

制药废水电解氧化处理过程的氯自由基介导污染物降解路径解析

李小东

新特硅基新材料有限公司 新疆乌鲁木齐

【摘要】制药废水中含有的复杂有机污染物具有高毒性、难降解特性，电解氧化技术因其高效性成为处理这类废水的重要手段。氯自由基作为电解氧化过程中的关键活性物种，在污染物降解中发挥核心介导作用。通过解析氯自由基的生成机制、与污染物的反应位点及降解中间产物的转化规律，可明确污染物从复杂结构逐步矿化的路径。阐明氯自由基介导的降解路径，能为优化电解氧化工艺参数、提升污染物去除效率提供理论支撑，对推动制药废水无害化处理技术发展具有重要意义。

【关键词】制药废水；电解氧化；氯自由基；污染物降解；路径解析

【收稿日期】2025 年 8 月 20 日 **【出刊日期】**2025 年 9 月 16 日 **【DOI】**10.12208/j.sdr.20250184

Analysis of chlorine radical-mediated pollutant degradation pathway in the electrolytic oxidation treatment process of pharmaceutical wastewater

Xiaodong Li

Xinte Silicon based New Materials Co., Ltd., Urumqi, Xinjiang

【Abstract】Complex organic pollutants in pharmaceutical wastewater exhibit high toxicity and refractory properties. Electrolytic oxidation technology has become an important means for treating such wastewater due to its high efficiency. As a key reactive species in the electrolytic oxidation process, chlorine radicals play a core mediating role in pollutant degradation. By analyzing the generation mechanism of chlorine radicals, their reaction sites with pollutants, and the transformation rules of degradation intermediates, the pathway of pollutants from complex structures to gradual mineralization can be clarified. Elucidating the chlorine radical-mediated degradation pathway can provide theoretical support for optimizing electrolytic oxidation process parameters and improving pollutant removal efficiency, which is of great significance for promoting the development of harmless treatment technologies for pharmaceutical wastewater.

【Keywords】Pharmaceutical wastewater; Electrolytic oxidation; Chlorine radicals; Pollutant degradation; Pathway analysis

引言

制药废水成分复杂且毒性强，其有效处理是环境保护领域的重要课题。电解氧化技术在降解这类难降解污染物方面展现出独特优势，而氯自由基在其中的介导作用逐渐成为研究焦点。氯自由基与污染物的相互作用直接影响降解效率与产物毒性，解析其介导的降解路径，能揭示污染物在电解系统中的转化规律。这一研究不仅有助于深化对电解氧化技术的认知，更为提升制药废水处理效能、降低环境风险提供关键理论依据。

1 制药废水电解氧化中氯自由基介导降解的核

心瓶颈

氯自由基介导的降解过程在制药废水电解氧化处理中面临多重核心瓶颈，这些瓶颈直接制约着污染物去除效率与技术应用前景。氯自由基生成效率低下是首要制约因素。电解氧化系统中，氯自由基的生成依赖于氯离子在电极表面的氧化反应，而制药废水中复杂的基质成分会显著干扰这一过程^[1]。高浓度的有机污染物与氯离子竞争电极活性位点，导致氯离子氧化反应受阻，生成速率难以满足降解需求。同时，水体中的还原性物质如亚硫酸盐、硫化物等，会与生成的氯自由基发生猝灭反应，使其尚未参与污染物降解

便提前消耗,进一步降低有效利用率。电极材料的催化活性不足也加剧了这一问题,常规金属电极对氯离子的吸附与活化能力有限,无法提供持续稳定的氯自由基生成环境,导致降解反应难以高效推进。

反应选择性差是另一关键瓶颈。氯自由基具有强氧化性,但在复杂水体环境中,其与目标污染物的反应常被无关组分干扰。制药废水中含有的腐殖酸、蛋白质等天然有机物,与污染物竞争氯自由基,优先发生非选择性氧化反应,导致目标污染物降解速率下降。部分污染物分子结构中存在易被氯自由基攻击的位点,而另一些具有稳定化学结构的污染物则难以被有效氧化,形成降解盲区。这种选择性差异使得混合污染物体系中出现降解不均衡现象,部分高毒性污染物残留,影响出水水质安全性。此外,氯自由基与污染物反应生成的中间产物可能具有更强毒性,若不能进一步矿化,将导致二次污染风险,违背废水处理的无害化目标。

系统运行稳定性不足严重限制技术应用。电解过程中的电极结垢现象会持续削弱氯自由基生成能力,水中的钙、镁离子在高电位作用下易形成沉淀附着于电极表面,阻碍电子传递与物质交换,导致电解效率逐渐衰减^[2]。pH 值波动对氯自由基的稳定性影响显著,酸性条件下虽能促进氯自由基生成,但会加剧电极腐蚀;碱性环境则易使氯自由基转化为次氯酸根,降低其氧化活性,这种矛盾使得系统难以维持最佳反应条件。长时间运行后,电极表面的催化活性位点会因积碳或金属离子沉积而失活,需要频繁维护或更换,增加运行成本与操作复杂度,制约了该技术在工程中的连续稳定应用。

2 氯自由基生成及污染物降解路径的调控机制

氯自由基生成及污染物降解路径的调控需通过多维度协同作用实现,其核心在于优化氯自由基的生成效率、定向引导其与目标污染物的反应,并抑制无效消耗与副产物生成。电极材料的界面调控是优化氯自由基生成的关键。通过对电极表面进行改性处理,可增强其对氯离子的吸附与活化能力。采用掺杂过渡金属元素的方法修饰电极表层,能构建高活性催化位点,降低氯离子氧化反应的能垒,促进氯自由基的持续生成。同时,调控电极表面的亲疏水性,可减少有机污染物在电极表面的竞争性吸附,为氯离子提供更多反应机会。电极形貌的设计也影响生成效率,纳米级多孔结构能增大比表面积,提高电流密度分布均匀

性,使氯离子在电极表面的氧化反应更充分,为后续降解过程提供充足的活性物种。

反应环境参数的精准调控可定向引导氯自由基的反应路径。pH 值的动态调节能优化氯自由基的存在形态,通过分段调控体系酸碱度,在反应初期维持弱酸性环境以促进氯自由基生成,在降解阶段调节至中性范围以增强其与污染物的反应活性^[3]。引入特定的缓冲体系可稳定溶液 pH 值,避免因反应过程中氢离子浓度变化导致的氯自由基活性波动。此外,通过调控电解质浓度,可平衡氯离子的供给与传质效率,既保证氯自由基生成的原料充足,又避免过高浓度引发的副反应,使氯自由基更多地参与目标污染物的降解。

污染物降解路径的定向调控依赖于对反应选择性的引导。利用污染物分子结构特性,通过预处理手段暴露其易被氯自由基攻击的活性位点,如对含苯环结构的污染物进行羟基化预处理,可增强与氯自由基的反应活性,促进开环降解路径的进行。引入选择性吸附材料也是有效的调控方式,这类材料能优先吸附目标污染物并将其富集于氯自由基浓度较高的区域,提高局部反应概率,减少与天然有机物的竞争性反应。通过设计阶梯式反应单元,使废水依次经过氯自由基生成区、污染物降解区和深度矿化区,可实现降解路径的分段调控,确保中间产物得到进一步氧化,降低二次污染风险。电化学参数的协同调控对氯自由基生成与降解路径具有显著影响。脉冲电源的应用可优化电极反应效率,通过调节脉冲频率与占空比,减少电极表面的副反应,在相同能耗下生成更多氯自由基。控制电解过程中的电流密度,可避免因局部过电位过高导致的氯自由基无效分解,使反应更具选择性。此外,通过外加电场的方向调控,可引导氯自由基向污染物富集区域迁移,增强传质效率,使降解反应更高效地进行^[4]。这种多参数协同调控机制,能在提高氯自由基利用率的同时,定向引导降解路径向矿化程度高、副产物毒性低的方向进行。催化助剂的引入可强化氯自由基的降解效能并调控反应路径。添加过渡金属离子作为均相催化剂,能通过电子转移作用增强氯自由基的氧化能力,促进其与污染物分子中化学键的断裂。

3 基于路径解析的电解氧化工艺优化方案

基于氯自由基介导污染物降解路径的解析结果,电解氧化工艺的优化需从反应条件、设备结构与运行

模式三方面协同发力,实现污染物定向降解与系统高效稳定运行。工艺参数的精准匹配是优化方案的核心^[5]。依据氯自由基生成与污染物降解的路径特征,需对电解电压进行动态调节。在反应初期,设定较高电压以快速激活氯离子生成氯自由基,为污染物降解提供充足活性物种;当污染物浓度降至一定阈值后,降低电压至维持氯自由基稳态生成的水平,避免过度能耗与副产物生成。结合路径解析中明确的关键反应阶段,调控电解质浓度与污染物的比例关系,确保氯离子供给与目标污染物降解需求相匹配,减少无关反应消耗。pH 值的分段控制需对应降解路径中的不同反应阶段,在氯自由基主导的开环反应阶段维持弱酸性环境,在中间产物矿化阶段调节至中性,通过环境参数与反应路径的精准适配提升降解效率。

反应器结构的针对性改良可强化传质与反应效率。基于污染物在电解系统中的迁移路径,采用分区式反应器设计,将氯自由基生成区与污染物降解区分隔又连通,使氯离子在专用电极区高效转化为氯自由基后,通过导流结构定向输送至污染物富集区,减少传输过程中的损耗^[6]。在反应器内设置多孔介质填充层,利用其吸附与截留作用延长污染物停留时间,同时为氯自由基与污染物的反应提供更多接触界面,促进路径解析中明确的关键中间产物进一步降解。优化电极布置方式,采用三维立体电极结构增大比表面积,使氯自由基生成位点与污染物分布区域更匹配,提升反应速率与均匀性,避免局部降解不完全的现象。运行模式的智能化调控是工艺优化的重要支撑。结合降解路径中各阶段的特征参数,构建实时监测与反馈系统,通过传感器追踪氯自由基浓度、污染物残留量及中间产物种类,将数据传输至控制系统实现动态调节。当监测到某类中间产物积累时,自动调整电解参数或启动辅助降解单元,引导反应向矿化路径推进。采用间歇式循环运行模式,使废水在反应器内经历多次“生成氯自由基—降解污染物—分离产物”的循环,确保复杂污染物充分经历路径解析中的各降解阶段,提高最终矿化率^[7]。引入自适应清洁程序,根据电极结垢趋势与路径解析中揭示的结垢成因,定时采用反向脉冲电流或化学清洗方式去除电极表面沉积物,维持氯自由基生成效率的稳定性。

工艺集成与协同优化可拓展处理效能。基于单一电解氧化路径的局限性,将其与预处理工艺联用,

通过预处理去除废水中的氯自由基猝灭物质,减少对降解路径的干扰^[8]。例如,采用吸附法预先去除高浓度天然有机物,为氯自由基与目标污染物的反应创造更纯净的环境。在电解氧化后衔接深度处理单元,针对路径解析中发现的难降解中间产物,采用生物处理或高级氧化技术进行后续处理,形成“电解氧化破坏—深度处理矿化”的协同路径,确保出水水质达标。通过多工艺的协同优化,弥补单一电解氧化工艺在降解路径上的不足,构建更高效、稳定的制药废水处理体系。

4 结语

深入解析氯自由基介导的制药废水污染物降解路径,是突破电解氧化技术瓶颈的关键。明确降解过程中的核心问题,阐明调控机制并制定优化方案,可显著提升污染物去除效率与工艺稳定性。这一研究既完善了电解氧化处理的理论体系,也为实际工程中制药废水的高效净化提供了可操作的技术路径,对推动行业废水处理升级、降低生态环境风险具有重要实践价值。

参考文献

- [1] 徐家栋,彭孔曙,陈李庆,等.制药废水处理工程调试及运行研究[J].中国给水排水,2023,39(04):96-100.
- [2] 邓心悦,陈广洲,高雅伦,等.基于知识图谱的制药废水处理技术研究进展[J].宿州学院学报,2022,37(09):28-32.
- [3] 钟敏,王子,宋黎明,等.制药废水处理技术及关键设备浅谈[J].中国检验检测,2022,30(04):50-54.
- [4] 张玉生,程磊.制药废水处理提标改造工程设计方案分析[J].中国资源综合利用,2021,39(11):192-194.
- [5] 展光伟.制药废水处理技术研究进展[J].生物化工,2021,7(05):169-171.
- [6] 许敏,陈晓倩,陆一峰,等.不同生产类型制药废水的综合毒性评估[J].环境污染与防治,2025,47(07):101-108.
- [7] 于望.制药行业废水中的难降解有机物处理技术研究[J].皮革制作与环保科技,2025,6(11):139-141.
- [8] 李云竹,庞月森,朱建华.强化氧化+电催化联用制药废水处理实验研究[J].能源与节能,2021,(02):95-97+154.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS