

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.01.011

活性氯介导下新污染物降解协同产氢工艺研究

艾艺捷, 王敬荃, 郭洪光

(四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

摘要: 基于高盐废水,构建了电化学氯氧化(EO-Cl)系统,以实现阳极新污染物高效去除的同时阴极协同产氢。结果表明,EO-Cl系统因电解过程中会生成活性物质(羟基自由基、活性氯物种、游离氯等)而表现出优异的新污染物去除效能,10 min内对卡马西平的去除率高达98.2%,其中 Cl_2^- 对卡马西平的降解起关键作用,而羟基自由基介导了活性氯物种的生成。在此基础上提出了活性氯物种的生成路径,并研究了工况参数对新污染物降解的影响。对于阴极产氢反应,氯氧化反应成功取代了析氧反应,系统产氢速率达到 $18.6 \mu\text{mol}/\text{min}$ 。在添加新污染物后,EO-Cl系统的法拉第效率提升至94.2%,显著促进了析氢反应。

关键词: 电化学氧化; 活性氯物种; 产氢; 新污染物; 高盐废水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)01-0064-07

Study on Degradation of Emerging Contaminants and Synergistic Hydrogen Production Mediated by Active Chlorine

AI Yijie, WANG Jingquan, GUO Hongguang

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this study, an electrochemical chlorine oxidation (EO-Cl) system was constructed to realize the efficient removal of emerging contaminants at the anode and simultaneous H_2 production in the high-salt wastewater. The EO-Cl system exhibited excellent performance in removing emerging contaminants due to the active species generated during electrolysis, including hydroxyl radical, reactive chlorine species, and free chlorine. The removal rate of carbamazepine reached 98.2% within 10 min, in which Cl_2^- offered the greatest benefit to the degradation of carbamazepine, and hydroxyl radical mediated the generation of reactive chlorine species. Based on these findings, a pathway for the generation of active chlorine species was proposed, and the effects of operational parameters on emerging contaminants degradation were investigated. For the cathode hydrogen evolution reaction, the chlorine oxidation reaction successfully replaced the oxygen evolution reaction, and the hydrogen production rate of the system reached $18.6 \mu\text{mol}/\text{min}$. With the addition of emerging contaminants, the Faraday efficiency of the EO-Cl system was increased to 94.2%, markedly promoting the hydrogen evolution reaction.

Keywords: electrochemical oxidation; reactive chlorine species; hydrogen production; emerging contaminants; high-salt wastewater

基金项目: 四川省杰出青年科学基金资助项目(2023NSFSC1949)

通信作者: 郭洪光 E-mail: hgguo@scu.edu.cn

药品和个人护理产品(PPCPs)类新污染物在水中广泛残留,对生态环境和人类健康构成潜在威胁,引起了越来越多的关注^[1]。传统水处理工艺对PPCPs类物质的去除效果有限,电化学氧化(ECO)是一种高效、环保的水处理工艺,尤其在高盐废水处理中^[2],以NaCl为电解质能显著提高水的导电性,降低能耗,并通过氯氧化反应(COR)生成活性氯物种(RCS),有望有效降解PPCPs^[3]。与此同时,温室气体排放和能源危机加剧了对清洁能源的需求。电化学水分解制氢受制于析氧反应(OER)的慢动力学,产氢效率不高^[4]。有研究表明,部分污染物的氧化反应可以替代OER提高氢气产量^[5]。尤其是氯离子能够以低氧化电位生成强氧化剂,使得用COR替代OER具有优越性。

笔者拟将阳极新污染物去除与阴极产氢相结合构建双功能电化学工艺,探究其高盐废水中去除新污染物的降碳与产能效果,研究电解过程中生成的活性物种,分析典型新污染物去除机制及活性物质生成路径,考察电流、pH和电解质浓度等因素对处理效果的影响。同时,研究进一步评估了系统的氢气产生性能及能耗,以期为该双功能电化学系统的应用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 药品试剂

除非另有说明,实验用化学品均为分析纯,且未经额外的纯化步骤。NaOH、H₂SO₄、Na₂SO₄、Na₂HPO₄、Na₂S₂O₈、NaCl和Na₂S₂O₃购自成都科龙化学试剂有限公司。卡马西平(CBZ)、左氧氟沙星(OFX)、磺胺甲恶唑(SMX)、对乙酰氨基酚(AP)、布洛芬(IBP)、阿莫洛尔(ATL)、双酚A(BPA)、硝基苯(NB)、1,4-二甲氧基苯(DMOB)和苯甲酸(BA)购自上海阿拉丁生化科技有限公司。色谱级甲醇、乙腈和甲酸购自Sigma-Aldrich公司。所有储备溶液均使用电阻率>18.0 MΩ·cm的去离子水配制。

1.2 电化学降解实验

电化学降解实验在250 mL定制电解槽中进行,反应前使用1.0 mol/L硫酸和氢氧化钠溶液调节pH。使用转速恒定的磁力搅拌器确保溶液充分混合。实验采用钛基钌铱复合电极(Ti/RuO₂-IrO₂, DSA)作为阳极、钛电极作为阴极,电极间距为1.5 cm,并由直流电源提供恒定电流。

1.3 分析方法

溶液的pH采用pH计测定。目标污染物和模型化合物浓度采用高效液相色谱仪测定,该仪器配备Waters C18反相色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm)和紫外检测器。游离氯采用N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐(DPD)法测定。

1.4 电化学测试方法

所有COR、OER和产氢反应(HER)的电化学测试均在CHI760E电化学工作站进行,采用三电极系统,于室温下进行。在所有测试中,铂电极作为对电极,Ag/AgCl电极作为参比电极,所有电位根据能斯特方程校准至可逆氢电极(RHE)。在OER和COR实验中,使用DSA电极作为工作电极,而在HER实验中使用铂电极作为工作电极。当测定线性扫描伏安(LSV)曲线时,扫描速率为5 mV/s。

1.5 系统能耗计算方法

电化学氯氧化(EO-Cl)系统的能耗通过电解过程中每去除一个对数(lg)单位污染物的电效率来评估,即去除1 m³水中污染物所消耗的能量,计算公式^[6]如下:

$$E = \frac{U \times I \times t}{60\,000 \times V \times \lg(C_0/C_t)} \quad (1)$$

式中: E 为降解90%污染物所消耗的能量,kW·h/m³; U 为施加的电压,V; I 为施加的电流强度, mA; t 为降解90%污染物的反应时间,min; V 为反应体系的体积,L; C_0 为污染物初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻的污染物浓度,mg/L。

2 结果与分析

2.1 不同电化学体系中PPCPs的降解情况

在电解系统中分别使用4种常见电解质(Na₂SO₄、Na₂HPO₄、Na₂S₂O₈和NaCl),对典型新污染物卡马西平(CBZ)的降解率进行比较。结果显示,反应10 min后,Na₂SO₄、Na₂HPO₄、Na₂S₂O₈系统的CBZ降解率分别为6.7%、1.8%、18.5%,说明阳极直接氧化反应、·OH、SO₄⁻对CBZ的去除效果有限;而EO-Cl系统的CBZ去除率高达98.2%,表明EO-Cl系统中的Cl⁻在阳极发生了氧化反应并产生了活性物种,实现了CBZ的高效降解。

进一步选取SMX、OFX、AP、IBP、ATL和BPA等典型PPCPs,考察这些物质在EO-Cl系统中的降解效果。在Na₂SO₄电解质中,因DSA电极的矿化能力有限,各类典型PPCPs几乎没有去除。而在EO-Cl

系统中,除 IBP 和 ATL 外,其他 PPCPs(CBZ、OFX、SMX、AP 和 BPA)的降解效果显著提升,降解率分别达到 98.2%、89.5%、85.3%、98.5% 和 93.0%。以上结果表明,EO-Cl 系统具有优异的底物特异性氧化能力。电离势(IP)通常被用作污染物给电子特性的指标,用于验证选择性氧化的亲电特性^[7],本研究选取 IP 作为分子描述符,并构建了定量构效关系(QSAR)模型,评估该系统的选择性与 PPCPs 性质和结构之间的关系^[8]。结果显示,IP 与 $\lg k_{\text{obs}}$ (k_{obs} 为表观反应速率常数)之间呈现较强的线性相关性 ($R^2=0.87$),说明活性物种与污染物之间发生了典型的亲电相互作用^[9]。阳极氯氧化反应产生的 RCS(包括次氯酸、氯自由基、氯气等)是一种亲电性氧化剂,倾向于攻击电子云密集的位点,而 ATL 和 IBP 的结构中缺乏此类易被攻击的官能团,因此反应速率较低。其他 PPCPs 的结构中均有高反应性官能团,可以为 RCS 提供理想的反应位点,因此实现了较高的降解效率。

2.2 EO-Cl 系统的降解机理

为了探究自由基和反应物种在 EO-Cl 体系中的作用,采用 5 mmol/L 的 NB、5 mmol/L 的 DMOB 和 50 mmol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为自由基淬灭剂^[3]。NB 是有效的 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂,DMOB 用于淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 RCS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 则可以有效淬灭 $\cdot\text{OH}$ 、RCS 和游离氯^[10]。加入自由基淬灭剂后 CBZ 降解率的变化如图 1 所示。

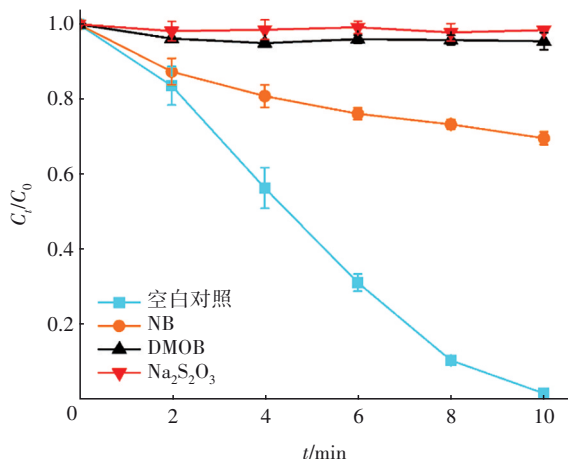


图1 加入不同自由基淬灭剂后CBZ的降解率变化

Fig.1 Change in degradation rate of CBZ after addition of different free radical quenchers

加入 5 mmol/L 的 NB 后, CBZ 降解率从 98.2% 降至 30.3%, 这表明 $\cdot\text{OH}$ 是 EO-Cl 体系中降解 CBZ 的关键氧化物质。DMOB 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的加入也显著

降低了 CBZ 的降解率, 这表明 RCS 和游离氯在 CBZ 的降解中也发挥了重要作用。考虑到 $\cdot\text{OH}$ 可能作为电解过程中 RCS 生成反应的重要中间体^[11], $\cdot\text{OH}$ 的淬灭可能会影响 RCS 浓度。因此, 仅根据淬灭剂实验结果无法确定 $\cdot\text{OH}$ 和 RCS 在 CBZ 去除中的贡献, 二者的具体作用需要通过稳态浓度实验进一步验证。

为了进一步确定 $\cdot\text{OH}$ 和 RCS 在 CBZ 去除中的贡献, 通过探针实验计算 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 的稳态浓度。使用的探针化合物包括 NB、BA、DMOB 和 CBZ。在本实验条件下, NB 只能被 $\cdot\text{OH}$ 氧化[二级反应速率常数 $k_{\text{NB},\cdot\text{OH}}=3.9\times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]^[12], BA 可以与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 反应 [$k_{\text{BA},\cdot\text{OH}}=5.9\times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_{\text{BA},\text{Cl}\cdot}=1.8\times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]^[13], DMOB 可以与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 反应 [$k_{\text{DMOB},\cdot\text{OH}}=7.0\times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_{\text{DMOB},\text{Cl}\cdot}=1.8\times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_{\text{DMOB},\text{ClO}\cdot}=2.1\times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]^[14], 而 CBZ 可以与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 反应 [$k_{\text{CBZ},\cdot\text{OH}}=8.8\times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_{\text{CBZ},\text{Cl}\cdot}=3.3\times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_{\text{CBZ},\text{ClO}\cdot}=1.97\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $k_{\text{CBZ},\text{Cl}_2\cdot^-}=4.3\times 10^7 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$]^[15]。

EO-Cl 体系在 pH=4 条件下对不同探针化合物的降解效果如图 2 所示。

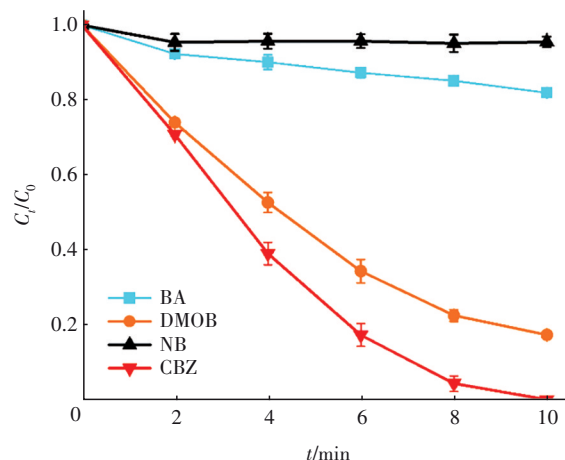


图2 pH=4 时不同探针化合物的降解情况对比

Fig.2 Comparison of degradation of different probe compounds at pH=4

由图 2 可知, DMOB 和 CBZ 发生了明显降解, 而 NB 和 BA 的去除率仅为 1.4% 和 17.4%。一级反应速率常数 k_{NB} 、 k_{BA} 、 k_{DMOB} 和 k_{CBZ} 分别为 0.003 4、0.018 1、0.182 2 和 0.548 7 min^{-1} 。根据自由基稳态浓度计算公式^[4]得到 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 和 $\text{ClO}\cdot$ 的稳态浓度分

别为 8.7×10^{-13} 、 7.2×10^{-13} 、 1.2×10^{-8} 、 7.8×10^{-11} mol/L。这表明 Cl_2^- 在 EO-Cl 体系中对 CBZ 降解的贡献最大,而 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 对 CBZ 降解的影响较小。然而,自由基淬灭实验结果显示, $\cdot\text{OH}$ 的淬灭导致 CBZ 降解率减少了 69%,与稳态浓度计算结果不符。因此可推测, $\cdot\text{OH}$ 在 RCS 生成中发挥了重要作用。

根据上述结果,可以推断出 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 、 Cl_2^- 和 $\text{ClO}\cdot$ 的生成机制,生成过程可分为两部分:阳极直接氧化反应和 $\cdot\text{OH}$ 介导的链式反应。①阳极直接氧化反应: Cl^- 在阳极表面被直接氧化为 $\text{Cl}\cdot$,随后与 $\text{Cl}\cdot$ 继续反应。一方面, Cl^- 与 $\text{Cl}\cdot$ 反应可以直接生成 Cl_2^- ;另一方面, Cl^- 与 $\text{Cl}\cdot$ 反应生成 Cl_2 , Cl_2 可与溶液中的 H_2O 反应生成 HClO , HClO 离子化产生的 OCl^- 随后与 $\text{Cl}\cdot$ 反应生成 $\text{ClO}\cdot$ [16]。② $\cdot\text{OH}$ 介导的链式反应: $\cdot\text{OH}$ 首先在阳极表面生成,然后分别与 Cl^- 和 OCl^- 反应生成 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{ClO}\cdot$ [17],从而介导 $\text{ClO}\cdot$ 和 Cl_2^- 的形成 [3]。由于 Cl_2^- 是参与 CBZ 降解的主要自由基,同时 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭显著降低了 CBZ 的降解,因此可以推测 $\cdot\text{OH}$ 的主要作用是介导 Cl_2^- 的生成。

EO-Cl 体系中存在 CBZ 时对游离氯生成的影响

见图 3。可知,添加 CBZ 后游离氯的生成量下降,这表明部分游离氯在 CBZ 的降解中发挥了作用。

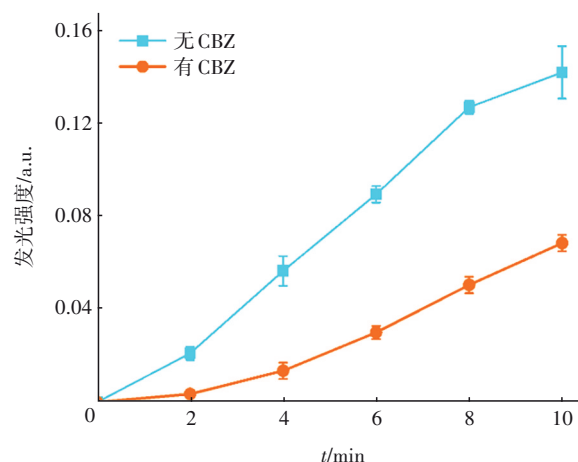


图3 CBZ对EO-Cl系统中游离氯生成的影响

Fig.3 Effect of CBZ on formation of free chlorine in EO-Cl system

2.3 工况参数对EO-Cl系统处理效果的影响

为了进一步评估EO-Cl系统在CBZ降解中的表现,分析了电流强度、pH和NaCl浓度等重要参数对CBZ降解的影响,结果如图4所示。

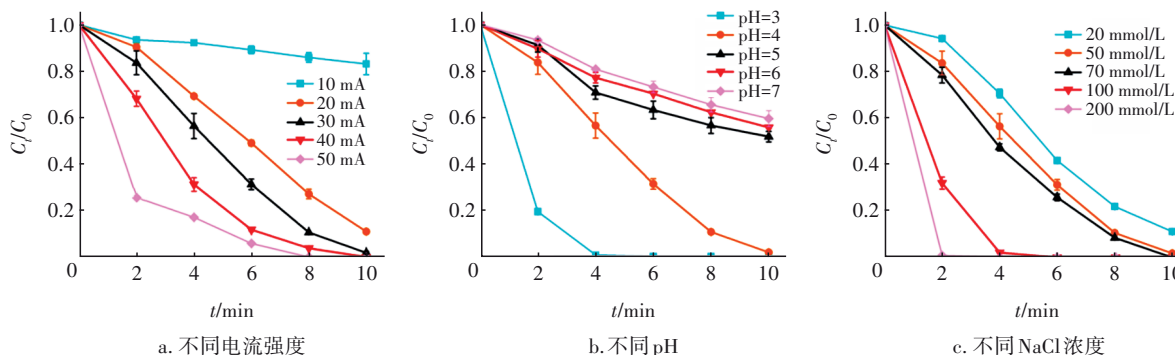


图4 不同工况参数对EO-Cl系统去除CBZ的影响

Fig.4 Effect of different operating parameters on removal of CBZ in EO-Cl system

图4(a)显示,在10 mA的电流强度下CBZ的降解率仅为16.8%,随着电流强度增加到30 mA,CBZ降解率提高到98.2%,表明系统在更高的电流强度下能产生更多的活性物种,从而高效降解CBZ。然而,当电流强度进一步提高至40、50 mA时,由于较高的电流强度下电解过程主要受传质控制,此时电流强度的提高并不能明显增强氧化过程,故CBZ降解率没有明显提升。此外,较高电流强度也可能加剧析氧副反应的发生,产生更多的氧气,导致电流效率降低和能量额外损耗 [18]。前人研究表明,电解过程中 $\cdot\text{OH}$ 和RCS的生成是外加电流强度的非线性

函数,非线性部分可归因于析氧副反应导致的电流损耗 [19]。综合考虑CBZ的降解效率和能量利用率,确定EO-Cl系统的最佳电流强度为30 mA。

溶液的pH对电解过程中活性物种的生成具有重要影响。如图4(b)所示,在溶液pH分别为3、4、5、6和7时,CBZ降解率分别为100%、98.2%、48.3%、44.3%和40.5%。显然,较低的pH更有利于CBZ的降解。前人研究表明,酸性条件下 H^+ 在阳极区域的局部浓度增加有助于水氧化反应生成 $\cdot\text{OH}$ [20]。此外,酸性条件下水氧化生成 $\cdot\text{OH}$ 的过电位较低,电极所需的电压较小,均有助于 $\cdot\text{OH}$ 的生成 [20]。在该

系统中, $\cdot\text{OH}$ 是介导 RCS 生成的重要物质, 其浓度的增加也将促进 RCS 的产生^[21]。根据探针化合物降解实验以及自由基稳态浓度计算公式^[4]得到 pH 为 7 时系统中 $\cdot\text{OH}$ 和 Cl_2^- 的浓度分别为 7.8×10^{-13} 、 8.7×10^{-10} mol/L, 而 pH 为 4 时系统中 Cl_2^- 的浓度 (1.2×10^{-8} mol/L) 大幅提高, 说明酸性条件促进了 Cl_2^- 的产生。虽然 $\cdot\text{OH}$ 浓度较低且变化不大, 但其在 Cl_2^- 生成反应中起重要作用, 因此酸性条件下 Cl_2^- 的增多也可能间接表明 $\cdot\text{OH}$ 的产量有所增加。此外, 低 pH 环境还可以抑制析氧副反应^[22]。然而, 过低的 pH 环境不仅会对电解槽产生腐蚀作用, 还会严重损耗电极, 进一步增加水处理成本, 故 EO-Cl 系统的最佳 pH 为 4。

NaCl 作为 EO-Cl 体系中 RCS 和游离氯的来源, 对降解性能影响显著。如图 4(c) 所示, 当 NaCl 浓度从 20 mmol/L 增加到 50 mmol/L 时, CBZ 降解率从 88.8% 提高到 98.2%, 且随着 NaCl 浓度的进一步提高, CBZ 降解速率也进一步加快, 表明系统中 NaCl 浓度越高, 生成的活性物种越多。此外, 提高电解质浓度可以增强溶液导电性, 降低系统工作电压, 减少能耗。然而, 过高的 NaCl 浓度可能会导致氯气的过量释放, 对环境和安全造成威胁, 还可能加剧电极和电解槽的腐蚀^[23], 损耗设备。因此, 综合考虑污染物降解效率与安全性, 确定 EO-Cl 系统的最佳电解质浓度为 50 mmol/L。

2.4 EO-Cl 系统的产氢性能

本研究基于在阳极构建的 EO-Cl 系统, 进一步在阴极构建了产氢系统。阳极极化曲线如图 5(a) 所示。当采用 Na_2SO_4 作为电解质时, DSA 电极在 2.05 V 的电位下支持 50 mA/cm^2 的电流密度, 而当采用 NaCl 作为电解质时, 支持相同电流密度所需的电位仅为 1.91 V, 表明在 DSA 电极上氯氧化反应比析氧反应更加容易发生, 在 DSA 电极上氯氧化反应的催化动力学优于析氧反应。在产氢方面, 图 5(b) 的阴极极化曲线显示, 使用 NaCl 作为电解质时, 铂电极的阴极电流密度相较于 Na_2SO_4 作为电解质时显著提高, 支持 10 mA/cm^2 电流密度所需的电位从 0.53 V 降低至 0.45 V。以上结果表明, 氯氧化反应可以作为析氧反应的替代方案, 并增强阳极电流密度以促进产氢反应。

进一步对 Na_2SO_4 和 NaCl 分别作为电解质时的氢气产生性能进行评估, 结果见图 6。在 Na_2SO_4 电

解质中, 3.0 V 的恒定电压产生 53 mA 的电流强度, 氢气产生速率约为 $16.37 \mu\text{mol/min}$ 。而在 NaCl 电解质中, 电流强度为 67 mA, 氢气产生速率约为 $18.6 \mu\text{mol/min}$ 。图 6 中虚线为根据电流强度值计算的理论氢气生成量, NaCl 电解质的理论氢气生成量显著高于 Na_2SO_4 电解质, 表明氯氧化反应能够增加电流强度并促进产氢反应, 这与阴极极化曲线得到的结果一致。然而, 氢气的实际增产率并未达到理论水平, 这与氯氧化反应产生的活性物种有关。氯氧化反应生成的活性物种可能会在阴极上发生反应, 竞争电子, 从而抑制氢气生成。

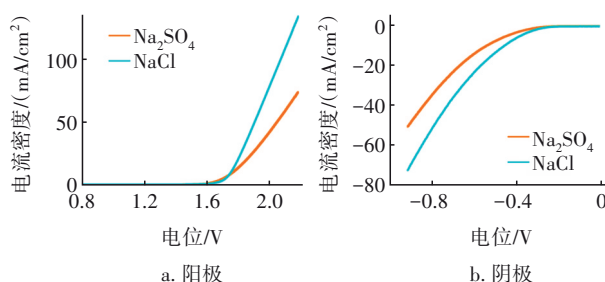


图5 不同电解质中阳极和阴极反应的线性扫描伏安曲线

Fig.5 Linear sweep voltammetry curves of anode and cathode reactions in different electrolytes

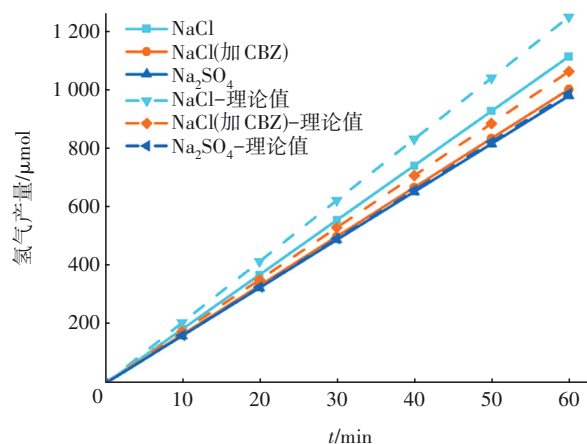


图6 硫酸钠和氯化钠电解质条件下的氢气产量

Fig.6 Hydrogen production in Na_2SO_4 and NaCl electrolytes

对使用 Na_2SO_4 和 NaCl 电解质的法拉第效率进行了评估。当使用 Na_2SO_4 作为电解质时, 电解系统中主要发生水分解反应, 阴极上的电子主要用于产生氢气, 因此系统的法拉第效率接近 100%。在 EO-Cl 系统中, 法拉第效率降至 89.2%, 表明部分阴极电子用于氯物种的还原, 减少了用于产氢的电子比例。在 EO-Cl 系统中添加 $20 \mu\text{mol/L}$ 的 CBZ 后, 电流

强度降低了14.9%,氢气产量减少了4.6%,但法拉第效率提高至94.3%。表明加入污染物后,活性氯物种迅速与底物反应,抑制了电子传输,导致电流强度下降。同时,活性氯物种被污染物消耗,减少了阴极还原反应中的氯物种,减弱了其竞争作用,使得更多阴极电子用于析氢反应,从而提升了系统的法拉第效率^[24]。综上所述,氯氧化反应可以替代析氧反应,通过增加电流强度促进产氢,而污染物可以及时消耗部分活性氯物种,提升电解系统的法拉第效率,协同促进产氢。

进一步计算了EO-Cl系统的能耗,EO-Cl系统在10 min内实现了98.2%的CBZ去除率,能耗为0.06 kW·h/m³,与其他电化学体系降解CBZ所需的能耗相比^[6],EO-Cl系统能耗更低,且降解效果更好^[25]。EO-Cl系统制氢的输入电能为42.1 kW·h/kg,与其他纯水电解制氢系统的能耗相当^[26]。综上所述,EO-Cl系统具备合理的能量成本,其CBZ去除性能及能耗明显优于传统电氧化体系,并同时可以在阴极上通过水分解高效产氢,通过产生额外能源的方式降低了整体电化学系统的能耗。

3 结论

① EO-Cl系统可以在10 min内实现98.2%的CBZ去除率,而且该系统在高氯化钠含量的废水中能够有效降解多种PPCPs,QSAR模型表明该系统选择性地氧化具有高给电子能力的有机污染物;氯氧化反应生成的Cl₂⁻在CBZ去除中发挥了关键作用,而·OH则显著促进了Cl₂⁻的产生。

② 氯氧化反应能够有效替代析氧反应,提高了电流强度并改善了阴极产氢性能,EO-Cl系统的产氢速率高达18.6 μmol/min。尽管EO-Cl系统的法拉第效率略低于纯水电解系统,但污染物和活性氯物种的快速反应削弱了这一负面效果。

③ EO-Cl系统降解CBZ的能耗仅为0.06 kW·h/m³,显著低于其他电化学体系;其制氢能耗与纯水电解制氢系统相当,具备合理的能源成本。

参考文献:

[1] KRISHNAN R Y, MANIKANDAN S, SUBBAIYA R, et al. Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: a review [J]. *Environmental Technology &*

Innovation, 2021, 23: 101757.

[2] 张森,李文涛,连军锋,等. 紫外/氯工艺去除煤化工高盐废水中有机物的研究 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(21): 82-88.

ZHANG M, LI W T, LIAN J F, et al. UV/chlorination process for the removal of organics in high salinity wastewater from coal chemical industry [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(21): 82-88 (in Chinese).

[3] LI X, MA S, HU Y, et al. Degradation of norfloxacin in a heterogeneous electro-Fenton like system coupled with sodium chloride as the electrolyte [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145202.

[4] LI Y, WEI X, CHEN L, et al. Electrocatalytic hydrogen production trilogy [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2021, 60(36): 19550-19571.

[5] ZHAO B, LIU J, FENG R, et al. Less-energy consumed hydrogen evolution coupled with electrocatalytic removal of ethanolamine pollutant in saline water over Ni@Ni₃S₂/CNT nano-heterostructured electrocatalysts [J]. *Small Methods*, 2022, 6(3): 202101195.

[6] HUANG W, HUANG Y, TANG B, et al. Electrochemical oxidation of carbamazepine in water using enhanced blue TiO₂ nanotube arrays anode on porous titanium substrate [J]. *Chemosphere*, 2023, 322: 138193.

[7] LUO M, ZHANG H, ZHAO J, et al. Understanding two variation patterns of organic contaminant degradation with pH in the Fe^{VI} system under acidic conditions [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(1): 64-72.

[8] FEI J, MAO Q, PENG L, et al. The internal relation between quantum chemical descriptors and empirical constants of polychlorinated compounds [J]. *Molecules*, 2018, 23(11): 23112935.

[9] LUO M, ZHANG H, SHI Y, et al. Electrochemical activation of periodate with graphite electrodes for water decontamination: excellent applicability and selective oxidation mechanism [J]. *Water Research*, 2023, 240: 120128.

[10] LIU C, HOW Z T, JU Y, et al. Experimental and theoretical insight into carbamazepine degradation by chlorine-based advanced oxidation processes: efficiency, energy consumption, mechanism and DBPs formation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 139: 72-83.

[11] KOO M S, CHEN X, CHO K, et al. In situ

- photoelectrochemical chloride activation using a WO_3 electrode for oxidative treatment with simultaneous H_2 evolution under visible light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(16): 9926–9936.
- [12] LI X, HU Y, ZHANG C, et al. Electro-activating of peroxydisulfate via boron and sulfur co-doped macroporous carbon nanofibers cathode for high-efficient degradation of levofloxacin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130016.
- [13] WANG W L, WU Q Y, HUANG N, et al. Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: influence factors and radical species [J]. *Water Research*, 2016, 98: 190–198.
- [14] ZHANG Y, LI J, BAI J, et al. Extremely efficient decomposition of ammonia-N to N_2 using $\text{ClO}\cdot$ from reactions of $\text{HO}\cdot$ and HOCl generated in situ on a novel bifacial photo-electroanode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(12): 6945–6953.
- [15] YAN Z, DAI Z, ZHENG W, et al. Facile ammonium oxidation to nitrogen gas in acid wastewater by in situ photogenerated chlorine radicals [J]. *Water Research*, 2021, 205: 117678.
- [16] YIN H, ZHANG Q, SU Y, et al. A novel UV based advanced oxidation process with electrochemical co-generation of chlorine and H_2O_2 for carbamazepine abatement: better performance, lower energy consumption and less DBPs formation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131857.
- [17] DAI J, FENG H, SHI K, et al. Electrochemical degradation of antibiotic enoxacin using a novel PbO_2 electrode with a graphene nanoplatelets inter-layer: characteristics, efficiency and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135833.
- [18] SHAO D, WANG Z, ZHANG C, et al. Embedding wasted hairs in Ti/PbO_2 anode for efficient and sustainable electrochemical oxidation of organic wastewater [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(3): 1288–1292.
- [19] REN H, BI Y, LIU F, et al. Removal of ofloxacin from wastewater by chloride electrolyte electro-oxidation: analysis of the role of active chlorine and operating costs [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 850: 157963.
- [20] GONG C, HAN J, HE C, et al. Insights into degradation of pharmaceutical pollutant atenolol via electrochemical advanced oxidation processes with modified Ti_4O_7 electrode: efficiency, stability and mechanism [J]. *Environmental Research*, 2023, 228: 115920.
- [21] MA X, LI C, FU X, et al. Theoretical and experimental insights into electrooxidation degradation of bisphenol A: degradation pathways, toxicity evolution, comparison with phenol on molecular structure influence [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 338: 126603.
- [22] LLANOS J, COTILLAS S, CANIZARES P, et al. Conductive diamond sono-electrochemical disinfection (CDESD) for municipal wastewater reclamation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 493–498.
- [23] NI T, FENG H, TANG J, et al. A novel electrocatalytic system with high reactive chlorine species utilization capacity to degrade tetracycline in marine aquaculture wastewater [J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134449.
- [24] PARK H, VECITIS C D, HOFFMANN M R. Electrochemical water splitting coupled with organic compound oxidation: the role of active chlorine species [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(18): 7935–7945.
- [25] XU L, NIU J, XIE H, et al. Effective degradation of aqueous carbamazepine on a novel blue-colored TiO_2 nanotube arrays membrane filter anode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123530.
- [26] ITO H, MAEDA T, NAKANO A, et al. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(17): 10527–10540.

作者简介: 艾艺捷(1999—), 男, 四川泸州人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。

E-mail: 1293968082@qq.com

收稿日期: 2024-10-26

修回日期: 2025-01-17

(编辑: 刘贵春)