环 境 化 学 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

第 39 卷第 10 期 2020 年 10 月 Vol. 39, No. 10 October 2020

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020032902

孙智宇, 张峰, 崔建国. Cl^- 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 离子和天然有机物对掺硼金刚石电极电解制备过硫酸盐的影响[J].环境化学, 2020, 39(10): 2878-2886.

SUN Zhiyu, ZHANG Feng, CUI Jianguo. The effect of Cl^- , NH_4^+ , $CO_3^{2^-}$ ions and natural organic matter on persulfate preparation by boron-doped diamond electrode electrolysis [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39 (10):2878-2886.

Cl^- 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 离子和天然有机物 对掺硼金刚石电极电解制备过硫酸盐的影响 *

孙智宇 张 峰** 崔建国

(太原理工大学环境科学与工程学院,太原,030024)

摘 要 文章考察了水中几种常见的离子 Cl^- 、 NH_4^+ 、 CO_3^2 和天然有机物 (NOM) 对掺硼金刚石 (BDD) 阳极电解硫酸钠生成过硫酸盐 ($S_2O_8^2$) 的影响,以及硫酸钠作为阳极背景电解液时,不同添加物可能在电解氧化过程中的变化.结果表明, Cl^- 对过硫酸盐的生成在电解的前 10 min 内有抑制作用,但之后过硫酸盐的合成速率更快;在硫酸钠背景电解质中,次氯酸/次氯酸盐和氯酸盐的生成量明显增加,与之相比,高氯酸盐的增加量并不明显.硫酸钠阳极液中添加 NH_4^+ 可以抑制析氧副反应,使过硫酸盐的生成浓度增加;电解中 NH_4^+ 的浓度下降了 17.6%,可能是被氧化成 N_2 逸出。 CO_3^2 对过硫酸盐生成的影响并不明显。NOM 的存在可以减少过硫酸盐的合成量;NOM 在硫酸盐阳极液中的降解与直接电解均符合一级反应动力学,硫酸盐的存在增加了 NOM 降解的表观反应速率.

关键词 掺硼金刚石(BDD), 过硫酸盐, 电化学合成, 离子, 天然有机物(NOM).

The effect of Cl⁻, NH₄⁺, CO₃²⁻ ions and natural organic matter on persulfate preparation by boron-doped diamond electrode electrolysis

SUN Zhiyu ZHANG Feng** CUI Jianguo

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024, China)

Abstract: The effect of several common ions, including Cl^- , NH_4^+ and CO_3^{2-} , and natural organic matter (NOM) in water on the process in which boron-doped diamond (BDD) anode electrolyzed sodium sulfate to produce persulfate ($S_2 O_8^{2-}$) was experimentally elucidated. And the possible reactions of different coexisting substance in the electrochemical oxidation process were also investigated, when sodium sulfate was used as the background electrolyte of anode. The results showed that Cl^- inhibited the generation of persulfate in the first 10 min of electrolysis, but later accelerated the synthetic rate of persulfate. In sodium sulfate electrolyte, the production of hypochloric acid/hypochlorite and chlorate increased significantly, while the production of perchlorate did not increase evidently. The oxygen evolution reaction was inhibited by adding NH_4^+ to sodium sulfate anolyte, resulting in the increased concentration of persulfate. During the electrolysis,

²⁰²⁰年3月29日收稿(Received: March 29, 2020).

^{*} 国家自然科学基金青年基金(51408397)和山西省自然科学基金(201801D121275)资助.

Supported by the Youth Program of National Natural Science Foundation of China (51408397) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (201801D121275).

^{* *} 通讯联系人, Tel:13403694687, E-mail: zhangfeng@ tyut.edu.cn

it was found that the concentration of NH₄ decreased by 17.6%, which might be oxidized to N₂ and escaped from the solution. CO₃²⁻ did not present any significant inhibiting or promoting effect on the production of persulfate. The presence of NOM reduced the synthesis of persulfate. In addition, sulfate increased the apparent reaction rate of the degradation of NOM. As with direct electrolysis, the degradation of NOM in sulfate analyte complied with the kinetics of first-order reaction.

Keywords: boron-doped diamond (BDD), persulfate, electrochemical synthesis, ions, natural organic matter (NOM).

过氧二硫酸盐 $(S_2O_2^{\circ-})$ 又被称为过硫酸盐,其标准氧化还原电位 (E^0) 为 2.01 V,是过氧化合物中已 知最强的氧化剂,除了是用于纺织、电子和化学工业的氧化剂和漂白剂,也是微污染水体原位修复领域 广泛使用的一类氧化剂[1-2].工业规模上,过硫酸盐通过使用铂电极(Pt)电解含高浓度硫酸盐的溶液,在 电流密度大于 500 mA·cm⁻²的情况下制备的^[3];但施加高电压带来的析氧副反应降低了电流效率,并且 Pt 电极上易形成腐蚀产物,给分离纯化过硫酸盐带来困难[4].掺硼金刚石电极(BDD)具有电化学势窗 宽、析氧过电位高且抗腐蚀能力强的优点,因此也开始用于电解制备过硫酸盐的研究[1,5].Serrano 等[5] 认为,过硫酸盐的生成是由羟基自由基·OH引发的(式 1—4).Davis 和 Farrel 等通过密度泛函理论计算 得出, $S_2O_8^{2-}$ 的合成还能够通过 SO_4^{2-} 在电极表面氧化生成 SO_4^{--} 来进行(式 5) $[^{2-3}]_{\bullet}$

$$H_2O \longrightarrow \cdot OH + H^+ + e^- \tag{1}$$

$$HSO_4^- + \cdot OH \longrightarrow SO_4^- + H_2O$$
 (2)

$$\begin{array}{cccc}
H_{2}SO_{4} + \cdot OH & \longrightarrow SO_{4}^{--} + H_{3}O^{+} \\
SO_{4}^{--} + SO_{4}^{--} & \longrightarrow S_{2}O_{8}^{2-} \\
SO_{4}^{2-} & \longrightarrow SO_{4}^{--} + e^{-}
\end{array} \tag{3}$$

$$SO_4^{-} + SO_4^{-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} \tag{4}$$

$$SO_4^2 \longrightarrow SO_4^2 + e^2$$
 (5)

事实上,矿井水和微咸水等水体中含有一定浓度(几十到几百 mmol·L-1)的硫酸盐,可以用作电化 学制备过硫酸盐的原料[6-7].通过原位生成过硫酸盐并将其直接应用于被污染水治理和土壤修复,既可 以节省过硫酸盐合成过程中高浓度硫酸盐的投加,又避免了过硫酸盐分离纯化、运输和使用的复杂性. 但是,电化学原位合成过硫酸盐并且将其直接应用于环境的限制之一,就是富含硫酸盐的天然低质水源 中的常见共存离子,如NH⁴、Cl⁻、CO²⁻,可能会对硫酸盐在电极表面的反应产生干扰;而同时普遍共存的 天然有机物(NOM),特别是以分子量较大的腐殖酸(HA,2000—5000 g·mol-1)为主要组成的腐殖质类 异源 NOM(主要包括腐殖酸和富里酸,占土壤和水体中有机质的 50%—80%),也可能对过硫酸盐合成 过程产生影响[89].现有共存物质对 BDD 氧化作用的影响研究,多以硫酸盐作为惰性物质为前提,未针 对电化学作用中硫酸盐向过硫酸盐转化这一过程进行研究.另外,基于 \cdot OH($E^0(\cdot)$ OH/H,O) = 1.8— 2.7 V)和 $SO_4^{-1}(E^0(SO_4^{-1}/SO_4^{2-})=2.5-3.1 V)$ 的过硫酸盐生成过程中, Cl^- 等具有多种价态的卤素离子的 潜在副产物分布和 NOM 降解的动力学模型目前也缺乏研究[10-11].因此,探究水中常见的无机离子与 NOM 对过硫酸盐生成的影响规律,是 BDD 电极原位制备过硫酸盐工艺的重要基础性工作.

本研究构建了以 BDD 为阳极的分槽循环电解反应装置,通过向较低浓度硫酸盐溶液中分别加入水 体常见离子 NH₄、Cl⁻、CO₃²⁻和 NOM(以 HA 为代表)进行电解,考察其对 BDD 阳极电解硫酸盐生成过硫 酸盐的影响,以期为该技术的进一步应用提供基础数据.因此,研究选用腐殖酸作为研究利用水体中硫 酸盐原位制备过硫酸盐的代表性物质.

材料与方法(Materials and methods) 1

1.1 试剂

所有化学品均为分析纯级试剂.氯化钠、次氯酸钠(10%)、亚氯酸钠(80%)、氯酸钠、高氯酸钠、碳酸 氢钠、碳酸钠购自恒兴试剂.TMB(3,3',5,5'-四甲基联苯胺)购自 MACKLIN.PDS(过二硫酸钠)购自 Aladdin.腐殖酸购自北联试剂.乙酸、乙酸钠、硫酸钠、硫酸铵购自天津大茂试剂.碘化钾、碘化汞、氢氧化 钾、酒石酸钾钠购自科密欧试剂.所有化学品均直接使用,无需进一步纯化.所有溶液均使用超纯水(在

39 卷

20 ℃时,电阻率为 18.2 MΩ·cm)制备.

1.2 实验方法

电解装置由三部分组成,如图 1 所示.第一部分为定制的阴阳极分槽反应器:阳、阴极室有效容积均为 100 mL,以阳离子交换膜(Nafion115)分隔;BDD 阳极板(25 mm×50 mm×1 mm)和相同 Pt 阴极板竖直平行放置,浸没高度为 40 mm,间距为 27 mm,阴阳极室均设电解液输入与输出通道.第二部分是电解液循环装置:阳、阴极室各自与一个 250 mL 储液罐通过恒流泵(上海沪西 BT-200D)相连,电解液以30 mL·min⁻¹恒定循环;储液罐均置于恒温磁力搅拌器上以保证电解液浓度均匀和温度恒定(20 ℃).第三部分是直流稳压电源(安泰信 TPR3005T),通过铜制导线与电极夹连接,实验中以 30 mA·cm⁻²电流密度恒电流供电.

每次实验根据需要配制不同添加物的硫酸盐电解质溶液,实验前后均测量电解液的 pH 值;设置取样间隔时间为 10 min,在储液罐中取样后立即进行浓度测定.同样的实验至少重复两次.

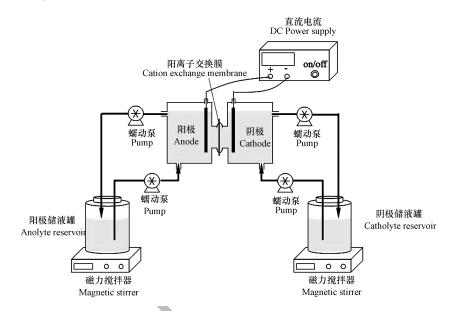


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

1.3 分析方法

循环伏安(CV)曲线使用电化学工作站 CHI600E(上海辰华)和三电极体系测定.工作电极为 BDD 电极,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).实验在 20 ℃下进行,扫描速率为 20 mV·s⁻¹.实验开始前通入高纯氮气 20 min 以去除溶解氧.

采用离子色谱法(盛翰离子色谱仪 CIC-D120, 配置 SHY-A-6 型抑制器、SHY-A-Ⅲ型检测器和SH-AC-3型色谱柱)测定 Cl⁻、ClO₂、ClO₃、ClO₄、NO₂和 NO₃的浓度.

次氯酸(HClO)/次氯酸盐(ClO⁻)使用紫外-可见分光光度法测量,显色剂为 TMB,检测波长为 655 nm^[12].过硫酸盐采用紫外-可见分光光度法测量,显色剂为 KI,检测波长为 352 nm^[13],过硫酸盐的 法拉第电流效率计算公式如下(式 6):

$$CE(\%) = \frac{nCVF}{lt} \times 100 \tag{6}$$

其中,n 是反应所转移的电子数,2;C 是 $S_2O_8^2$ 的摩尔浓度, $mol \cdot L^{-1}$;V 是电解液的体积,L;F 为法拉第常数,96485 $C \cdot mol^{-1}$;I 为电流,A;t 为电解时间,s. 在考察过硫酸盐生成受 Cl^- 影响的实验中,由于过硫酸盐和 $HClO/ClO^-$ 均可使 KI 显色,因此,必须排除 $HClO/ClO^-$ 的干扰.氨氮的浓度使用纳氏试剂在紫外-可见分光光度计上测量,检测波长为 420 nm.水中的天然有机物 (NOM)(以腐殖酸为代表)其矿化程度以 TOC 计,使用日本岛津 TOC-VCPH/CPN 总有机碳分析仪测定.

2 结果和讨论(Results and discussion)

2.1 BDD 电极在不同电解质中的 CV 曲线

比较 BDD 电极在硫酸铵中和在硫酸钠中的 CV 曲线,如图 2(a) 所示,在铵盐溶液中析氧电位向正电位方向移动,表明 NH_4^* 抑制了 O_2 析出,这可能与 NH_4^* 在电极表面与 ·OH竞争吸附反应活性位点有关. NH_4^* 在电极/溶液界面发生的复杂反应,对电解质的超电势产生显著影响,引起氧化峰与还原峰均明显正移;同时, SO_4^* 在电极表面的电子交换速率增大,氧化峰电流增加.

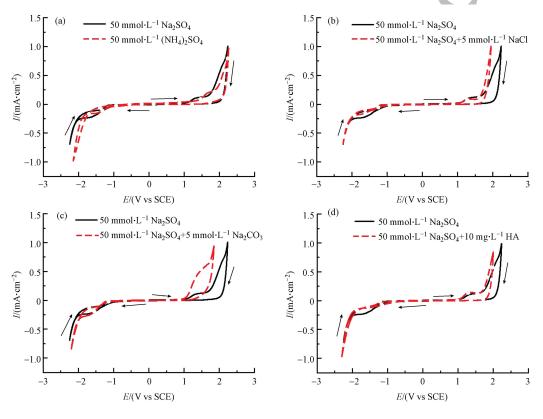


图 2 BDD 阳极在不同电解质中的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammetry of BDD anode in different electrolytes

在添加 5 mmol·L⁻¹ NaCl 的硫酸钠电解质中,1.4 V 处出现了 1 个氧化峰(图 2(b)),且峰电流值较无 NaCl 时有所下降,这可以通过 SO_4^{2-} 和 Cl^- 竞争 BDD 表面的反应性吸附位点来解释^[16].图 2(c)中,BDD 电极在添加 5 mmol·L⁻¹ Na₂ CO₃的硫酸钠电解质中,氧化峰负移且峰电流值明显增大,但氧化峰的峰形并不完整,无明显峰谷.这可能是由于除 SO_4^{2-} 在 BDD 电极表面存在直接电子转移外,HCO $_3^{-}$ /CO $_3^{2-}$ 也可以在电极表面发生直接氧化,生成氧化电位接近的 CO_3^{--} ,导致氧化峰的重叠.在考察 NOM 对 BDD 在硫酸钠溶液中的电化学行为时,选择 HA 作为 NOM 的代表物质.在含有 HA 的硫酸钠电解质中(图 2(d)), SO_4^{2-} 氧化峰电位在 1.4 V 附近,与在硫酸钠电解质中的峰形基本一致,但峰电流略有增加.表明 HA 在电极表面主要发生间接氧化;而生成的CO₂加剧了电极表面紊动,使电解水钝化层产生缺口,从

而促进了电极表面 SO_4^2 的直接氧化反应. CV 曲线的反向扫描段未出现明显的还原峰,可能是由于 HA 氧化生成的 CO_2 逸出,使电极附近反应物浓度降低,破坏了电极表面的还原反应的进行[17].

图 2(b)、(c)、(d)中析氧电位均负向移动,可能是由于添加物破坏了 BDD 电极分解水时表面的钝化作用,从而使放电效率提高.但由于析氧副反应是降低过硫酸盐生成的电流效率的主要副反应,析氧电位负向移动可能导致过硫酸盐生成的电流效率降低.

2.2 Cl⁻对过硫酸盐生成的影响

电解含 NaCl 的硫酸钠溶液(图 3(a))和含 NaCl 的硝酸钠溶液(图 3(b))时均有氯氧无机副产物产生.在硫酸钠电解液中,HClO/ClO⁻短时间内迅速增加,20 min 之后增速放缓,生成量始终维持在较高的水平;而在硝酸钠电解液中,HClO/ClO⁻始终维持较低稳态浓度.对于分槽电解实验,初始 pH 值在5.8—6.2之间,由于质子穿过离子交换膜到达阴极的速率比产生质子的氧化反应慢,因此阳极室内的 pH 值会迅速降低直到 pH<2 [18].这样的酸性条件促进了 Cl⁻的氧化以及后续反应进行[19].在硫酸钠中电解 NaCl,一方面,·OH能将 Cl⁻氧化成HClO "(式9);另一方面,SO₄"也能与 Cl⁻反应产生 Cl⁻(式7),而未氧化的 Cl⁻也能继续与 Cl⁻反应生成 Cl₂⁻(式8),两种氯自由基的增加使得反应向生成HClO 的方向进行(式10—11).HClO/ClO⁻可能通过中间体HClO 产生.但随着反应的进行,HClO/ClO⁻不仅继续参与氧化,平衡也会向着生成 Cl⁻和·OH的方向进行(式9–10) [6, 19–21].因此,出现了 HClO/ClO⁻先迅速增加而后增加缓慢的现象.Cl⁻在硝酸钠电解液中主要与·OH反应生成 HClO/ClO⁻,HClO "作为中间过渡态产物,逆向还原为 Cl⁻的反应平衡常数为 6.1×10° L·mol⁻¹s⁻¹,大于其正向反应平衡常数 4.3×10° L·mol⁻¹s⁻¹ (式9) [²¹⁻²²].该平衡的正向和逆向反应几乎是同时进行的,而且通过间接氧化生成的 HClO/ClO⁻又迅速参与了向更高价态转化的氧化反应,因此,溶液中 HClO/ClO⁻的浓度始终较低.

$$SO_4^{-} + Cl^{-} \longrightarrow Cl' + SO_4^{2-} \tag{7}$$

$$Cl' + Cl^{-} \xrightarrow{i} Cl_{2}^{-}$$
 (8)

39 卷

$$Cl^{-} + \cdot OH \xrightarrow{2} HOCl^{--}$$
 (9)

$$HClO^{-}+H^{+} \xrightarrow{1} Cl^{+}+H_{2}O$$
 (10)

$$Cl_{2}^{-+}+H_{2}O \longrightarrow HClO^{--}+Cl^{-}+H^{+}$$
 (11)

从图 3 中可以观察到,在硫酸钠电解液中氯酸盐的生成量几乎是在硝酸钠电解液中的 2 倍.这可能是 BDD 阳极表面形成的 SO_4^{-1} 强化了 CI^- 氧化的结果 $^{[6,16,19]}$.根据氯离子的损失计算其氧化速率,在硫酸钠电解液中,氯离子以 0.96 mmol· L^{-1} h⁻¹的速率被氧化;而在硝酸钠电解液中,氯离子的氧化速率较低,为 0.85 mmol· L^{-1} h⁻¹.酸性 pH 条件下,硫酸钠电解液中,BDD 电极附近产生的 ·OH和 SO_4^{-1} 均能氧化 $HCIO/CIO^-$ 生成 CIO_2^- ,这两种自由基与 CIO_2^- 继续反应生成 CIO_3^- (式 12-13).实验中没有检测到 CIO_2^- ,可能与 CIO_2^- 迅速被氧化成 CIO_2^- 中间体继续参与氧化反应有关 $^{[21]}$. CIO_4^- 基本上是由 CIO_3^- 氧化形成的,符合零级反应的特征 $^{[10]}$. CIO_4^- 在 BDD 阳极的生成机制可能分为两步: CIO_3^- 先在 BDD 表面直接电子转移形成 CIO_3^- (式 15),随后电极附近扩散层中的 CIO_3^- 和 ·OH通过均相反应形成 CIO_4^- (式 16) $^{[6,16,19]}$.在硫酸钠阳极液中, CIO_3^- 也可能通过少量 SO_4^{-1} 氧化产生(式 14),但是由于 CI^- 和 CIO_3^- 在 BDD 电极表面的吸附,限制了氧化 CIO_3^- 的有效活性位点 $^{[10,23]}$.因此,如图 3(a)所示,硫酸钠阳极液中 CIO_4^- 浓度只有少量增加.为证明氯化物去向的可靠性,计算了氯化物的回收率和相对标准偏差。在硫酸钠电解液中,其回收率为 99.43%-116.11%,相对标准偏差 (RSD)均小于 2.69%;在硝酸钠电解液中,其回收率为 97.01%-103.93%,相对标准偏差 (RSD)均小于 3.88%.

$$ClO_{2}^{-} + \cdot OH \longrightarrow ClO_{3}^{-} + H^{+}$$
 (12)

$$ClO_{2}^{-}+SO_{4}^{--}+OH^{-}\longrightarrow ClO_{3}^{-}+H^{+}+SO_{4}^{2-}$$
(13)

$$SO_4^{-} + ClO_3^{-} \longrightarrow ClO_3^{-} + SO_4^{2-}$$
(14)

$$ClO_3^- \longrightarrow ClO_3^- + e^-$$
 (15)

$$ClO_3^{\cdot} + \cdot OH \longrightarrow ClO_4^{-} + H^{+}$$
 (16)

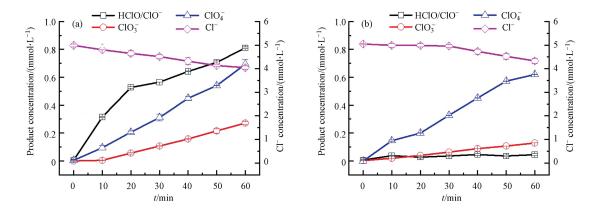


图 3 Cl⁻在(a)50 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄+5 mmol·L⁻¹ NaCl (b)50 mmol·L⁻¹ NaNO₃+5 mmol·L⁻¹ NaCl 中电解产物的比较 Fig.3 Comparison of electrolytic products of Cl⁻ in(a)50 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄+5 mmol·L⁻¹ NaCl (b)50 mmol·L⁻¹ NaNO₃+5 mmol·L⁻¹ NaCl

如图 4 所示,向硫酸钠阳极电解液中添加 5 mmol·L⁻¹ NaCl 后,前 10 min 内阳极室中几乎未检测到过硫酸盐,这可能是 Cl⁻抑制了过硫酸盐的生成.一方面 Cl⁻可以淬灭 SO₄⁻和,OH分别生成 Cl⁻和HClO⁻⁻(式 7、9);另一方面,Cl⁻和 ClO₃在 BDD 电极表面的吸附,可能与水和 SO₄⁻竞争反应活性位点^[21-22].但低浓度的 Cl⁻,仅在短时间内对过硫酸盐的生成起到抑制作用.20 min 时,过硫酸盐生成量显著升高,10 至 50 min 之间过硫酸盐的生成速率甚至超过了直接电解硫酸钠时的生成速率.从热力学角度看,Cl⁻(E^0 (Cl⁻/Cl⁻)=2.432 V)是对单电子氧化反应最活跃的物种,与,OH自由基(E^0 (·OH/H₂O)=2.7 V)具有相似的反应性^[24];此外,Cl⁻可能通过间接氧化参与形成H₂O₂、HO₂和 O₂等,这些氧化性物质可能对过硫酸盐的生成具有促进作用^[25].HClO/ClO⁻是水处理中重要的消毒剂,其在过硫酸盐生成过程中的大量增加有助于微污染水的原位修复;但是 ClO₃在硫酸钠电解液中的生成量几乎增加了 1 倍,ClO₄作为潜在的致癌物质,其浓度也维持在较高的水平,不仅会影响过硫酸盐的形成,分离去除 ClO₃和 ClO₄也会使得过硫酸盐的使用复杂化.

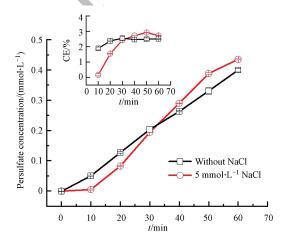


图 4 Cl⁻对过硫酸盐生成的影响(背景电解质为 50 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄)

Fig.4 Effects of Cl on persulfate formation (Background electrolyte is 50 mmol·L Na₂SO₄)

2.3 NH4 对过硫酸盐生成的影响

对比分别采用硫酸铵与硫酸钠为电解质时过硫酸盐的生成情况,考察 NH_4^+ 对电解生成过硫酸盐的影响.如图 5 所示,过硫酸盐在硫酸铵电解质中的生成量和电流效率均略有增加.虽然 BDD 电极在酸性条件下的电化学势窗较宽^[26],过硫酸盐合成电位显著低于析氧过电位($E^0(O_2/H_2O) = 2.2V$ vs SCE),但电解过程中的析氧反应仍是降低电流效率的主要副反应.CV 扫描结果证明 NH_4^+ 对析氧反应有抑制作

用,其原因为:一方面 NH_4^+ 可以通过干扰电极附近的氢键网络来发挥作用;另一方面水解产生的少量 NH_3 取代水分子成为电极表面的配体,破坏了水分子在电极上的偶合反应 $[2^{7-28}]$.此外,一些动力学因素诸如 NH_3 在电极表面的吸附和电极表面 NH_4^+ 离子扩散等,也会破坏电解水形成的钝化层,对 SO_4^{2-} 在电极表面的直接氧化起到一定促进作用(如图 2(a) 所示).实验中发现氨氮浓度降低了 17.6%,且未检测到 NO_2^- 和 NO_3^- 生成,可能是因为 NH_4^+ 在酸性条件下被氧化成 N_2 逸出 $[2^{9}]$.在电解原位生成过硫酸盐的过程中,氨氮不仅对过硫酸盐产率有促进作用,其本身还可以氧化成无害的 N_2 排出,减少了水体富营养化潜在风险.

2.4 HCO₃/CO₃²对过硫酸盐生成的影响

碳酸盐(CO_3^{2-})和碳酸氢盐(HCO_3^{-})是一种常见的自由基清除剂,由于水解平衡,两者同时存在于溶液中. HCO_3^{-}/CO_3^{2-} 能够与 SO_4^{--} 和·OH反应生成碳酸根自由基 CO_3^{--} (式 17—20), CO_3^{--} 是一种选择性亲电子试剂,氧化还原电位为 1.59 eV, CO_3^{--} 的氧化性明显弱于·OH和 $SO_4^{--[11,30-31]}$; HCO_3^{--}/CO_3^{2--} 也可以通过 pH 缓冲作用来影响所涉及的氧化反应.

图 6 研究了碳酸盐对 BDD 阳极电解硫酸钠生成过硫酸盐的影响.电解过程中添加 5 mmol·L⁻¹碳酸钠,过硫酸盐生成浓度和电流效率变化不大.一方面, HCO_3^-/CO_3^2 的含量较少以至于不能对阳极室内迅速下降的 pH 起到明显的缓冲作用.另一方面,结合上述 2.1 节,BDD 电极在添加 Na_2CO_3 的硫酸钠电解质中的 CV 曲线(图 2(e)),虽然 HCO_3^-/CO_3^2 对 SO_4^- 和 ·OH有清除作用,但 CO_3^2 也可能通过竞争吸附在BDD 电极表面氧化产生 CO_3^- ,继而合成过氧碳酸盐 $C_2O_6^2$ (式 21) [32-33] $C_2O_6^2$ 作为氧化剂,可能对过硫酸盐的检测产生影响.

$$CO_3^{2-} + SO_4^{3-} \longrightarrow CO_3^{3-} + SO_4^{2-}$$

$$\tag{17}$$

$$HCO_3^- + SO_4^- \longrightarrow H^+ + CO_3^- + SO_4^{2-}$$

$$\tag{18}$$

$$CO_{2}^{2-} + \cdot OH + H^{+} \longrightarrow CO_{2}^{--} + H_{2}O$$
 (19)

$$HCO_3^- + \cdot OH \longrightarrow CO_3^- + H_2O$$
 (20)

$$CO_3 \rightarrow CO_3 \rightarrow C_2O_6^{2-}$$
 (21)

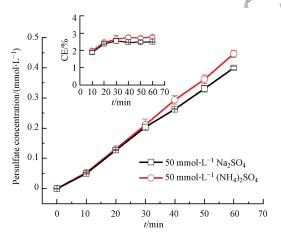


图 5 NH₄ 对过硫酸盐生成的影响

Fig.5 Effects of NH₄ on persulfate formation

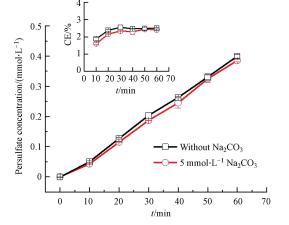


图 6 HCO₃ 和 CO₃ 对过硫酸盐生成的影响 (背景电解质为 50 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄)

Fig.6 Effects of HCO_3^- and CO_3^{2-} on persulfate formation (Background electrolyte is 50 mmol·L⁻¹ Na_2SO_4)

2.5 NOM 对过硫酸盐生成的影响

选用富含硫酸盐的天然劣质水中 NOM 的最常见组分腐殖酸为代表,评估 NOM 对过硫酸盐生成的 影响.在 BDD 阳极电解含有 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 的硫酸钠电解液时,过硫酸盐的生成依然遵循零级反应动力 学规律,但其生成浓度有所下降,电流效率也由原来的 2.7%左右下降到 2.3%左右(图 7).这是因为 HA 能够清除 SO_4^- 和 \cdot OH,使过硫酸盐的生成受到抑制 [26].电解结束后,BDD 电极表面出现灰色阴影,可能

是 HA 在电极表面参与竞争氧化活性吸附位点,降低了基于·OH的氧化能力,从而使过硫酸盐生成的电流效率下降^[30].

图 8 中采用 TOC 表示 HA 的矿化程度,对比了 BDD 阳极在高氯酸钠背景电解质中和在硫酸钠电解质中电解 HA 的氧化效能.用一级反应动力学方程拟合 HA 在两种电解质中的降解过程均取得良好的相关性.BDD 是具有弱吸附性的惰性电极,能够产生大量·OH,高氯酸钠电解质中 HA 在 30 min 内的矿化率达到 80.8%,表观反应速率为 0.052 min⁻¹,这说明基于·OH的氧化是 HA 降解的主要途径.而在硫酸钠电解质中,30 min 电解后,HA 的矿化率达到 88.4%,表观反应速率达到 0.070 min⁻¹.矿化率和表观反应速率的增加,可能是 SO₄⁻¹和生成的过硫酸盐与·OH协同氧化的结果.

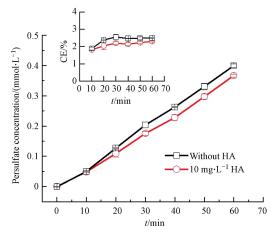


图 7 NOM 对过硫酸盐生成的影响 (背景电解质为 50 mmol·L⁻¹ Na,SO₄)

Fig.7 Effects of NOM on persulfate formation (Background electrolyte is 50 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄).

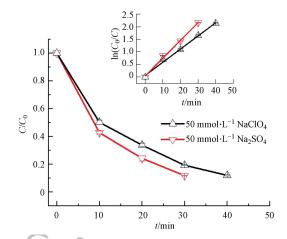


图 8 10 mg·L⁻¹ HA 在硫酸钠电解质和高氯酸钠电解质中的矿化程度比较

Fig.8 Comparison of mineralization degree of 10 mg⋅L⁻¹

HA in sodium sulfate electrolyte with sodium

perchlorate electrolyte

3 结论(Conclusion)

本文采用了分槽循环阳极电解的反应模式,研究了 BDD 阳极电解较低浓度硫酸钠生成过硫酸盐的过程中, Cl^- 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 和 NOM 对过硫酸盐生成的影响。研究发现,(1) SO_4^{--} 作为过硫酸盐合成的重要中间产物,共存的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 NOM 均能在电极表面发生由 SO_4^{--} 介导的氧化反应,导致 SO_4^{--} 被淬灭,一定程度上抑制了过硫酸盐的合成;与之相反, NH_4^+ 通过改变电极表面的吸附性能,促进了 SO_4^{--} 的形成。(2) BDD 阳极上电激发硫酸盐产生的 SO_4^{--} 对共存 Cl^- 的氧化产物分布影响很大。虽然可用于消毒的 $HClO/ClO^-$ 大幅度增加,但潜在有害副产物 ClO_3^- 和 ClO_4^- 均有不同程度的增加。因此,原位电化学制备过硫酸盐时,有必要采用措施削减共存氯化物的含量或抑制 $HClO/ClO^-$ 向 ClO_3^- 和 ClO_4^- 的进一步氧化。(3) 电激发硫酸盐产生的 SO_4^{--} 和过硫酸盐有效促进了水中 NOM 的降解,对水体中有机污染物的去除具有重要意义。

参考文献(References)

- [1] ZHU J, HII K K, HELLGARDT K. Toward a green generation of oxidant on demand: Practical electrosynthesis of ammonium persulfate [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(4): 2027-2036.
- [2] DAVIS J, BAYGENTS J C, FARRELL J. Understanding persulfate production at boron doped diamond film anodes [J]. Electrochimica Acta, 2014, 150;68-74.
- [3] DAVIS JR, BAYGENTS JC, FARRELL J. Effect of current density and sulfuric acid concentration on persulfuric acid generation by boron-doped diamond film anodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 44(7): 841-848.
- [4] KHAMIS D, MAHE E, DARDOIZE F, et al. Peroxodisulfate generation on boron-doped diamond microelectrodes array and detection by scanning electrochemical microscopy [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(10): 1829-1838.

- [5] SERRANO K, MICHAUD P A, COMNINELLIS C, et al. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(4): 431-436.
- [6] RADJENOVIC J, PETROVIC M. Removal of sulfamethoxazole by electrochemically activated sulfate; Implications of chloride addition [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333;242-249.
- [7] YANG S Q, CUI Y H, LIU Y Y, et al. Electrochemical generation of persulfate and its performance on 4-bromophenol treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 207;461-469.
- [8] VAN GELUWE S, BRAEKEN L, VAN DER BRUGGEN B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter; A review [J]. Water Research, 2011, 45(12); 3551-3570.
- [9] 王亚军, 马军. 水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展[J]. 生态环境学报, 2012, 21(6):1155-1165. WANG Y J, MA J. Research advances of humic acid in aquatic environments [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(6): 1155-1165 (in Chinese).
- [10] BERGMANN M E H, ROLLIN J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes [J]. Catalysis Today, 2007, 124(3/4): 198-203.
- [11] ZHOU L, YAN C, SLEIMAN M, et al. Sulfate radical induced degradation of β2-adrenoceptor agonists salbutamol and Terbutaline: Implication of halides, bicarbonate, and natural organic matter [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368:252-260.
- [12] GUO Y, MA Q, CAO F, et al. Colorimetric detection of hypochlorite in tap water based on the oxidation of 3, 3 ', 5, 5 '-tetramethylbenzidine [J]. Analytical Methods, 2015, 7(10): 4055-4058.
- [13] LIANG C, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [14] ZHOU M, LI C, LUO H, et al. Electrooxidation of sulfate paired to electroreduction of copper for regeneration of persulfate/sulfuric acid etching solution [J]. Green Chemistry, 2018, 20(20): 4710-4718.
- [15] IRKHAM, WATANABE T, FIORANI A, et al. Co-reactant-on-demand ECL: Electrogenerated chemiluminescence by the in situ production of S₂O₈² at boron-doped diamond electrodes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(48): 15636-15641.
- [16] AZIZI O, HUBLER D, SCHRADER G, et al. Mechanism of perchlorate formation on boron-doped diamond film anodes [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(24): 10582-10590.
- [17] STANKOVIC D M, KUZMANOVIC D, MANOJLOVIC D, et al. Electroanalytical approach for vitamin B-12 quantification based on its oxidation at boron doped diamond electrode [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(7): B348-B351.
- [18] SCHRANCK A, DOUDRICK K. Effect of reactor configuration on the kinetics and nitrogen byproduct selectivity of urea electrolysis using a boron doped diamond electrode [J]. Water Research, 2020, 168;115130.
- [19] FARHAT A, KELLER J, TAIT S, et al. Assessment of the impact of chloride on the formation of chlorinated by-products in the presence and absence of electrochemically activated sulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330:1265-1271.
- [20] MOSTAFA E, REINSBERG P, GARCIA-SEGURA S, et al. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl⁻, Cl₂O and ClO₂[J]. Electrochimica Acta, 2018, 281:831-840.
- [21] LUTZE H V, KERLIN N, SCHMIDT T C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, interconversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate [J]. Water Research, 2015, 72:349-360.
- [22] WU Y, BIANCO A, BRIGANTE M, et al. Sulfate radical photogeneration using Fe-EDDS: Influence of critical parameters and naturally occurring scavengers [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(24): 14343-14349.
- [23] BERGMANN M E H, ROLLIN J, IOURTCHOUK T. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(7): 2102-2107.
- [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] 刘锡钧. 过硫酸盐生产方法的探讨[J]. 无机盐工业, 1984(3):13-17.

 LIU X J. Discussion on the production method of persulfate [J]. Inorganic Salt Industry, 1984(3):13-17 (in Chinese).
- [26] 罗海健. 双电极同步产生·OH/SO₄⁻降解苯酚体系的构建及机制研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018. LUO H J. Oxidation system of simultaneous generation of 'OH/SO₄⁻ on a paired electrode for phenol degradation and its mechanism study [D]. Harbin; Harbin Institute of Technology, 2018 (in Chinese).
- [27] TSUNO M, SUZUKI H, KONDO T, et al. Interaction and inhibitory effect of ammonium cation in the oxygen evolving center of photosytem II [J]. Biochemistry, 2011, 50(13): 2506-2514.
- [28] LOVYAGINA E R, SEMIN B K. Mechanism of inhibition and decoupling of oxygen evolution from electron transfer in photosystem II by fluoride, ammonia and acetate [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B; Biology, 2016, 158:145-153.
- [29] KAPALKA A, JOSS L, ANGLADA Á, et al. Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(12): 1714-1717.
- [30] SONG H, YAN L, MA J, et al. Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode: Efficiency, mechanism and influencing factors [J]. Water Research, 2017, 116:182-193.
- [31] YANG Y, LU X, JIANG J, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate [J]. Water Research, 2017, 118:196-207.
- [32] CHARDON C P, MATTHEE T, NEUBER R, et al. Efficient electrochemical production of peroxodicarbonate applying DIACHEM® diamond Electrodes [J]. Chemistry Select, 2017, 2(3): 1037-1040.
- [33] RUBI-JUAREZ H, COTILLAS S, SAEZ C, et al. Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 167:127-135.