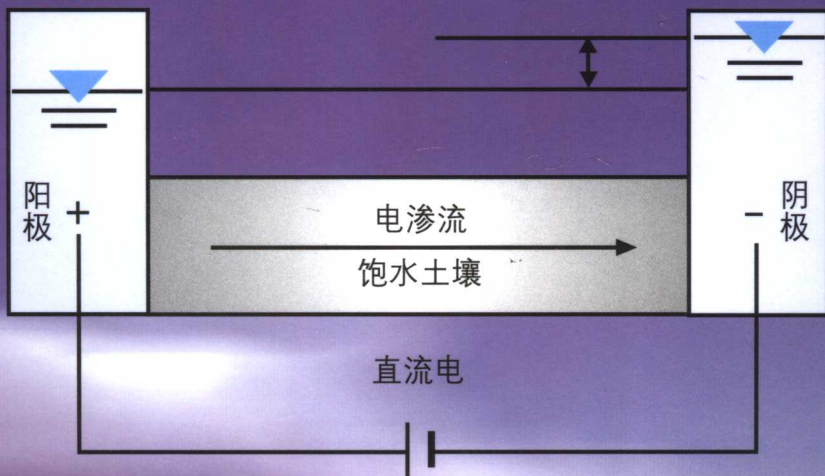


湖南科技大学学术著作出版基金资助

易清风 李东艳 编著

# 环境电化学研究方法



科学出版社  
www.sciencepress.com

湖南科技大学学术著作出版基金资助

# 环境电化学研究方法

易清风 李东艳 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

与环境化学的研究方法类似,环境电化学主要涉及两方面的研究:①从源头上杜绝或基本杜绝污染物的产生,这就是通常所说的绿色化学工艺;②电化学过程利用电子这一清洁的试剂实现氧化还原过程,避免了常规化学过程可能产生的二次污染问题。本书围绕这两方面问题,对电化学方法应用于环境化学领域内的研究成果进行了总结,其着重点在于介绍环境电化学的研究方法。因此,对通常的电化学研究技术,如线性电位扫描法等在进行研究各类污染物电解过程中的应用进行较详细的评述,以便为这一领域内的研究人员提供参考。

本书可供电化学、环境化学及其相关专业的研究人员参考,也可作为高等院校相关专业研究生的教材或高年级本科生的阅读材料。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境电化学研究方法/易清风,李东艳编著. —北京:科学出版社,2006

ISBN 7-03-016974-3

I. 环… II. ①易…②李… III. 环境化学:电化学-研究方法 IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 015501 号

责任编辑:杨 震 袁 琦 吴伶俐 王国华 / 责任校对:赵桂芬

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>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2006 年 6 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2006 年 6 月第一次印刷 印张: 13 1/4

印数: 1—2 500 字数: 253 000

定价: 40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 前 言

环境是人类赖以生存的基础，人类生存的质量不仅取决于物质生活水平的提高，而且也取决于人类所居住的环境是否更加贴近自然。人类的进步、国家的持续发展，都要求以不破坏环境为前提。环境化学正是以此为研究目标，实现环境的清洁化和绿色化。它运用化学的原理和方法，研究与解决人类生产生活过程中所产生的环境污染问题。从这一点来说，任何有利于污染物治理，或对环境友好的研究方法和研究体系，都值得人们去探索和开发。环境电化学正是利用了电化学这一特殊的化学过程，将电化学应用于环境的保护与污染的治理。环境电化学这一概念虽然只是在 20 世纪 90 年代末才正式被化学研究工作者和环境保护工作者所认同，但发展迅速，这一领域的研究也不断增多，产生的影响日益显著，理论研究与实际应用均取得了长足的进步。

与环境化学类似，环境电化学主要涉及两个方面的研究：①从源头上杜绝或基本杜绝污染物的产生，这就是通常所说的绿色化学工艺。采用电化学方法进行化学品的合成可以避免常规化学过程对环境产生的污染，反应过程中所涉及物质通常可以循环使用，达到零排放的目的。②电化学过程利用电子这一清洁的试剂实现氧化还原过程，避免了常规化学过程可能产生的二次污染问题。本书围绕这两个方面问题，对电化学方法应用于环境化学领域内的研究成果进行了总结，其着重点在于介绍环境电化学的研究方法，而非工程实际应用。因此，对通常的电化学研究技术，如线性电位扫描法等，在研究各类污染物电解过程中的应用进行较详细的评述，以便为这一领域内的研究人员提供参考。

全书共分 8 章。第 1 章从总体上概述了电化学在环境化学领域内的应用；第 2 章介绍了环境电化学研究中经常要用到的电化学基本理论；第 3 章介绍了常见的几种气体污染物的电化学研究的最新进展；第 4 章和第 5 章分别介绍了近几年来，在废水处理和土壤的电修复方面所取得的成果；第 6 章对氟利昂和生物废料的电化学法研究进展进行了评述，着重介绍了电化学技术处理氟利昂和生物废料过程中的研究方法；第 7 章涉及煤炭的电解研究，从热力学和电化学的角度进行了分析；第 8 章简单介绍了电化学法在膜基分离和有机物电合成方面的应用。本书力求通过不同的专题展示环境电化学的主要研究方法，希望能起到抛砖引玉的作用。

本书的第 4 章和第 5 章由李东艳（河南理工大学）编写，其余章节由易清风（湖南科技大学）编写。全书由易清风负责统稿和校阅。本书写作过程中，引用

并参考了国内外大量的文献资料，编者在此对这些资料的作者表示深深的谢意。湖南科技大学陈安华教授和刘德顺教授等对本书的写作提出了许多有益的建议，化学化工学院的研究生章晶晶、黄武和周健等对文稿中的部分插图进行了绘制，在此一并表示衷心感谢。作者特别感谢湖南科技大学图书馆的杨红女士，她承担了本书大量的文稿录入工作。

本书由湖南科技大学学术著作出版基金资助出版。此外，部分研究工作还受到了湖南省自然科学基金（03JJY6004）、湖南省教育厅青年基金（03B043）以及湖南省科技厅科技计划项目（05FJ3052）的资助，作者在此表示衷心的感谢。

限于作者水平，书中的不妥甚至错误之处在所难免，恳请读者指正。

易清风

2005年11月1日

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 环境电化学概论</b> .....	1
1.1 电化学修复与电化学循环 .....	2
1.1.1 引言 .....	2
1.1.2 直接电解 .....	3
1.1.3 间接电解 .....	5
1.1.4 膜基技术 .....	7
1.1.5 土壤的电修复 .....	7
1.1.6 气体污染物的电化学转化 .....	8
1.2 水的电化学消毒 .....	9
1.3 污染物的电化学传感器.....	10
1.3.1 电势型传感器 .....	11
1.3.2 安培和库仑型传感器 .....	11
1.3.3 伏安型传感器 .....	12
1.3.4 电导型传感器 .....	12
1.4 废水中有机物的电化学处理.....	12
1.4.1 用掺杂 $\text{SnO}_2$ 阳极材料氧化有机废水.....	13
1.4.2 氯代芳香族化合物的电解脱氯 .....	14
1.5 电化学法处理放射性废液.....	15
参考文献 .....	16
<b>第 2 章 电化学基本理论</b> .....	17
2.1 电池热力学.....	17
2.1.1 相间电位.....	17
2.1.2 电极电位.....	20
2.1.3 可逆电池电动势与电池反应 Gibbs 函数变之间的关系 .....	21
2.1.4 电解过程.....	23
2.2 电极过程动力学概述.....	25
2.2.1 电荷传递极化 .....	25
2.2.2 浓差极化.....	31
2.3 电位扫描技术.....	34

2.3.1	可逆反应	34
2.3.2	不可逆过程	35
2.3.3	几种典型的反应机理	37
2.4	其他电化学研究方法简述	41
2.4.1	电位阶跃技术	41
2.4.2	恒电流技术	43
2.5	电解过程性能评价	45
2.5.1	电流效率	45
2.5.2	能量效率	45
2.5.3	时空效率	46
	参考文献	46
<b>第3章</b>	<b>气体污染物的电化学法处理</b>	<b>47</b>
3.1	水溶液电解法处理 H <sub>2</sub> S 气体	47
3.1.1	硫化物碱性水溶液阳极氧化机理探索	48
3.1.2	阳极钝化消除的探索工作	51
3.2	电解法处理二氧化硫气体	56
3.2.1	二氧化硫间接电化学氧化	57
3.2.2	室温下 SO <sub>2</sub> 的直接电化学氧化	59
3.3	电化学法除去 NO <sub>x</sub>	60
3.3.1	用连二硫酸盐作为媒质的间接电氧化法	60
3.3.2	NO 在 Au/Nafion 膜上的电化学氧化动力学	61
3.4	电化学法同时除去 SO <sub>2</sub> /NO	65
3.4.1	电化学法同时除去 SO <sub>2</sub> /NO 的工艺流程	65
3.4.2	电解法除去 SO <sub>2</sub> /NO 的理论分析	67
	参考文献	70
<b>第4章</b>	<b>废水的电化学处理</b>	<b>73</b>
4.1	含无机盐废水的电化学处理	73
4.1.1	电沉积法在溶解性金属离子回收中的应用	73
4.1.2	有毒无机盐的电化学去除	73
4.1.3	电渗析技术	74
4.2	含有机物废水的电化学处理	76
4.2.1	废水中有机污染物的去除方法	76
4.2.2	电化学法去除有机物的原理	84
4.2.3	常见的几种电化学法	90
4.2.4	影响电化学法效率的因素	95

4.2.5 电化学法处理有机废水的特点与展望 .....	100
4.3 水的电化学消毒 .....	101
4.3.1 水消毒技术 .....	101
4.3.2 电化学消毒原理 .....	105
4.3.3 电化学消毒的应用 .....	107
参考文献 .....	108
<b>第5章 土壤中污染物的电化学法处理</b> .....	<b>113</b>
5.1 土壤中污染物的常规处理法 .....	113
5.1.1 异位治理法 .....	113
5.1.2 原位治理法 .....	115
5.2 电化学法修复污染土壤 .....	121
5.2.1 污染土壤的电动修复的发展 .....	121
5.2.2 污染土壤电动修复原理 .....	122
5.2.3 影响土壤电动修复的因素 .....	126
5.2.4 电动修复的能耗与投资 .....	131
5.2.5 土壤电动修复技术的应用 .....	133
5.2.6 土壤电动修复技术的优缺点 .....	135
参考文献 .....	136
<b>第6章 氟利昂和生物废料的电化学法处理</b> .....	<b>140</b>
6.1 用电化学方法对氟利昂进行转化 .....	140
6.1.1 氟利昂对臭氧的破坏 .....	140
6.1.2 二氯二氟甲烷在银和铅电极上的电化学还原 .....	141
6.1.3 氯氟碳化合物在其他电极上的还原 .....	145
6.1.4 氯氟碳化合物的间接电还原 .....	147
6.1.5 在固体聚合物电解质电池中的还原 .....	150
6.2 生物废料的电解氧化 .....	151
6.2.1 电解实验过程 .....	152
6.2.2 电解结果与分析 .....	153
6.2.3 在填充床反应器中的电解 .....	158
参考文献 .....	160
<b>第7章 煤炭的电化学处理方法</b> .....	<b>161</b>
7.1 煤炭的化学脱硫 .....	161
7.1.1 熔融苛性碱浸提脱硫法 .....	161
7.1.2 稀碱溶液浸提脱硫法 .....	162
7.1.3 化学氧化脱硫法 .....	162



7.1.4	溶剂萃取脱硫法	163
7.2	煤炭电化学脱硫的热力学分析与电解结果	164
7.2.1	黄铁矿电化学脱硫的热力学分析	164
7.2.2	煤中有机硫的电化学氧化脱硫热力学	165
7.2.3	酸性介质中煤的电化学脱硫	168
7.3	煤的电解氧化	168
7.3.1	煤浆液电解氧化制氢的提出	169
7.3.2	酸性介质中煤的电化学氧化	170
7.3.3	煤浆液电化学氧化机理探索	176
	参考文献	178
<b>第8章</b>	<b>减少环境污染物的电化学技术</b>	179
8.1	电化学膜基分离	179
8.1.1	导电透膜的制备方法、分离机理与应用	179
8.1.2	电化学离子交换法处理放射性废水	181
8.1.3	电化学膜法烟气脱硫	181
8.2	有机物的电合成	182
8.2.1	引言	182
8.2.2	苯甲醛的合成	185
8.2.3	烯烃的电解环氧化	194
	参考文献	199

## 第 1 章 环境电化学概论

环境保护是人类进步和发展的重要保证。利用化学方法防治在人类生产和生活过程中产生的污染是环境保护的一个重要领域。电化学方法作为一种特殊的化学过程，在环境保护，尤其在“三废”的处理过程中显示了其独特的优越性。目前，采用电化学方法来处理废气和废料的研究受到了很多学者的重视，作为一种研究方法，虽然大规模的实际应用目前还不能做到，但电化学方法的优越性已充分地显示出来了，例如：

(1) 用电解法可较高效率地除去煤中的有机硫和无机硫，不会降低煤的热值，而且还能回收重要的燃料——氢气。

(2) 用电解法可在低能耗下，高效率地除去硫化氢气体，同时能回收单质硫和高纯氢气，这一研究的成功进行有望代替目前处理硫化氢气体的 Claus 法，具有重要的应用前景。

(3) 用电解法可对目前严重污染大气的二氧化硫气体和氮的氧化物气体同时进行处理，电解时，采用某种氧化还原煤质中间体对气体进行氧化，然后再对反应了的这一中间体进行电解氧化。这一工作的结果是令人满意的，为二氧化硫和氮氧化物气体的更有效治理找到了一条新的途径。

(4) 随着城市规模的不断扩大，城市的排污系统也不得不相应地加以改造，这是一个费用高昂且难以解决的问题。目前，国外已有很多学者利用电解的方法对生物有机废料进行处理，并在提高电流密度和降低能耗上取得了进展，为这一工作的进一步开展打下了坚实的基础。

(5) 许多化工厂排放出的废水中含有少量有毒且难以降解的有机化合物。通过控制适当的电势可使这些有机物在活性炭表面上进行有效的电吸附，吸附后的活性炭可通过加热而得到再生，或者通过控制电势使吸附和脱附过程循环进行。在活性炭表面上进行电吸附的另一个应用是富集并回收有价值的生化物质。

(6) 绿色化学的主要内容之一就是在化学物质的合成过程中，不会产生或很少产生对环境污染的物质。化学家们利用各种新的合成方法以及通过改善合成过程来达到这一目的。其中，电化学方法应用于有机物的合成过程受到了广泛的注意，而且也获得了很多有益的研究结果。

以上几点只是电化学方法在环境污染治理与回收等方面应用的几个简单的例子。目前，电化学方法在环境化学领域内的应用越来越广泛，环境电化学这一概念也频繁地出现在各类文献期刊中。虽然还未见到它的完整的表述，但根据它

的应用范围,可以认为,所谓的环境电化学 (environmental electrochemistry) 指的是将电化学应用于环境化学的一个新的研究领域。国际电化学协会于 1998 年和 1999 年分别召开了第 49 届和第 50 届大会,大会将环境电化学列为专门研讨的主题,这标志着环境电化学的地位已正式确立。

电化学应用于环境污染物的治理范围已越来越广泛,其内容包括:①用于有机污染物和无机污染物环境监测的电化学分析仪器和电化学传感器的研究与开发;②废水中各种重金属、有毒有机物和其他对环境有害的物质的电化学去除;③土壤和污泥的电动修复 (electrokinetic remediation);④饮用水的电化学消毒;⑤气体污染物的电化学法处理等。

本章主要概述性地描述了电化学应用于环境化学领域内的几个主要方面,以便读者能够大致了解环境电化学的内容;所介绍的内容主要来自文献 [1~3],这些文献均对环境电化学的研究进展做了评述,本章直接引用了它们的许多内容。

## 1.1 电化学修复与电化学循环

### 1.1.1 引言

电化学过程给污染问题的防治与修复提供了许多有应用前景的方法。电化学方法的优势主要有:①适用性广。直接或间接的氧化或还原、相分离、浓缩或稀释,均可用来处理许多污染物,如气体、液体和固体,同时也能处理各种不同量的污染物,从毫升级到兆 ( $10^6$ ) 升级都可以进行。②能量效率高。电化学过程通常比其他非电化学过程所需要的温度低,反应的电势可以控制,电极和电池也可以按照要求进行设计,这样可使能量损失降到最低。③容易自动化操作。电化学过程的主要变量是电势 ( $E$ ) 与电流 ( $I$ ),它们特别适合于自动化控制。④对环境友好。电化学过程所采用的主要试剂是电子,它是一种清洁的试剂。除了电子之外,电化学过程通常不需要其他额外的试剂。此外,电化学过程的选择性通常都比较高,可以防止许多不需要的副反应的发生。⑤成本比较低。所需要的设备以及操作过程都比较简单,如果设计合适,其成本也是较低廉的。当然,电化学过程的优点还有许多,此处不再一一陈述。

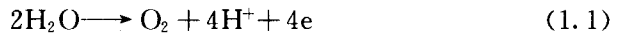
在清洁生产过程中,要求工艺对环境的“零排放”,这种“零排放”技术对电解槽的设计有特殊的要求,从而使电活性物质(指参与电极反应过程的物质)以高的转化率进行电极反应。从这一点来说,经过电化学过程处理后,有害物质的浓度值应在非常低的范围之内。

电化学反应器中所使用的电极的类型较多<sup>[1]</sup>:从有效反应面积来说,有二维电极与三维电极;从运动与否来说,有静止电极与运动电极,如旋转电极等。具

体分类见第4章。

### 1.1.2 直接电解<sup>[1]</sup>

在某一电极上,以及在合适的电化学反应器和合适的电势下,运用直接电化学氧化或还原的方法将废水中的污染物进行转化或除去的过程叫做直接电解。这里说的直接电解指的是氧化或还原过程直接在惰性电极上进行,没有其他物质的参加,例如,没有电子媒质电对以及生物类物质参加。然而,反应过程中总会存在副反应,有时,想要除去废物的反应可能不是占优势的反应,而溶剂的分解反应等副反应反而总是存在于反应体系中,例如:



虽然这些副反应对整个过程的效率是不利的,但它们的进行同时引起了体系pH的变化,这些变化又可能对主反应带来某些有利的影响。例如,利用电化学方法将毒性很大的 $\text{Cr}^{6+}$ 转化为 $\text{Cr}^{3+}$ 的过程中,阴极上产生的氢氧根[式(1.2)],将电化学反应产生的 $\text{Cr}^{3+}$ 转化为难溶解的氢氧化物沉淀,因此,这类溶剂的分解反应在一定程度上是有利于 $\text{Cr}^{6+}$ 的去除的。

为了进一步说明直接电解法的特点,下面对这一类型常见的电解过程进行较详细的阐述。

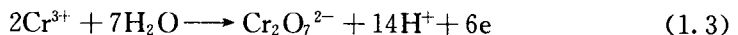
#### 1. 阳极过程

直接电解氧化能降解许多有机物或无机物。表1.1列出了几个有代表性的例子。

表 1.1 直接阳极过程的几个例子

污 染 物	污染物直接阳极电解的产物	说 明
氰化物	$\text{NH}_4^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ 或 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 、氰酸盐	产物与 pH 有关 产物毒性很低。氰化物浓度在 0.25~1.00mol/L 之间时,其转化的电流效率接近 100%
染 料	无色物质	用活性炭作电极
苯胺染料	无色物质	脱色率大约 99.9% 转化率接近 97.5%, 其中 72.5% 为 $\text{CO}_2$ 。电流效率为 15%~40%
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{6+}$	虽然过程是一个密闭的回路,但产物的毒性却更大

直接过程中一个有代表性的例子是 $\text{Cr}^{3+}$ 到 $\text{Cr}^{6+}$ 的氧化。反应可以表示为



上述反应在实际中应用的一个例子是:在医药工业、电子工业和航天工业等部门中,把 $\text{Cr}^{6+}$ 用作一个可以再生的氧化剂。废水中 $\text{Cr}^{3+}$ 的氧化可以在用

Nafion作为隔膜而分开的流动型电解槽 (flow cell) 中进行, 阳极为氧化铅或不锈钢, 或是  $\text{PbO}_2$  修饰过的陶瓷。

有机物也可以容易地用电化学方法进行氧化, 其氧化的程度或难易程度可用所谓的“电化学氧化性指数” (electrochemical oxidability index, EOI) 来估算, EOI 表示在有机物电化学氧化过程中的平均电流效率, EOI 的值越大, 表示有机物越容易被氧化。通过计算用于氧化有机物的那部分电流 (因为有一部分电流可能用于其他反应, 如用于氧化水), 以及通过把这部分电流转化为每克有机物所对应的氧的克数, 则电化学需氧量 (electrochemical oxygen demand, EOD) 可以定义为

$$\text{EOD} = m_{\text{O}_2} / m_{\text{org}} = (It/4F)\text{EOI}(32/m_{\text{org}}) \quad (1.4)$$

式中:  $I$  为电解电流;  $t$  为电解时间;  $m_{\text{org}}$  为有机物质量;  $F$  为 Faraday 常量。

## 2. 阴极过程

从废水中除去有毒金属离子是阴极过程的重要部分。在化工过程中所排放的流体中, 金属离子的浓度  $[\text{M}^{n+}]$  可以高达  $10^5 \text{ ppm}$ <sup>①</sup>, 而允许排放的浓度通常也就  $0.05 \sim 5 \text{ ppm}$ , 通常采用电化学方法将这些金属离子还原到金属态, 后者是可以回收利用的, 由于在这种电解过程中, 金属离子的浓度越来越低, 因此强化质量转移过程就十分重要。如果  $[\text{M}^{n+}]$  相对较高, 比方说达到  $100 \text{ ppm}$  级, 则使用二维电解槽就可达到强化质量转移过程的目的, 例如, 使用旋转圆筒形电解槽; 但如果  $[\text{M}^{n+}]$  很低, 则使用三维电极更为合理。采用电化学方法回收废水中的金属以实现污染控制, 在经济上也是比较合算的。

氯代有机物也是另一类污染物的主要来源, 它们也可以通过阴极还原来进行处理。经过某种取代反应机理, 这些化合物在酸性或碱性溶液中被还原, 从而产生毒性较小的芳香族型化合物以及氯离子。表 1.2 列出了几个直接阴极过程的例子。

表 1.2 直接阴极过程中的几个例子

电极外型	金属离子	说 明
(1) 孔状		
孔性 RVC	$\text{Cu}^{2+}$	与平板电极比较, 电流密度得到强化, 达 $100 \sim 250$ 多倍
石墨带	$\text{Cr}^{6+}$	电荷效率 $92\%$ 左右
充填金属 (Cu, Ag) 纤维	$\text{Cu}^{2+}$	
Galvanized 钢网	$\text{Pb}^{2+}$	可以还原到 $2.5 \text{ ppm}$ 左右

① ppm 一般可改为 “ $\times 10^{-6}$ ”, 也可根据具体情况改为  $\mu\text{g/g}$ 、 $\text{mg/L}$ 、 $\mu\text{L/L}$ 、 $\text{mg/m}^3$  等, 下同。

续表

电极外型	金属离子	说 明
(2) 填充床电极		
石墨粒	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ag}^{+}$	
石墨带和研磨状石墨	$\text{Cu}^{2+}$	在阳极上螯合剂同时被处理
有孔盘电极	$\text{Cu}^{2+}$ 等	在一定条件下同时除去氰化物
(3) 旋转圆筒电极	$\text{Cu}^{2+}$ 等	$\text{Cu}^{2+}$ 为 100~10ppm, 电流效率 72%
(4) 运动床电极	$\text{Cu}^{2+}$ 等	$\text{Cu}^{2+}$ 由 1000ppm 到 10~20ppm, 电流效率达 85%
(5) 流动床电极	$\text{Cu}^{2+}$	由 350ppm 转化到 20ppm

### 1.1.3 间接电解<sup>[1]</sup>

间接电解指的是用电化学方法产生的氧化还原试剂 (redox agent) 与污染物进行化学反应, 将后者转化为无毒或者毒性较小的产物, 这个氧化还原试剂起着将电子在污染物和电极之间进行交换的中间媒介作用。间接电解过程相当于化工过程中的“开/关”按键, 因为电流供应切断时, 反应立即停止。间接电解过程中, 为了获得高的电流效率, 必须要求: ①产生媒质的电势不得接近氧或氢的析出电势; ②媒质产生的速率必须很大; ③媒质和污染物反应的速率必须高于其他任何竞争副反应的速率; ④污染物或其他物质的吸附程度必须很小。根据氧化还原电对可逆程度的不同, 间接电解又分为可逆与不可逆两种。

#### 1. 可逆过程

这里的可逆过程指的是氧化还原试剂可以电化学再生, 并且在过程中可以循环使用。表 1.3 列出了几个有代表性的例子。

表 1.3 间接电解过程的几个例子

可逆电对	污 染 物	说 明
$\text{Fe}(\text{II}/\text{III})$	carbonaceous 废料 $\text{Cr}^{6+}$	温度为 120~150℃ 的反应器 还原到 $\text{Cr}^{3+}$ 。直接还原在动力学上是缓慢的
$\text{Mn}(\text{II}/\text{III})$	$\text{Cr}^{6+}$	反应条件比 $\text{Fe}(\text{II}/\text{III})$ 更为温和
$\text{Ag}(\text{I}/\text{II})$	有机物	有机碳以 98% 的转化率转化为 $\text{CO}_2$
$\text{Cl}^-/\text{ClO}^-$	氰化物	使用这一媒质的氧化反应比直接氧化反应更快

使用水溶性的氧化还原电对时, 在某些情况下需要进行液-液分离步骤, 这显然增加了实际操作的麻烦。因此, 有时用某些不溶性的无机催化剂, 如  $\text{BaO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{NiO}$  等来代替, 它们悬浮在溶液中, 可以被氧化到高价态, 而它们的高价态又可以反过来氧化不需要的污染物。这一方法只需简单的分离过程, 因为固-液分离容易进行。此外, 如果想要完全避开这一分离过程, 有些氧化还原电对, 如  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等, 可以固定在电极表面上。

有些化学污染物的氧化降解过程属于转移—O的阳极过程，它们通常在过电位很大的电势范围内进行，这个电势范围内发生  $\text{H}_2\text{O}$  的放电从而产生氧气。因此，通常对电极表面进行修饰，以使转移—O的过程的速率达到最大，而同时又达到抑制氧析出的目的。

## 2. 不可逆过程

上面在讨论可逆过程中，所提到的氧化还原试剂具有催化剂特征，因为在过程中它们反复循环使用。然而，间接电解也可以应用于电化学不可逆的场合，如氯、次氯酸根、过氧化物和臭氧的产生。这些物质被广泛应用于水的电化学消毒过程中。

### 1) 短暂中间体的电化学制备

电子  $e_{\text{solv}}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}_2^-$  和  $\text{HO}_2^-$  均属于电化学产生的寿命很短的中间体，它们用于分解污染物的效果很好。反应过程中，为了消除不必要的副反应产物，中间体的产生是个很重要的步骤。例如，以  $\text{SnO}_2$  为阳极，废水中的酸类物质电化学氧化到  $\text{CO}_2$  的过程中就涉及高氧化性的  $\cdot\text{OH}$  自由基的产生。众所周知，过氧化氢与亚铁离子作用可以产生这类自由基：



上述过程可以采用电化学法实现：氧气在阴极还原产生过氧化氢，同时  $\text{Fe}^{3+}$  还原后又产生  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\cdot\text{OH}$  自由基可以将废水中的  $\text{CN}^-$  氧化到  $\text{CNO}^-$ ，还可以将甲苯或各类取代甲苯化合物氧化到相应的酸类物质。

### 2) 废物的电化学除去

以硫酸和尿作为电解质，生物有机废料能间接电解转化为无色无味产物，转化率达 95%，产物中没有  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  或  $\text{NH}_3$ ，在尿的电解过程中，有机物质的氧化是通过在尿中的  $\text{Cl}^-$  的阳极氧化所产生的  $\text{ClO}^-$  来实现的。

### 3) pH 调控

水的电解过程中，阳极上所产生的  $\text{H}^+$  导致阳极液酸化。例如，这一效应可用来促进蛋白质的凝固，但需要严格控制酸度，以避免蛋白质变性。同样，阴极产生的  $\text{OH}^-$  可用来沉淀溶液中的某些金属离子，也可以使平衡朝形成  $\text{CO}_3^{2-}$  的方向移动，从而使硬水中的  $\text{Ca}^{2+}$  以  $\text{CaCO}_3$  晶体沉淀出来。

### 4) 电浮选和电凝聚

水溶液电解过程中所产生的气体（如  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ ）可以用来将污染物（如脂肪和油）附着在气泡上并将它们带到液面上，从而很容易将其收集并除去。电浮选过程中经脉冲作用而产生的气泡的大小合适。如果在阴极产生氢气的过程中，阳极使用  $\text{Fe}$  或  $\text{Al}$ ，则阳极氧化所产生的  $\text{Fe}^{n+}$  或  $\text{Al}^{3+}$  和阴极所产生的  $\text{OH}^-$  反应产生不溶性的氢氧化物沉淀，这些沉淀可吸附溶液中的有毒物质（如  $\text{Cr}^{6+}$ ）。这种

电化学方法所产生的固体泥状沉淀物要比化学法的效果好。此外,在水/油乳浊液中,  $\text{Fe}^{2+}$  中和了胶体粒子的负电荷,从而促进胶体粒子的联合浮选过程 (flocculation), 这一效应使乳浊液的分解变得更加容易。电场也能加速溶液中带电胶体粒子的运动,从而增加了粒子之间碰撞的机会。联合采用电浮选和电凝聚可使悬浮物降低 99%, COD 下降 99%, BOD 下降 91%, 磷酸盐和有色物 100% 去除。电凝聚法几乎可以完全 (98%~100%) 去除废水中的染料物质。该技术可应用于化工、染料、选纸、皮革和石油等工业部门。

#### 1.1.4 膜基技术<sup>[2]</sup>

膜分离过程中,电渗析是较为重要的一种技术。该技术以电位差为推动力,通过选择性交换膜把物质从溶液中分离出来,从而实现溶液浓缩、淡化、精制或纯化的目的。它具有能耗低、药剂少、适应性强、操作简便、可实现自动控制等特点,已用于废液和废水处理,同时达到回收资源的目的。

(1) 废液与废水处理。电渗析可以从镀镍废水中回收 Ni; 镀镉废水中回收 Cd; 合成纤维工业废水中回收  $\text{ZnSO}_4$ ; 除锈剂生产废水中回收丁炔二醇; 涤纶厂二甲苯氧化液中回收 Co; 照相显影液中回收对苯二酚; 氧化亚铜、氧化锌生产中含  $\text{CN}^-$  废水处理; 金矿含  $\text{CN}^-$  废水处理; 航天器上人体液中回收饮用水以及放射性废水处理等方面。

(2) 废气处理。将废气中  $\text{SO}_2$  用 NaOH 吸收,再氧化生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 通过电渗析可生成 NaOH 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 从而得到有价值的产品。

(3) 磷酸的纯化与浓缩。在湿法磷酸生产中利用电渗析浓缩  $\text{H}_3\text{PO}_4$  使其浓度达 4.11mol/L, 并使 Mg、Fe、Al 杂质去除率分别达到 98.13%、95.83%、100%。

(4) 乳酸生产。利用电渗析从发酵液中浓缩与纯化乳酸,浓度高达 400g/L。

#### 1.1.5 土壤的电修复<sup>[2]</sup>

电修复 (electroremediation 或 electroreclamation) 也称为电动修复 (electrokinetic remediation)。所谓土壤的电修复是将合适的阳极和阴极垂直地放置在地下并且施加低功率直流电场以去除土壤中的无机或有机污染物,对被污染的土壤进行现场修复。电极成对地水平或垂直放置在土壤中,地下水或由外部提供的流体被用作电解液,电流在地下流过,引起污染物移动。通常,目标是将污染物从相对不易达到的场所移向电极附近使其能容易地被处理。在电场作用诱导污染物迁移的主要机理是电迁移、电渗透和电泳。一般认为,在绝大多数土壤中电迁移所引起的离子迁移最为显著,通过电渗透的传质至少比其低一个数量级,而电泳所起的作用有限。电修复主要用于受重金属污染土壤的处理,这已在美国和荷



兰等地成功地进行实地试验,证实了其可行性。由于实际体系的复杂性,在一些情况下,污染物起初在电场作用下产生的移动最后会变得很慢或者停止,大部分污染物仍留在土壤中,一些研究提出了合适的控制方法,如加入酸性溶液以改善电极附近的化学和水力条件以保持污染物的移动。这种电动技术除了去除重金属外,当与其他技术结合时还能去除土壤中的极性或非极性有机物。土壤的电修复将在后面章节中介绍。

### 1.1.6 气体污染物的电化学转化<sup>[3]</sup>

一些气体污染物也可以用电化学法去除。烟道气中 SO<sub>2</sub> 的脱除可采用电化学法进行。该工艺基于一种间接电氧化过程,通过氢溴酸的电解来产生溴,后者作为氧化剂化学氧化吸收于反应器中的 SO<sub>2</sub>。反应式如下:

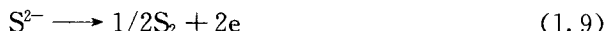


上述反应得到两种有价值的产品:硫酸和氢气。溴的转化率为 100%。合适的电极材料为耐蚀耐热镍基合金阴极和 RuO<sub>2</sub> 涂覆钛阳极,两者展示了良好的稳定性。反应器为叠层碟形电极膜电解槽。在正常操作条件下电流效率约为 90%。该法已有工业化装置在运行。

一些从燃料电池开发中借来的电解技术已被用于 H<sub>2</sub>S 和 NO 的去除。例如,采用类似于熔融碳酸盐燃料电池的电解槽,以多孔镍为电极,电解含 H<sub>2</sub>S 的气体,可将 H<sub>2</sub>S 基本上去除。当气体流过电解槽的阴极时, H<sub>2</sub>S 被还原为氢气和硫离子:



然后硫离子迁移经过电解液,在阳极氧化为单质硫:

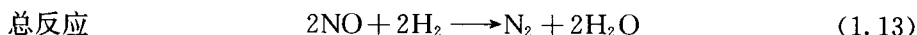
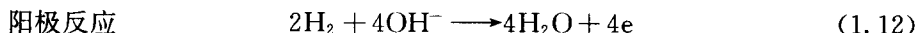
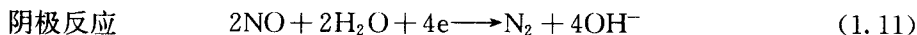


总反应为



水溶液电解法也可从硫化氢中提取硫磺和单质氢,这一领域的研究也取得了很大进展,具体内容将在后面章节中讨论。

利用一种 (H<sub>2</sub>-NO) 燃料电池反应器电催化还原 NO 至 N<sub>2</sub>。NO 的分解和发电可同时进行。使用带有贵金属催化剂的气体扩散电极。槽电压 0.25V 时法拉第效率大约 80%。



CO<sub>2</sub> 是温室效应气体,可用电化学还原活化使之转化为有机物。已从以下 4