

| 水处理科学与技术·典藏版 13 |

水处理电化学原理与技术

曲久辉 刘会娟 等 著



科学出版社

水处理科学与技术·典藏版 13

水处理电化学原理与技术

曲久辉 刘会娟 等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书综合论述了水处理电化学的基本原理和新技术进展,包括电化学生物、电化学生物、电化学生物和光电组合四个大的方面。全书共8章,从原理、方法、过程、技术和应用等方面进行了系统介绍,力求形成相对完整、融会贯通的水处理电化学新原理和新方法体系,是对近10年来国内外水处理电化学生物研究与应用进展的系统总结。

本书可作为从事水质科学与技术工作的研究人员、高等学校师生、企业技术工作者及其他相关人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

水处理科学与技术:典藏版/曲久辉,任南琪,彭永臻,等编著.—北京:科学出版社,2017.1

ISBN 978-7-03-051235-2

I. ①水… II. ①曲… ②任… ③彭… III. ①水处理 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 305492 号

责任编辑:杨 震 / 责任校对:曾 茹
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

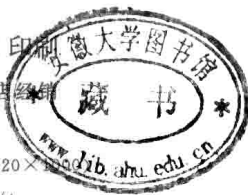
2017年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2017年1月第一次印刷 印张:29 3/4

字数:581 000

定价:3980.00元(全25册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

水质改善及其安全保障的实际需求,始终都是水处理科学和技术发展的根本动力。随着水质污染问题的复杂化,我们面临着日益严峻的挑战:在要求水处理技术及其工程应用具有高效性和经济可行性的同时,也要求必须从过程风险控制的全新理念,构建符合生态系统和人体健康安全要求的水处理新方法及其评价体系。在不断的科学探索和工程实践中,人们自觉或不自觉地在相关学科的基本原理和最新进展中,发现支持水处理新理论和新方法创建与应用的新途径。这种体现交叉与融合的对其他学科领域的渗透与借鉴,不断地将水处理的基础科学和应用技术推向新的高度。

正是基于这种解决实际问题的应用需求和学科发展的必然选择,近年来电化学水处理方法受到高度关注,成为环境科学与工程领域最重要的研究与发展方向之一。电化学水处理方法以电化学的基本原理为基础,利用电极反应及其相关过程,通过直接和间接的氧化还原、凝聚絮凝、吸附降解和协同转化等综合作用,对水中有机物、重金属、硝酸盐、胶体颗粒物、细菌、色度、嗅味等污染具有优良的去除效果。由于电化学方法具有不需要向水中投加药剂、水质净化效率较高、无二次污染、使用方便、易于控制等突出优点,在工业废水处理、生活污水处理与回用、饮用水净化等方面得到了越来越多的应用,表现出巨大的发展潜力。

电化学方法的引入,不仅丰富了水处理的理论和技术体系,而且为解决常规方法所不能解决的水质问题提供了重要途径。但是,在电化学水处理方法的发展中,还有许多原理性和技术性问题没有得到解决,其中人们最关心的是如何突破其能耗和成本较高的制约。为此,国内外在此方面研究工作的主要兴趣和目标一直是:力图从基础科学的角度解决原理性问题,从实际应用的角度解决技术性问题。与此相适应,近年来有关电化学水处理理论和方法的研究,正在从原来比较粗放的形式向更加微观的层次深入,同时也正在从一般性的实验研究向工程应用延伸。这些研究,主要集中在新型电极的开发、电化学降解水中持久性有机污染物的途径与机理、无机污染物的去除技术与机制、电絮凝与电气浮水处理工艺、基于新电极和新原理的电化学水处理反应器等方面。其中,针对水中有机污染物的氧化降解而开展的功能性电极及其电化学过程的研究成为热点。仔细观察不难发现,一些高水平的研究成果在国际本领域的重要学术期刊,如 *Environmental Science and Technology*, *Water Research* 等,不断发表并获得比较高的引用率。同时也显示,

人们在寻求解决水处理难点技术问题的时候更愿意借助于电化学的原理和手段,以实现所期望的水处理效果。

在电化学水处理的基础研究和技术创新中,人们更加关注相关学科的进展,并注重对物理、化学、材料、生物等学科最新研究成果的综合运用。借助于纳米材料和催化技术的进展,进行水处理纳米电极材料的开发,研制出一系列具有纳米特征和催化氧化还原效果的功能电极;借助于化学科学及分析技术的发展,使对电极及其反应过程中的结构与形貌变化的表征更加明确,对污染物的电极/水微界面转移转化过程的认识更加深入,对反应动力学的精确表达成为可能;借助于生物学的研究进展,将电化学与生物过程有机结合,从电子、分子和细胞的层次构建生物电极,认识电化学与生物反应的协同作用机制,进而建立起电化学/生物水处理新原理和新方法;借助于光电化学技术的进展,不仅把电极反应过程机制研究引向深入,而且发展出多种光-电化学水处理新方法;借助于其自身对多学科综合利用的优势,建立了不同水处理用途的新型组合反应器和集成水处理工艺。与此同时,一些从事电化学研究的学者也深入到水处理领域,使电化学水处理技术的发展更加充满活力。这些交叉与渗透,无疑有力地促进了水处理电化研究水平的提升和应用能力的加强。然而,从事本方面研究及应用的学者和工程师们,从来都没有忘记实验研究与工程应用依然存在着的巨大差距。但可以预见,随着现代科学技术的迅猛发展,电化学水处理方法也必将在理论和应用上发展到一个更高的水平。

十几年来,本书著者及所领导的研究小组在电化学水处理方面开展了系统的工作。以污染物在电极/水微界的转移转化过程为核心,以水中污染物的安全降解和高效去除为重点,以技术发展和实际应用为目标,在电化学氧化还原、电化学凝聚、电化学生物和光电组合等四个方面进行了研究和探索,提出了一系列水处理电化新原理和新方法,在国内外发表了数十篇研究论文,取得二十多项发明专利,多项技术获得实际应用。本书是对这些研究工作的部分总结。

全书共8章,第1章“水处理的电化学基础”是在已有资料基础上,结合水处理电化问题所作的一般性和基础性介绍,参考了物理化学等方面的教科书,目的是为本书的其他各章节介绍奠定知识基础。第2~8章,涉及了电化学氧化还原、光电组合、电化学凝聚、电化学/生物、电磁作用以及电动现象等水处理原理、方法和应用等方面的研究进展,除概述或文献综述以外,绝大部分是著者及其研究小组的工作结果。但由于水平有限,这些结果还只是初步的、不系统和不完善的,一些认识和结论会受到著者现阶段的研究结果和知识水平的限制,可能存在诸多偏颇与谬误之处,敬请读者批评指正。

参加本书编写的还有王爱民、李国亭、葛建团、王海燕、梁文艳和刘海宁博士

等,兰华春、刘锐平、胡承志和赵旭等对本书的排版、图表编辑和校对做了大量的工作。本工作研究和本书写作过程中,参考了大量国内外有关文献并在书中引用,在此向这些文献的作者表示感谢。

本工作得到了国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金等项目的大力支持,本书的出版得到了中国科学院科学出版基金的资助,在此一并深致谢意。

中国科学院生态环境研究中心,



2006年12月于北京

目 录

前言

第 1 章 水处理的电化学基础	1
1.1 水及其溶液的导电现象	1
1.1.1 水溶液的电导	1
1.1.2 水溶液中离子的电迁移	2
1.1.3 溶剂的介电效应	4
1.2 水及其溶液的电解现象	4
1.2.1 电解池	4
1.2.2 法拉第(Faraday)电解定律	5
1.3 原电池	6
1.3.1 可逆电池	6
1.3.2 电动势与能斯特(Nernst)方程	7
1.3.3 电极电位	8
1.3.4 几种常见的电极	10
1.4 不可逆电极过程	11
1.4.1 极化现象	11
1.4.2 过电位	13
1.4.3 过电位的测定	14
1.5 金属的电沉积	14
1.6 水中胶体粒子的电行为	16
1.6.1 溶胶的电泳	16
1.6.2 双电层结构和 ζ 电位	17
1.6.3 溶胶粒子的结构	18
参考文献	20
第 2 章 污染物电化学降解原理与方法	21
2.1 电化学降解水中污染物方法概述	21
2.1.1 阳极氧化过程与机理	21
2.1.2 阴极还原过程与机理	25
2.1.3 常用的催化阳极	28
2.1.4 常用的催化阴极	31

2.1.5	电化学方法几个基本概念	32
2.1.6	电化学氧化还原过程在污染物去除方面的应用研究	33
2.2	新型催化阳极的制备及氧化降解有机污染物	36
2.2.1	热处理对 SnO ₂ /Ti 电极理化及电催化性能的影响	36
2.2.2	几种电极电催化性能的比较	41
2.3	污染物的电迁移及其在两极的氧化还原	46
2.3.1	反应器特征	47
2.3.2	EK-EO 方法对染料的脱色和降解机理	48
2.3.3	EK-EO 过程中电流密度对有机物降解的影响	51
2.3.4	传质条件与反应时间对 EK-EO 的影响	52
2.3.5	电解质浓度对 EK-EO 的影响	54
2.4	活性炭纤维(ACF)阴极电 Fenton 方法对有机物的氧化降解	55
2.4.1	以 ACF 为阴极的电 Fenton 反应器	57
2.4.2	ACF 的性质	58
2.4.3	ACF 电极对有机物的吸附	61
2.4.4	ACF 阴极和其他阴极材料的比较	61
2.4.5	电 Fenton 降解 ARB 过程中的 UV-Vis 光谱变化	64
2.4.6	电 Fenton 反应机理	64
2.4.7	电 Fenton 反应条件	70
2.4.8	电 Fenton 处理过程中可生化性变化	73
2.4.9	电 Fenton 反应与 Fenton 试剂氧化比较	74
2.5	感应电 Fenton 对有机物的氧化降解	75
2.5.1	ACF 阴极感应电 Fenton 反应器	76
2.5.2	两种电 Fenton 反应器降解 ARB 效能比较	76
2.5.3	感应电 Fenton 与电 Fenton 反应 TOC 去除动力学比较	77
2.5.4	两种电 Fenton 反应过程中的 Fe ²⁺ 和总铁离子变化	78
2.5.5	两种电 Fenton 反应降解 ARB 过程中的 pH 变化	79
2.5.6	感应电 Fenton 降解 ARB 的 UV-Vis 光谱变化	80
2.5.7	感应电 Fenton 反应原理	81
2.5.8	感应电极有效面积及其影响	82
2.5.9	电流强度的影响	83
2.5.10	溶液初始 pH 的影响	83
2.6	光电 Fenton 水处理新方法	84
2.6.1	ACF 阴极光电 Fenton 反应器	85
2.6.2	紫外线对电 Fenton 反应的影响	86

2.6.3	不同处理过程降解有机物比较	87
2.6.4	光电 Fenton 降解 ARB 的 UV-Vis 光谱	87
2.6.5	光电 Fenton 反应原理	89
2.6.6	不同价态铁离子的影响	90
2.6.7	电流强度对光电 Fenton 的影响	91
2.6.8	光电 Fenton 降解有机物过程中 COD 变化	91
2.6.9	光电 Fenton 降解有机物过程中 ICE 和 ACE 变化	92
2.6.10	溶液初始 pH 的影响	93
2.6.11	光电 Fenton 反应的稳定性	93
2.6.12	初始浓度的影响	94
2.6.13	光电 Fenton 反应的能效分析	94
2.7	电化学氧化杀菌灭藻	95
2.7.1	电化学氧化杀菌灭藻反应器	98
2.7.2	电化学氧化杀藻效能及影响因素	99
2.7.3	电化学氧化去除藻毒素	110
	参考文献	119
第 3 章	水处理光电组合原理与方法	131
3.1	光电组合方法概述	131
3.1.1	光电催化氧化基本原理	131
3.1.2	用于光电催化的电极制备	133
3.1.3	光电催化降解水中有机污染物的研究进展	135
3.2	基于改性 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的光电水处理方法	141
3.2.1	改性 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的制备	141
3.2.2	改性 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的表征	144
3.2.3	电助光催化水处理装置	150
3.2.4	电助光催化氧化过程研究	151
3.2.5	光助电催化氧化过程	165
3.3	光电一体化水处理方法	187
3.3.1	反应器的设计	187
3.3.2	光电一体化反应器对 2-CP 的降解	188
3.3.3	用于饮用水净化的组合技术简介	193
3.4	展望	196
	参考文献	198
第 4 章	水处理电化学凝聚原理与方法	205
4.1	电凝聚的基本原理	205

4.1.1	电絮凝的基本原理	205
4.1.2	电气浮的基本原理	206
4.1.3	电凝聚-电气浮的基本原理	206
4.1.4	复极式电凝聚-电气浮反应器的原理	208
4.2	电絮凝水处理方法与应用	209
4.2.1	电絮凝过程的溶液物理化学要素	209
4.2.2	电絮凝方法的主要电化学参数	212
4.2.3	电极的钝化及消除	213
4.2.4	电絮凝反应器的设计	214
4.2.5	电絮凝与化学絮凝的比较	217
4.2.6	电絮凝在饮用水处理中的应用	219
4.2.7	电絮凝在废水处理中的应用	223
4.3	电气浮水处理方法与应用	226
4.3.1	电气浮方法的主要特征	226
4.3.2	电气浮过程的主要影响因素	227
4.3.3	电气浮在水和废水处理中的应用	229
4.4	电凝聚-电气浮水处理方法及应用	230
4.4.1	电凝聚-电气浮反应器的设计要点	230
4.4.2	复极式电凝聚-电气浮反应器的设计	231
4.4.3	主要参数的变化与影响	231
4.4.4	复极式电凝聚-电气浮方法在水处理中的应用	237
4.4.5	电凝聚-电气浮在其他废水处理中的应用	241
4.5	展望	243
	参考文献	244
第5章	水处理电化学/生物原理和方法	246
5.1	电化学/生物水处理方法概述	246
5.1.1	方法的由来	246
5.1.2	电化学/生物水处理方法的主要原理	246
5.1.3	电化学/生物水处理方法的几种组合形式	249
5.1.4	电化学-生物法在有机废水处理中的应用研究进展	252
5.1.5	电化学-生物法去除水中无机污染物研究进展	257
5.1.6	电化学-生物法同时去除水中无机和有机污染物研究进展	260
5.2	电化学-生物法去除水中硝酸盐	260
5.2.1	有效电流定义	261
5.2.2	复三维电极-生物膜方法	261

5.2.3	电化学氢-硫组合自养反硝化方法	268
5.2.4	硫碳混合复三维电极-生物膜自养反硝化方法	280
5.2.5	几种反应器比较	293
5.3	展望	294
	参考文献	294
第6章	水处理电磁技术原理与应用	300
6.1	概述	300
6.2	变频式电磁净水反应器	300
6.2.1	基本原理	300
6.2.2	反应器构造与性能	303
6.2.3	反应器的工作特性	305
6.3	变频电磁反应器防垢与除垢	307
6.3.1	装置与使用方法	307
6.3.2	水质与电磁处理抑垢效果	308
6.3.3	变频电磁水处理器除垢效果	314
6.4	变频电磁反应器杀菌效能	315
6.4.1	变频方式对杀菌效果的影响	315
6.4.2	管材对杀菌效果的影响	316
6.4.3	绕线圈数、粗细、组数对杀菌效果的影响	317
6.4.4	水质对杀菌效果的影响	317
6.4.5	作用时间对处理效果的影响	318
6.4.6	pH对杀菌效果的影响	319
6.4.7	水温对杀菌效果的影响	320
6.5	电磁杀藻除藻效应	320
6.5.1	灭藻实验系统	320
6.5.2	脉冲变频电磁场杀藻效能	321
6.6	应用实例	331
6.6.1	除垢防垢	331
6.6.2	杀菌消毒	332
6.7	展望	334
	参考文献	334
第7章	强化内电解水处理技术	336
7.1	内电解技术概述	336
7.1.1	内电解技术原理	336
7.1.2	内电解水处理方法与应用	339

7.1.3	新型内电解填料及反应器研究	342
7.1.4	内电解方法与其他技术联用	343
7.1.5	内电解方法处理有机物机理研究	344
7.1.6	内电解处理方法的优点及存在的问题	345
7.2	转鼓式强化内电解反应器	346
7.2.1	半浸入式转鼓反应器	347
7.2.2	浸入式转鼓内电解反应器	352
7.3	超声强化内电解方法	356
7.3.1	超声强化还原铁粉处理酸性橙 II	356
7.3.2	超声强化铁粉-铜粉的内电解方法	358
7.3.3	超声强化铁/炭内电解方法	363
7.3.4	酸性橙 II 的内电解过程与机理	375
7.4	超声-内电解反应器	379
7.4.1	超声-铁/炭内电解组合反应器基本构造	379
7.4.2	组合内电解反应器的水处理效果及主要影响因素	380
7.4.3	超声-转鼓式内电解反应器	383
7.5	展望	383
	参考文献	386
第 8 章	水处理过程的电动特性与应用技术	390
8.1	概述	390
8.1.1	流动电流理论的研究与发展	390
8.1.2	流动电流的检测	394
8.1.3	流动电流的应用	396
8.2	流动电流的基本特性	400
8.2.1	流动电流的产生机理	401
8.2.2	水中胶体粒子的理想流动电流模型及其动电相关因素	402
8.2.3	流动电流的基本性质	406
8.2.4	SCD 中流动电流模型及其与 ζ 电位的关系	408
8.3	影响流动电流的相关因素及其过程	416
8.3.1	浊质、混凝剂及其相关作用过程的流动电流特征	416
8.3.2	协同平衡过程中流动电流的变化	423
8.3.3	水中共存物质对流动电流的影响	446
8.4	流动电流的应用问题	455
8.4.1	流动电流控制水处理药剂投加量原理	455
8.4.2	SCD 应用的一般范围和条件	457
	参考文献	459

第 1 章 水处理的电化学基础

水处理的电化学过程,涉及电氧化、电还原、电迁移、电凝聚和电磁作用等多种过程。这些过程,都以电化学的基本现象、理论和方法为基础,是在经典电化学思想指导下发展起来的新领域和新方向。为便于以后各部分内容的讨论,本章首先对一些基本的电化学概念和原理作一简要介绍。

1.1 水及其溶液的导电现象

1.1.1 水溶液的电导

水(H_2O)是最基本的电解质,液态的水可以发生电离反应生成 H^+ 和 OH^- :



但纯水的导电能力极弱,25℃时纯水的理论电导率仅为 $0.0548\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当水中溶解了一定量的电解质以后,其导电能力会得到加强。水溶液的导电性与其中溶解的电解质性质、浓度直接相关,如 25℃时 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 水溶液的摩尔电导率为 $421.36\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由于水溶液的电导能力在很大程度上取决于电解质的浓度,所以通常以摩尔电导率作为参数来表示溶液的导电性。摩尔电导率就是把含有 1mol 电解质的水溶液全部置于相距 1cm 的两个足够大的电极之间所表现出来的电导率,表示为

$$\Lambda = V\kappa = \frac{1000}{c}\kappa \quad (1-2)$$

式中, Λ 为摩尔电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$); V 为含 1mol 电解质的溶液体积; c 为溶液浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); κ 为电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

水溶液的摩尔电导率与电解质性质密切相关。强电解质的摩尔电导率大,而且随着溶液的缓慢稀释逐渐增加,当稀释到一定浓度后,摩尔电导率与溶液浓度呈现直线关系。但弱电解质则不同,在其高浓度时当电导率很小,随着浓度下降摩尔电导率迅速增加。

温度对水溶液的电导能力具有影响。一般情况下,温度升高电导率上升。这是由于温度升高时,溶液中离子间相互作用力减小、黏度下降,使离子运动速度增加。在极稀溶液条件下,离子间力已不起作用,所以摩尔电导率总是随着温度的上升而变大。所以,人们把极稀离子浓度的水溶液摩尔电导率称之为极限电导率。根据经验,前人将各种电解质的极限摩尔电导率归纳为式(1-3)的形式并称之为

离子独立移动定律:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (1-3)$$

式中, λ_0^+ 和 λ_0^- 分别代表溶液中正离子和负离子单独的极限摩尔电导率(简称为离子电导率)。即每种离子在稀释情况下对溶液的极限摩尔电导率都有固定不变的贡献,且与共存离子的本性无关。

1.1.2 水溶液中离子的电迁移

在电解质溶液中通入电流以后,其中的正、负离子将分别向阴极和阳极迁移。因为两种离子的运动速度不同,阴、阳两极的离子浓度也会不同。所以,只要正负离子的迁移速度(v)不一样,则所分担的导电任务也有差别。人们将溶液中给定离子承担导电任务的分数,即某种离子迁移的电量与通过溶液的总电量之比,称之为离子迁移数:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \quad (1-4)$$

显然, $t_+ + t_- = 1$ 。结合 $\frac{Q_+}{Q_-} = \frac{v_+}{v_-}$ 可得

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}, t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (1-5)$$

式(1-5)表明,离子迁移数与溶液中正、负离子的运动速度有关。因此,凡是影响离子运动速度的因素就有可能对离子的迁移数产生影响。当溶液中电解质的浓度和温度变化时,离子迁移数也会随之改变。

离子迁移数的测定传统上采用希托夫法和界面移动法。后者是一种比较完美的方法,它是通过测定两种溶液间的界面移动来求解迁移数的。一些常见正离子的迁移数及其极限值如表 1-1 所示。

表 1-1 25°C 时,一些正离子的迁移数及其极限值

物质的量浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	HCl	NaCl	KCl	AgNO_3	CaCl_2	LaCl_3
0	0.821	0.396	0.491		0.438	0.477
0.01	0.825	0.392	0.490	0.4648	0.426	0.462
0.02	0.827	0.390	0.490		0.422	0.458
0.05	0.829	0.388	0.490	0.4664	0.414	0.448
0.1	0.831	0.385	0.490	0.4682	0.406	0.438
0.2	0.834	0.382	0.490		0.395	0.423

离子在电场中的运动速度,还与电位梯度 $\frac{d\varphi}{dl}$ (φ 为电位, l 表示电场中两极的距离)有关。一定离子在指定溶剂中电位梯度为每 1V 时的速度称之为该离子的淌度,也称为离子的绝对淌度,单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$,一般用 U 表示。

由于在无限稀释情况下 $\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$,所以可以推出

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}, t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} \quad (1-6)$$

表 1-2 是 25℃ 时无限稀释溶液中几种典型离子的淌度。可以看到, H^+ 和 OH^- 的淌度特别大, 这也是水电离产生的两种离子。 H^+ 在溶液中都是以 H_3O^+ 的形式存在, 在导电过程中它们可能按照图 1-1 那样的机理进行迁移。 当将一个 H^+ 质子交给邻接的水分子时, 后者就变成了 H_3O^+ 。 新形成的 H_3O^+ 再把质子 H^+ 交给 H_2O , 如此重复不断, 使 H^+ 的迁移速度比其他离子直接传递要快得多。 同样, OH^- 的迁移也是通过 H_2O 之间以相反方向传接质子来实现的。

表 1-2 25℃ 时, 无限稀释溶液中几种典型离子的淌度值

离子	$\lambda_0/$	$U_0/$	离子	$\lambda_0/$	$U_0/$
	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	$cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$		$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	$cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$
H^+	349.82	0.003 630	$1/3La^+$	69.50	0.000 721
Li^+	38.69	0.000 401	OH^-	198.0	0.002 050
Na^+	50.11	0.000 519	Cl^-	76.34	0.000 791
K^+	73.52	0.000 761	Br^-	78.40	0.000 812
Ag^+	61.92	0.000 641	I^-	76.80	0.000 796
NH_4^+	73.40	0.000 760	NO_3^-	71.44	0.000 740
$1/2Ca^{2+}$	59.50	0.000 616	CH_3/COO^-	40.90	0.000 423
$1/2Ba^{2+}$	63.64	0.000 659	$1/2SO_4^{2-}$	79.80	0.000 827

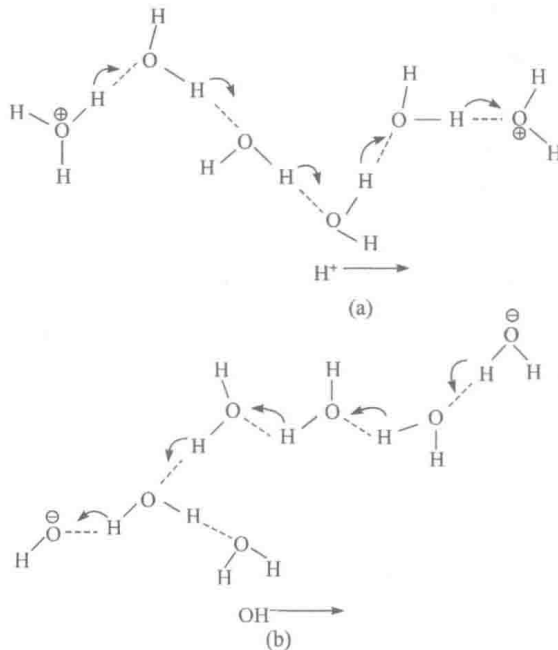


图 1-1 H^+ 和 OH^- 的迁移机理

1.1.3 溶剂的介电效应

在天然水体或污水与废水中,都含有大量无机物或有机物。而污水或废水的化学成分非常复杂,无机盐类和有机污染物的浓度有时会很高。如高浓度的染料废水中,往往含有一些可溶于水的硫酸盐、氯化物、阳离子染料或阴离子染料等化学物质。对溶液而言,这些物质都属于溶质。

一些无机盐是靠离子键将阳离子和阴离子结合在一起的,按照化学键理论,离子键的键能很高,即离子键的结合力是非常强的,因此无机盐如氯化钠的晶体非常稳定。但是,很多无机盐在水溶液中却非常容易溶解。出现这种现象的原因,是水作为极性溶剂发生的介电效应以及溶解过程的水合作用引起的。当盐类物质溶入水中时,极性很强的水分子马上就和溶质离子发生强烈的水合作用并释放出大量的热,从而促进了溶解反应的发生。但溶液的另一种作用——介电效应也不容忽视。根据库仑定律:

$$f = \frac{Z_+ Z_- e^2}{Dr^2} \quad (1-7)$$

若有相距为 r ,价数各为 Z_+ 和 Z_- 的一对离子,它们在真空($D=1$)中和在水($D=78.5$)中的吸引力相差可达 80 倍。可见,溶剂的介电效应使得离子间的作用大大削弱。而且,随着溶剂极性的增加,离子间力也会进一步减弱。由于水的介电常数非常之大,更有利于电解质在水中离解而不利于它们的重新缔合。

1.2 水及其溶液的电解现象

电解是将电化学方法用于水处理工艺的最重要过程。通过电解反应,可以将水中的有机和无机污染物通过电化学氧化还原反应进行降解、凝聚等方法去除。水中的某些有机污染物,可以通过电解氧化反应部分或彻底降解;而对于具有不饱和官能团的生色有机物,也可以通过阴极的电还原进行降解脱色。因此,针对不同的水质和水处理需要,研究和新的电解净水原理和电解净水方法是水处理理论研究和技术创新的重要内容。

1.2.1 电解池

水可以被电解生成 H_2 和 O_2 :



这是由于在通电以后,水电离产生的 H^+ 和 OH^- 分别在电流的作用下向阴极和阳极迁移, H^+ 在阴极被还原成 H_2 ,而 OH^- 在阳极被氧化为 O_2 。这一过程是通

过一种所谓的电解池来完成的。

在水溶液中,当外电源在两极上施加一定电压时,即有电流通过并在两极伴随着化学反应发生。这种过程即称之为电解,它是将电能转化为化学能的过程,而电解池是利用电能以发生化学反应的装置。常见的电解池原理如图 1-2 所示。

在电解进行时,溶液中正离子因受电场作用而迁移至阴极,并在阴极界面释放电子被还原。同时,溶液中的负离子则迁向阳极,并在阳极界面获得电子被氧化。习惯上,人们把电解时供给电子使物质发生还原的电极称为阴极;把接受电子使物质发生氧化的另一极称为阳极。

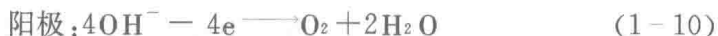
电解过程中所发生的化学变化与电解液的化学组成、物质浓度、电极材料、溶剂性质等因素密切关,但两极上析出的物质数量则和通过电解池的电量成正比。在水处理中,针对具有不同化学组成的水质条件,通过改变不同的电极材料、电极布置方式、电极作用过程和催化电氧化还原措施等,可获得不同的电解净水效果。

1.2.2 法拉第(Faraday)电解定律

Faraday 电解定律是阐明电和化学反应物质相互作用定量关系的定律,它是电解反应定量计算的基本依据,也是水处理电化学反应器设计、电化学参数确定和电解产物评价的基本依据。

(1) Faraday 第一定律:电解时,在两相界面间发生化学变化物质的量与所通过的电量成正比。

如式(1-8)所示的水电解过程,由阴极的还原反应和阳极的氧化反应共同完成:



对 H^+ 在阴极的反应,每 2 个 H^+ 需要得到 2 个电子,才能还原成 H_2 。这说明电解液中的 H^+ 越多,所需要的电子数目也越多。通过的电量与电极上反应的物质的量之间成正比。若电极上反应的物质的量为 W (以 g 表示),通过的电量为 Q (以库仑 C 表示),则

$$\begin{aligned} W &\propto Q \\ W &= KQ \end{aligned} \quad (1-11)$$

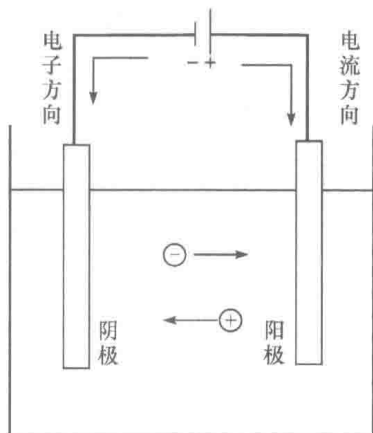


图 1-2 常见的电解池原理图