



Research
Wastewater treatment—Article

电活性膜去除氯酚污染物——面向工程应用的放大策略

裴姝钊^a, 王毅^b, 尤世界^{a,*}, 李战国^b, 任南琪^a

^a State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

^b State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2021

Revised 24 August 2021

Accepted 23 November 2021

Available online 10 January 2022

关键词

氯酚类污染物
活性膜电极
同轴管式电极
放大

摘要

氯酚(CP)是一类重要的难降解污染物,对人类和其他生物具有高度毒性。电活性膜(REM)通过穿流式操作,能够强化对流传质,在电化学去除难降解污染物过程中彰显出巨大潜力。然而相关研究通常报道的是实验室规模,无法直接保证REM反应器在工程化放大中的成功运行。本研究证明了由亚氧化钛陶瓷阳极和不锈钢阴极配置的同轴管式电极(TCE)可用于大规模的CP去除。理论和试验结果均表明,TCE构型不仅使电极表面处处正交于电场线,而且具有与电极长度成反比的欧姆电阻。此外,TCE构型可根据废水流动方向将从阳极流向阴极(AC模式)调整为从阴极流向阳极(CA模式),为CP的选择性降解创造了可控条件。单程穿流实验结果证实,在CA模式下,2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)的去除动力学常数较AC模式高一个数量级,2,4-DCP和化学需氧量(COD)去除率分别为98%和72.5%。理论计算和实验结果表明,CA模式具有较低的反应活化能和自由能。在不增加欧姆电阻或降低活性面积的情况下,TCE构型适用于组件化策略来放大电化学反应器规模。使用三个TCE组件时,2,4-DCP的去除率达到99.4%,能耗为1.5 kW·h·m⁻³。本研究为REM反应器提出了一种合理的电极构型设计,为电化学去除氯酚类污染物在跨越面向工程放大的“死亡之谷”提供有效策略。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

氯酚(CP)是一大类在化工和制药行业中释放到环境中的重要污染物,也是聚合物、染料、纺织品、树脂和炸药生产制造过程中产生的副产物。CP及其衍生物对人类和其他生物具有致突变性、致癌性和免疫原性,其处理、处置和管理已成为企业参与者和卫生部门面临的严峻挑战。大多数类型的CP难以被微生物降解,因此必须开发更有效的方法减少其对水环境和生态系统的污染。将清洁电子作为反应物驱动的电化学氧化由于具有高效性、清

洁性、过程集成化和自动化等优势,在分散式水处理领域备受关注[1–3]。电化学氧化通过直接电子转移(DET)氧化和电解水产生·OH介导的间接氧化降解CP污染物。

由于低浓度CP的氧化速度快于其向阳极表面的传质速度,因此CP的电化学氧化通常受到扩散限制。电活性膜(REM)通过穿流式电解操作,为有效提高传质效率提供了一种可靠方法[4–5]。与机械搅拌和旁流式电解相比,REM可在穿流式电解中借助对流强化传质速率[6]。因此,膜电极在污染物去除、自清洁膜、资源回收、海水淡化等净水领域具有广阔的应用前景[7–9]。

* Corresponding author.

E-mail address: sjyou@hit.edu.cn (S. You).

目前REM的绝大多数研究处在精准控制的实验室阶段,因此在基础研究和工程化应用之间仍存在差距。将反应器从实验室规模放大到工程应用的过程通常要经历“死亡之谷”,然而缺乏相应准则难以保证膜电极放大成功。不同于传统化学和生化反应器依赖几何学、动力学和热力学特性的相似性放大准则,电极构型在REM放大过程中扮演着至关重要的作用[2,10–11]。大多数穿流式电化学反应器采用推流式过滤构型[12–13],这种配置由多孔导电材料如碳纳米管(CNT)或 Ti_4O_7 [14–15]制成的两块平行平板电极(PPE)构成。尽管这种电极配置为电极材料的性能测试提供了一个简单且易于操作的平台,但在电化学反应器规模放大上仍存在挑战,主要因为增加电极间距或反应器体积导致欧姆电阻增加,同时电极面积与反应器体积之比降低。因此迫切需要开发一种高效、可靠且易于放大的电极构型,以期实现面向精准化工程应用的反应器设计。

合理的电极构型原则上应:①具备合理的电场分布和较低的欧姆电阻;②能够有效去除氯酚类污染物;③能够组件化,便于工程放大和实际应用。研究表明圆柱形的管状电极在固体氧化物燃料电池(SOFC)、聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)和钒氧化还原液流电池(VRFB)[13,16–18]等能量转化体系中更有利于提高电流密度和发电能力。受这些成功应用的启发,本研究试图开发一种同轴管式电极(TCE)构型来跨越REM规模放大的“死亡之谷”,以便实现电化学去除CP污染物的工程应用。

本研究开发了一种由内部亚氧化钛管(TiSO)(陶瓷膜阳极)和外部不锈钢(SS)管(阴极)组成的TCE构型,能够实现废水在电极管之间从阳极流向阴极(AC)或从阴极流向阳极(CA)。其中管状TiSO阳极材料具有与金属和陶瓷相媲美的导电性和耐腐蚀性。由于其高导电性、良好稳定性、高析氧电位和低成本等独特优势,在水处理领域中拥有广阔前景[19]。首先,利用软件模拟和电化学试验考察了不同电极构型下的电场分布;其次,测试了典型难降解氯酚类污染物(即2,4-DCP)在不同穿流方向即AC模式和CA模式下的电化学去除效能,结合理论计算和实验数据阐明了相关机理;最后,提出了一种增加TCE组件数量的策略用于放大穿流式反应器,并验证了其在单程穿流模式下工程化应用的适用性。本研究的主要目标是确定面向用于REM反应器放大的合理电极构型。

2. 材料与方法

2.1. 材料与试剂

所有采购的试剂如无特殊声明均为分析纯,并且在使

用时未进一步纯化。高氯酸钠($NaClO_4$)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)和色谱纯级甲醇购自国药集团化学试剂有限公司,溶液由Milli-Q系统[18.2 M Ω ·cm, (22 ± 1) °C]获得的超纯水配制。TiSO电极根据先前研究中的方法进行设计和制备[19]。

2.2. 实验装置与操作

电解实验在室温[(25 ± 1) °C]下进行,有机玻璃圆柱电解池的总体积为3.8 L (220 mm × Φ 150 mm)。电解池包含管状的TiSO阳极(外径为30 mm,厚3 mm,长143 mm,几何面积为132.9 cm²)和SS阴极(几何面积为140 cm²),电极通过铜线连接到直流电源上。试验前,将TiSO电极在0.5 mol·L⁻¹ $NaClO_4$ 溶液中以30 mA·cm⁻²的电流密度活化10 min。初始进水为0.1 mol·L⁻¹ $NaClO_4$ 和10 mg·L⁻¹ 2,4-DCP, pH中性(7.2 ± 0.2),电解池以不再循环的单程穿流模式运行。实验在不施加电流的条件下先稳定10 min,再以特定的时间间隔从出水中采集5 mL样品,用醋酸纤维素过滤器(0.22 μ m)立即过滤并进行化学分析。

体系的水力停留时间(HRT, s)由下式计算:

$$HRT = \frac{d}{J} = \frac{dA}{Q} \quad (1)$$

式中, J 为膜通量(m·s⁻¹); d 为TiSO阳极的厚度(m); A 为阳极面积(m²); Q 为流速(m³·s⁻¹)。

2.3. 电化学表征

以SS和Ag/AgCl[内置饱和KCl溶液,相对标准氢电极(SHE)为0.198 V]分别为对电极和参比电极进行电化学测试。采用三电极体系对2,4-DCP以100 mV·s⁻¹的扫描速率进行循环伏安(CV)测试。电化学阻抗谱(EIS)测试施加的正弦交流扰动信号频率为10~100 kHz,振幅为5 mV。

2.4. 分析方法

采用配备光电二极管阵列检测器(PDA)和反相C18色谱柱(50 mm × 2.1 mm, Waters, 美国)的超高效液相色谱(UPLC)测定2,4-DCP浓度,流动相由水/甲醇(30:70, V/V)组成,流速为0.1 mL·min⁻¹。采用UPLC联合电喷雾电离质谱(UPLC-ESI/MS, Agilent 6460, 美国)对2,4-DCP降解中间产物通过质荷比进行定性分析,流动相为A(超纯水)和B(色谱纯乙腈)。在负扫描模式下以0.15 s的扫描时间采集了质荷比(m/z)在80~220范围内的高分辨率连续质谱,其中疑似中间产物在碰撞池中电离破碎。电离源设置为:毛细管电压3 kV,温度200 °C,脱

溶剂温度 550 °C，对 20 μL 样品重复分析以确保质谱结果的准确性和可重复性。化学需氧量 (COD) 采用 LH-3BA 分光光度计 (中国联华科技有限公司，化学试剂型号：LH-D/E) 分析。

去除单位量级污染物的标准化能耗 (E_{EO}) 计算如下[20]:

$$E_{\text{EO}} = \frac{UjA}{Q \log\left(\frac{C_f}{C_p}\right)} \times 10^{-3} = \frac{UI}{Q \log\left(\frac{C_f}{C_p}\right)} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中, E_{EO} 为将有机污染物浓度降低一个量级所需的体积能耗 ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$); U 为平均池电压 (V); j 为电流密度 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); A 为阳极面积 (m^2); Q 为流量 ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$); I 为电流 (A); C_f 和 C_p 分别为进水和滤液中的污染物浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

电化学氧化的电流效率为:

$$\text{CE}(\%) = \frac{(\text{COD}_f - \text{COD}_p) b F V}{M_{\text{O}_2} I t} \times 10^{-3} \times 100\% \quad (3)$$

式中, COD_f 和 COD_p 分别为进水和滤液中的 COD 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); b 为电子转移数的化学计量系数; F 为法拉第常量 ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); V 为 t 时间内的处理体积 (L); M_{O_2} 为氧气的摩尔质量 ($32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

2.5. 电场模拟

采用 COMSOL Multiphysics 软件 (5.5 版本; Palo Alto, 美国), 根据电场强度定义对 PPE、管状/平面电极 (TPE) 和 TCE 电极构型中的电场分布进行模拟:

$$E = -\nabla\varphi \quad (4)$$

式中, E 为电场; φ 为电势。

2.6. 理论计算

采用高斯软件进行密度泛函理论 (DFT) 计算。根据 Marcus 理论可计算出依赖电极电位的 DET 氧化反应的活化能 (E_a , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。DET 还原反应的计算类似。

$$E_a = \frac{\lambda_f}{4} \left[1 - \frac{96.5(E - E^0)}{\lambda_f} \right]^2 \quad (5)$$

式中, λ_f 为电子转移氧化反应的重组能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 是具有相同优化结构的产物与反应物的 ΔG^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 差值; E 为相对 SHE 的电极电位 (V), E^0 为反应物 DET 反应的标准电位 (V), 在热力学上由下式确定:

$$E^0 = -\frac{\Delta_f G^0}{nF} - E_{\text{abs}}^0 \quad (6)$$

式中, $\Delta_f G^0$ 为反应物氧化的自由能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 可由几何结构优化的反应物和产物的 ΔG^0 确定。 n ($n = 1$) 为

电子转移数; E_{abs}^0 为 SHE 绝对标准还原电位的参考值 (4.28 eV), 详细计算可参考先前研究[6,21]。

3. 结果与讨论

3.1. 不同电极构型的电场分布

电场分布与带电离子在电场中的传质转运密切相关, 因此电场的空间分布显著影响电化学反应[13,22–25]。事实上, 电化学反应仅能发生在电极表面电场线到达的区域, 反之亦然。由于电场分布与电极的构型配置密切相关, 本研究采用 COMSOL 建模对废水处理中三种典型电极构型 (PPE、TPE 和 TCE) [13] 的静电场分布进行可视化和定性分析。如图 1 所示, 几何对称的 PPE 和 TCE 电极构型展现出最均匀的电场分布, 而 TPE 构型中静电场具有非对称性, 与 Hankin 等[23]在光电化学反应器和 Sun 等[26]在电化学反应器中报道的结果相似。这一结果清楚地表明, 采用 PPE 和 TPE 构型能够实现阳极面积的完全有效利用。然而鉴于等势线总是处处垂直于电场线, TPE 构型中管状阳极面积仅有小于 1/3 呈现电化学活性。电场总是由阳极面指向阴极面, 由于电荷数量相等且电性相反, 电场在电极间区域叠加, 而在电极之外的区域内抵消为零[26]。因此, 只有垂直于电场线的电极表面才具备电化学活性, 而其他区域不会发生电化学反应。SS 圆盘上的电沉积结果可视化地验证了这一结论 (附录 A 中的图 S1)。其中仅在电极正面发现了电沉积的 Cu 膜, 背面边缘少量 Cu 膜可能是由 Cu^{2+} 在浓度梯度下的扩散所致。

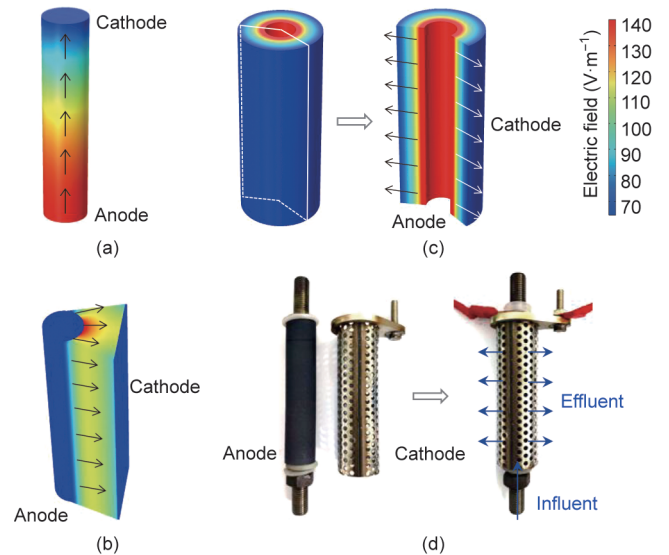


图 1. COMSOL 模拟不同电极构型的静电场分布。PPE (a)、TPE (b) 和 TCE (c) 的主视图和剖面图; (d) TCE 组件的实物图。

对于同一阳极，阴极几何形状对电场分布有显著影响。由于离子沿着电场线扩散，显然电极间均匀的电场分布对有效利用电化学活性区域至关重要，已在电化学高效消毒中得到证实[24]。这些结果表明在设计穿流式电解池时，电极表面应处处与电场线正交，以便最大限度地利用电极的有效电化学活性面积。根据这一原理，PPE设计更适用于推流式电解，而TCE设计更适用于穿流式电解。

3.2. 不同电极构型的欧姆电阻

当电流通过电解池发生阳极极化时，电解池上的池电压 U (V) 可由平衡电位与过电位共同决定[27]:

$$U = U_{\min} + \eta_A + \eta_D + \eta_{\text{ohm}} \quad (7)$$

式中， U_{\min} 为电解所需的最小理论电位 (V)； η_A 为取决于催化剂种类的活化过电位 (V)； η_D 为浓差极化引起的扩散过电位 (V)；而 η_{ohm} 为由电极材料、构型和电解质引起的欧姆过电位 (V) [27]。在给定的穿流式电解体系下， η_{ohm} 是电解池电压的主要贡献者，决定了恒流电解下的能量消耗。根据欧姆定律可计算欧姆过电位:

$$\eta_{\text{ohm}} = I \Sigma R_{\text{ohm}} \quad (8)$$

式中， ΣR_{ohm} 为欧姆电阻的总和 (Ω)； I 为电流 (A)。

值得注意的是，电极构型能够显著影响欧姆电阻的大小。例如，在相同的阳极直径 (29 mm)、轴向长度 (142 mm) 和电解质 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$, pH 6.5) 条件下，根据EIS谱图数据中的 x 轴截距，TCE构型的 ΣR_{ohm} 值 (2.1Ω) 分别较PPE (19.8Ω) 和TPE (12.6Ω) 构型低 89.3% 和 83.3% [图 2 (a)]。这种差异可能是电极间的电解质在各自电场作用下的离子转运差异所致。其中，PPE构型的欧姆电阻与反应器的轴向长度成正比，如下所示:

$$R_{\text{ohm}}^{\text{PPE}} = \frac{L}{\kappa A} = \frac{L}{\kappa \pi r^2} \rightarrow R_{\text{ohm}}^{\text{PPE}} \propto L \quad (9)$$

式中， κ 为电解质的比电导率 ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)； L 为管式反应器的轴向长度 (m)； A 为电极面积 (m^2)； r 为电极半径 (m)。根据方程 (9)， $R_{\text{ohm}}^{\text{PPE}}$ 是 L 、 κ 和 r 的函数。因此，如果 κ 和 r 是已知常数，则 $R_{\text{ohm}}^{\text{PPE}}$ 仅依赖于 L ，即PPE构型的欧姆电阻对反应器的规模尺度更为敏感，对管式电解池反应器沿轴向放大将导致欧姆电阻线性增加。相反，固定 r_1 和 r_2 时，TCE构型的欧姆电阻与 L 成反比，表明沿轴向放大电解池将利于降低欧姆损耗[方程 (10)]和能量消耗[方程 (2)]。

$$R_{\text{ohm}}^{\text{TCE}} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\kappa\pi L} \rightarrow R_{\text{ohm}}^{\text{TCE}} \propto L^{-1} \quad (10)$$

式中， r_1 和 r_2 分别为管式反应器阳极和阴极的半径。

尽管在实验室规模的小型电解池中，PPE和TCE构型

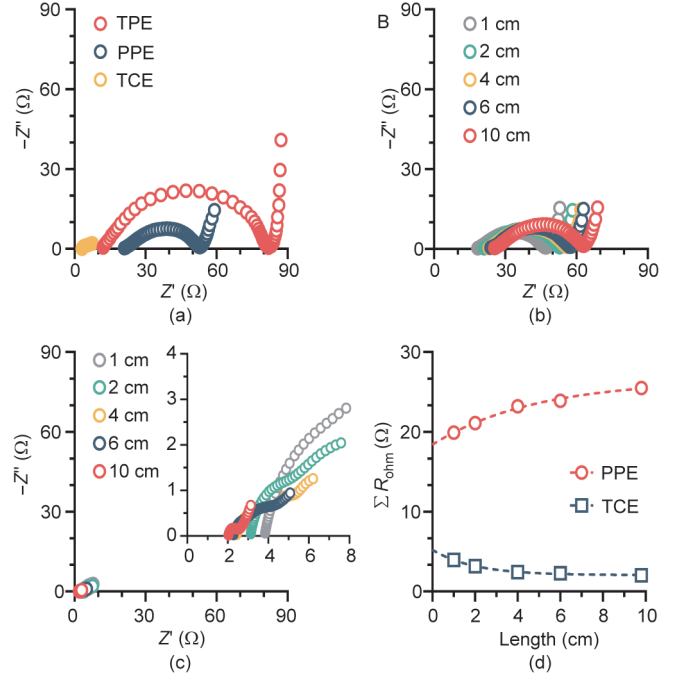


图 2. (a) 不同电极构型和不同轴向长度的 PPE (b) 和 TCE (c) 管式电解池反应器的 EIS 谱图；(d) TCE 构型中总内阻 (ΣR_{ohm}) 与轴向长度的关系。

的 ΣR_{ohm} 值仅存在细微差异，但随反应器体积的增加，两种构型的 ΣR_{ohm} 值呈现截然相反的特征[图 2 (b)、(c)]。其中，欧姆电阻在 TCE 体系放大过程中不断降低，这一特点对低电导率水质 (如生活污水和地下水) [28] 尤为重要。如图 2 (d) 所示，当管式反应器轴向长度从 1 cm 增加到 14 cm 时，PPE 构型的 ΣR_{ohm} 值能够达到 TCE 构型的 16 倍[方程 (9) 和方程 (10)]。这一结果表明结构紧凑的 TCE 构型由于电极间距小，电化学活性面积大，显著增强了电子转移能力并降低了欧姆内阻[29]。

实验结果结合理论验证表明，TCE 构型具有均匀的电场和较低的欧姆电阻，更有利于 REM 的工程放大。类似地，Lei 等[30] 在柱状电化学反应器中采用可放大的管式 SS 阴极，对磷酸盐实现了连续 173 d 的高效回收 (> 50%)。这种 TCE 构型的独特优势使其在膜电极体系放大中得以工程应用[31]。接下来，本研究将聚焦到 TCE 体系在废水处理领域中的工程应用潜力。

3.3. REM 组件去除 2,4-DCP 的性能

在 TCE 构型中电极间电场分布均匀，表明能够有效发生法拉第反应。以阳极分别作上游 (AC 模式) 和下游 (CA 模式) 的流动顺序对电化学反应产生重要影响。为此，本研究采用 TiSO 阳极/SS 阴极构成同轴管式 REM 反应器，考察在不同流动方向、电流密度和流动速度下 2,4-DCP ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 NaClO_4 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 6.5) 电解

质中的电化学去除效能。2,4-DCP通过在阴极（SS）和阳极（TiSO）分别接受和失去电子而发生电催化还原和氧化反应。其中，通过电极间的水流传质实现阳极氧化耦合阴极还原反应。

在电流密度 $5\sim 30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和流速 $15\sim 120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 下进行系列实验，考察了电化学去除2,4-DCP。如图3（a）所示，AC模式下电流密度从 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，2,4-DCP去除率从 $5\%\sim 28\%$ 增加到 $18\%\sim 71\%$ 。由于阳极氧化 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4-DCP的极限电流密度为 $0.6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，远低于施加的电流密度，因此2,4-DCP降解受到扩散控制。尽管如此，当流速在 $15\sim 120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围内增加时，传质系数从 $2.5\times 10^{-6}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 增至 $2\times 10^{-5}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。反应器连续运行时保留时间从 160 s 降至 20 s ，导致AC模式下2,4-DCP去除率降低 $70.7\%\sim 78.5\%$ 。Wang等[32]同样也报道了在较低流速下的电化学氧化效率高于较高电流密度。类似地，在CA模式下2,4-DCP去除率随电流密度的增加从 $30\%\sim 85\%$ ($5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 增加到 $81\%\sim 99\%$ ($30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)，并随流速的增加从 $85\%\sim 99\%$ ($15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 降至 $30\%\sim 81\%$ ($120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。CA模式下的表观速率常数较AC模式高一个数量级[图3（c）和（d）]，表明阴极/阳极的协同作用对流动方向具有内在依赖性。附录A中的图S2比较了在电流密度为 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 且流速为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，两种操作模式下2,4-DCP的去除效果。2,4-DCP在CA模式下电解 5 min 后几乎完全去除，而在AC模式下仅去除 16.8% 。流速为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，将电流密度从 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高到 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，CA模式下的表观速率常数从 0.19 min^{-1} 增加到 0.21 min^{-1} ，为AC模式下的 $11.2\sim 78.1$ 倍[图3（c）]。电流密度为 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，将流速从 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，伴随穿流式电解改善了多孔阳极结构中的对流扩散，使得氧化速率得到显著提升。因此，CA模式下的表观速率常数从 0.13 min^{-1} 增加到 0.28 min^{-1} ，大约是AC模式下的 $6.7\sim 11.2$ 倍[图3（d）]。可见2,4-DCP的氧化动力学在CA模式下对流速更为敏感，面积归一化的表观速率常数（ $0.036\sim 0.079\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）较AC模式高近一个数量级（附录A中的表S1）。因此废水从阴极流向阳极时，阴极活化（下文讨论）后的传质步骤主导 $\cdot\text{OH}$ 介导的间接氧化反应。

此外，电解水导致阳极和阴极附近产生 H^+ 和 OH^- ，尤其在高电流密度下伴随流向差异， H^+ 和 OH^- 在AC模式和CA模式之间也存在传质差异。在CA模式下，阴极析氢反应（HER）产生的 OH^- 扩散到阳极，能够中和阳极水氧化产生的质子，导致阳极附近的pH值略有上升（附录A中的图S3）。此时，2,4-DCP（ $\text{p}K_a = 7.8$ ）倾向于去质子

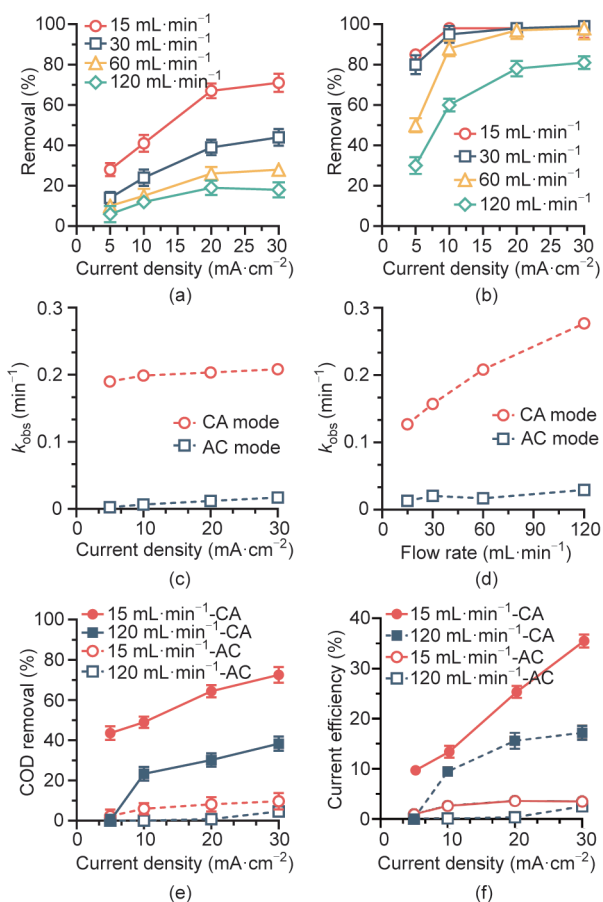


图3. TCE反应器中2,4-DCP的去除效能与流向、电流密度和流速的关系。AC（a）和CA（b）模式下去除率与电流密度和流速的关系；（c）流速 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时去除动力学与电流密度的关系；（d）电流密度 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时去除动力学与流速的关系；两种操作模式下COD去除率（e）和电流效率（f）与电流密度和流速的关系。AC：从阳极流向阴极；CA：从阴极流向阳极；进水溶液： $[2,4\text{-DCP}] = 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，电解液 $[\text{NaClO}_4] = 100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

化并通过静电作用吸附在阳极上，利于随后的阳极氧化。如附录A中的图S4所示，CV曲线表明2,4-DCP发生电氧化的最小电位为 1.66 V vs SHE ，并且氧化峰的强度对pH响应敏感且呈正相关。这表明在高pH条件下能促进2,4-DCP在阳极氧化。2,4-DCP的典型中间产物，如2-CP和4-CP的 $\text{p}K_a$ 值为 $8\sim 9$ [33]，同样也使其在高pH值下更具反应活性。这些因素使TCE反应器能够在CA操作下降解2,4-DCP，COD的去除率和电流效率最高可分别达到 72.5% [图3（e）] 和 35.5% [图3（f）]，大幅高于AC电解模式下的去除效果。

3.4. 流向对2,4-DCP降解的影响

为了进一步阐明基于TiSO阳极的TCE反应器对2,4-DCP的降解机制，采用UPLC-四极杆-飞行时间质谱（UPLC-Q-TOF），通过质荷比（ m/z ）分析解析了中间产物。在AC模式下，检测到2,4-DCP电化学氧化过程中的

6种典型中间产物（附录A中的图S5）与先前的报道结果吻合[34–35]。然而在CA模式下检测到不同的中间产物，表明流向改变了电催化反应顺序，从而决定了反应路径和选择性。附录A中的图S6显示了AC模式下主要中间产物如氯代二羟基苯（2或3； $m/z = 142.9342$ ）和氯代苯醌（4或5； $m/z = 140.9376$ ）的累积情况。AC模式涉及的反应主要包括2,4-DCP的直接和间接阳极氧化，以及氯代苯醌产物的直接阴极还原。相比之下，CA模式下观察到的特征中间产物为苯酚（ $m/z = 93.1581$ ）和CP（8或9； $m/z = 126.7408$ ），其相对丰度在前2 min内增加，随后迅速下降，没有明显的积累。因此，推测CA模式下的相关反应为2,4-DCP的阴极还原和苯酚、对苯二酚（11）或邻苯二酚（12）的阳极氧化。

为了对流动模式的影响提供机理解释，采用DFT理论预测了两种模式下的自由能差异（图4）。如附录A中的图S7所示，电还原的活化能低于电氧化的活化能。具体而言，阳极氧化2,4-DCP、苯酚（10）、对苯二酚（11）和邻苯二酚（12）所需的最小电位分别为1.9 V vs SHE、1.85 V vs SHE、1.5 V vs SHE和1.4 V vs SHE。阴极还原CP（8或9）和氯代苯醌（4或5）所需施加的最高电位分别为-1.55 V vs SHE、-1.55 V vs SHE、-0.55 V vs SHE和-0.75 V vs SHE。考虑到二羟基苯酚（11和12）或苯醌（6和7）具有相似的氧化还原性质，因此本研究基于1,4-对苯二醌（7）简要分析了整体反应的自由能变化情况。根据附录A中的表S2可以确定，在阳极和阴极电位分别

为2.38 V vs SHE和-1.45 V vs SHE时，AC和CA模式下的自由能分别为-488.4 kJ·mol⁻¹和-684.7 kJ·mol⁻¹，证实CA模式提供了热力学上促进2,4-DCP降解的反应路径。如图4（c）所示，AC模式下降解反应在热力学上受限于邻氯对苯二酚（3）向邻氯对苯醌（5）的转化，然而在阳极氧化前通过阴极还原能够有效缓解这一限制步骤。由于CP（8或9）脱氯所需的自由能低至-250.4 kJ·mol⁻¹，并且通过施加较低的阴极电位（ $E^0 = -1.15$ V vs SHE）就能够在热力学上实现阴极还原。电催化还原产生的关键中间产物苯酚，将大幅增加后续在阳极界面通过DET氧化（图S7）和·OH攻击的反应活性，这合理解释了CA模式下的反应高活性和高选择性。与AC模式相比，阴极还原大幅降低了2,4-DCP的最小理论电位[方程（7）中的 U_{\min}]，因此能够在降低电能输入的同时提高电流效率和电化学矿化效果（图3）。此外，CA模式的另一个优点是脱氯中间产物的生物毒性较低（附录A中的图S8）。通过这种方式能够有效地去除多种氯酚类污染物，平均去除率高于85%（附录A中的图S9；20 mA·cm⁻²和60 mL·min⁻¹）。

3.5. REM组件放大策略

基于上述结果，本研究根据TCE构型放大穿流式电解反应器的规模。在电化学体系中，面积/体积比（ A/V ）即电极的比表面积（ A_s ），是决定电化学体系固有降解能力的关键参数[36]。当REM反应器放大到较大规模时， A_s 显得格外重要。

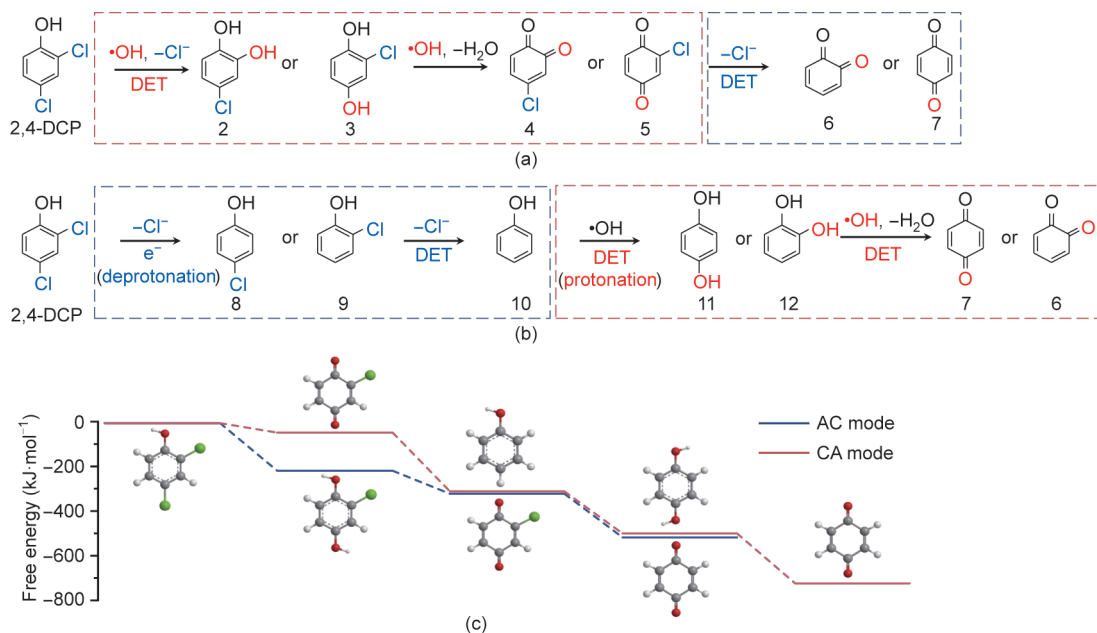


图4. AC（a）和CA（b）模式下的反应路径；（c）阳极和阴极电位分别为2.38 V vs SHE和-1.45 V vs SHE时2,4-DCP降解的DFT计算。AC：从阳极流向阴极；CA：从阴极流向阳极。

如果电化学体系沿管式反应器 (PPE) 轴向放大, 则在增加反应器尺寸和体积的同时必然导致 A_s 降低, 如下:

$$A_s^{\text{PPE}} = \frac{A}{V_{\text{liquid}}} = \frac{\pi r^2}{\pi r^2 L} = \frac{1}{L} \rightarrow A_s^{\text{PPE}} \propto L^{-1} \quad (11)$$

式中, L 为电解池的轴向长度; r 为平板电极的半径。虽然径向增加电极面积理论上也能放大 PPE 反应器, 但这不仅增加了电极制备和工艺集成的复杂程度, 还会导致电极上的一次电流分布不均匀[37]。

由于 TCE 构型允许水流穿过阳极侧壁, 相较平板电极, 圆柱状电极提供了更高的面积/体积比。通过增加 TCE 阵列数量可以简单地实现电解池的规模放大, 其中, A_s 不再依赖于反应器的轴向长度和体积:

$$A_s^{\text{TCE}} = \frac{nA}{V_{\text{liquid}}} = \frac{2\pi r_1 nL}{\pi(R^2 - nr_1^2)L} = \frac{2nr_1}{R^2 - nr_1^2} \quad (12)$$

式中, r_1 为单个 TCE 组件的内管半径; R 为反应器的半径; n 为 TCE 组件数量。这种设计可以将任意轴向长度和数量的 TCE 阵列组件化, 以便根据工程应用中需要处理的废水量来定制集成式电解反应器。

为了评估组件数量化策略的有效性, 基于 TiSO 阳极设计了一个包含 $n = 1, 2, 3$ 的 TCE 阵列电化学反应器[图 5 (a)]并考察了 2,4-DCP 降解的整体性能 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。由于面积/体积比随 n 值增加而增加, 因此增加组件数量能够提升去除率和电流效率, 并降低能量消耗, 尤其在动力学较慢的 AC 模式下更为显著。在相同电流强度 (4 A) 下, 将 n 值从 1 增加到 3, 使得 AC 模式下去除效率从 27.3% 增加到 51.6%, CA 模式下去除效率从 92.5% 增加到 99.4% [图 5 (b)]。同时, AC 模式下能量消耗 (E_{EO}) 从 $24.6 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 降至 $10.8 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$, CA 模式下从 $3.0 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 降至 $1.5 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ [图 5 (c)]。此外, 长期稳定的 2,4-DCP 去除效率证实了增加组件数量的放大策略具有可行性 (附录 A 中的图 S10)。尽管两种模式下电解池电压相似 ($n = 1, 2, 3$ 时分别为 4.7 V、3.8 V、3.5 V), 但 CA 模式的能量消耗较 AC 模式高出近一个数量级。原因在于能量消耗的决定性因素是滤液出水浓度 [C_p ; 方程 (2)] 而不是去除率, 由于 AC 模式对有机污染物的破坏率较低, 导致 C_p 较高, 因而产生相当高的能耗。相应地, AC 模式下的电流效率和 COD 去除率较 CA 模式分别低 68.7%~87.0% 和 64.2%~87.9% (附录 A 中的图 S11)。最低能耗 $1.5 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 时去除率仍可达 99.4%, 仍处于实验室规模的膜电极电化学高级氧化工艺能耗范围内 ($< 2.0 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$) [20]。效能更是高于传统电化学废水处理工艺, 其中能量消耗高达每立方米几千千瓦时 (附录 A 的表 S3 [37–38]), 主要是因为: 产生 $\cdot\text{OH}$ 需要高达 2.38 V vs SHE 的热力学电位, 以及电

解水过程中伴随的析氧副反应。尽管如此, 采用 TCE 的

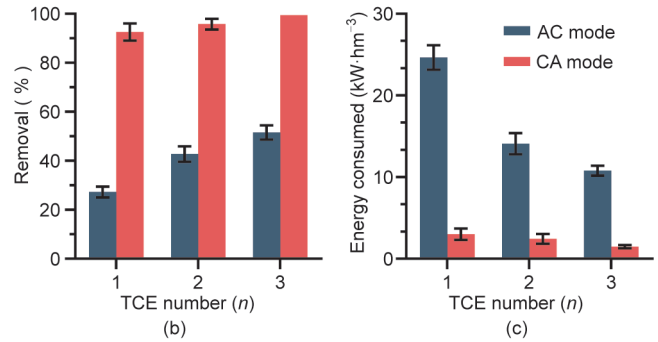
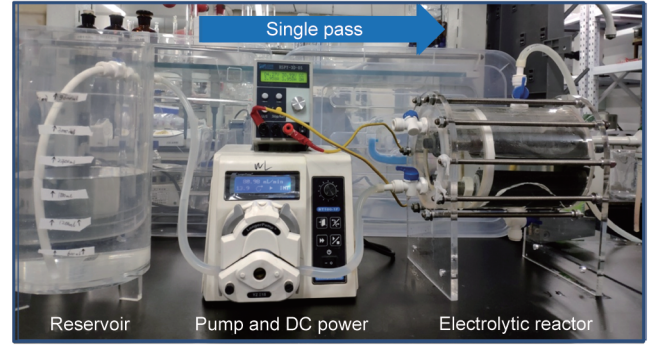


图 5. (a) 组件化 TCE 电解反应器的实物照片 ($n = 1, 2, 3$); AC 和 CA 模式下 2,4-DCP 的去除效率 (b) 和单位能耗 (c) 与组件数量的关系。AC: 从阳极流向阴极; CA: 从阴极流向阳极; 进水溶液: [2,4-DCP] = $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总电流: 4 A; 流速为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

组件化工艺在处理分散式的大规模高盐度工业废水方面仍然具备竞争力。

4. 结论

综上, 本研究可以得出以下结论: 二氧化钛陶瓷阳极和不锈钢阴极组成的 TCE 构型适用于放大 REM 反应器规模。在 TCE 构型中, 电极表面处处与电场线正交, 欧姆电阻与电极长度成反比。TCE 构型可以通过调节水流方向以 AC 或 CA 模式运行, 从而为污染物的选择性降解创造条件。单程穿流式电解条件下, 2,4-DCP 的去除动力学常数在 CA 模式下较 AC 模式下高一个数量级, 2,4-DCP 和化学需氧量 (COD) 的去除率可分别达到 98% 和 72.5%。TCE 构型能够通过增加组件数量的策略放大电化学反应器规模, 同时不会增加欧姆电阻或减少比电极面积。当采用三个 TCE 组件时, 2,4-DCP 的去除率可达 99.4%, 能耗为 $1.5 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 。本研究为 REM 反应器的规模化放大提供了一种合理、易于操作和可靠的策略, 也能够推广应用于其他难降解有机污染物的去除和分散式电化学废水处理。

致谢

本研究得到国家自然科学基金区域创新发展联合重点项目(U21A20161)、国家自然科学基金优秀青年基金项目(51822806)、城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2020DX07)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Shuzhao Pei, Yi Wang, Shijie You, Zhangguo Li and Nanqi Ren declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.11.017>.

References

- Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl Catal B* 2017;202:217–61.
- Radjenovic J, Sedlak DL. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. *Environ Sci Technol* 2015;49(19):11292–302.
- Zhu L, Santiago-Schübel B, Xiao H, Hollert H, Kueppers S. Electrochemical oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change. *Water Res* 2016;102:52–62.
- Guo L, Jing Y, Chaplin BP. Development and characterization of ultrafiltration TiO₂ Magnéli phase reactive electrochemical membranes. *Environ Sci Technol* 2016;50(3):1428–36.
- Lin H, Peng H, Feng X, Li X, Zhao J, Yang K, et al. Energy-efficient for advanced oxidation of bio-treated landfill leachate effluent by reactive electrochemical membranes (REMs): Laboratory and pilot scale studies. *Water Res* 2021;190:116790.
- Zaky AM, Chaplin BP. Porous substoichiometric TiO₂ anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment. *Environ Sci Technol* 2013;47(12):6554–63.
- Ma J, Ma J, Zhang C, Song J, Dong W, Waite TD. Flow-electrode capacitive deionization (FCDI) scale-up using a membrane stack configuration. *Water Res* 2020;168:115186.
- Sun M, Wang X, Winter LR, Zhao Y, Ma W, Hedtke T, et al. Electrified membranes for water treatment applications. *ACS EST Eng* 2021;1(4):725–52.
- Noël T, Cao Y, Laudadio G. The fundamentals behind the use of flow reactors in electrochemistry. *Acc Chem Res* 2019;52(10):2858–69.
- Sulaymon AH, Abbar AH. Scale-up of electrochemical reactors. In: Kleperis J, Linkov V, editors. *Electrolysis*. London: IntechOpen Ltd; 2012. p. 189–202.
- Goodridge F, Scott K. *Electrochemical process engineering*. New York: Springer Publishing Co; 1995.
- Walsh F, Reade G. Design and performance of electrochemical reactors for efficient synthesis and environmental treatment. Part 2. Typical reactors and their performance. *Analyst* 1994;119:797–803.
- Walsh FC, Ponce de León C. Progress in electrochemical flow reactors for laboratory and pilot scale processing. *Electrochim Acta* 2018;280:121–48.
- Ni XY, Liu H, Wang C, Wang WL, Xu ZB, Chen Z, et al. Comparison of carbonized and graphitized carbon fiber electrodes under flow-through electrode system (FES) for high-efficiency bacterial inactivation. *Water Res* 2020;168:115150.
- Wang J, Zhi D, Zhou H, He X, Zhang D. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode. *Water Res* 2018;137:324–34.
- Pourmahmoud N, Sadeghifar H, Torkavannejad A. A novel, state-of-the-art tubular architecture for polymer electrolyte membrane fuel cells: performance enhancement, size and cost reduction. *Int J Heat Mass Transf* 2017;108(Pt A):577–84.
- Rabuni MF, Li T, Punmeechoo P, Li K. Electrode design for direct-methane micro-tubular solid oxide fuel cell (MT-SOFC). *J Power Sources* 2018;384:287–94.
- Ressel S, Laube A, Fischer S, Chica A, Flower T, Struckmann T. Performance of a vanadium redox flow battery with tubular cell design. *J Power Sources* 2017;355:199–205.
- You S, Liu B, Gao Y, Wang Y, Tang C, Huang Y, et al. Monolithic porous Magnéli-phase Ti₄O₇ for electro-oxidation treatment of industrial wastewater. *Electrochim Acta* 2016;214:326–35.
- Gayen P, Chen C, Abiade JT, Chaplin BP. Electrochemical oxidation of atrazine and clothianidin on Bi-doped SnO₂-TiO₂ electrocatalytic reactive electrochemical membranes. *Environ Sci Technol* 2018;52(21):12675–84.
- Pei S, You S, Ma J, Chen X, Ren N. Electron spin resonance evidence for electro-generated hydroxyl radicals. *Environ Sci Technol* 2020;54(20):13333–43.
- Čorović S, Pavlin M, Miklavčič D. Analytical and numerical quantification and comparison of the local electric field in the tissue for different electrode configurations. *Biomed Eng Online* 2007;6:37.
- Hankin A, Bedoya-Lora FE, Ong CK, Alexander JC, Petter F, Kelsall GH. From millimetres to metres: the critical role of current density distributions in photo-electrochemical reactor design. *Energy Environ Sci* 2017;10:346–60.
- Zhou J, Wang T, Xie X. Rationally designed tubular coaxial-electrode copper ionization cells (CECICs) harnessing non-uniform electric field for efficient water disinfection. *Environ Int* 2019;128:30–6.
- Zhou J, Wang T, Xie X. Locally enhanced electric field treatment (LEEFT) promotes the performance of ozonation for bacterial inactivation by disrupting cell membrane. *Environ Sci Technol* 2020;54(21):14017–25.
- Sun L, Wang X, Li M, Zhang S, Wang Q. Anodic titania nanotubes grown on titanium tubular electrodes. *Langmuir* 2014;30(10):2835–41.
- Perry SC, Ponce de León C, Walsh FC. Review—the design, performance and continuing development of electrochemical reactors for clean electrosynthesis. *J Electrochem Soc* 2020;167(15):155525.
- Ahn Y, Hatzell MC, Zhang F, Logan BE. Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater. *J Power Sources* 2014;249:440–5.
- Jaramillo-Gutiérrez MI, Carreño-Lizcano MI, Ruiz-Lizarazo JO, Pedraza-Avella JA, Rivero EP, Cruz-Díaz MR. Design, mathematical modelling, and numerical simulation of a novel tubular photoelectrochemical reactor and experimental validation by residence time distribution and mass transfer coefficients. *Chem Eng J* 2020;386:123895.
- Lei Y, Zhan Z, Saakes M, van der Weijden RD, Buisman CJN. Electrochemical recovery of phosphorus from wastewater using tubular stainless-steel cathode for a scalable long-term operation. *Water Res* 2021;199:117199.
- Wang AJ, Wang HC, Cheng HY, Liang B, Liu WZ, Han JL, et al. Electrochemistry-stimulated environmental bioremediation: development of applicable modular electrode and system scale-up. *Environ Sci Ecotech* 2020;3:100050.
- Wang G, Liu Y, Ye J, Lin Z, Yang X. Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magnéli phase Ti₄O₇ anode. *Chemosphere* 2020;241:125084.
- Deborde M, von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Res* 2008;42(1–2):13–51.
- Cheng X, Guo H, Li W, Yang B, Wang J, Zhang Y, et al. Metal-free carbocatalysis for persulfate activation toward nonradical oxidation: enhanced singlet oxygen generation based on active sites and electronic property. *Chem Eng J* 2020;396:125107.
- Ma Y, Gu Y, Jiang D, Mao X, Wang D. Degradation of 2, 4-DCP using persulfate and iron/E-carbon micro-electrolysis coupling system. *J Hazard Mater* 2021;413:125381.
- Guo H, Kim Y. Scalable multi-electrode microbial electrolysis cells for high electric current and rapid organic removal. *J Power Sources* 2018;391:67–72.
- Martínez-Huitle CA, Rodrigo MA, Sirés I, Scialdone O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem Rev* 2015;115(24):13362–407.
- He W, Dong Y, Li C, Han X, Liu G, Liu J, et al. Field tests of cubic-meter scale microbial electrochemical system in a municipal wastewater treatment plant. *Water Res* 2019;155:372–80.