分子有机物的去除以及膜污染控制.

参考文献:

- [1] Yang J X, Bai L M, Zhao J, et al. Cobalt oxide decorated activated carbon/peroxymonosulfate pretreatment for ultrafiltration membrane fouling control in secondary effluent treatment: Insights into interfacial interaction and fouling model transformation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,316:123820.
- [2] Yue X R, Ji X, Xu H Y, et al. Performance investigation on GO-TiO₂/PVDF composite ultrafiltration membrane for slightly polluted ground water treatment [J]. *Energy*, 2023,273:127215.
- [3] Zhang J J, Zhou Y F, Fang Y Z, et al. Chalcopyrite functionalized ceramic membrane for micropollutants removal and membrane fouling control via peroxymonosulfate activation: The synergy of nanoconfinement effect and interface interaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024,658:714-727.
- [4] Huang X J, Chen K Y, Zhang Z Q, et al. Continuation of a cleaning process: Application of MNBs-coagulation process to mitigate ultrafiltration membrane fouling [J]. *Water Research*, 2024,250:121032.
- [5] Ma Y X, Zhao K, Wang D D, et al. MnFe₂O₄ composited polyvinylidene fluoride catalytic ultrafiltration membrane via peroxymonosulfate activation for humic acid treatment: exploration of synergistic mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024,332:125708.
- [6] 刘寅,许岐斌,宋子恒,等.CP/PVDF 膜电活化 PS 降解新污染物及缓解膜污染 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(11):5757-5764.
Liu Y, Xu Q B, Song Z H, et al. Degradation emerging contaminants and mitigation membrane fouling by electrochemical activation of persulfate [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(11):5757-5764.
- [7] Tang S Y, Fu W Y, Song T T, et al. In-Situ H₂O₂ cleaning for fouling control of manganese-doped ceramic membrane through confined catalytic oxidation inside membrane [J]. *Membranes*, 2022,12(1):21.
- [8] Giannakis S, Lin K-Y A, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,406:127083.
- [9] Khan A, Liao Z W, Liu Y, et al. Synergistic degradation of phenols using peroxymonosulfate activated by CuO-Co₃O₄@MnO₂ nanocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,329:262-271.
- [10] Liu Z, Zhao C, Wang P, et al. Removal of carbamazepine in water by electro-activated carbon fiber-peroxydisulfate: comparison, optimization, recycle, and mechanism study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,343:28-36.
- [11] 郑璐,成小翔,谷统翰,等.过硫酸盐高级氧化在膜法组合工艺中的研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2022,38(6):33-37.
Zheng L, Cheng X X, Gu T H, et al. Research progress of persulfate-based advanced oxidation in membrane combination processes [J]. *China Water & Wastewater*, 2022,38(6):33-37.
- [12] Wang S X, Tian J Y, Wang Q, et al. Development of CuO coated

- ceramic hollow fiber membrane for peroxymonosulfate activation: a highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for bisphenol a degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256:117783.
- [13] Wu H, Xu X Y, Shi L, et al. Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals [J]. *Water Research*, 2019,167:115110.
- [14] Cheng X X, Li P J, Zhu X W, et al. Role of different dimensional carbon nanoparticles in catalytic oxidation of organic pollutants and alleviating membrane fouling during ultrafiltration of surface water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,270:118804.
- [15] Li N, Lu X K, He M T, et al. Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,414:125478.
- [16] Sun M, Zucker I, Davenport D M, et al. Reactive, self-cleaning ultrafiltration membrane functionalized with iron oxychloride nanocatalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(15): 8674-8683.
- [17] Shi Y F, Xiao S Z, Qian Y J, et al. Revisiting the synergistic oxidation of peracetic acid and permanganate(VII) towards micropollutants: the enhanced electron transfer mechanism of reactive manganese species [J]. *Water Research*, 2024,262:122105.
- [18] Yang Y, Li J X, Wang H, et al. An electrocatalytic membrane reactor with self-cleaning function for industrial wastewater treatment [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011,50(9):2148-2150.
- [19] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000,34(23):5043-5050.
- [20] Lin T, Lu Z J, Chen W. Interaction mechanisms of humic acid combined with calcium ions on membrane fouling at different conditions in an ultrafiltration system [J]. *Desalination*, 2015,357:26-35.
- [21] Ma Z B, Zhang S, Chen G H, et al. Superhydrophilic and oleophobic membrane functionalized with heterogeneously tailored two-dimensional layered double hydroxide nanosheets for antifouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019,577:165-175.
- [22] Song H C, Shao J H, He Y L, et al. Natural organic matter removal and flux decline with PEG-TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012,405-406:48-56.
- [23] Yan Z S, Liu B, Qu F S, et al. Control of ultrafiltration membrane fouling caused by algal extracellular organic matter (EOM) using enhanced Al coagulation with permanganate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017,172:51-58.
- [24] Zhu Y H, Zhao C, Liang J L, et al. Rapid removal of diclofenac in aqueous solution by soluble Mn(III)_(aq) generated in a novel electro-activated carbon fiber-permanganate (E-ACF-PM) process [J]. *Water Research*, 2019,165:114975.
- [25] Miao R, Feng Y Y, Wang Y P, et al. Exploring the influence mechanism of ozonation on protein fouling of ultrafiltration membranes as a result of the interfacial interaction of foulants at the membrane surface [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,785: 147340.
- [26] Weis A, Bird M R, Nyström M, et al. The influence of morphology, hydrophobicity and charge upon the long-term performance of ultrafiltration membranes fouled with spent sulphite liquor [J]. *Desalination*, 2005,175(1):73-85.
- [27] Fu X Y, Maruyama T, Sotani T, et al. Effect of surface morphology on membrane fouling by humic acid with the use of cellulose acetate butyrate hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008,320(1):483-491.
- [28] Lu Z J, Lin T, Chen W, et al. Influence of KMnO₄ preoxidation on ultrafiltration performance and membrane material characteristics [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015,486:49-58.
- [29] You Y, Shi Z K, Li Y H, et al. Magnetic cobalt ferrite biochar composite as peroxymonosulfate activator for removal of lomefloxacin hydrochloride [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,272: 118889.
- [30] Bu Z Y, Hou M H, Li Z H, et al. Fe³⁺/Fe²⁺ cycle promoted peroxymonosulfate activation with addition of boron for sulfamethazine degradation: efficiency and the role of boron [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,298:121596.
- [31] Moan J, Wold E. Detection of singlet oxygen production by ESR [J]. *Nature*, 1979,279(5712):450-451.
- [32] Cui J X, Zhang L Y, Xi B D, et al. Chemical oxidation of benzene and trichloroethylene by a combination of peroxymonosulfate and permanganate linked by in-situ generated colloidal/amorphous MnO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,313:815-825.
- [33] Chen J, Rao D D, Dong H Y, et al. The role of active manganese species and free radicals in permanganate/bisulfite process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,388:121735.
- [34] Simandi L I, Jaky M, Schelly Z A. Short-lived manganate(VI) and manganate(V) intermediates in the permanganate oxidation of sulfite ion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1984,106(22): 6866-6867.
- [35] Wang L, Jiang J, Pang S Y, et al. Further insights into the combination of permanganate and peroxymonosulfate as an advanced oxidation process for destruction of aqueous organic contaminants [J]. *Chemosphere*, 2019,228:602-610.
- [36] Yang J F, He M, Wu T F, et al. Sulfadiazine oxidation by permanganate: Kinetics, mechanistic investigation and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,349:56-65.
- [37] Li C, Wang Z B, Li A, et al. Superior performance of catalytic ozonation on molecular-level transformation of effluent organic matter and self-cleaning property in catalytic ozonation membrane reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023,338:123076.
- [38] Zhu C Q, Zhao S F, Fan Z W, et al. Confinement of CoP nanoparticles in nitrogen-doped yolk-shell porous carbon polyhedron for ultrafast catalytic oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020,30(49): 2003947.

作者简介: 张超(2000-),男,四川德阳人,重庆大学硕士研究生,主要从事过硫酸盐体系的高级氧化研究.发表论文 1 篇.zhangcc0111@163.com.