

电化学原位调控 Fe(IV) 削减 Ni-EDTA 破络过程中氯代副产物生成 电化学高级氧化工艺 (EAOPs) 处理废水时氯代副产物的生成使处理出水存在环境风险, 这是 EAOPs 技术工程应用关键瓶颈问题之一。这是因为, 废水中普遍存在的 Cl^- 在电化学体系阳极上能够生成活性氯物种 (RCS, 包括游离氯和氯自由基), 其在促进有机污染物氧化降解的同时, 不可避免地会导致有毒氯代副产物的产生, 这些副产物可能比初始污染物的毒害性更强。因此, 在使用 EAOPs 处理含氯离子的镀镍废水时尽量减少有机氯代副产物的生成是一个重要目标。华南理工大学冯春华教授团队利用原位检测的同步辐射-X 射线吸收近边结构光谱 (XANES) 和穆斯保尔谱 (Mössbauer spectrum) 等物理表征, 证明酸性条件下 Fe(II) 和游离氯反应能生成具有强氧化能力的 Fe(IV) (图 1)。基于此构建的双阳极 EAOPs 能实现活性氯向 Fe(IV) 的转化, 从而削减 EAOPs 降解 Ni-EDTA 过程中氯代副产物的生成, 降低处理后溶液的生物毒性 (图 2)。相关研究成果以 “ $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ Reaction Produces $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$: An Enhanced Advanced Oxidation Process” 和 “Minimizing toxic chlorinated byproducts during electrochemical oxidation of Ni-EDTA: Importance of active chlorine-triggered Fe(II) transition to Fe(IV)” 为题, 分别发表在《Environmental Science and Technology》(<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c0021>) 和《Water Research》(<https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118548>)。

该系列研究深入探索了 $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ 的反应产物, 验证了 MMO 和 Fe 双阳极 EAOPs (电驱动原位发生 $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ 反应) 在氧化效率和控制氯代副产物生成上, 具有传统单阳极 EAOPs 无可比拟的优势。通过同步 XANES、Mössbauer 谱物理表征手段检测到 Fe(IV) 在 $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ 反应体系中的生成, 利用密度泛函理论计算在分子反应理论层面研究了 $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ 不同反应路径的势能变化, 发现生成 $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ 的反应路径总能垒显著低于其他路径; 对比不同电化学体系对 Ni-EDTA 的去除效果, 双阳极展现出更强的氧化降解能力; 通过对降解产物的鉴定, 明确了不同体系中活性物种与 Ni-EDTA 的作用机制及产物特征, 发现以 Fe(IV) 为主导活性物种的双阳极体系中, 氯代副产物远少于以活性氯为主导的单 MMO 阳极体系; 急性毒性评估实验证实了活性氯物种转变为 Fe(IV) 能有效降低处理后出水的生物毒性。

总体而言, 该系列研究从活性物种调控角度出发, 构建双阳极体系促使电化学体系中活性氯转化为 Fe(IV), 达到削减氯代副产物生成的目的, 从而降低处理后出水的生物毒性。研究成果为 Fe^{2+} 介导的氧化还原体系中自由基和非自由基反应提供了更深的见解, 为有效控制电化学氧化体系中氯代副产物的生成提供了新思路, 并为 Fe(IV) 氧化技术在实际酸性镀镍废水处理上的运用提供参考。

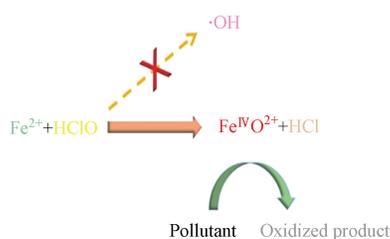


图 1 $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ 生成 Fe(IV) 示意图

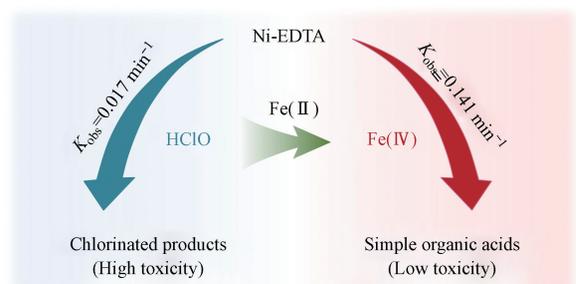


图 2 活性物种转化 (HClO 到 Fe(IV)) 削减氯代副产物示意图