水中全氟化合物电化学去除技术研究进展

牛军峰^{1,2*}, 王冲², 商恩香²

1. 东莞理工学院生态环境与建筑工程学院, 东莞 523808;

2. 北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875

* E-mail: niujf@dgut.edu.cn

收稿日期: 2017-04-17; 接受日期: 2017-06-08; 网络出版日期: 2017-08-23

国家杰出青年科学基金(批准号: 51625801)和国家自然科学基金(批准号: 51378065)资助项目

摘要 全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一类人工合成的难降解有机污染物. PFCs长期大量使用导致其在水环境中普遍存在, 并且已在人体中检出. 传统的生物处理技术对PFCs几乎没有去除效果, 研究高效去除水体中PFCs的实用化技术成为了环境领域的研究热点. 本文综述了电化学氧化、电絮凝和电吸附等电化学技术在PFCs废水处理中的研究进展, 详细阐述了不同电化学处理技术对PFCs的去除效率、影响因素以及去除机理, 并对今后水体中PFCs电化学去除技术研究提出了展望.

关键词 全氟化合物, 电催化氧化, 电絮凝, 电吸附, 去除机制

1 引言

全氟化合物(PFCs)是分子中与碳原子相连的氢原子全部被氟原子取代的一类人工合成有机物, 其分子结构包括全氟的疏水性烷基链以及亲水的官能团. 自20世纪中叶开始应用以后, PFCs以其优良的稳定性、表面活性、耐酸耐碱以及疏水疏油特性被广泛用于工业生产、商业以及生活用品^[1,2].

由于PFCs具有持久性和生物累积性, 该类污染物已在全球范围的水环境中被广泛检出. 研究表明, 环境中存在的PFCs对人体以及野生生物具有潜在危害^[3-5]. 研究表明, 传统的生物处理方法难以有效地去除水中PFCs类污染物^[6-8], 甚至由于微生物对PFCs前驱体的降解导致在个别污水处理厂出水中PFCs的浓度高于进水中PFCs浓度^[7-10]. 我国正处于工农业快速

发展阶段, 国内部分工厂和企业大量生产使用由PFCs合成的表面活性剂, 导致我国水体面临的PFCs污染问题更为严峻. 2009年, 《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》正式将全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛基磺酰氟(PFOF)等物质列入持久性有机污染物名单. 中国环境保护部等12部委联合下发了全氟辛基磺酸及其盐类等10种持久性有机污染物禁止生产、流通、使用和进出口的公告(<http://www.customs.gov.cn/publish/portal0/tab49659/info712692.htm>). 自此, PFCs引起了国内外学者的高度关注. 由于PFCs稳定性强, 生物法很难将其降解. 目前吸附、微过滤^[11]、化学降解(包括氧化降解和还原降解)^[12-14]、光降解^[15]和微波辅助降解^[16]等方法被广泛应用于去除工业废水中PFCs的研究. 其中电化学作为一类新型的水处理技术倍受关注, 并被广泛用于含有机污染物的废水处理.

引用格式: 牛军峰, 王冲, 商恩香. 水中全氟化合物电化学去除技术研究进展. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1233-1255

Niu J F, Wang C, Shang E X. Removal of perfluorinated compounds from wastewaters by electrochemical methods: A general review (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1233-1255, doi: [10.1360/N092017-00116](https://doi.org/10.1360/N092017-00116)

本文综述了电催化氧化、电絮凝和电吸附等电化学技术去除水中PFCs的研究进展, 阐述了不同电化学方法去除PFCs的效率、影响因素和去除机理, 并对水中PFCs的电化学去除技术提出了展望。

2 水体中全氟化合物性质、来源及危害

2.1 性质及来源

PFCs具有独特的疏水和疏油特性^[1,17,18], 由于C-F键具有极高的键能(C-F, 116 kcal mol⁻¹)、高还原电势($F + e \rightarrow F^-$, $E^0 = 3.6$ V)以及氟原子的2s和2p轨道与碳原子相应轨道之间完美重叠, 使得碳链四周被一系列性质稳定的氟原子紧密包覆, 每个氟原子的3对孤电子能有效屏蔽对中心碳原子的亲核进攻, 这种结构保护了PFCs分子中C-C单键^[19,20]。以上特性使得PFCs具有持久性和生物累积性^[21~25]。

水环境中PFCs的来源分为直接来源和间接来源^[26]。直接来源是指在生产和使用PFCs的过程中制造厂废水排入水环境, 主要包括PFCs及其盐类、含氟聚合物, 特别是水成膜泡沫灭火剂的使用, 这种灭火剂含有高浓度的直链和支链全氟己烷(PFHxA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、PFOS及1H,1H,2H,2H-氟聚磺酸(6:2 FTS)^[27~29]。许多发达国家已经限制了PFCs(尤其是PFOA和PFOS)的生产和使用, 发展中国家已成为生产这类化合物的新市场。据报道, 2001~2011年, 我国PFOS类的化学品年产量为220~240 t^[30]。大量研究表明, 污水处理厂对PFCs的处理效率低, 出水中PFCs的浓度甚至高于进水的浓度, 因此污水处理厂出水的排放也成为水环境中PFCs主要的直接污染源^[9,10,31~33]。城市污染水体非点源径流^[34]、污水处理厂的垃圾渗滤液或暴雨径流等都会造成环境中地表水、地下水以及饮用水中PFCs的污染^[29]。间接来源指水环境或大气中的全氟化合物的前体物质降解造成的, 如全氟烷基磺酞氟、氟调醇、氟硅橡胶以及氟硅树脂等在生物和化学作用下降解为PFOS和PFOA。另外, 逸散到大气中的挥发性PFCs会通过大气干、湿沉降进入水环境^[35]。

2.2 分布

由于PFCs的高稳定性, 其在环境中可以持久存在, 并广泛分布于各种环境介质中, 在全球范围内的地表

水、海洋、沉积物、大气、生物体及人体中均被检出^[10,34,36~39]。其中PFOA和PFOS被检出频率最高, 是目前最受关注的典型PFCs。

PFCs水溶解度高, 例如, PFOA与PFOS在水中的最高溶解度分别为3.4 g/L⁻¹和570 mg L⁻¹, 可在水体中以高浓度水平存在^[40]。表1列出了不同国家和地区水环境中PFOA和PFOS的污染水平。结果表明, 大多自然水体中PFOA及PFOS的浓度分别处于0.1~3640 ng L⁻¹及0.005~527 ng L⁻¹之间^[68]。一般而言, 城市地区水体中PFCs浓度高于偏远地区, 靠近PFCs生产源水体中PFCs的浓度最高可达数百微克/升^[63]。例如, 日本重工业区大阪附近的水域中, PFOS含量高达526 ng L⁻¹, PFOA甚至达到了67000 ng L⁻¹, 大阪市自来水PFOA浓度高达40 ng L⁻¹^[63]。在PFCs的点源污染源附近, PFCs浓度相对较高。例如, 美国密歇根州东北部地下水中的PFOS和PFOA的浓度高达3000~210000 ng L⁻¹, 原因是该区曾是某空军基地, 在进行消防演习时使用了大量含全氟化合物的泡沫灭火剂, 该类物质穿过地表土壤渗入到地下水层, 导致地下水中高浓度的PFCs污染^[29]。

我国水环境中也普遍存在着PFCs污染问题(表1), 在长江、黄河、珠江和松花江等流域均有不同浓度PFOA和PFOS的检出, 污染水平与发达国家基本持平, 而局部工业发达地区PFCs的污染水平较高。例如, 武汉的汤逊湖、汉江和东湖的地表水中均存在着高浓度的PFOA和PFOS, 其中汤逊湖上游两种物质的最高检出浓度分别为2630和2130 ng L⁻¹, 未处理的工业废水以及污水处理厂出水的排放被认为是该地区PFCs的主要污染源^[50,57,58]。渤海水系的PFCs污染具有显著的区域差异性, 污染最严重地区检出的PFCs总浓度比污染程度最低地区的检出浓度高3个数量级^[56]。濒临辽宁省和山东省处的渤海中PFCs检出浓度分别为22.4~26730和11.3~69238 ng L⁻¹, 比河北省和天津渤海沿岸高2个数量级, 主要原因可能与在以上地区存在氟化学工业园区排放的污水有关^[56]。渤海处于半封闭半隔绝状态, 水体自净能力差, 是我国PFCs污染最严重的海域之一。为了减少河流、湖泊等水环境中PFCs污染, 需要从源头将其有效去除。

2.3 PFCs的生态毒理危害

PFCs在全球范围内的生物体及人体的血液及组织中被广泛检出。自20世纪90年代以来, 大量实验结

表 1 不同国家和地区水环境中PFOA和PFOS的污染水平

采样地点	采样时间	样品类型	浓度(ng L ⁻¹)		参考文献	
			PFOA	PFOS		
美国	阿拉罗巴州	2000-11	地表水	25	10	[37]
	明尼苏达城	—	地表水	0.29	0.28	[41]
	明尼苏达乡村	—	地表水	0.29	0.28	[41]
	新泽西	2009-08~2010-02	地表水	<LOD~100	<LOD~43	[42]
		2009-08~2010-02	地下水	<LOD~31	<LOD~12	[42]
	田纳西河	2015-10	地表水	<10~120	<10~220	[43]
	密歇根洲	1998-11~1999-06	地下水	nd~105000	4000~110000	[29]
	密西西比河	2010-09	地表水	4.265	5.535	[44]
新奥尔良	2010-09	饮用水	3.900	4.025	[44]	
加拿大	怡陶碧谷	2000-07~2000-11	地表水	nd~9820	nd~2210000	[27]
瑞典	—	2013-10	地表水	0.21~4.2	0.04~6.9	[45]
	波罗的海	2013-10	地表水	0.21~1.3	0.11~2.5	[45]
西班牙	—	2004~2012	地表水	<0.1~43	<0.005~275	[46]
德国	莱茵河及支流	2006-03	地表水	nd~48	nd~26	[39]
	鲁尔区	2006-03	地表水	nd~3640	nd~193	[39]
	鲁尔区	2006-03	饮用水	nd~519	nd~22	[39]
	莫内河	2006-03	地表水	nd~33900	nd~5900	[39]
中国	呼和浩特	2006-08	地表水	平均1.2	平均0.32	[47]
	山西	2008-04	地表水	平均2.7	平均0.93	[47]
	天津	2007-05	地表水	平均6.8	平均2.6	[47]
	辽宁	2008-05	地表水	平均27	平均4.7	[47]
	沈阳	2009-07~2009-09	地表水	9.25~24.5	0.66~16.3	[48]
	淮河	2011-03	地表水	18	4.7	[49]
	太湖	2011-07	地表水	56	15	[49]
	汤逊湖上游	2011-04/09/10	地表水	2630	2130	[50]
	汤逊湖沿岸	2011-04/09/10	地表水	70.5~1390	73.4~1650	[50]
	长江	2013年夏季	地表水	0.52~18.0	<LOD~3.06	[51]
	长江	2013年冬季	地表水	1.02~15.8	<LOD~3.93	[51]
	辽河	2012-08	地表水	平均12	0.089~9.5	[52]
	太湖	2012-03	地表水	—	2.3~13.8	[52]
	松花江	2005-11	地表水	最高2.68	最高8.04	[53]
	珠江	2012-09	地表水	0.85~8.7	0.52~4.1	[54]
	黄河	2011-04	地表水	—	82.3~261.8	[55]
	渤海	2015-11/12	地表水	4.06~61900	<MLQ~131	[56]
	武汉东湖	—	地表水	17.20~83.32	5.98~31.06	[57]
	武汉汉江	2010年春季	—	<LOD~256	<LOD~88.9	[58]
	浑河	2009-07~2009-09	地表水	1.83~10.7	0.40~3.32	[48]
	东海至南海	2010-11	地表水	0.037~1.54	0.02~0.07	[59]
	滇池	2010-10	地表水	3.4~35.44	1.71~40.9	[60]
韩国	西海岸	2009-03	地表水	0.54~31	0.35~47	[61]

续表1

采样地点	采样时间	样品类型	浓度(ng L ⁻¹)		参考文献	
			PFOA	PFOS		
日本	淀川流域	2004~2005	地表水	4.2~2600	0.4~123	[62]
	大阪	—	地表水	4.5~67000	1.4~526	[63]
	大阪	—	自来水	5.4~40	1.1~12	[63]
	关东	—	地表水	0.33~15.08	0.33~19.88	[63]
	中部	—	地表水	0.18~16.28	0.24~3.88	[63]
	近畿	—	地表水	2.14~140.56	0.78~37.72	[63]
	九州-四国	—	地表水	0.20~13.82	0.30~14.86	[63]
澳大	—	—	地表水	< 1.1~19	< 4.0~35	[64]
利亚						
越南	—	2013-08~2015-02	地表水	0.04~17.1	0.01~9.26	[65]
	—	2013-08~2015-02	自来水	< 0.37~0.48	< 0.03	[65]
	—	2013-08~2015-02	地下水	< 0.37~5.48	< 0.03~1.42	[65]
泰国	湄南河	2007-05~2007-09	地表水	平均4.7	平均1.9	[66]
	邦巴功河	2007-05~2007-09	地表水	0.7	0.7	[66]
加纳	卡库姆河	2015-05~2015-06	地表水	1.78~301	77.2~163	[67]
	卡库姆河	2015-05~2015-06	自来水	68.1~190	16.2~168	[67]
	普拉河	2015-05~2015-06	地表水	86.2~321	95.4~277	[67]
	普拉河	2015-05~2015-06	自来水	66~156	74.8~118	[67]

a) LOD, 定量限; nd, 未检出; MLQ, 方法定量检测限

果表明, PFOS和长碳链全氟羧酸(C9~C12)比短碳链的PFCs呈现出更强的生物积累性并能随食物链(网)显著放大^[69]. 已有研究表明, PFOS的生物浓缩因子最高可达11000, 而长碳链全氟羧酸可达23000^[70]. 在生物体组织内的浓度大都处于数十至数千纳克/克. 例如, 波罗的海红喉潜鸟的大脑、心、肾、肝脏、肺等组织中20种PFCs的浓度范围为42~220 ng g⁻¹^[71], 而北极熊体内的PFOS含量可达1700~4000 ng g⁻¹^[70]. 全球范围内的人群普遍暴露于PFCs污染, 污染源主要来自饮食和饮水^[72]. 其中, PFOS在人体内含量最高, 其次是PFOA和PFHxS^[73]. 职业人群的血清中PFCs最高可达毫克/升级. 例如, PFOA生产厂的工人血清中PFOA的浓度高达1.1~1.3 mg L⁻¹^[74], 非职业人群血清中PFCs的浓度水平一般也可达到数十微克/升^[75].

慢性毒性实验表明, PFOS和PFOA对昆虫、鸟类、小鼠具有内分泌干扰作用和神经毒性效应^[76,77]. 孕鼠暴露于PFOS或PFOA时, 新生鼠的死亡率明显增加, 并

且新出生的幼崽存活率下降^[78]. PFOA会导致在啮齿类动物肝脏、胰腺和睾丸肿瘤的发病率增加、体重减轻、肝脏肿大以及脂质代谢的改变^[79,80]. 由于不同的PFCs在不同的物种之间甚至是同一个物种不同性别间的毒性动力学存在不同, 因此, 利用PFCs对实验动物的毒性来估计其对人类健康的危害难度较大^[78]. 例如, PFOA在雌性大鼠中的半衰期为4 h左右, 在雄性大鼠中半衰期接近6 d, 而在人体内, PFOS和PFOA的半衰期分别约为5.4和3.8年^[81,82]. 虽然目前对动物体内的PFOS和PFOA的生态毒性已有较多研究, 但缺乏对人类的毒性数据. 已有研究发现, 对于职业暴露于PFOS污染的工人, 其膀胱发病率是正常人的1.5~2.0倍^[83]. PFOA暴露与胆固醇之间呈正相关关系, 且有可能引发心血管疾病^[84~88]. PFCs在人体内较长的半衰期及其对动物和人体健康的潜在影响已引起广泛关注, 高效去除水中的PFCs以保护人体健康备受政府部门和科研机构的关注.

3 水体中全氟化合物电化学去除技术

3.1 电化学氧化技术

电化学氧化法因其氧化剂来源于水分子电解的中间产物($\cdot\text{OH}$ 等)或目标物在电极表面被直接氧化去除,属绿色化学过程.其主要优点在于:无需额外添加氧化剂、无二次污染产生、反应条件温和、操作简单、易实现自动化^[89].因此,电化学氧化技术在水中有机物污染的去除方面受到了广泛关注,具有广阔的应用前景.

3.1.1 技术原理

电化学氧化降解有机污染物包括以下几种途径:
(1) 阳极电位达到有机物的氧化电位而导致有机物失电子被氧化^[90]; (2) 产生的异相活性氧化降解有机物,包括阳极表面强氧化性的物理吸附态的 $\cdot\text{OH}$ ($\text{M}(\cdot\text{OH})$)(方程(1))、 $\text{M}(\cdot\text{OH})$ 二聚化生成的活性较弱的 H_2O_2 (方程(2))及阳极表面水放电产生的 O_3 (方程(3)):

(3) 在其他离子存在的条件下,产生的氧化剂.例如,氯离子存在时产生的活性氯氧化降解有机物(方程(4)~(6))^[91-93]:

在实际电解过程中,有机物降解往往会同时发生以上2种或3种途径的氧化反应.

由于阳极材料的不同,电催化氧化降解有机物有两种处理效果:部分降解,往往会产生难降解中间产物;大部分或全部有机物被矿化为 H_2O , CO_2 和其他无机离子. Comninellis^[94]及Marselli等人^[95]研究发现,根据 $\text{M}(\cdot\text{OH})$ 与阳极表面的反应可以将电极分为两类:具有较低析氧电位的“活性电极”和具有较高析氧电位的“非活性电极”.对于“活性电极”, $\text{M}(\cdot\text{OH})$ 中的氧进入金属氧化物晶格,形成更高价态的强氧化性氧化物

MO (方程(7)):

“活性电极”表面的氧化还原对(MO/M)在有机物的降解过程中起着媒介作用(方程(8)),这一氧化反应相比于 $\cdot\text{OH}$ 参与的氧化反应更具选择性^[96].

对于非活性电极, $\cdot\text{OH}$ 与电极表面的物理吸附较弱. $\cdot\text{OH}$ 作为降解有机物时诱发链反应的引发剂,可无选择性地将有有机物矿化^[94,95].通常,阳极材料析氧电位越高, $\text{M}(\cdot\text{OH})$ 与阳极表面的作用越弱,对有机物的电催化活性越高^[97].

3.1.2 电极材料

电极材料是决定电催化氧化体系性能的主要因素,直接影响污染物在电极表面的反应速率^[98].“非活性电极”比“活性电极”的电催化活性更高,因为“非活性电极”具有更高的析氧电位(OEP), $\cdot\text{OH}$ 自由基产率更高,并且有较强的电子转移能力^[89,99-101].表2列举了不同的“非活性电极”材料对PFCs的去除效果,结果表明,氧化锡电极(SnO_2)、氧化铅电极(PbO_2)、掺硼金刚石薄膜电极(BDD)均有处理PFCs废水的潜力^[89,99,100,102-114].利用 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-F}$, BDD和 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2\text{-Ce}$ 电极催化降解PFOA研究表明, PFOA的去除率和矿化率均达到了90%以上^[89,106,108],而 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{MnO}_2$ 活性电极对于PFOA的电催化氧化降解能力较差, Pt和 $\text{Ti}/\text{Ru-IrO}_2$ 电极不能有效降解PFOA^[89,101].

(1) SnO_2 电极

SnO_2 是一种价带宽度为3.5 eV的n型半导体材料,但其电阻过高不能直接用作电极材料,通过掺杂改性能够提高其导电性^[115].最常使用的掺杂剂是锑(Sb),锑掺杂后能显著提高 SnO_2 电极的导电性^[89,116],并且电极具有较高的析氧电位($\sim 1.9 \text{ V vs SHE}$),因此, $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极作为阳极被广泛应用于含PFCs废水的处理研究^[89,103,104].研究发现,采用 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极降解初始浓度为 100 mg L^{-1} 的PFOA,在优化条件下(电流密度 40 mA cm^{-2} ,板间距 1.0 cm ,pH为5,电解质为 10 mmol L^{-1} 的 NaClO_4)反应90 min后, PFOA的去除率和脱氟率分别为98.8%和73.9%^[89]. Zhuo等人^[104]研究也表明,以 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 为阳极电解3 h后,初始浓度为

表2 不同阳极材料对PFCs的处理效果

PFCs 种类	PFCs浓度	阳极材料	电流密度 (mA cm ⁻²)	实验条件	降解速 率常数	PFCs 去除率	TOC去 除率	脱F率	参考 文献
PFOA	13 μg L ⁻¹	Ti/RuO ₂	10	流经式两室反应器, $V=2\text{ L}$, $S=100\text{ cm}^2$, 500 mg L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0.0017 min ⁻¹	—	—	—	[102]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ -Sb	40	单室平行反应器, $V=100\text{ mL}$, $S=60\text{ cm}^2$, 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.064 min ⁻¹	98.8% (1.5 h)	—	73.9%	[89]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ -Sb	20	圆柱单室反应器, $V=60\text{ mL}$, $S=5\text{ cm}^2$, 100 mmol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0.03 h ⁻¹	14.7% (5 h)	8.0%	0.3 mmol L ⁻¹	[103]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ -Sb	20	圆柱反应器, $V=60\text{ mL}$, $S=5\text{ cm}^2$, 100 mmol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , 超声	0.06 h ⁻¹	26.0% (5 h)	17.0%	0.5 mmol L ⁻¹	[103]
	50 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ -Sb	22.1	单室平行反应器, $V=25\text{ mL}$, $S=11.33\text{ cm}^2$, 1.4 g L ⁻¹ NaClO ₄	—	93.3% (3 h)	—	—	[104]
	50 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb-Bi	22.1	圆柱反应器, $V=25\text{ mL}$, $S=11.33\text{ cm}^2$, 1.4 g L ⁻¹ NaClO ₄	1.93 h ⁻¹	> 99% (2 h)	—	63.8%	[104]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ -F	20	单室平行反应器, $V=50\text{ mL}$, $S=30\text{ cm}^2$, 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.127 min ⁻¹	99.6% (0.5 h)	92.6%	—	[105]
	100 mg L ⁻¹	CA/SnO ₂ -Sb	20	圆柱单室反应器, $V=60\text{ mL}$, $S=5\text{ cm}^2$, 100 mmol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0.52 h ⁻¹	91.3% (5 h)	86%	2.9 mmol L ⁻¹	[103]
	8 mmol L ⁻¹	BDD	0.15	单室流经式反应器, $V=100\text{ mL}$, $S=77.4\text{ cm}^2$, 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	24 mL h ⁻¹	—	—	—	[100]
	100 mg L ⁻¹	BDD	20	单室流经式反应器, $S=42\text{ cm}^2$, 5 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	15.58×10 ⁻⁴ s ⁻¹	> 93% (6 h)	95%	—	[106]
	200 mg L ⁻¹	Si/BDD	20	单室平行反应器, $V=400\text{ mL}$, $S=5.5\text{ cm}^2$, 加热, 5 mmol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0.444 h ⁻¹	93.6% (6 h)	89.2%	90.2%	[107]
	200 mg L ⁻¹	Si/BDD	20	单室平行反应器, $V=400\text{ mL}$, $S=5.5\text{ cm}^2$, 5 mmol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0.108 h ⁻¹	44.7% (6 h)	31.5%	48.2%	[107]
	0.114 mmol L ⁻¹	Si/BDD	23.24	单室平行反应器, $V=40\text{ mL}$, $S=8.5\text{ cm}^2$, 1.4 g L ⁻¹ NaClO ₄	0.0428 min ⁻¹	—	—	≈60%	[99]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb/MnO ₂	10	单室平行反应器, $V=100\text{ mL}$, $S=60\text{ cm}^2$, 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.004 min ⁻¹	31.7% (1.5 h)	—	45.6%	[89]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb/PbO ₂	10	单室平行反应器, $V=100\text{ mL}$, $S=60\text{ cm}^2$, 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.027 min ⁻¹	91.1% (1.5 h)	—	77.4%	[89]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb/PbO ₂ -Ce	10	$V=100\text{ mL}$, $S=25\text{ cm}^2$, 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.037 min ⁻¹	96.7% (1.5 h)	91.7%	81.7%	[108]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb/PbO ₂ -Yb	20	单室平行反应器, $V=200\text{ mL}$, $S=10\text{ cm}^2$, 0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0.0193	95.11%	75.7%	—	[109]
	100 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb/PbO ₂ -Zr	10	$V=75\text{ mL}$, $S=25\text{ cm}^2$, 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.024 min ⁻¹	88.8% (1.5 h)	—	77.1%	[110]

续表2

PFCs 种类	PFCs浓度	阳极材料	电流密度 (mA cm ⁻²)	实验条件	降解速 率常数	PFCs 去除率	TOC去 除率	脱F率	参考 文献
PFOS	18 μg L ⁻¹	Ti/RuO ₂	10	流经式两室反应器, V=2 L, S=100 cm ² , 500 mg L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	0.0047 min ⁻¹	—	—	—	[102]
	0.4 mmol L ⁻¹	Si/BDD	20	旋转圆盘反应器, V=2 L, d=1.1 cm, 7.5 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.0123 mmol L ⁻¹ h ⁻¹	—	—	—	[111]
	0.4 mmol L ⁻¹	Si/BDD	20	流经式反应器, V=2 L, S=25 cm ² , 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.13 min ⁻¹	≈100% (0.5 h)	≈100%	—	[111]
	0.114 mmol L ⁻¹	Si/BDD	23.24	单室平行反应器, V=40 mL, S=8.5 cm ² , 1.4 g L ⁻¹ NaClO ₄	0.0357 min ⁻¹	—	—	≈70%	[99]
	0.0929 mmol L ⁻¹	Ti/TiO ₂ -NTs/ Ag ₂ O/PbO ₂	30	单室平行反应器, V=90 mL, S=12 cm ² , 1.4 g L ⁻¹ NaClO ₄	0.0165 min ⁻¹	74.87% (3h)	—	11.49%	[112]
PFDA	0.25 mmol L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb-Ce	10	单室平行反应器, V=100 mL, S=25 cm ² , 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.012 min ⁻¹	88.7%	81.1%	50.7%	[113]
	0.25 mmol L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb/PbO ₂ -Ce	10	单室平行反应器, V=100 mL, S=25 cm ² , 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.014 min ⁻¹	92.2% (3 h)	87.2%	40.9%	[113]
	0.25 mmol L ⁻¹	Ti/BDD	10	单室平行反应器, V=100 mL, S= 25 cm ² , 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.018 min ⁻¹	96.0% (3 h)	91.9%	32.0%	[113]
	0.114 mmol L ⁻¹	Si/BDD	23.24	单室平行反应器, V=40 mL, S= 8.5 cm ² , 1.4 g L ⁻¹ NaClO ₄	0.0455 min ⁻¹	—	—	≈50%	[99]
PFNA	0.25 mmol L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb-Ce	10	单室平行反应器, V=100 mL, S=25 cm ² , 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.012 min ⁻¹ (0~0.5 h)	95.8% (3 h)	88.0%	72.4%	[113]
	0.25 mmol L ⁻¹	Ti/SnO ₂ - Sb/PbO ₂ -Ce	10	单室平行反应器, V=100 mL, S=25 cm ² , 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.014 min ⁻¹ (0~0.5 h)	97.1% (3 h)	92.6%	78.1%	[113]
	0.25 mmol L ⁻¹	Ti/BDD	10	单室平行反应器, V=100 mL, S=25 cm ² , 10 mmol L ⁻¹ NaClO ₄	0.023 min ⁻¹ (3 h)	98.7% (3 h)	95.4%	88.0%	[113]
6:2 FTS FTS	20 mg L ⁻¹	Ti/SnO ₂ -Sb- Bi ₂ O ₃	6.8	单室平行反应器, V=200 mL, S=17.64 cm ² , 1.4 g L ⁻¹ NaClO ₄	0.074 h ⁻¹	23.8% (3.5 h)	—	—	[114]

a) V, 反应溶液的体积; S, 阳极材料的几何表面积

50 mg L⁻¹的PFOA的去除率高达93.3%。然而,以100 mmol L⁻¹ Na₂SO₄为电解质,在20 mA cm⁻²的电流密度下, Ti/SnO₂-Sb电极对100 mg L⁻¹的PFOA的去除率低于20%,原因可能是SO₄²⁻吸附在阳极表面,覆盖了电极上的活性位点,减少了•OH的产生,从而降低了PFOA的去除率^[103]。此外,研究发现, F掺杂的SnO₂电极(Ti/SnO₂-F)比Ti/SnO₂-Sb电极的OEP更高、催化活性更好^[105],主要是由于F⁻的离子半径(0.113 nm)与O₂⁻(0.132 nm)接近, F⁻掺杂SnO₂晶格后能够保持电极表面光滑,使得电解液不易渗进基底,同时F⁻的强电负性也能够提高电极的电化学稳定性^[105]。Ti/SnO₂-F电

极在30 min内对初始浓度为100 mg L⁻¹的PFOA的去除率高达99%,而Ti/SnO₂-Sb电极达到相同的去除率则需要70 min^[105]。

钛是最常用的SnO₂-Sb电极基底材料,但是Ti基底的钝化和不导电的氢氧化锡层的形成导致SnO₂电极的使用寿命较短^[89,117]。研究发现,将耐腐蚀的金属掺杂进SnO₂-Sb涂层可以防止氢氧化锡层的形成和TiO₂钝化层的产生,提高电极的使用寿命^[101,104,118]。稀土元素的掺杂增加了Ti/SnO₂-Sb电极电子迁移容量,从而能够增强其对PFCs的降解能力^[101]。以Ti/SnO₂-Sb-Ce为阳极材料,处理全氟壬酸(PFNA)和全氟癸酸(PFDA)实

验结果表明, 3 h后两种污染物的去除率分别为95.8%和88.7%, 溶液的TOC去除率分别为88.0%和81.1%^[113]. 研究表明, Ti/SnO₂-Sb电极对PFOA的去除率(93.3%)比Ti/SnO₂-Sb-Bi电极(89.8%)要高, 但是后者的强化寿命(0.8 h)是前者(0.4 h)的2倍, 这是因为将Bi引入氧化层使得电极表面更加密实, 防止了氧气扩散到达Ti基底, 减缓了基底和表面涂层之间的TiO₂钝化层的形成^[104].

此外, 碳气凝胶(CA)也被认为是SnO₂-Sb电极良好的基底材料^[103]. CA/SnO₂-Sb电极对100 mg L⁻¹ PFOA的降解率、TOC去除率、脱氟率分别为Ti/SnO₂-Sb电极的3.5、5和6倍^[103], 主要是由于CA具有网状结构、更大的表面积、更多的活性位点和良好的导电性. 这些优点使SnO₂-Sb可以更好地负载和分布在CA基底上, 使得CA/SnO₂-Sb电极对PFOA具有更好的矿化能力^[103].

(2) PbO₂电极

PbO₂电极能够高效处理PFCs废水, 尤其是β-PbO₂电极, 其具有加工成本低、制备简单、导电率高和OEP高等优点^[119,120]. Ti是PbO₂电极常用的基底材料, 但是PbO₂和Ti基底之间的界面电阻较大, 易导致PbO₂层的脱落, 不仅会降低电极活性, 高毒性的Pb²⁺进入环境中还会造成二次污染^[121]. 研究证明, 在Ti基底与PbO₂层之间涂覆SnO₂-Sb中间层, 可以有效增强PbO₂电极的化学稳定性和电化学处理效果^[122-124]. Ti/SnO₂-Sb/PbO₂电极作为阳极材料对PFOA(100 mg L⁻¹)的去除率和脱氟率分别达到91.1%和77.4%^[89]. 另外, 以原位生长的二氧化钛纳米管为中间层, 制备出的Ti/TiO₂-NTs/Ag₂O/PbO₂电极对PFOS的去除率可达74.87%, 一级反应速率常数为0.0165 min⁻¹^[112].

PbO₂电极在长时间的使用过程中存在电极的活性降低以及Pb²⁺的溶出的问题^[119,120,125]. 在PbO₂电极中掺杂不同元素能够有效减小PbO₂的平均晶粒尺寸、增大电极活性表面积、提高PbO₂电极的OEP和电子迁移能力, 从而增强PbO₂电极的稳定性和电化学活性^[108-110]. 通过铈(Ce)、镱(Yb)和锆(Zr)掺杂改性的PbO₂电极对溶液中PFOA的去除率均可达到88%以上^[108-110]. Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce电极对PFDA和PFNA的去除率分别为92.2%和97.1%, 溶液TOC去除率分别为87.2%和92.6%, 均高于Ti/SnO₂-Sb-Ce电极对两种物质的处理效果^[113]. 研究发现, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce电极对全氟羧酸类化合物(PFCAs)的降解速率遵循准一级反

应动力学, 反应速率常数会随着全氟碳链(C3~C7)的增加而增加^[89,108]. 与短碳链PFCAs不同, 全氟碳数从8增加到10时, PFCAs的降解速率会降低, Elis等人^[126]采用¹⁹F-核磁共振技术(¹⁹F-NMR)研究PFCAs结构发现, 碳数从8增加到10时, PFCAs的几何构型和刚性会发生明显变化, 从而影响其物理化学性质, 进一步影响电极对其处理效果.

(3) BDD电极

金刚石具有高硬度、易导热、高稳定性、极宽的势能窗口等特点, 纯金刚石是一种良好的绝缘材料, 难以应用于电化学领域^[127]. 硼掺杂赋予了金刚石良好的导电性, 同时保持了金刚石电极原有的优异电化学性质, 称为掺硼金刚石薄膜电极(boron doped diamond, BDD)^[128,129]. BDD电极具有较宽的工作电势窗口、高化学稳定性和高OEP(2.7 V vs SHE), 被广泛应用于水中PFOA, PFOS, PFNA和PFDA等的处理^[100,104,111]. BDD电极表面具有吸附惰性, 能减少•OH间的复合, 利于•OH的产生并扩散到溶液中与PFCs进行反应, 从而提高了电流效率^[111,130]. 研究表明, BDD电极对PFOA的降解遵循准零级反应动力学, 降解速率常数为2.4 mL h⁻¹^[100]; Si/BDD电极对PFOS有较高的去除效果, 溶液TOC的去除率接近100%^[99,111].

BDD电极对PFCs的降解效率与PFCs的链长有关^[101,126]. 研究表明, 长链的PFCAs和全氟磺酸类化合物(PFSAs)更易吸附在憎水的阳极表面, PFCAs和PFSAs的准一级降解速率随着链长(C4~C10)的增加而增加^[99]. 在PFCAs和PFSAs碳链数相等的情况下, PFSAs具有更高的降解反应速率常数, 因为其具有更强的憎水性^[99]. 但也有研究发现, BDD电极对PFNA(C9)的降解速率常数和脱氟率分别是PFDA(C10)的1.3和1.8倍, 主要原因是PFDA的空间几何构型和刚度发生明显的变化^[89]. 以上结果有待于更深入的研究来揭示其原因.

高制造成本和缺少合适基底限制了BDD电极的大规模应用^[131,132]. 钽(Ta)、铌(Nb)、钨(W)和硅(Si)等金属常被用于BDD薄膜电极的基底材料, 但是Ta, Nb和W材料比较昂贵, Si材料基底过于脆弱且导电性差^[133]. 因此, 寻找一种廉价、稳定的BDD基底材料, 对于BDD电极工业应用非常重要. 研究表明, Ti/BDD电极对PFNA和PFDA的TOC去除率均达到90%以上, 同时PFOS也可被Ti/BDD电极有效降解^[101]. 然而, 在电催化降解PFCs的过程中, BDD电极表面易与溶液中F⁻

离子结合而被氟化,限制了BDD的工业化应用^[100,134]. 因此,实际应用中需要定时去除BDD表面的F⁻,以保证电极的使用寿命.

3.1.3 反应动力学及影响因素

影响电催化氧化反应的主要因素包括电极电位、电流密度以及初始溶液的pH等. 以上因素会影响电极表面·OH的产率、电极的使用寿命以及PFCs的传质速率,从而影响PFCs在水溶液中的电催化降解效率^[89,114].

(1) 电极电位

电极电位是电催化氧化降解有机物的主要驱动力,它可以影响PFCs的直接氧化和间接氧化^[104,114]. 研究表明,只有在阳极电位高于PFOA在Si/BDD电极上的脱羧反应的电压(3.0 vs. SCE/V)时,PFOA的降解反应才遵循准一级动力学,当阳极电位从3.0 V升高到3.5 V时,反应速率常数从0.0134 min⁻¹增加到0.0326 min⁻¹,阳极电位继续升高到4.0 V时,反应速率常数变化不明显^[99]. 应用Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃电极降解水溶液中的PFOA时,在阳极电位为2.0 V或3.0 V的条件下,均对PFOA没有降解效果^[104]. 当阳极电位升高到PFOA在Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃电极上反应的脱羧电压(3.5 V)时,PFOA的降解遵循准一级动力学反应,并且电压从3.5 V升高到4.0 V时,速率常数从0.01454 h⁻¹增加到0.384 h⁻¹^[104]. 在阳极电位为3.5, 4.0和4.5 V时,Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃电极对6:2 FTS的降解速率常数分别为0.025, 0.032和0.089 h⁻¹,且6:2 FTS的降解效果随阳极电位的升高而提高,主要原因是在高电压条件下的·OH产率较高^[114]. 研究发现,在阳极电位低于3 V时,会产生电解中间产物并吸附到Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃阳极表面,造成电极表面污染;当阳极电位达到5 V时,由于析氧反应的加剧导致电极表面污染程度降低^[114]. 由此可知,不同的阳极材料对同种污染物的脱羧电压不同,从而会影响PFCs的降解效果.

(2) 电流密度

电流密度决定了电极表面·OH的产率以及电子迁移率,是影响PFCs去除率和脱氟率的关键因素^[89,99,114]. 在较低电流密度下,由于阳极电压低于PFCs的氧化电压,且体系的·OH产率较低,水溶液中的PFCs难以被降解^[99,114]. 在较高电流密度条件下,电催化体系中会产生大量的·OH,从而能有效地降解水溶液中的PFCs^[89,99,130].

例如,在电流密度为0.12 mA cm⁻²的条件下,Si/BDD电极对PFOA没有明显的降解,当电流密度增加到0.59 mA cm⁻²时,反应2 h后,PFOA的去除率达到了97.48%^[99]. 当电流密度从5 mA cm⁻²增加到40 mA cm⁻²时,电解90 min后,Ti/SnO₂-Sb电极对PFOA的去除率从76.9%增加到98.8%,脱氟率从55.5%增加到81.5%^[89]. Urtiaga等人^[106]采用BDD电极降解PFOA时发现,PFOA的降解速率常数随着电流密度(5~20 mA cm⁻²)的增加而增大,当电流密度提高1倍时,降解效果并没有随之提高1倍,表明降解过程受扩散控制. 此外,研究还发现,当电流密度超过一定的数值后,PFCs的电化学降解速率变化非常缓慢. Zhuo等人^[99]使用Si/BDD电极降解PFOA时,发现当电流密度从0.59 mA cm⁻²升高至5.88 mA cm⁻²时,PFOA的一阶反应速率常数没有明显的变化. 同样,Carter和Farrell^[111]发现Si/BDD电极对PFOS的降解效果随电流密度(1~20 mA cm⁻²)的增加变化不显著. 主要原因是在较高电流密度下,析氧副反应抑制了PFCs的降解^[99,111]. 另外,过高的电流密度会增加能耗、缩减电极的使用寿命,因此在实际应用中应选择合适的电流密度.

(3) 溶液pH

溶液的pH会影响·OH产率、析氧电位以及电极的使用寿命,从而影响电催化体系对PFCs的降解效率^[89,99]. 研究表明,PFCs在酸性条件下更易发生降解反应,主要是因为酸性条件下,析氧副反应不易发生,析氧电位更高,从而·OH产率更高^[89,99]. 研究表明,在溶液初始pH为5的条件下,Ti/SnO₂-Sb电极对PFOA的处理效率是在pH为11时的2倍,反应半衰期从27.7 min增加到了57.8 min^[89]. 在不同的pH条件下,Si/BDD电极对PFOA的降解效果依次为pH 3 > pH 9 > pH 12,在碱性条件下,OH⁻在静电力作用下会吸附在电极表面失去电子,并与CF₃(CF₂)₆COO⁻阴离子竞争活性位点,从而抑制了其脱羧反应^[99]. 尽管酸性条件有利于PFCs的降解去除,但是过强的酸性会对电极表面造成腐蚀,从而降低电极活性^[89,99]. 因此,在实际应用中要综合考虑这些因素,合理调节废水的pH以期在电极稳定运行的条件下高效去除PFCs.

(4) PFCs初始浓度

PFCs初始浓度会影响其在电催化催化过程中的降解率、矿化程度以及脱氟率^[89,99]. 研究表明,当PFOA的浓度从5 mg L⁻¹增加到500 mg L⁻¹时,Ti/SnO₂-Sb电极对

其去除率从91.8%降低到85.4%, 同时降解速率常数从 0.032 min^{-1} 降到 0.021 min^{-1} ^[89], 当PFOA的初始浓度从 5 mg L^{-1} 增加到 20 mg L^{-1} 时, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Zr电极对其去除率从95.4%降低到81.1%^[110]. 原因可能是在一定的电流密度条件下, 反应体系中产生了一定量的 $\cdot\text{OH}$, 初始浓度越高导致更多的反应中间产物与PFCs竞争和 $\cdot\text{OH}$ 的反应^[89]. 然而, Xu等人^[110]发现当PFOA的初始浓度高于 20 mg L^{-1} 时, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Zr电极对其去除率随着PFOA初始浓度的增加($20\sim 200 \text{ mg L}^{-1}$)而有小幅度的增加(81.1%~91.3%); Zhuo等人^[99]应用BDD电极在电流密度为 23.2 mA cm^{-2} 的条件下处理不同初始浓度的PFOA($20\sim 50 \text{ mg L}^{-1}$), 发现PFOA的去除率随着其初始浓度的增加而提高(68.54%~79.33%). 导致上述现象的原因可能是脱羧反应是PFOA在电极的降解初始步骤, 并且在这个范围内体系的反应是受扩散控制的, 在高浓度条件下, PFOA会有更大的概率迁移到电极表面^[99,110].

(5) 支持电解质

支持电解质通常作为导电媒介来降低反应体系的电阻, 较高的电导率通常有利于电化学反应体系中电子的迁移和有机污染物的降解^[89,99,123]. 应用Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Bi₂O₃电极降解6:2 FTS时, 发现不同电解质对其降解的效果依次为 $\text{NaClO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$, 其中, SO_4^{2-} 会吸附在电极的活性位点, 抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 从而降低了6:2 FTS的去除率^[114]. 尽管 Cl^- 也会吸附在电极表面的活性位点而抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 但是 Cl^- 会在阳极表面被氧化生成活性氯(Cl_2 , HClO 和 ClO^- 等)能够有效地促进6:2 FTS的降解^[114]. 此外, 随着溶液中电解质浓度的增加, 电子迁移速率随之提高, 有利于PFCs的电化学降解去除. 然而, 研究人员在单室流式反应器中, 不同 NaClO_4 电解质浓度(1.4 和 8.4 g L^{-1})条件下, 采用BDD电极对PFOA的处理结果表明, NaClO_4 浓度较低时, 反应体系对PFOA的去除率较高^[106]. 原因可能是在电解质浓度较低时, 体系的电压较高, 有利于PFOA的降解^[106]. 不同的电催化反应体系中, 电解质可能会对PFCs的降解产生不同的影响, 造成这种差异的具体原因需要进一步深入研究.

3.1.4 安全性评价及能耗

PbO₂和SnO₂-Sb等电极使用过程中可能会释放出Pb, Sn, Sb和Ce等重金属离子, 同时缩短电极的

使用寿命, 进而影响电催化氧化技术在含PFCs实际废水中的大规模应用^[120,131]. 因此, 测定含PFCs废水电催化氧化处理后毒性离子的释放浓度对于评价电极使用过程中的安全性具有重要的意义. 研究表明, 使用Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce和Ti/SnO₂-Sb-Ce电极处理含PFCs的废水后, 溶液中未检测出Ce离子, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce电极电解PFCs溶液后Pb离子的释放浓度低于美国国家饮用水标准(0.01 mg L^{-1})和我国饮用水标准(0.01 mg L^{-1})^[89]. 应用Ti/SnO₂-Sb-Ce电极电解含PFNA和PFDA的溶液, 反应3 h后溶液中检测出Sn离子, 但浓度较低(分别为 0.59 mg L^{-1} 和 0.43 mg L^{-1}), 对水质产生影响较小; 而Sb离子检出浓度(PFNA, 0.07 mg L^{-1} ; PFDA, 0.09 mg L^{-1})高于美国国家饮用水标准(0.006 mg L^{-1})的10倍以上. 因此, 在采用Ti/SnO₂-Sb-Ce电极处理实际PFCs废水的过程中, 应关注Sb离子溶出的潜在风险. 应用Ti/BDD, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce和Ti/SnO₂-Sb-Ce电极电解后, PFCs溶液中的Sb离子释放浓度很低($< 0.1 \text{ mg L}^{-1}$), 对水质基本不产生影响, 因此, 采用Ti/BDD和Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce电极处理PFCs废水相对安全^[133].

能耗评价对电化学氧化技术的经济可行性分析和应用前景的评估至关重要^[101,108]. 研究发现, 应用Ti/SnO₂-Sb-Ce电极处理PFNA废水的能耗(71.6 Wh L^{-1})高于应用Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce(53.6 Wh L^{-1})和Ti/BDD(41.7 Wh L^{-1})电极时体系的能耗^[101]. SnO₂电极降解PFDA的能耗相当于PbO₂和BDD电极的1.4和1.9倍^[101]. 以Ti/SnO₂-Sb-Bi为阳极处理PFOA废水时, 采用单室平行反应器时体系的能耗(13.04 Wh L^{-1})远低于使用圆柱形单室反应器的能耗(132.5 Wh L^{-1})^[104]. 总体而言, 在处理含PFCs废水时, 电催化氧化技术的能耗要低于其他高级氧化技术(如紫外光解、超声和光催化技术等)的能耗.

3.1.5 全氟化合物电催化氧化降解机理

电催化氧化过程中, PFCs主要通过阳极的直接氧化或/和 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基的间接氧化被去除^[99]. 研究人员通过量子化学计算和实验揭示了PFCs的电化学氧化降解机理^[135]. 研究发现, PFCs不能被阳极产生的 $\cdot\text{OH}$ 直接降解^[104], 阳极表面发生的电子转移是PFCs降解的速率限制步骤^[99].

首先, PFCs上的羧酸根或磺酸根离子转移一

个电子到阳极, 形成PFCs自由基($C_nF_{2n+1}COO\cdot$ 或 $C_nF_{2n+1}SO_3\cdot$)^[89]. PFCs自由基极不稳定, 通过Kolbe脱羧反应或者去磺化反应, 形成全氟烷基($C_nF_{2n+1}\cdot$)^[89], 该过程包含以下反应(方程(9)~(12)):

随后, $C_nF_{2n+1}\cdot$ 自由基与 $\cdot OH$, O_2 和 H_2O 发生一系列反应, $C_nF_{2n+1}\cdot$ 自由基通过以下不同途径被降解^[89,99,101,108,114].

(1) $C_nF_{2n+1}\cdot$ 自由基与 $\cdot OH$ 反应形成全氟烷基醇($C_nF_{2n+1}OH$), $C_nF_{2n+1}OH$ 继续与 $\cdot OH$ 反应生成 H_2O 和 $C_nF_{2n+1}O\cdot$ ^[89], 形成的 $C_nF_{2n+1}O\cdot$ 随后发生自由基裂解反应转化成 $C_{n-1}F_{2n-1}\cdot$, 并脱去 CF_2O ^[101](方程(13)~(15)), COF_2 极为活泼, 遇水则降解为 CO_2 和 HF . 通过不断重复 $C_nF_{2n+1}O\cdot$ 至 $C_{n-1}F_{2n-1}\cdot$ 这个 CF_2 解压过程, $C_nF_{2n+1}\cdot$ 最终被分解为 CO_2 和 HF .

(2) $C_nF_{2n+1}\cdot$ 首先与 $\cdot OH$ 反应形成 $C_nF_{2n+1}OH$. 与(1)路径不同, $C_nF_{2n+1}OH$ 通过自身的分子重排形成全氟酰氟($C_{n-1}F_{2n-1}COF$)(方程(16)), 并释放出 F^- ^[89]. 然后 $C_{n-1}F_{2n-1}COF$ 会与 H_2O 或 $\cdot OH$ 发生水解反应, 生成 $C_{n-1}F_{2n-1}COO^-$ 和 F^- ^[113](方程(17)). 此时, 已脱去一个 CF_2 单元. 如此重复该循环, 直至PFCs完全矿化形成 CO_2 和 HF . 然而, 在电解体系中, 该过程并不是PFNA和PFDA的主要矿化途径, 因为短链PFCA中间产物的检出浓度很低^[101]. $C_{n-1}F_{2n-1}COF$ 和 $\cdot OH$ 能够反应形成 $C_nF_{2n}O_2H\cdot$ (方程(18)), 形成的 $C_nF_{2n}O_2H\cdot$ 能够释放 F^- 并生成 $C_{n-1}F_{2n-1}COO\cdot$ (方程(19))^[104].

(3) 全氟烷基除了与 $\cdot OH$ 反应, 它还能与阳极产生的 O_2 发生反应. 由于 $C_nF_{2n+1}\cdot$ 自身的高反应活性, 它会与电解体系中溶解的 O_2 反应形成过氧自由基 $C_nF_{2n+1}OO\cdot$ (方程(20))^[101,108]. $C_nF_{2n+1}OO\cdot$ 能与其他过氧自由基 $RFCOO\cdot$ 反应生成全氟烷氧基自由基($C_nF_{2n+1}O\cdot$)(方程(21)), $C_nF_{2n+1}O\cdot$ 进一步降解成 $C_{n-1}F_{2n-1}\cdot$ 和 COF_2 (方程(22)), COF_2 能够被水解生成 CO_2 和 HF (方程(23))^[89,104,109]. $C_{n-1}F_{2n-1}\cdot$ 再次发生方程(18)的化学反应, 继续脱除一个 CF_2 单元, 如此循环能够实现高效矿化^[101,108].

研究还发现, 电解过程中氟平衡逐渐降低, 可能是有未被检测到的碳氟化合物生成, 例如1-C氟化碳的产生和积累^[104]. 该反应途径需要进一步设计实验来验证挥发性含氟有机污染物的种类.

3.2 电絮凝技术

3.2.1 技术原理

电絮凝技术是指利用Fe, Al等可溶性的金属材料作为阳极, 在外加电场作用下, 金属阳极产生大量的 Fe^{2+} , Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等阳离子. 这些阳离子水解产生氢氧化物絮体, 通过凝聚和吸附等作用净化水体中的溶解性污染物, 并通过水解、聚合等一系列反应生成各种羟基络合物、多核羟基络合物或氢氧化物^[136~140]. 同时, 在阴阳极产生的微小 H_2 和 O_2 气泡吸附于溶液中的絮体, 通过电气浮作用携带絮体上浮至溶液表面, 从而达到固液分离的目的^[137,139]. 图1列出了电絮凝过程中发生的重要反应. 此外, 电絮凝过程中还存在着电泳作用、极化作用和电场作用等^[141]. 电絮凝去除有机污染物是多种反应共同作用的结果, 根据目标污染物和水体组成的不同, 反应的机理也会有所差异^[142,143].

图1 (网络版彩图)电絮凝技术去除污染物的机理示意图

3.2.2 反应动力学及影响因素

(1) 阳极材料

溶解性污染物通过吸附在原位产生的金属氧化物絮体上被去除, 阳极金属材料是电絮凝过程的关键^[144]。目前用于电絮凝去除PFCs的阳极材料主要有铁、铝、镁和锌等。Yang等人^[145]考察了Al板和Fe板阳极材料对PFOA/PFOS的去除效果, 结果显示, 电絮凝反应50 min后, 采用Fe板作为阳极对PFOA/PFOS的去除效果远高于Al板。PFOA/PFOS在单位氢氧化铁絮体和氢氧化铝絮体上的吸附量相差不大, 但在同样的电流密度下, 电溶解1 mol Fe和Al分别需要2和3 mol电子, 因此, Fe板会产生更多的氢氧化铁絮体^[145]。对比Zn, Mg, Al和Fe四种阳极材料对PFOA(初始浓度为0.5 mmol L⁻¹)的电絮凝处理效果发现, 在电流密度为1.4 mA cm⁻²条件下, 4种阳极材料对PFOA的去除率分别为96.7%, 3.6%, 11.3%和10.6%^[144]。Zn阳极对PFOA的处理效果高于其他3种材料, 吸附达到平衡时, 氢氧化锌絮体对PFOA的吸附量高达4.71 mmol g⁻¹, 而氢氧化铝絮体上吸附的PFOA仅为1.76 mmol g⁻¹, 其他2种电极产生的金属氢氧化物絮体对PFOA的吸附量更低^[144]。通过傅立叶变换红外光谱分析, Zn(OH)₂絮体上出现了明显的PFOA衍射峰, 证实了PFOA可通过吸附于Zn(OH)₂絮体上被去除^[144]。但是4种阳极材料对PFOA去除效果具有显著性差异的原因尚需进一步研究。

(2) 电流密度

电絮凝过程中阳极材料溶出、絮体的形成和气

浮作用均与电流密度有关, 电流密度决定了电絮凝的反应速度, 并能进一步影响电絮凝处理PFCs废水的成本^[145,146]。Yang等人^[145]以Fe板为阳极材料研究了不同电流密度(6.25~50 mA cm⁻²)下PFOS去除效率, 结果表明, 当电流密度从6.25 mA cm⁻²增加到12.5 mA cm⁻²时, PFOS的去除率从38.3%增加到了79.6%, 电流密度继续增加到25 mA cm⁻²时, 去除率增加到99.6%, 主要原因是电流密度的增加有效提高了Fe²⁺溶出量, 从而产生更多的絮体; 当电流密度高于25 mA cm⁻²时, PFOS的去除率却有所下降。此外, 电流密度从12.5 mA cm⁻²增加到25 mA cm⁻², PFOS的去除率增加了20%, 而能耗却从17.3 Wh g⁻¹增加到了29.6 Wh g⁻¹^[145]。主要原因可能是过高电流密度产生的絮体多, 但是阴极析氢过于剧烈, 大量上浮的微气泡迅速将絮体带出水面, 缩短了絮体与PFOS的有效接触时间, 从而不利于絮体对PFOS的吸附。电流密度过高也会加剧阳极的氧化溶出, 导致更多的沉淀生成, 从而增加了能耗^[147]。因此, 实际应用中需要综合考虑PFCs的去除效果和能耗以确定最佳电流密度。

(3) 无机阴离子

废/污水中普遍存在Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻和CO₃²⁻/HCO₃⁻等阴离子, 这些阴离子可通过影响溶液的传质速率、絮体表面电荷的分布和空间形态、活性物质消耗量等间接影响污染物的电絮凝去除; 此外它们还能通过与污染物产生竞争吸附直接影响絮凝效果^[148-150]。研究发现, 当锌板作为阳极、铝或不锈钢作为阴极时, 不同的电解质对电絮凝去除水中的PFOA有很大的影响^[151]。采用锌板和不锈钢分别作为阳极和阴极, 以20 mmol L⁻¹的NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄或Na₂CO₃/NaHCO₃为电解质, PFOA的去除率分别为99.7%, 98.1%, 96.2%和4.1%; 采用锌板和铝板分别作为阳极和阴极, 以NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄或Na₂CO₃/NaHCO₃为电解质, PFOA的去除率分别为98.9%, 97.3%, 7.4%和4.6%; 以Fe板为阳极材料, NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃或NaH₂PO₄为电解质时, PFOS的去除率分别为99.6%, 93.7%, 63.5%和45.4%^[151]。结果表明, 在Cl⁻或NO₃⁻存在的条件下, 以铝或不锈钢为阴极时, 电絮凝原位产生的氢氧化锌絮体均能有效去除PFOA; 在SO₄²⁻存在的条件下, 不锈钢作为阴极材料时, 体系对PFOA的去除率远高于铝作为阴极对PFOA的去除率; 当Na₂CO₃作为电解质时, 铝或不锈钢作为阴极, 体系对PFOA的去除都很低^[151]。

3.2.3 电絮凝去除机理

电絮凝过程中, PFOA/PFOS主要通过吸附在悬浮颗粒物上随颗粒絮凝去除, 通过絮凝(聚合氯化铝)产生的 $\text{Fe}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体对溶解态的PFOA/PFOS没有去除作用^[152]; 而其他研究发现, PFOA/PFOS可以通过吸附在 $\text{Fe}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体上被去除^[25]. 通过对电絮凝去除PFOA/PFOS时产生的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮体进行红外光谱分析, 发现与未吸附PFOA/PFOS的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮体红外谱图相比, 吸附了PFOA/PFOS的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮体在 $600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 处存在很强的 CF_2 及 CF_3 等官能团的振动吸收, X射线衍射(XRD)结果也证实了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮体出现了明显的PFOA/PFOS衍射峰^[144], 证实PFOA/PFOS通过吸附于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮体表面而被去除. 对比电絮凝和化学絮凝剂产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体的物化特性, 发现电絮凝产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体比化学絮凝剂产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体具有更低的含水率和更高的等电点, 且其比表面积要高30%~85%, 吸附能力高2倍, 以上结果可能是电絮凝对PFOA/PFOS去除率高的重要原因^[22].

有机污染物电絮凝去除过程中的作用力一般包括范德华力、 π - π 键、氢键作用力、静电作用力、配体交换作用以及疏水作用力. 由于PFCs分子中不存在 π 键, 并且其极化性非常低, 因此, π - π 键和范德华力在电絮凝去除PFCs的过程中作用很小^[153]. 以Zn材为阳极电絮凝去除全氟烷酸(PFAAs)研究发现, 氢键作用力、配体交换作用和静电作用力均不是PFAAs去除的主要作用力, PFAAs主要通过疏水作用吸附于电絮凝形成的 $\text{Zn}(\text{OH})_n$ 絮体表面而被去除^[144]. 电絮凝过程中, C-F链的长度对PFAAs在絮体上的吸附效率具有显著影响. 长碳链的PFDA, PFNA和全氟庚酸(PFHpA)能够被快速去除, 而短碳链的全氟丁酸(PFBA)在电絮凝处理20 min后仅有6.2%被去除; 絮体对PFAAs的吸附容量随着其碳链延长而增加, 吸附容量从高到低依次为PFDA > PFNA > PFOS > PFOA > PFHpA $\geq$ PFBA. 碳链越长的PFAAs其疏水性越强, 表明疏水作用对PFAAs在 $\text{Zn}(\text{OH})_n$ 絮体表面的吸附起着主导作用^[144]. 此外, 电絮凝过程中电场的存在会使PFAAs和阳极溶出的 Zn^{2+} 在阳极表面浓缩, 这种电浓缩现象会加强 $\text{Zn}(\text{OH})_n$ 絮体对PFAAs的卷扫絮凝和吸附, 从而提高PFAAs的去除率^[144]. Al作为阳极电絮凝去除 F^- 离子^[154]和Fe作为阳极电絮凝去除病毒^[155]的研究同样发现了电场导致

的浓缩现象. 此外, 不同的金属强氧化物絮体对PFAAs的吸附容量不同, 吸附容量依次为: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 絮体 $\geq$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体 $\geq$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 絮体和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体, 这种差别可能与絮体的物理化学性质有关^[144]. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 絮体的疏水性非常强, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体也具有疏水性, 而电絮凝产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体颗粒是亲水性颗粒. 然而, Yang等人^[145]发现, Fe作为阳极电絮凝去除PFAAs时, 短碳链PFAAs的去除率更高, 说明疏水作用对吸附贡献有限; 此外, PFAAs的去除率随着其酸解离常数(pK_a)的升高而降低, 而 pK_a 代表有机物的解离程度, 因此静电作用对PFAAs在氢氧化铁絮体表面的吸附起着主导作用; 配体交换作用和氢键作用基本不参与PFAAs在氢氧化铁絮体上的吸附过程. 因此, 不同阳极产生的金属氧化物絮体对PFAAs的去除机理存在差异.

不同离子存在条件下, 电絮凝原位产生的絮体的物理、化学性质差异也会影响PFCs的去除过程. 通过对絮体进行XRD表征发现, NaCl, NaNO_3 和 Na_2CO_3 分别作为电解质时, 电絮凝原位产生的氢氧化锌絮体主要由 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 组成, 表明电絮凝过程中Al阴极溶出的 Al^{3+} 会参与到Zn-Al- CO_3 层状双金属氢氧化物的形成过程; 其中, 当NaCl和 NaNO_3 作为电解质时, 溶液中的碳酸盐可能来源于溶液中溶解的 CO_2 ; 当 Na_2SO_4 作为电解质时, 絮体组成为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_x$; 当Zn板和不锈钢板分别为阳极和阴极时, NaCl, Na_2SO_4 和 NaNO_3 分别作为电解质条件下, 絮体均为ZnO; 当 Na_2CO_3 作为电解质时, 絮体为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ^[151]. 通过分析PFOA的去除效率可知, $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和ZnO这两种絮体能有效去除PFOA. 而当 Na_2CO_3 作为电解质时, 电絮凝原位产生的 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ 絮体难以吸附水中的PFOA^[151].

3.3 电吸附技术

电吸附(electrosorption process)又称电容去离子技术(capacitive deionization), 是一种将吸附分离技术和电化学结合的新型水处理技术. 该技术是一种不涉及电子得失的非法拉第过程, 电吸附过程中所需要的电流仅用于双电层充电, 因此, 电吸附过程用于废水处理过程时能耗较低^[156-158]. 电增强作用可提高吸附材料对污染物的吸附速率, 增加电极的吸附容量, 并且

电极材料可通过施加反向电压实现再生^[158]。因此, 电吸附技术在污染物的分离和回收、吸附剂的再生和水体的深度净化方面具有广阔的应用前景。

3.3.1 技术原理

电吸附原理是在外加电场的作用下, 溶液中的带电离子向带相反电荷的电极迁移, 导致界面的电荷分离^[159], 电极溶液界面形成双电层^[160]。当电极通电时, 电极上的电荷被带相反电荷的离子或带电粒子在双电层的电解液一侧通过吸附补偿^[161], 或通过在外亥姆霍兹面与扩散层富集相反电荷得到补偿^[162]。离子或带电粒子在电极表面富集浓缩, 降低溶液中胶体颗粒、盐类或其他带电物质的浓度, 实现对污染物的分离和去除。

3.3.2 电吸附材料

碳材料是常用于电吸附的电极材料, 包括活性炭、碳气凝胶和碳纳米管, 已被用于处理活性染料、苯酚、苯胺、吡啶以及无机阴离子, 去除效果较好^[159-161]。电吸附技术在去除PFCs方面的应用较少, 仅有多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)作为吸附剂的相关研究^[158,163]。结果表明, PFOA和PFOS在MWCNTs电极上达到吸附平衡分别需要2和3 h, 而在MWCNTs粉末上达到吸附平衡则需要8 h^[158]。在初始浓度为 $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 、电压为0.6 V的条件下, PFOA和PFOS在MWCNTs电极上去除符合准二级动力学, 吸附速率分别为 54.5 和 $53.8\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, 比使用MWCNTs粉末分别提高了60和41倍; 最大吸附容量($50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ PFOA/PFOS, 10 mg L^{-1})分别提高了150和49倍^[158]。主要原因是MWCNTs粉末的电动电势(ζ)在PFOA溶液($\text{pH}=6.5$)和PFOS溶液($\text{pH}=7.0$)(电解前溶液的 pH)中为负值, 而PFOA/PFOS会在溶液发生解离, MWCNTs粉末和PFOA阴离子会产生静电排斥作用, 从而抑制PFOA在MWCNTs粉末上的吸附; 溶液的 pH 小于MWCNTs电极的等电点(7.3)时, 电极表面带正电荷, PFOA与MWCNTs电极的静电引力有利于提高其饱和吸附容量, 导致去除率随偏压的增加而增加^[158]。在连续流反应实验中, 在电压和水力停留时间(HRT)分别为1.0 V和30 min的条件下, 初始浓度为 $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 的PFOA和PFOS在MWCNTs电极上去除率分别为89%和90%, 分别为开路的条件下的4.9和4.2倍被吸附总量分别为 $134\text{ }\mu\text{g}$ (PFOA)和 $157\text{ }\mu\text{g}$ (PFOS)。相比于开路的条件, 施

加电压明显增强了MWCNTs吸附剂对PFOA/PFOS的吸附性能, 且MWCNTs电极显示出良好的可重复性^[163]。

3.3.3 反应动力学及影响因素

(1) 电压

电压会影响电极材料对污染物的吸附性能。研究表明, 在不同的施加电压(0.6, 0.3, -0.6 V 和开路OC)下, MWCNTs电极对PFOA/PFOS的吸附结果显示, 无论施加正电压还是负电压, 在最初的30 min内, PFOA/PFOS都会快速从水溶液中迁移至MWCNTs电极表面, 然后再缓慢地扩散至MWCNTs电极内部, 最终在2和3 h后达到吸附平衡^[158]。PFOA的去除效率大小依次为: $0.6\text{ V}(92\%) > \text{OC}(68\%) > -0.6\text{ V}(61\%)$, 均高于MWCNTs粉末对PFOA的去除率(37%)^[158]。对PFOS的去除效率大小依次为: $0.6\text{ V}(95\%) > \text{OC}(91\%) > -0.6\text{ V}(71\%)$, 均高于MWCNTs粉末对PFOS的去除率(71%)^[158]。同样, 在连续流模式下, 初始浓度为 $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, HRT为30 min, 极板间距为6 mm时, PFOA/PFOS的去除效率大小依次为 $1\text{ V} > 0.6\text{ V} > \text{OC}$ ^[163]。由此可见, 在给定电压的条件下, MWCNTs电极对PFOA/PFOS的吸附性能随电压的升高而增强, 主要原因是电极溶液界面形成的双电层能够有效的增强和改善电极的吸附容量, 而双电层的厚度则是随着电压的增加而增强^[164,165]。理论上, 电压越高, 吸附性能越好, 但是考虑到水解电压(1.23 V)和能耗问题, 宜选择1 V的电压^[163]。此外, PFOS的全氟烃链的长度高于PFOA, 导致其疏水作用较高, 因此PFOS的去除率要稍高于PFOA^[158,163]。

(2) 电解质浓度

在电吸附过程中, Na_2SO_4 通常作为支持电解质^[162,166]。在批模式和连续流模式下, 不同浓度的 Na_2SO_4 (批模式: 0, 1和 5 mmol L^{-1} ; 连续流模式0, 1, 5和 10 mmol L^{-1})对MWCNTs电吸附去除PFOA/PFOS的影响结果显示, 在批模式实验中, Na_2SO_4 电解质的浓度由 1 mmol L^{-1} 升高到 5 mmol L^{-1} 、或连续流模式实验中电解质浓度由 1 mmol L^{-1} 升高到 10 mmol L^{-1} , MWCNTs对PFOA和PFOS的电吸附量均出现下降^[158,163]。虽然增加电解质浓度可以增大MWCNTs电极的电流密度, 加速PFOA/PFOS向MWCNTs电极表面迁移, 但是过量的 SO_4^{2-} 离子会占据MWCNTs电极上的吸附位点, 导致电极材料对PFOA/PFOS吸附量降低^[158,163]。同时, 不加电解质时, MWCNTs对PFOA和PFOS的吸附量均低

于加入 $1\text{ mmol L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解质时的吸附量,表明适量电解质投加对电吸附有重要影响^[158,163].

(3) 反应时间

反应时间延长有利于电极对溶液中有机污染物的吸附. Wang等人^[163]考察了连续流实验中HRT对PFOA/PFOS去除效果的影响,结果显示, HRT为30和40 min时, MWCNTs对PFOA/PFOS的去除效果基本没有区别,但均高于HRT为20 min时对PFOA/PFOS去除效果. 此外, 较长的水力停留时间也导致了较低的处理速率和较高的能量消耗^[163], 因此, 选择合适的HRT在实际工程应用中非常重要.

极板间距也影响吸附剂对PFOA/PFOS的去除效果, 极板间距小时对PFOA/PFOS的去除效果较好, 主要是因为同样的极化条件下, 电极间距较小可以产生较厚的双电层, 缩短了离子到达极化电极表面的时间, 从而增强了电吸附性能. 而且平行电极板间的电阻随着电极间距的增大而增大, 不利于电吸附反应^[163].

3.4 其他电化学联用技术

为实现不同技术之间优势互补, 降低运行成本和处理效果, 发展电化学联用技术水环境中PFCs尤为重要. Liu等人^[167]利用多层介孔炭(HPC)、Pt和饱和甘汞电极分别作为阴极、阳极和参比电极, Fe_2SO_4 和 Na_2SO_4 分别作为Fenton试剂和支持电解质, 电-Fenton降解PFOA(50 mg L^{-1})结果表明, 施加电压为 -0.4 V 、溶液pH为2~6, 体系对PFOA的降解遵循一级反应动力学, 反应速率常数为 $1.15\sim 0.69\text{ h}^{-1}$, PFOA的矿化率可达到 $90.7\%\sim 70.4\%$ ^[167]. 通过中间产物检测推测了PFOA的降解机制, 首先 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$ 上的一个电子转移到阳极表面形成 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}\cdot$ 自由基, 然后 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}\cdot$ 通过Kolbe脱羧反应生成全氟烷基($\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$); Fe^{2+} 催化 H_2O_2 生成的 $\cdot\text{OH}$ 将 $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$ 氧化成 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$, 该物质性质不稳定, 易发生分子内重排、水解反应生成 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COO}^-$, 然后不断重复 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$ 到 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COO}^-$ 的反应, 生成短链的全氟羧酸; 短链全氟羧酸逐渐脱掉 CF_2 , 最终实现完全矿化^[167].

此外, 研究人员通过Fe/颗粒活性炭(Fe^0/GAC)微电解与真空紫外-Fenton(VUV-Fenton)技术联用开展了PFOA的降解研究^[168], 结果显示, 在 $\text{pH}=3.0$, Fe的投加量为 7.5 g L^{-1} , GAC为 12.5 g L^{-1} , H_2O_2 的浓度为

22.8 mmol L^{-1} 的条件下, PFOA(10 mg L^{-1})的脱氟率为46.81%. 关于采用电化学技术和其他技术联合去除水中PFCs的研究尚待进一步深入开展, 对开发高效、低耗去除水中该类难降解污染物具有重要意义.

4 展望

(1) 电催化氧化是有效去除水中PFCs的高级氧化技术, 但在使用过程中, 阳极材料尚存在成本高、活性低、使用寿命短等问题, 开发高效、价廉、稳定性强的阳极材料尤为重要. 其中, 具有三维结构的电极能有效提高电极的表面活性位点, 从而提高污染物的处理效率和电流效率, 对于PFCs的高效处理具有良好的应用前景.

(2) 对水中PFCs的电化学去除机理研究目前尚不完全清楚, 对水中PFCs的电化学去除效率易受废水pH、目标物浓度和废水中各种离子的影响, 采用原位谱学及分子检测技术等先进手段, 从分子水平深入探讨PFCs的电化学去除途径, 探索反应界面机制、催化剂结构特征与表观氧化性能的关系, 对于应用电化学技术去除水中PFCs污染具有重要的理论指导意义.

(3) 从反应器结构、传质效率、水力分布等多角度出发, 设计开发能匹配高效电极材料的电催化氧化反应装备, 能高效利用电极材料产生的活性基团、充分发挥其作用, 并提高传质和电流效率, 是以后电催化氧化去除水中PFCs等有机污染物的主要研究方向之一.

(4) 通过对不同水处理技术进行集成, 充分发挥各自技术的优势, 以降低处理成本, 提高工艺的经济性和实用性; 特别是针对含低浓度PFCs的废水, 研究通过电絮凝或电吸附技术与电催化氧化技术的联用, 有助于实现低浓度PFCs污染废水的高效低成本处理.

(5) 目前所开展的废水中PFCs电化学去除技术研究, 主要是基于较纯净的反应体系, 且处于理论实验阶段. 今后应深入探讨电化学方法对含PFCs实际废水处理的效果, 特别是研发针对排放到环境水体中的PFCs的治理方法, 逐步从理论实验水平转向工程实践应用.

参考文献

- 1 Zushi Y, Hogarh J N, Masunaga S. Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes. *Clean Techn Environ Policy*, 2012, 14: 9–20
- 2 Zhang L, Liu J G, Hu J X, et al. The inventory of sources, environmental releases and risk assessment for perfluorooctane sulfonate in China. *Environ Pollut*, 2012, 165: 193–198
- 3 Oulhote Y, Steuerwald U, Debes F, et al. Behavioral difficulties in 7-year old children in relation to developmental exposure to perfluorinated alkyl substances. *Environ Int*, 2016, 97: 237–245
- 4 Olsen G W, Butenhoff J L, Zobel L R. Perfluoroalkyl chemicals and human fetal development: An epidemiologic review with clinical and toxicological perspectives. *Reprod Toxicol*, 2009, 27: 212–230
- 5 Ahrens L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: A review of their occurrence and fate. *J Environ Monit*, 2011, 13: 20–31
- 6 Guo R, Sim W J, Lee E S, et al. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Res*, 2010, 44: 3476–3486
- 7 Arvaniti O S, Ventouri E I, Stasinakis A S, et al. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients. *J Hazard Mater*, 2012, 239–240: 24–31
- 8 Stasinakis A S, Thomaidis N S, Arvaniti O S, et al. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Sci Total Environ*, 2013, 463–464: 1067–1075
- 9 Loganathan B G, Sajwan K S, Sinclair E, et al. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Res*, 2007, 41: 4611–4620
- 10 Yu J, Hu J Y, Tanaka S, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Res*, 2009, 43: 2399–2408
- 11 Vecitis C D, Park H, Cheng J, et al. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Front Environ Sci Eng China*, 2009, 3: 129–151
- 12 Chen J, Zhang P. Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate. *Water Sci Tech*, 2006, 54: 317
- 13 Wang Y, Zhang P. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO₂ in the presence of oxalic acid. *J Hazard Mater*, 2011, 192: 1869–1875
- 14 Zhao B X, Zhang P Y. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with β -Ga₂O₃ wide bandgap photocatalyst. *Catal Commun*, 2009, 10: 1184–1187
- 15 Vaalgamaa S, Vähätalo A V, Perkola N, et al. Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water. *Sci Total Environ*, 2011, 409: 3043–3048
- 16 Horikoshi S, Tsuchida A, Sakai H, et al. Microwave discharge electrodeless lamps (MDELs). VI. Performance evaluation of a novel microwave discharge granulated electrodeless lamp (MDGEL)—Photoassisted defluorination of perfluoroalkoxy acids in aqueous media. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2011, 222: 97–104
- 17 Krafft M P, Riess J G. Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one. *Chemosphere*, 2015, 129: 4–19
- 18 Tang C Y, Fu Q S, Robertson A P, et al. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7343–7349
- 19 Lin A Y C, Panchangam S C, Lo C C. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environ Pollut*, 2009, 157: 1365–1372
- 20 Deng S B, Yu Q, Huang J, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Res*, 2010, 44: 5188–5195
- 21 Can O T, Bayramoglu M. The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation. *J Hazard Mater*, 2010, 173: 731–736
- 22 Can O T, Bayramoglu M. A comparative study on the structure-performance relationships of chemically and electrochemically coagulated Al(OH)₃ flocs. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 3528–3538
- 23 Ding G H, Peijnenburg W J G M. Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds. *Critical Rev Environ Sci Tech*, 2013, 43: 598–678
- 24 Giesy J P, Kannan K. Peer reviewed: Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 146A–152A

- 25 Xiao F, Simcik M F, Gulliver J S. Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. *Water Res*, 2013, 47: 49–56
- 26 Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 32–44
- 27 Moody C A, Martin J W, Kwan W C, et al. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 545–551
- 28 Schultz M M, Barofsky D F, Field J A. Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1828–1835
- 29 Moody C A, Hebert G N, Strauss S H, et al. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J Environ Monitor*, 2003, 5: 341–345
- 30 Xie S T, Singhal D, Chen C T, et al. Functional and radiologic outcome of open reduction and internal fixation of condylar head and neck fractures using miniplate or microplate system. *Ann Plastic Surgery*, 2013, 71: S61–S66
- 31 Boulanger B, Vargo J D, Schnoor J L, et al. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5524–5530
- 32 Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 1408–1414
- 33 Thompson J, Eaglesham G, Reungoat J, et al. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia. *Chemosphere*, 2011, 82: 9–17
- 34 Murakami M, Shinohara H, Takada H. Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs). *Chemosphere*, 2009, 74: 487–493
- 35 Dinglasan-Panlilio M, Mabury S A. Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 1447–1453
- 36 Hart K, Kannan K, Tao L, et al. Skipjack tuna as a bioindicator of contamination by perfluorinated compounds in the oceans. *Sci Total Environ*, 2008, 403: 215–221
- 37 Hansen K J, Johnson H O, Eldridge J S, et al. Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1681–1685
- 38 Hu J Y, Yu J, Tanaka S, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in water environment of singapore. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 216: 179–191
- 39 Exner M, Färber H. Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters (9 pp). *Environ Sci Poll Res Int*, 2006, 13: 299–307
- 40 Deng S B, Zhang Q, Nie Y, et al. Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environ Pollut*, 2012, 168: 138–144
- 41 Simcik M F, Dorweiler K J. Ratio of perfluorochemical concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 8678–8683
- 42 Post G B, Louis J B, Lippincott R L, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in raw water from New Jersey public drinking water systems. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 13266–13275
- 43 Newton S, McMahan R, Stoeckel J A, et al. Novel polyfluorinated compounds identified using high resolution mass spectrometry downstream of manufacturing facilities near Decatur, Alabama. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 1544–1552
- 44 Boone J S, Guan B, Vigo C, et al. A method for the analysis of perfluorinated compounds in environmental and drinking waters and the determination of their lowest concentration minimal reporting levels. *J Chromatogr A*, 2014, 1345: 68–77
- 45 Nguyen M A, Wiberg K, Ribeli E, et al. Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe. *Environ Pollut*, 2017, 220: 1438–1446
- 46 Flores C, Ventura F, Martin-Alonso J, et al. Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines. *Sci Total Environ*, 2013, 461–462: 618–626
- 47 Wang T Y, Khim J S, Chen C L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization. *Environ Int*, 2012, 42: 37–46
- 48 Sun H W, Li F S, Zhang T, et al. Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows and source analysis. *Water Res*, 2011, 45: 4483–4490
- 49 Yu N Y, Shi W, Zhang B B, et al. Occurrence of perfluoroalkyl acids including perfluorooctane sulfonate isomers in Huai River Basin and Taihu Lake in Jiangsu Province, China. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 710–717
- 50 Zhou Z, Liang Y, Shi Y L, et al. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China.

- [Environ Sci Technol](#), 2013, 47: 9249–9257
- 51 Pan C G, Ying G G, Zhao J L, et al. Spatiotemporal distribution and mass loadings of perfluoroalkyl substances in the Yangtze River of China. [Sci Total Environ](#), 2014, 493: 580–587
- 52 Chen X W, Zhu L Y, Pan X Y, et al. Isomeric specific partitioning behaviors of perfluoroalkyl substances in water dissolved phase, suspended particulate matters and sediments in Liao River Basin and Taihu Lake, China. [Water Res](#), 2015, 80: 235–244
- 53 刘冰, 金一和, 于麒麟, 等. 松花江水系江水中全氟辛烷磺酸和全氟辛酸污染现状调查. [环境科学学报](#), 2007, 3: 480–486
- 54 Zhang Y Y, Lai S C, Zhao Z, et al. Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in the Pearl River of Southern China. [Chemosphere](#), 2013, 93: 1519–1525
- 55 Wang S L, Wang H, Deng W J. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) distribution and effect factors in the water and sediment of the Yellow River Estuary, China. [Environ Monit Assess](#), 2013, 185: 8517–8524
- 56 Chen H, Wang X M, Zhang C, et al. Occurrence and inputs of perfluoroalkyl substances (PFASs) from rivers and drain outlets to the Bohai Sea, China. [Environ Pollut](#), 2017, 221: 234–243
- 57 Zhou Y S, Tao Y, Li H R, et al. Occurrence investigation of perfluorinated compounds in surface water from East Lake (Wuhan, China) upon rapid and selective magnetic solid-phase extraction. [Sci Rep](#), 2016, 6: 38633
- 58 Wang B B, Cao M H, Zhu H D, et al. Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China. [Chemosphere](#), 2013, 93: 468–473
- 59 Cai M H, Zhao Z, Yang H Z, et al. Spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from the East to South China Sea. [Environ Pollut](#), 2012, 161: 162–169
- 60 Zhang Y, Meng W, Guo C S, et al. Determination and partitioning behavior of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in water and sediment from Dianchi Lake, China. [Chemosphere](#), 2012, 88: 1292–1299
- 61 Naile J E, Khim J S, Hong S, et al. Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea. [Chemosphere](#), 2013, 90: 387–394
- 62 Lien N P H, Fujii S, Tanaka S, et al. Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River basin (Japan). [Desalination](#), 2008, 226: 338–347
- 63 Saito N, Harada K, Inoue K, et al. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. [J Occup Health](#), 2004, 46: 49–59
- 64 Clara M, Gans O, Weiss S, et al. Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study. [Water Res](#), 2009, 43: 4760–4768
- 65 Lam N H, Cho C R, Kannan K, et al. A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles. [J Hazard Mater](#), 2017, 323: 116–127
- 66 Kunacheva C, Boontanon S K, Fujii S, et al. Contamination of perfluorinated compounds (PFCs) in Chao Phraya River and Bangpakong River, Thailand. [Water Sci Tech](#), 2009, 60: 975
- 67 Essumang D K, Eshun A, Hogarh J N, et al. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Pra and Kakum River basins and associated tap water in Ghana. [Sci Total Environ](#), 2017, 579: 729–735
- 68 章涛, 王翠苹, 孙红文. 环境中全氟取代化合物的研究进展. [安全与环境学报](#), 2008, 3: 22–28
- 69 Conder J M, Hoke R A, Wolf W, et al. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. [Environ Sci Technol](#), 2008, 42: 995–1003
- 70 Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). [Environ Toxicol Chem](#), 2003, 22: 196–204
- 71 Rubarth J, Dreyer A, Guse N, et al. Perfluorinated compounds in red-throated divers from the German Baltic Sea: New findings from their distribution in 10 different tissues. [Environ Chem](#), 2013, 8: 419
- 72 Krafft M P, Riess J G. Per- and polyfluorinated substances (PFASs): Environmental challenges. [Curr Opin Colloid Interface Sci](#), 2015, 20: 192–212
- 73 Schröter-Kermani C, Müller J, Jürling H, et al. Retrospective monitoring of perfluorocarboxylates and perfluorosulfonates in human plasma archived by the German Environmental Specimen Bank. [Int J Hygiene Environ Health](#), 2013, 216: 633–640
- 74 Olsen G W, Logan P W, Hansen K J, et al. An occupational exposure assessment of a perfluorooctanesulfonyl fluoride production site: Biomonitoring. [AIHA J](#), 2003, 64: 651–659
- 75 Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, et al. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. [Environ Sci Technol](#), 2003, 37: 2634–2639

- 76 张小梅, 宋锦兰, 金一和, 等. 全氟辛烷磺酸对雄性鹌鹑生殖毒性影响. *生态毒理学报*, 2011, 6: 143–148
- 77 刘晓晖. PFOS对大鼠脑海马钙离子信号转导通路影响及机制研究. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2010
- 78 Lau C, Anitole K, Hodes C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol Sci*, 2007, 99: 366–394
- 79 Cook J C, Murray S M, Frame S R, et al. Induction of leydig cell adenomas by ammonium perfluorooctanoate: A possible endocrine-related mechanism. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1992, 113: 209–217
- 80 Biegel L B, Hurtt M E, Frame S R, et al. Mechanisms of extrahepatic tumor induction by peroxisome proliferators in male CD rats. *Toxicol Sci*, 2001, 60: 44–55
- 81 Kemper R A, Jepson G W. Pharmacokinetics of perfluorooctanoic acid in male and female rats. *Toxicol Sci*, 2003, 72: 148
- 82 Olsen G W, Burris J M, Ehresman D J, et al. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorocarbon production workers. *Environ Health Perspect*, 2007, 115: 1298–1305
- 83 Alexander B H, Olsen G W. Bladder cancer in perfluorooctanesulfonyl fluoride manufacturing workers. *Ann Epidemiol*, 2007, 17: 471–478
- 84 Costa G, Sartori S, Consonni D. Thirty years of medical surveillance in perfluorooctanoic acid production workers. *J Occupat Environ Med*, 2009, 51: 364–372
- 85 Sakr C J, Leonard R C, Kreckmann K H, et al. Longitudinal study of serum lipids and liver enzymes in workers with occupational exposure to ammonium perfluorooctanoate. *J Occupat Environ Med*, 2007, 49: 872–879
- 86 Olsen G W, Burris J M, Burlew M M, et al. Epidemiologic assessment of worker serum perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) concentrations and medical surveillance examinations. *J Occupat Environ Med*, 2003, 45: 260–270
- 87 Sakr C J, Kreckmann K H, Green J W, et al. Cross-sectional study of lipids and liver enzymes related to a serum biomarker of exposure (ammonium perfluorooctanoate or APFO) as part of a general health survey in a cohort of occupationally exposed workers. *J Occupat Environ Med*, 2007, 49: 1086–1096
- 88 Steenland K, Tinker S, Shankar A, et al. Association of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) with uric acid among adults with elevated community exposure to PFOA. *Environ Health Perspect*, 2009, 118: 229–233
- 89 Lin H, Niu J F, Ding S Y, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes. *Water Res*, 2012, 46: 2281–2289
- 90 Liu X Y, Zhang Y Q, Xia X H, et al. Self-assembled porous NiCo₂O₄ hetero-structure array for electrochemical capacitor. *J Power Sources*, 2013, 239: 157–163
- 91 Li M, Feng C, Hu W, et al. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *J Hazard Mater*, 2009, 162: 455–462
- 92 Panizza M, Bocca C, Cerisola G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Res*, 2000, 34: 2601–2605
- 93 Chatzisympson E, Fierro S, Karafyllis I, et al. Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies. *Catal Today*, 2010, 151: 185–189
- 94 Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim Acta*, 1994, 39: 1857–1862
- 95 Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P A, et al. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: D79–D83
- 96 Fierro S, Ouattara L, Calderon E H, et al. Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 2053–2061
- 97 Moreira F C, Boaventura R A R, Brillas E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 217–261
- 98 O’Bockris M J. A primer on electrocatalysis. *J Serb Chem Soc*, 2005, 70: 475–487
- 99 Zhuo Q, Deng S, Yang B, et al. Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. *Electrochim Acta*, 2012, 77: 17–22
- 100 Ochiai T, Iizuka Y, Nakata K, et al. Efficient electrochemical decomposition of perfluorocarboxylic acids by the use of a boron-doped diamond electrode. *Diamond Related Mater*, 2011, 20: 64–67
- 101 Niu J F, Lin H, Gong C, et al. Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 14341–14349
- 102 Schaefer C E, Andaya C, Uriaga A, et al. Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs). *J Hazard Mater*, 2015, 295: 170–175

- 103 Zhao H Y, Gao J X, Zhao G H, et al. Fabrication of novel SnO₂-Sb/carbon aerogel electrode for ultrasonic electrochemical oxidation of perfluorooctanoate with high catalytic efficiency. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 136-137: 278–286
- 104 Zhuo Q F, Deng S B, Yang B, et al. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 2973–2979
- 105 Yang B, Jiang C J, Yu G, et al. Highly efficient electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by F-doped Ti/SnO₂ electrode. *J Hazard Mater*, 2015, 299: 417–424
- 106 Urriaga A, Fernández-González C, Gómez-Lavín S, et al. Kinetics of the electrochemical mineralization of perfluorooctanoic acid on ultranocrystalline boron doped conductive diamond electrodes. *Chemosphere*, 2015, 129: 20–26
- 107 Xiao H, Lv B, Zhao G, et al. Hydrothermally enhanced electrochemical oxidation of high concentration refractory perfluorooctanoic acid. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 13836–13841
- 108 Niu J, Lin H, Xu J, et al. Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by ce-doped modified porous nanocrystalline PbO₂ film electrode. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 10191–10198
- 109 Ma Q C, Liu L, Cui W, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Yb-doped Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anodes and determination of the optimal conditions. *RSC Adv*, 2015, 5: 84856–84864
- 110 Xu Z S, Yu Y X, Liu H, et al. Highly efficient and stable Zr-doped nanocrystalline PbO₂ electrode for mineralization of perfluorooctanoic acid in a sequential treatment system. *Sci Total Environ*, 2017, 579: 1600–1607
- 111 Carter K E, Farrell J. Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 6111–6115
- 112 Zhuo Q, Luo M, Guo Q, et al. Electrochemical oxidation of environmentally persistent perfluorooctane sulfonate by a novel lead dioxide anode. *Electrochim Acta*, 2016, 213: 358–367
- 113 Lin H, Niu J F, Xu J L, et al. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C9–C10) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD electrodes. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 13039–13046
- 114 Zhuo Q, Li X, Yan F, et al. Electrochemical oxidation of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonic acid (6:2 FTS) on DSA electrode: Operating parameters and mechanism. *J Environ Sci*, 2014, 26: 1733–1739
- 115 Hwang S M, Lim Y G, Kim J G, et al. A case study on fibrous porous SnO₂ anode for robust, high-capacity lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2014, 10: 53–62
- 116 Duan T, Wen Q, Chen Y, et al. Enhancing electrocatalytic performance of Sb-doped SnO₂ electrode by compositing nitrogen-doped graphene nanosheets. *J Hazard Mater*, 2014, 280: 304–314
- 117 Santos D, Lopes A, Pacheco M J, et al. The oxygen evolution reaction at Sn-Sb oxide anodes: Influence of the oxide preparation mode. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: H564–H572
- 118 Montilla F, Morallón E, De Battisti A, et al. Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 1. Electrochemical characterization. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5036–5043
- 119 Aquino J M, Rocha-Filho R C, Ruotolo L A M, et al. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO₂ and DSA® anodes. *Chem Eng J*, 2014, 251: 138–145
- 120 Mukimin A, Vistanty H, Zen N. Oxidation of textile wastewater using cylinder Ti/β-PbO₂ electrode in electrocatalytic tube reactor. *Chem Eng J*, 2015, 259: 430–437
- 121 Li X, Pletcher D, Walsh F C. Electrodeposited lead dioxide coatings. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3879
- 122 Zhong C Q, Wei K J, Han W Q, et al. Electrochemical degradation of tricyclazole in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anode. *J Electroanal Chem*, 2013, 705: 68–74
- 123 Song S, Fan J, He Z, et al. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 3606–3613
- 124 Song S, Zhan L Y, He Z Q, et al. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *J Hazard Mater*, 2010, 175: 614–621
- 125 Souza F L, Aquino J M, Irikura K, et al. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/β-PbO₂ anode. *Chemosphere*, 2014, 109: 187–194
- 126 Ellis D A, Denkenberger K A, Burrow T E, et al. The use of ¹⁹F NMR to interpret the structural properties of perfluorocarboxylate acids: A possible correlation with their environmental disposition. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 10099–10106
- 127 Yu Y, Wu L Z, Zhi J F. Diamond nanowires: Fabrication, structure, properties, and applications. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14326–14351
- 128 Patten H V, Hutton L A, Webb J R, et al. Electrochemical “read-write” microscale patterning of boron doped diamond electrodes. *Chem Commun*,

- 2015, 51: 164–167
- 129 Kim J, Chun Y S, Lee S K, et al. Improved electrode durability using a boron-doped diamond catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *RSC Adv*, 2015, 5: 1103–1108
- 130 Liao Z H, Farrell J. Electrochemical oxidation of perfluorobutane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1993–1999
- 131 García-Gómez C, Drogui P, Zavisla F, et al. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO₂ and Ti/BDD electrodes. *J Electroanal Chem*, 2014, 732: 1–10
- 132 Fabiańska A, Białk-Bielińska A, Stepnowski P, et al. Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: Kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation. *J Hazard Mater*, 2014, 280: 579–587
- 133 Niu J, Li Y, Shang E, et al. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water. *Chemosphere*, 2016, 146: 526–538
- 134 Guan B, Zhi J F, Zhang X T, et al. Electrochemical route for fluorinated modification of boron-doped diamond surface with perfluorooctanoic acid. *ElectroChem Commun*, 2007, 9: 2817–2821
- 135 Gong C, Sun X M, Zhang C X, et al. Kinetics and quantitative structure—Activity relationship study on the degradation reaction from perfluorooctanoic acid to trifluoroacetic acid. *IJMS*, 2014, 15: 14153–14165
- 136 张峰振, 杨波, 张鸿, 等. 电絮凝法进行废水处理的研究进展. *工业水处理*, 2012, 12: 11–16
- 137 费琼, 王少坡, 罗伟, 等. 电絮凝法在水处理过程中影响因素研究现状. *工业水处理*, 2016, 12: 16–21
- 138 Tarr M A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003
- 139 Brillas E, Martínez-Huitle C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 166–167: 603–643
- 140 Särkkä H, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods—A review. *J Electroanal Chem*, 2015, 755: 100–108
- 141 Verma S K, Khandegar V, Saroha A K. Removal of chromium from electroplating industry effluent using electrocoagulation. *J Hazard Toxic Radioact Waste*, 2013, 17: 146–152
- 142 Chopra A K, Sharma A K, Kumar V. Overview of electrolytic treatment: An alternative technology for purification of wastewater. *Arch Appl Sci Res*, 2011, 3: 191–206
- 143 Sahu O, Mazumdar B, Chaudhari P K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 2397–2413
- 144 Lin H, Wang Y, Niu J, et al. Efficient sorption and removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by metal hydroxides generated *in situ* by electrocoagulation. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 10562–10569
- 145 Yang B, Han Y N, Yu G, et al. Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode. *Chem Eng J*, 2016, 303: 384–390
- 146 Kobya M, Demirbas E, Bayramoglu M, et al. Optimization of electrocoagulation process for the treatment of metal cutting wastewaters with response surface methodology. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 215: 399–410
- 147 Bayramoglu M, Kobya M, Can O T, et al. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep Purif Tech*, 2004, 37: 117–125
- 148 Yıldız Y, Koparal A S, Keskinler B. Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation. *Chem Eng J*, 2008, 138: 63–72
- 149 Hu C Y, Lo S L, Kuan W H. Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Res*, 2003, 37: 4513–4523
- 150 Mansouri K, Ibrik K, Bensalah N, et al. Anodic dissolution of pure aluminum during electrocoagulation process: Influence of supporting electrolyte, initial pH, and current density. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 13362–13372
- 151 Wang Y J, Lin H, Jin F Y, et al. Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. *Sci Total Environ*, 2016, 557–558: 542–550
- 152 Deng S B, Zhou Q, Yu G, et al. Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation. *Water Res*, 2011, 45: 1774–1780
- 153 Du Z W, Deng S B, Bei Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. *J Hazard Mater*, 2014, 274: 443–454
- 154 Zhu J, Zhao H Z, Ni J. Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. *Sep Purif Tech*, 2007, 56: 184–191
- 155 Zhu B T, Clifford D A, Chellam S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using

- microfiltration membranes. [Water Res](#), 2005, 39: 3098–3108
- 156 Ma C Y, Huang S C, Chou P H, et al. Application of a multiwalled carbon nanotube-chitosan composite as an electrode in the electrosorption process for water purification. [Chemosphere](#), 2016, 146: 113–120
- 157 Huang S Y, Fan C S, Hou C H. Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. [J Hazard Mater](#), 2014, 278: 8–15
- 158 Li X N, Chen S, Quan X, et al. Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance. [Environ Sci Technol](#), 2011, 45: 8498–8505
- 159 Li H, Gao Y, Pan L, et al. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes. [Water Res](#), 2008, 42: 4923–4928
- 160 Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—Past, present and future (a review). [Desalination](#), 2008, 228: 10–29
- 161 Ban A, Schafer A, Wendt H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents. [J Appl Electrochem](#), 1998, 28: 227–236
- 162 Foo K Y, Hameed B H. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. [J Hazard Mater](#), 2009, 170: 552–559
- 163 Wang S Y, Li X N, Zhang Y B, et al. Electrochemically enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes in continuous flow mode. [Chin Sci Bull](#), 2014, 59: 2890–2897
- 164 Haro M, Rasines G, Macias C, et al. Stability of a carbon gel electrode when used for the electro-assisted removal of ions from brackish water. [Carbon](#), 2011, 49: 3723–3730
- 165 Mossad M, Zou L. A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions. [J Hazard Mater](#), 2012, 213–214: 491–497
- 166 Bayram E, Ayranci E. Electrochemically enhanced removal of polycyclic aromatic basic dyes from dilute aqueous solutions by activated carbon cloth electrodes. [Environ Sci Technol](#), 2010, 44: 6331–6336
- 167 Liu Y M, Chen S, Quan X, et al. Efficient mineralization of perfluorooctanoate by electro-fenton with H₂O₂ electro-generated on hierarchically porous carbon. [Environ Sci Technol](#), 2015, 49: 13528–13533
- 168 Zhang L H, Cheng J H, You X, et al. Photochemical defluorination of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) by Fe⁰/GAC micro-electrolysis and VUV-Fenton photolysis. [Environ Sci Pollut Res](#), 2016, 23: 13531–13542

Removal of perfluorinated compounds from wastewaters by electrochemical methods: A general review

NIU JunFeng^{1,2}, WANG Chong² & SHANG EnXiang²

¹ *School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;*

² *State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*

Perfluorinated compounds (PFCs) are artificial refractory organic pollutants which are ubiquitous present in various water environmental matrices and have been detected in the human beings. Since the conventional biological-based wastewater treatment methods cannot efficiently degrade the majority of these pollutants, powerful methods for the decontamination of PFCs have received increasing attention. A review of efficient electrochemical technologies developed to removal PFCs for environmental protection is summarized. Fundamentals and main applications of typical methods such as electrochemical oxidation, electrocoagulation and electrosorption are reported. The influence factors on the degradation of PFCs by different electrochemical technologies and the removal mechanisms were discussed in detail. At last, the research prospect of the electrochemical technologies was proposed.

perfluorinated compounds, electrochemical oxidation, electrocoagulation, electrosorption, removal mechanisms

doi: 10.1360/N092017-00116