

## 碳纳米管导电膜原位电化学清洗缓解膜污染研究

王凌雪, 于童\*, 王子维, 杨英杰, 李苹, 施雪卿

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

**摘要:**应用周期性电化学清洗方法,系统评价电化学清洗缓解超滤膜有机、生物及有机/生物混合污染的效果及作用机理。采用真空抽滤方式制备碳纳米管(CNT)-聚四氟乙烯(PTFE)导电膜,研究电化学清洗对缓解海藻酸钠(SA)、铜绿假单胞菌(PA)及两者混合污染后标准化膜通量恢复效果。结果表明,经SA、PA及两者混合污染后,标准化膜通量均迅速下降,而电化学清洗通过直接氧化与间接氧化相结合的方式,使标准化膜通量分别恢复至初始通量的99%、74%和94%。此外,在3V电压下持续电化学清洗3min,截留在膜面的活细菌从 $6 \times 10^6$  CFU/cm<sup>2</sup>降低为6 CFU/cm<sup>2</sup>,去除率达到6 log。

**关键词:**电化学清洗;碳纳米管;导电膜;膜污染

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:1673-4602(2024)02-0110-07

## In-situ electrochemical cleaning of carbon nanotube conductive membrane in alleviating membrane fouling

WANG Lingxue, YU Tong\*, WANG Ziwei, YANG Yingjie, LI Ping, SHI Xueqing

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

**Abstract:** In this study, periodic electrochemical cleaning was applied to systematically evaluate the effect and mechanism of electrochemical cleaning in alleviating organic, biological and mixed fouling of ultrafiltration membranes. Carbon nanotube (CNT)-polytetrafluoroethylene (PTFE) conductive membrane was prepared by vacuum filtration, and the effect of electrochemical cleaning on alleviating the fouling of sodium alginate (SA), *Pseudomonas aeruginosa* (PA) and the mixed fouling was assessed. The results indicated that the membrane flux decreased rapidly after SA, PA and mixed fouling, but then restored to 99%, 74% and 94% of the initial flux respectively after the electrochemical cleaning which combined direct oxidation and indirect oxidation. Additionally, the living bacteria trapped on the membrane surface were reduced from  $6 \times 10^6$  CFU/cm<sup>2</sup> to 6 CFU/cm<sup>2</sup>, and the removal efficiency reached 6 log by continuous electrochemical cleaning with an applied voltage of 3 V for 3 minutes.

**Key words:** electrochemical cleaning; carbon nanotube; conductive membrane; membrane fouling

收稿日期:2023-01-03

基金项目:中国博士后科学基金面上资助项目(2019M652347);青岛市博士后研究人员应用研究项目

作者简介:王凌雪(1998-),女,山东烟台人。硕士,研究方向为污水处理与资源化。E-mail:1371483680@qq.com。

\*通信作者:于童(1987-),男,山东青岛人。副教授,主要从事污水处理与资源化方面的研究。E-mail:yutonghj@qut.edu.cn。

超滤膜能够高效地过滤污水中的悬浮物、胶体、微生物等大分子物质,具有产水水质稳定、占地面积小等优点,是污水处理的常用技术<sup>[1]</sup>。然而在过滤过程中,污水中有机物和微生物截留产生膜污染,导致膜产水通量下降,运行压力上升,膜寿命缩短等问题,严重影响超滤技术的进一步发展<sup>[2-4]</sup>。因此,如何有效缓解膜污染的研究一直倍受关注。

膜清洗作为缓解膜污染的一种方式,在提高膜使用效率方面发挥着重要作用<sup>[5]</sup>。而传统膜清洗通常使用强酸/强碱,易对膜造成损害和二次污染<sup>[6]</sup>。近年来,有研究者将电化学与膜技术相结合,制备具有导电性的过滤膜,一方面通过电化学氧化、静电排斥等作用,使膜具有一定的抗污染性能;另一方面采用电子作为反应传输介质,减少二次污染的产生<sup>[7-8]</sup>。其中,碳材料导电膜具有分离效率高、导电性能好、制备简单等特点,具有极高的应用潜力<sup>[9]</sup>。碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)是较为常用的纳米导电材料,可形成具有导电性和多孔性的交织致密结构,通过范德华力与基底膜结合,使其具有较高的结构稳定性<sup>[10]</sup>。

目前关于碳材料导电膜电化学清洗的研究主要集中在单一有机污染物<sup>[6,11]</sup>,针对生物污染及有机/生物混合污染的研究较少,制约导电膜的进一步发展。因此,本研究选用海藻酸钠(Sodium alginate, SA)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*, PA)及两者混合体系作为研究对象,考察不同污染物在膜面污染的特征,探索周期性电化学清洗缓解膜污染的效果及作用机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

二甲基亚砜(DMSO)、无水乙醇、浓盐酸、NaCl、SA、营养肉汤、琼脂、硝基苯、叔丁醇、苯甲酸。本研究使用的化学品若无特殊说明均购买自国药集团化学试剂有限公司。PA(中国海洋大学海洋微生物菌种库)、CNT( $\geq 98\%$ , 中科时代纳米)、PTFE 超滤膜(孔径  $0.1 \mu\text{m}$ , 海盐新东方塑化)。

### 1.2 CNT-PTFE 导电膜制备及表征

CNT 放置于  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  马弗炉中煅烧 1 h,冷却后置于浓盐酸中加热搅拌 12 h;将酸洗后 CNT 稀释至中性、烘干,悬于 DMSO,使用超声波细胞粉碎机隔音箱震荡 15 min;经超声混合均匀的 CNT/DMSO 抽滤至 PTFE 膜;依次加入无水乙醇和去离子水清洗,  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干制得 CNT-PTFE 膜,膜有效面积为  $12.56 \text{ cm}^2$ 。

采用扫描电镜(SEM, Sigma300, CARL ZEISS)观察膜表面及横截面形态;利用四点探针法测试膜导电性;采用光学接触角测量仪测量膜表面接触角;使用 X 射线光电子能谱分析(XPS, K-alpha 250Xi, ThermoFisher)测定膜表面元素组成。

### 1.3 细菌悬浊液制备及抗菌性能评估

将 PA 接种至营养肉汤液体培养基中,于  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  震荡培养 24 h,经  $100 \text{ mmol/L}$  NaCl 溶液 3 次离心洗涤后用作模拟生物污染的进水。为探究电化学清洗对膜表面细菌的影响,用  $100 \text{ mmol/L}$  NaCl 洗涤、收集膜表面所截留的 PA,采用平板涂布法进行计数。

### 1.4 实验装置及运行

本研究采用错流过滤装置(图 1),电源(QJ3005T,深圳冠能)阴阳极分别与镀钛钛网和 CNT-PTFE 膜相连,阴阳极间距为  $7.5 \text{ mm}$ 。蠕动泵(YZ1515x,保定申辰)以  $80 \text{ mL/min}$  的流速分别将 SA ( $4 \text{ mg/L}$ )、PA ( $2 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$ )及两者混合 SA ( $4 \text{ mg/L}$ )/PA ( $2 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$ )作为进料溶液进行过滤实验。在  $1 \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa}$ )操作压力下,间隔  $1 \text{ min}$  对渗透液进行称重,将其转化为标准化膜通量(式(1)(2))。当标准化膜通量下降至初始通量的  $45\%$ 时,进料溶

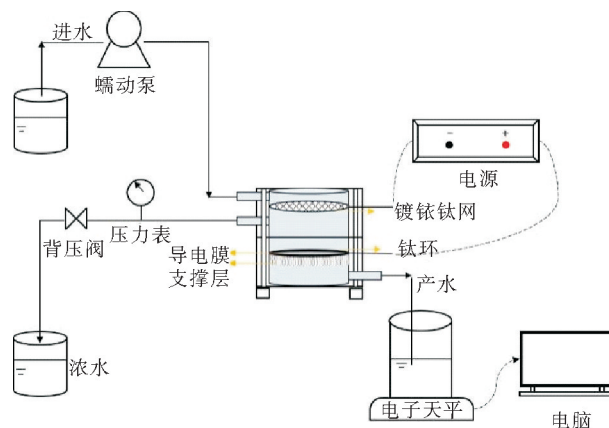


图 1 导电膜装置

液由污染物更换为 100 mmol/L NaCl 溶液,施加 3 V 电压 3 min,进行原位电化学清洗。电化学清洗能耗为式(3)。在探究自由基产生的研究中,经 SA 污染后的膜在电化学清洗的基础上分别添加过量的叔丁醇、苯甲酸、硝基苯。

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

$$H = \frac{J}{J_0} \quad (2)$$

式中: $J$  为膜通量,  $\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ;  $V$  为渗透体积,  $\text{mL}$ ;  $A$  为膜有效面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为间隔时间,  $\text{min}$ ;  $J_0$  为原始膜通量,  $\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ ;  $H$  为标准化膜通量。

$$E = \frac{UIT}{A} \quad (3)$$

式中: $E$  为能耗,  $\text{Wh}/\text{m}^2$ ;  $U$  为电压,  $\text{V}$ ;  $I$  为电流,  $\text{A}$ ;  $T$  为时间,  $\text{h}$ ;  $A$  为膜有效面积,  $\text{m}^2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNT-PTFE 导电膜表征

制备的 CNT-PTFE 膜导电层厚度约 39  $\mu\text{m}$ (图 2(a)),膜表面呈多孔网状缠结结构且无明显裂纹缺陷(图 2(b))。CNT-PTFE 膜电导率为 0.9 S/cm;电阻率为  $1.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ ;膜表面接触角为 89.9°(图 2(c))。XPS 分析表明,导电膜中碳元素主要以 C=C、C—C、C—O、O=C—O 等形式存在(图 2(d))。

### 2.2 导电膜电化学清洗缓解不同污染物性能分析

#### 2.2.1 有机污染

为探究电压对有机污染后标准化膜通量恢复效果的影响,采用 SA 作为典型有机物模拟有机污染,结果如图 3 所示。由图 3 可知,当电压为 0 V 时,标准化膜通量没有恢复;当电压从 1 V 增加至 3 V 时,标准化膜通量从 47% 提升至 99%;而当电压为 4、5 V 时,标准化膜通量恢复至 95%、88%,低于 3 V 电压的标准化膜通量恢复效果。这与电压过大,膜表面发生析氧反应,导致界面电荷转移及电化学清洗效率降低有关<sup>[12-13]</sup>。由此可知,并非电压越高电化学清洗效果越好。为避免副反应产生,提高电清洗效率,以下研究均采用 3 V 电压。

图 4 进一步研究了不同 SA(4、8、12、16、32 mg/L)浓度对标准化膜通量恢复效果的影响。由图 4 可知,当 SA 浓度为 4 mg/L 时,电化学清洗后标准化膜通量可几乎完全恢复(99%);当 SA 浓度为 32 mg/L 时,标准化膜通量下降速度较快,从 31% 仅恢复至 58%。因此,污染物浓度越高,沉积在膜表面污染层越厚,标准化膜通量恢复效果越差;而当 SA 浓度为 4 mg/L 时,标准化膜通量可几乎完全恢复。

为探究周期性电化学清洗对有机污染后标准化膜通量恢复效果的影响,对比分析了标准化膜通量变化情况,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,未经电化学清洗的标准化膜通量从 100% 持续下降至 4%。这归因于污染物在膜表面不断沉积,导致膜通量持续下降<sup>[14]</sup>。而经周期性电化学清洗的标准化膜通量呈现下降后迅速恢复的周期性特点,在第 1 个污染/电化学清洗循环周期中,标准化膜通量从 46% 恢复至 99%,6 个循环后标准化膜通量仍可恢复至 90%。这是由于持续过滤污染物堵塞膜表面,形成不可逆污堵层,电化学清洗难以完全清除<sup>[14]</sup>。因此,与第 1 个循环相比,6 个循环后的标准化膜通量恢复效果略有降低。

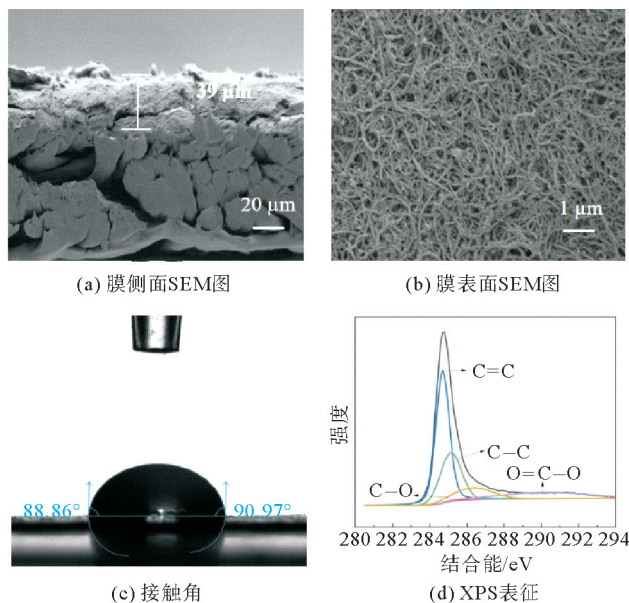


图 2 CNT-PTFE 膜表征

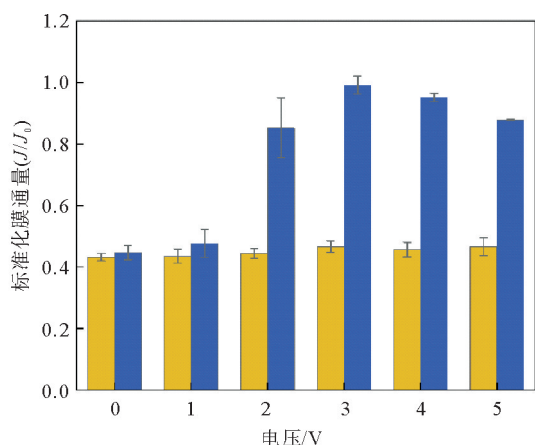


图 3 电压对CNT-PTFE膜缓解SA污染标准化通量恢复的影响  
 ■ 电化学清洗前；■ 电化学清洗后

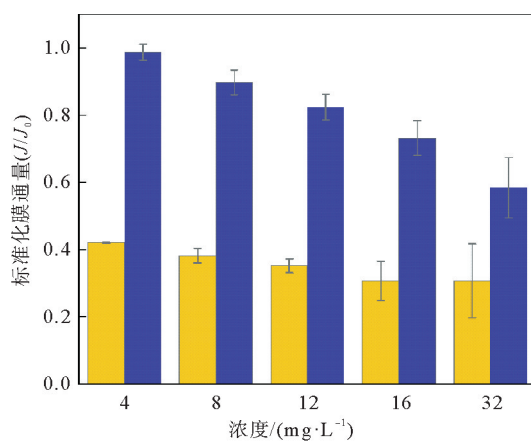


图 4 SA浓度对CNT-PTFE膜标准化通量恢复的影响  
 ■ 电化学清洗前；■ 电化学清洗后

SA 污染后未进行电化学清洗的膜表面残存大量污染物(图 6(a));而经清洗后膜表面几乎没有污染物,表明电化学清洗能够有效缓解有机污染(图 6(b))。WANG 等在研究导电陶瓷膜缓解 SA 污染时发现,周期性电化学清洗与反清洗相结合可几乎完全恢复 SA 污染产生的膜通量下降等问题<sup>[6]</sup>。

### 2.2.2 生物污染及抗菌性能评价

为研究周期性电化学清洗对生物污染后标准化膜通量恢复效果,采用 PA 悬浊液模拟生物污染,结果如图 7 所示。由图 7 可知,经生物污染过滤后,未经电化学清洗的标准化膜通量从 100%持续下降至 5%;而经周期性电化学清洗的标准化膜通量呈现下降后恢复的周期性特点,在第 1 个污染/电化学清洗循环中,标准化膜通量从 45%恢复至 74%,但 6 个循环后标准化膜通量仅恢复至 54%。有研究者在探究电化学清洗对酵母悬浊液污染后膜通量恢复效果的研究中得到相似的结论:随着运行周期增加,膜通量恢复效果随之下降<sup>[14-15]</sup>。

PA 污染后膜表面附着大量细菌(图 8(a));而 PA 污染后进行电化学清洗的膜表面呈现出细菌数量减少且结构破损等特征(图 8(b))。之前研究发现,膜表面施加电压不仅通过电化学清洗作用和错流过滤产生的剪切力使细菌脱离膜表面,有效恢复膜通量,而且还会对细胞结构造成破坏<sup>[16-17]</sup>。表 1 探究了电压对膜表面截留细菌存活率的影响。由表 1 可知,当电压从 0 V 增加至 5 V 时,膜表面存活细菌数迅速降低;电压为 3 V 时,膜表面细菌数从  $6.0 \times 10^6$  CFU/cm<sup>2</sup> 减少为 6.0 CFU/cm<sup>2</sup>,细菌去除率达到 6 log;电压为 5 V 时,膜表面未发现存活细菌。

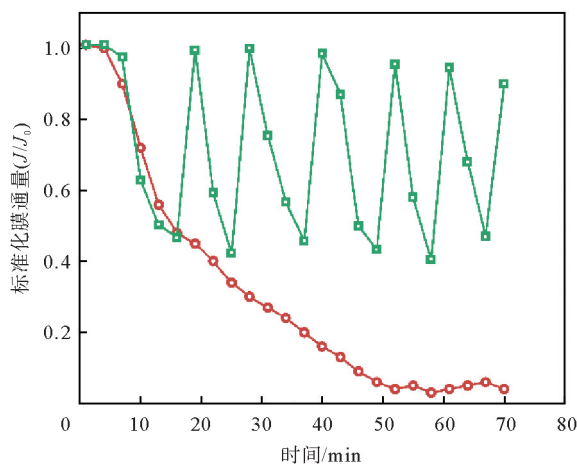
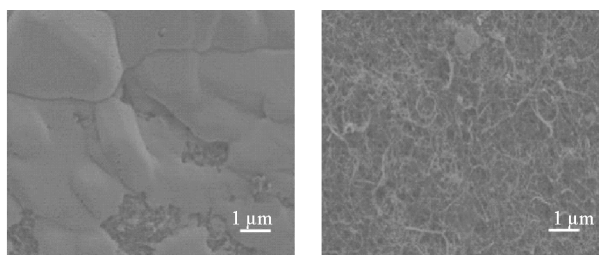


图 5 电化学清洗前后CNT-PTFE膜缓解SA污染的标准化通量变化  
 —○— 电化学清洗前；—□— 电化学清洗后



(a) 电化学清洗前 (b) 电化学清洗后

图 6 SA 污染的 CNT-PTFE 膜 SEM 图

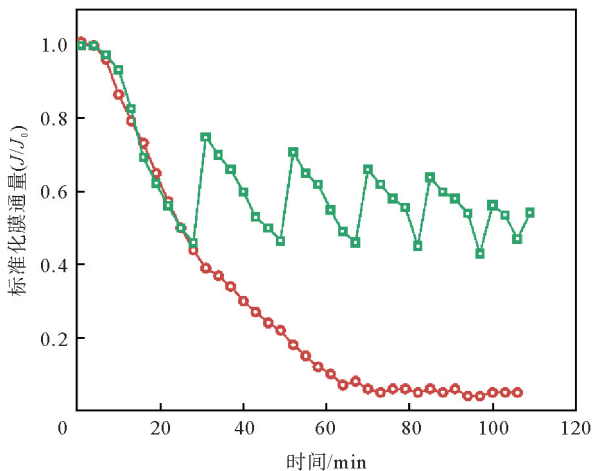
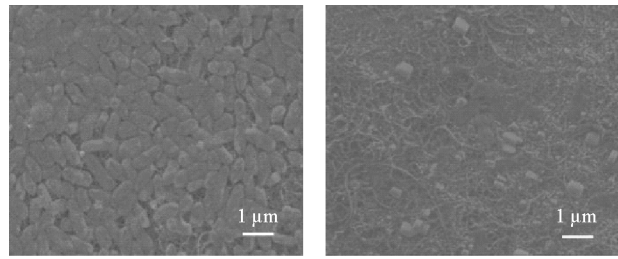


图7 电化学清洗前后CNT-PTFE膜缓解生物污染的标准化通量变化  
—○— 电化学清洗前；—■— 电化学清洗后



(a) 电化学清洗前 (b) 电化学清洗后

图8 PA污染的CNT-PTFE膜SEM图

表1 电压对截留在膜表面PA存活率的影响

电压/V	0	1	2	3	4	5
膜面细菌数/ (CFU·cm <sup>-2</sup> )	6.0×10 <sup>6</sup>	6.0×10 <sup>4</sup>	30.0	6.0	1.0	0

### 2.2.3 有机物-生物混合污染

为研究电化学清洗对混合污染后标准化膜通量恢复效果,采用SA、PA模拟混合污染,结果如图9所示。由图9可知,经混合污染过滤后,未电化学清洗的标准化膜通量从100%持续下降至3%;而经过电化学清洗后的标准化膜通量呈现下降后迅速恢复的特点,在第1个污染/电化学清洗循环周期中,标准化膜通量从43%恢复至94%,6个循环后标准化膜通量为74%。这是由于SA呈胶体状附着在膜表面,经电化学清洗可几乎完全恢复(99%);PA呈颗粒状堵塞在膜表面,经电化学清洗恢复效果为74%;而二者混合污染后,标准化膜通量恢复效果介于单一PA和SA之间。与FAN等探索导电膜持续通电缓解污染物种类研究结果相似,导电膜缓解混合污染的膜通量恢复效果均处于缓解生物、有机污染之间<sup>[16]</sup>。

利用SEM图像,观察膜表面混合污染特征,分析CNT-PTFE膜缓解混合污染的效果。如图10(a)所示,未电化学清洗的膜表面发现了大量的SA及PA,证明膜受到SA和PA污染;图10(b)为电化学清洗后的膜表面,有机物数量大幅度减少且细菌结构破损,说明电化学清洗在一定程度上缓解了膜混合污染。

综合分析电化学清洗缓解膜有机、生物、混合污染效果可知,有机污染的标准化膜通量在电化学清洗后从46%提升至99%,生物污染的标准化膜通量经电化学清洗后从45%仅提升至74%,标准化膜通量恢复效果差异显著。一方面与污染物本身形态有关,SA作为一种溶解性有机物附着在膜表面,电化学清洗可以去除膜表面附着的SA(图6(b));而PA呈颗粒状堵塞膜表面,电化学清洗后膜表面仍残存部分细菌(图8(b))。另一方面与污染物自身性质有关,细菌附着在膜表面可作为黏附位点,持续过滤使膜表面堆

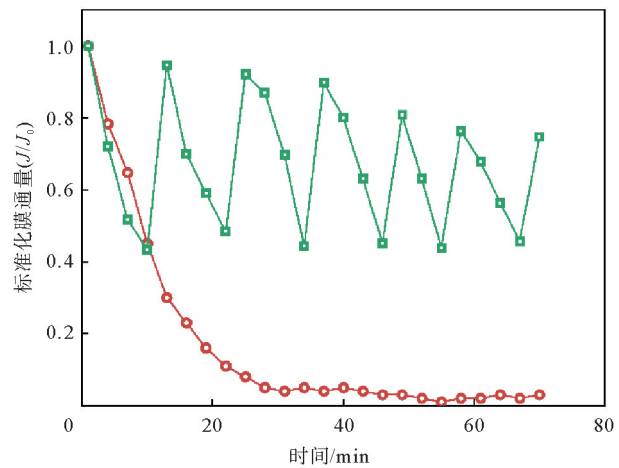
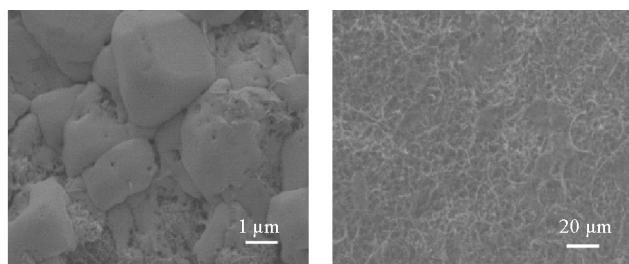


图9 电化学清洗前后CNT-PTFE膜缓解混合污染的标准化通量变化  
—○— 电化学清洗前；—■— 电化学清洗后



(a) 电化学清洗前 (b) 电化学清洗后

图10 混合污染的CNT-PTFE膜SEM图

积大量细菌,在电化学清洗过程中难以恢复<sup>[15,18]</sup>。因此,与有机污染相比,由细菌污染产生的标准化膜通量下降在电化学清洗周期中更难恢复。而与周期性电化学清洗不同的是,导电膜持续通电缓解生物污染后膜通量恢复效果优于有机污染<sup>[18]</sup>。

### 2.3 导电膜电化学清洗缓解膜污染作用机理及能耗分析

采用 SA 作为污染源,当标准化膜通量下降至 45% 时,改变进料溶液及外在电压,探索电化学清洗缓解膜污染作用机理,结果如图 11 所示。由图 11 可知,当进料溶液为 NaCl、外加电压为 3 V 时,SA 污染后标准化膜通量从 45% 恢复至 99%;当外加电压为 0 V 时,标准化膜通量没有恢复。因此,外加电压对标准化膜通量恢复效果发挥着重要作用。

在同样实验条件下引入自由基淬灭剂叔丁醇,标准化膜通量从 45% 恢复至 70%,与不添加叔丁醇反应相比,标准化膜通量降低 29%,这表明直接氧化与间接氧化共同作用于电化学清洗(图 11)。为探究间接氧化产生自由基的种类,在电化学清洗的基础上引入  $\text{Cl}\cdot$  淬灭剂苯甲酸,标准化膜通量从 45% 恢复至 85%,与不添加苯甲酸反应相比,标准化膜通量降低 14%,因此,以  $\text{Cl}\cdot$  为介导的间接氧化反应在电化学清洗效果中发挥着重要作用。在电化学清洗的基础上引入  $\text{OH}\cdot$  淬灭剂硝基苯,标准化膜通量从 45% 恢复至 88%,与不添加硝基苯反应相比,标准化膜通量降低 11%,表明在间接氧化反应中产生了  $\text{OH}\cdot$ 。但以  $\text{OH}\cdot$  为介导的氧化反应速度极快且易被水体中其他组分清除<sup>[19-20]</sup>。因此,在周期性电化学清洗研究中, $\text{OH}\cdot$  发挥的作用与  $\text{Cl}\cdot$  相比较小。以上研究结果表明,电化学清洗缓解 CNT-PTFE 膜污染主要通过施加电压,产生自由基的间接氧化和直接氧化污染物两种方式共同作用。

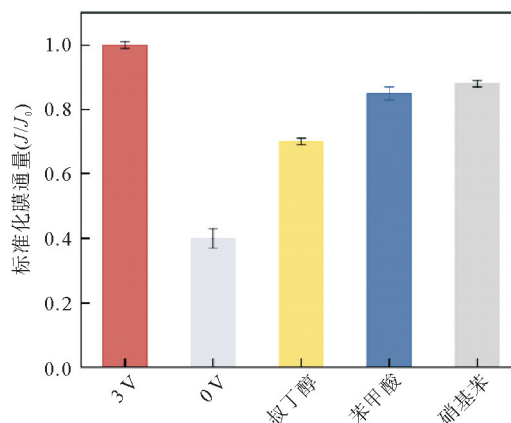


图 11 不同电压和进料溶液的标准化膜通量变化

在采用电化学清洗方式缓解膜污染的研究中,能耗是衡量其应用范围的重要因素<sup>[6]</sup>。在 3 V 电压下进料溶液为 100 mmol/L NaCl 时,采用周期性电化学清洗的方式,能耗仅为 0.48 Wh/m<sup>2</sup>。而 FAN 等对导电膜持续施加电压,能耗为 0.4~1.1 Wh/m<sup>2</sup><sup>[16]</sup>。因此,周期性电化学清洗能耗远低于其他膜处理方式,在规模化应用中具有一定的经济效益。

## 3 结论

1) 以 SA、PA 及两者混合作为研究对象,进行 3 min 周期性电化学清洗,标准化膜通量分别从 45% 提升至 99%、74%、94%。经 6 个污染/电化学清洗循环后,标准化膜通量为 90%、54%、74%,恢复效果较第 1 个循环略有下降。与 SA 污染相比,PA 黏附性更强,在电化学清洗周期中更难恢复。

2) 当外加电压为 3 V 时,电化学清洗可将膜表面截留 SA 几乎全部去除;减少膜表面截留的细菌,使活细菌从  $6 \times 10^6$  CFU/cm<sup>2</sup> 降低为 6 CFU/cm<sup>2</sup>,细菌去除率达到 6 log。

3) 电化学清洗通过直接氧化与间接氧化( $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$  等)共同作用缓解膜污染,恢复标准化膜通量。

综合国内外相关研究发现,导电膜缓解膜污染研究大多为实验室配制污水,在复杂的离子组分条件下,导电膜的直接氧化与间接氧化的协同关系、间接氧化自由基生成规律等问题尚需探索。因此,未来应进一步研究导电膜缓解实际水体产生膜污染的应用效果。

### 参考文献 (References):

[1] 班福忱,杨诗源. 水处理中超滤膜污染及其应对方式研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(4):15-19.

BAN Fuchen, YANG Shiyuan. Research progress of ultrafiltration membrane fouling and its countermeasures in water treatment[J]. Water Treatment Technology, 2021, 47(4):15-19.

- [2] DUTOIT M, NGAOYAMAHINA E, WIESNER M. Pairing electrochemical impedance spectroscopy with conducting membranes for the in situ characterization of membrane fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 18(1):118-120.
- [3] 苗瑞, 葛瑞飞, 王宇鹏. 臭氧预处理蛋白质对聚醚砜超滤膜污染行为的影响研究[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(1):121-127.  
MIAO Rui, GE Ruifei, WANG Yupeng. Effect of ozone-pretreated protein on fouling behavior of polyether sulfone ultrafiltration membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2022, 42(1):121-127.
- [4] 王利颖, 石洁, 王凯伦, 等. 碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究[J]. *环境科学*, 2017, 38(1):220-228.  
WANG Liying, SHI Jie, WANG Kailun, et al. Study on fouling resistance of secondary effluent treated by PVDF hollow fiber ultrafiltration membrane modified by carbon nanotubes[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):220-228.
- [5] 姜北. 生物炭-EMBR 组合系统处理含酚废水效能及机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.  
JIANG Bei. Study on the efficiency and mechanism of biochar-EMBR system for the treatment of phenol-containing wastewater[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [6] WANG X, SUN M, ZHAO Y, et al. In situ electrochemical generation of reactive chlorine species for efficient ultrafiltration membrane self-cleaning[J]. *Environmental Science Technology*, 2020, 54(11):6997-7007.
- [7] 曲立威, 宋海亮, 刘燕青, 等. 电耦合膜生物反应器中膜污染控制的研究进展[J]. *能源环境保护*, 2022, 36(4):1-8.  
QU Liwei, SONG Hailiang, LIU Yanqing, et al. Research progress of membrane fouling control in electrically coupled membrane bioreactor[J]. *Energy Environmental Protection*, 2022, 36(4):1-8.
- [8] 张珂仪. 低频交流电对导电膜膜生物反应器中膜污染控制研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.  
ZHANG Keyi. Study on control of membrane fouling by low frequency alternating current in conducting membrane bioreactor[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [9] 杨雄. 电化学调控典型铁锰氧化物吸附重金属及其修复污染土壤机理[D]. 武汉: 华中农业大学, 2022.  
YANG Xiong. Electrochemical regulation of adsorption of heavy metals by typical iron and manganese oxides and mechanism of remediation of contaminated soils[J]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2022.
- [10] 朱刘勇. CNT\_聚醚砜混合基质超滤膜的设计、制备及性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.  
ZHU Liuyong. Design, preparation and properties of CNT\_polyether sulfone mixed matrix ultrafiltration membrane[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018.
- [11] 史咏玄. 电活性金属膜制备及水处理性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.  
SHI Yongxuan. Preparation and water treatment of electroactive metal membrane[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [12] 段思聪. 木基自支撑碳电极的制备及硝酸盐废水处理应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2022.  
DUAN Sicong. Preparation of wood based self supported carbon electrode and application of nitrate wastewater treatment[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2022.
- [13] AL AANI S, GOMEA V, WRIGHT C J, et al. Fabrication of antibacterial mixed matrix nanocomposite membranes using hybrid nanostructure of silver coated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326:721-736.
- [14] ANIS S F, LALIA B S, KHAIR M, et al. Electro-ceramic self-cleaning membranes for biofouling control and prevention in water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415:395-398.
- [15] HASHAIKEH R, LALIA B S, KOCHKODAN V, et al. A novel in situ membrane cleaning method using periodic electrolysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471:149-154.
- [16] FAN X, ZHAO H, QUAN X, et al. Nanocarbon-based membrane filtration integrated with electric field driving for effective membrane fouling mitigation[J]. *Water Research*, 2016, 88:285-292.
- [17] RONEN A, WALKER S L, JASSBY D, et al. Electroconductive and electroresponsive membranes for water treatment[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, 32(5):533-550.
- [18] HONG S H, JEONG J, SHIM S, et al. Effect of electric currents on bacterial detachment and inactivation[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2008, 100(2):379-386.
- [19] FU W, WANG X, ZHENG J, et al. Antifouling performance and mechanisms in an electrochemical ceramic membrane reactor for wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570/571:355-361.
- [20] ZHENG W, ZHU L, LIANG S, et al. Discovering the importance of ClO(\*-) in a coupled electrochemical system for the simultaneous removal of carbon and nitrogen from secondary coking wastewater effluent[J]. *Environmental Science Technology*, 2020, 54(14):9015-9024.

(责任编辑 姜锡方; 英文校审 程文华)