

电化学水处理机理、电极材料研发及工程化应用

汇报人：韩卫清



南京理工大学

NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

目 录

1. 电化学水处理机理
2. 电化学反应动力学理论
3. 高寿命高催化功能电极研发
4. 典型应用案例
5. 总结和结论

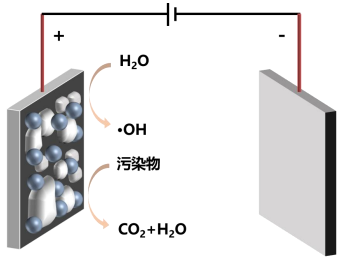


1、电化学生水处理机理——背景介绍

工业污染防治向资源化利用和健康管控转变，**污染物深度净化和低碳技术**成为重大需求和前沿热点



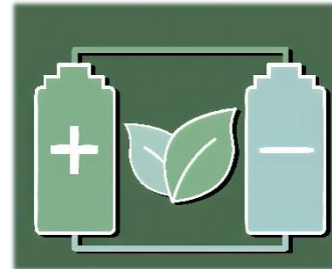
电化学技术



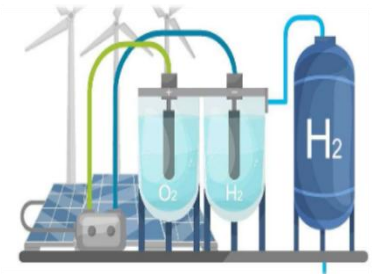
← 高效去除污染物



← 无二次污染



← 节能降碳



← 资源化回收

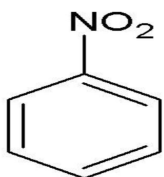
电化学技术兼具**电子传递**、**多级活性物种**介导的氧化与还原特性
是实现废水**碳污协同**和**风险控制**的最有效方法之一

1、电化学水处理机理——直接还原氧化

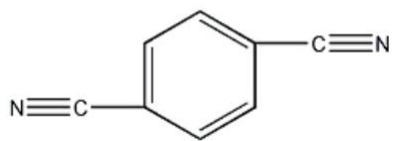
直接电子传递机制

通常涉及**电极表面与反应物**之间的直接电子转移。要求**反应物能够接触在电极表面**，并通过电极与反应物之间的**电子交换**来实现氧化还原反应

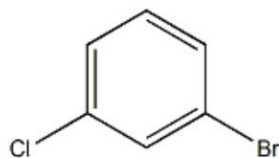
难氧化物质——阴极还原



硝基苯

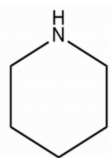


苯腈

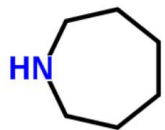


含卤（氟氯溴）有机物

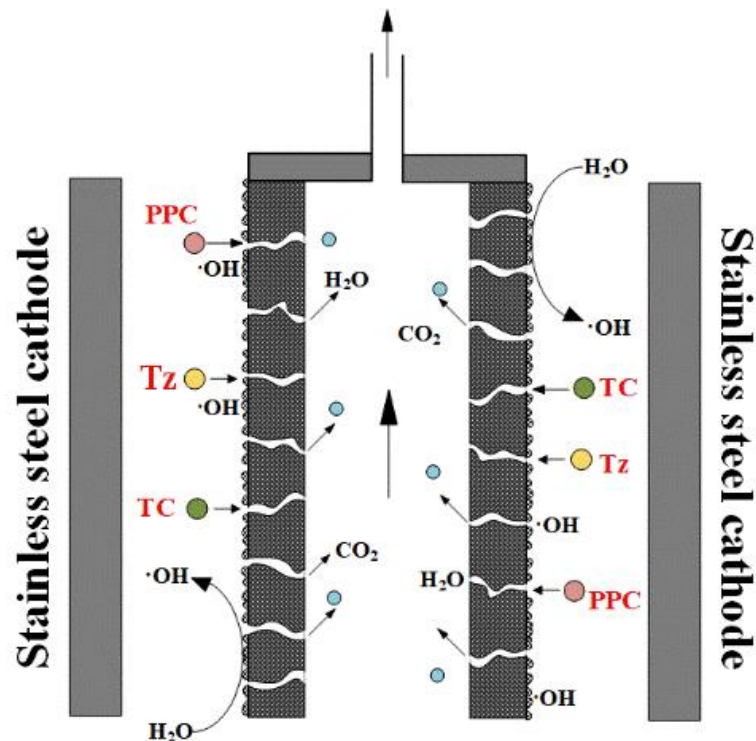
含氧物种难氧化物质——阳极失电子氧化



哌啶



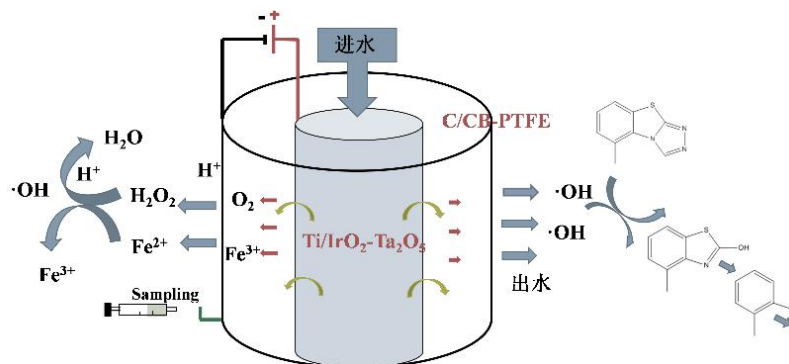
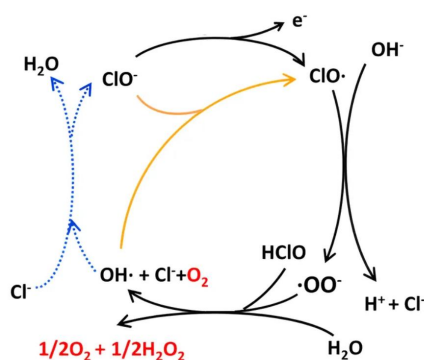
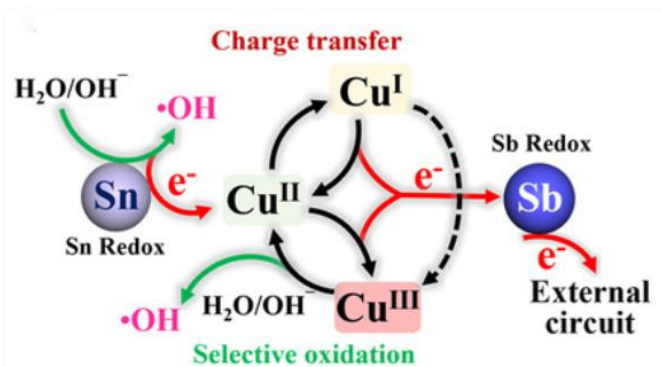
环己亚胺



1、电化学水处理机理——间接氧化

原理

电极表面产生氧化电位较高的中间产物 ($\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 ClO^- 等)，从而去除污染物



羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)

氧化电位2.80eV，与大多数有机污染物都可以发生快速的链式反应，**无选择性**地把有害物质氧化成 CO_2 、 H_2O 或矿物盐，无二次污染。也生成次级氧化物 H_2O_2 、 O 、 O_3 等

氯及次氯酸根 (Cl^- 、 ClO^-)

进水中含有氯离子时，经电化学氧化生成次氯酸盐及氯气。次氯酸根在酸性、中性和碱性溶液中都有强氧化性。

过氧化氢 (H_2O_2)

氧气在阴极得电子，发生还原反应生成过氧化氢。（电芬顿）

1、电化学水处理机理——电芬顿技术

定义

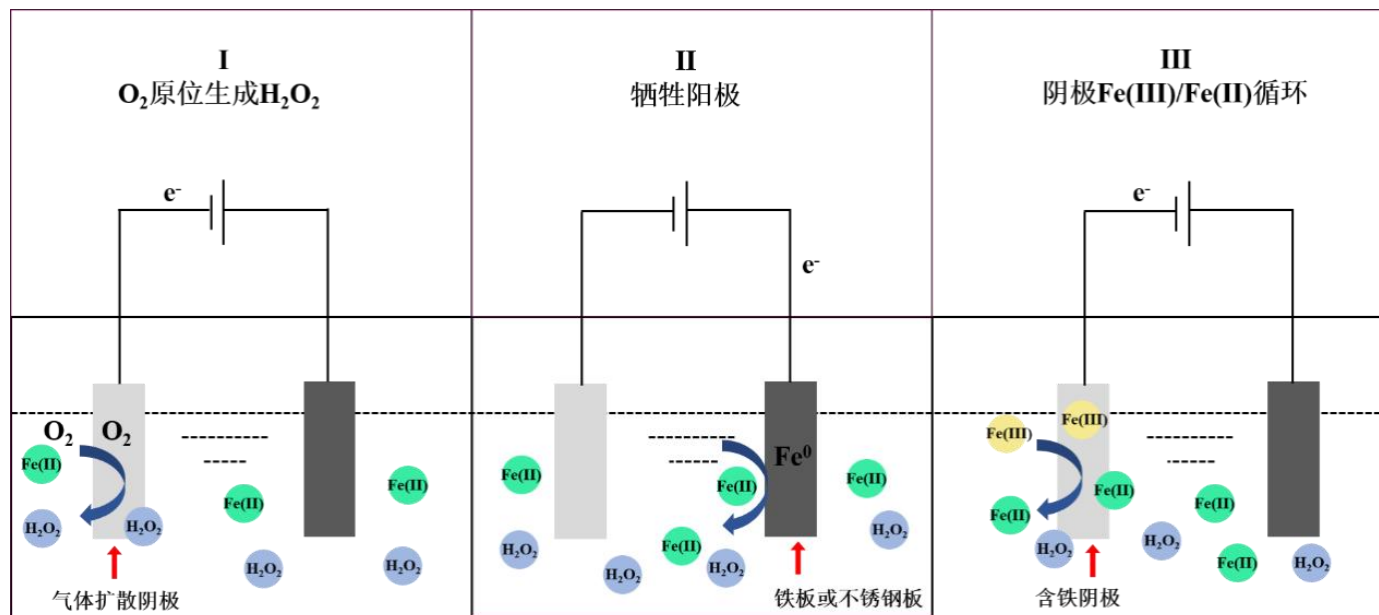
利用电化学手段原位生成一种或两种Fenton试剂（Fe(II)、H₂O₂）的氧化技术。



阴极反应



阳极反应



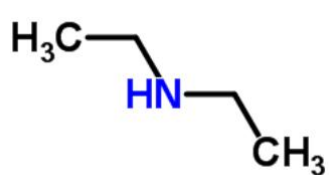
电芬顿技术减少了试剂成本及运输风险，且对难降解废水具有良好效果，受到广泛关注。

1、间接氧化——物质降解选择利用

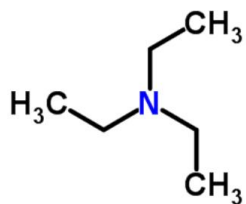
原则

根据水中所含污染物质，选择性选择阴阳极电极材料，在水中发生不同的氧化还原反应

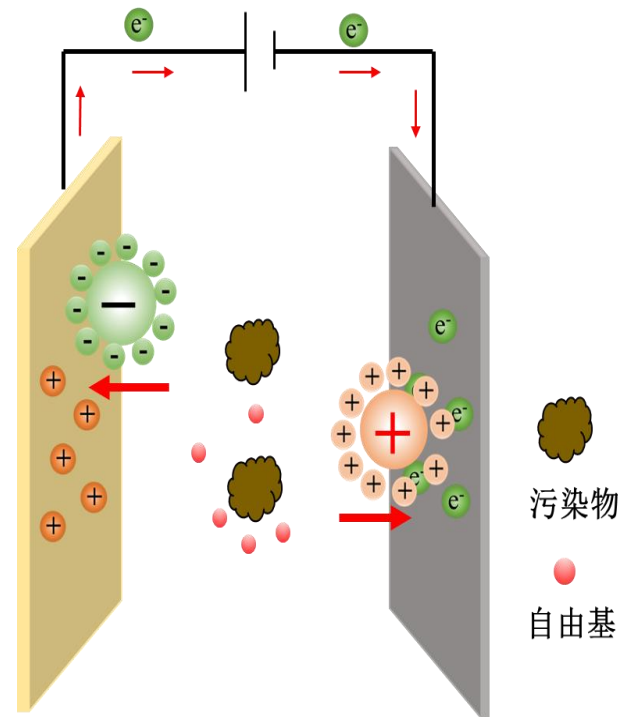
- 物质完全矿化——高析氧电位惰性电极
- 氨氮脱除——阳极析氯反应——氧化钨催化层电极
- 硝态氮脱除——阴极还原和阳极析氯反应——氧化亚铜和氧化镍图层阴极
- ★ 低分子有机氮脱除——防止羟基自由基氧化羟胺生成



二乙胺



三乙胺



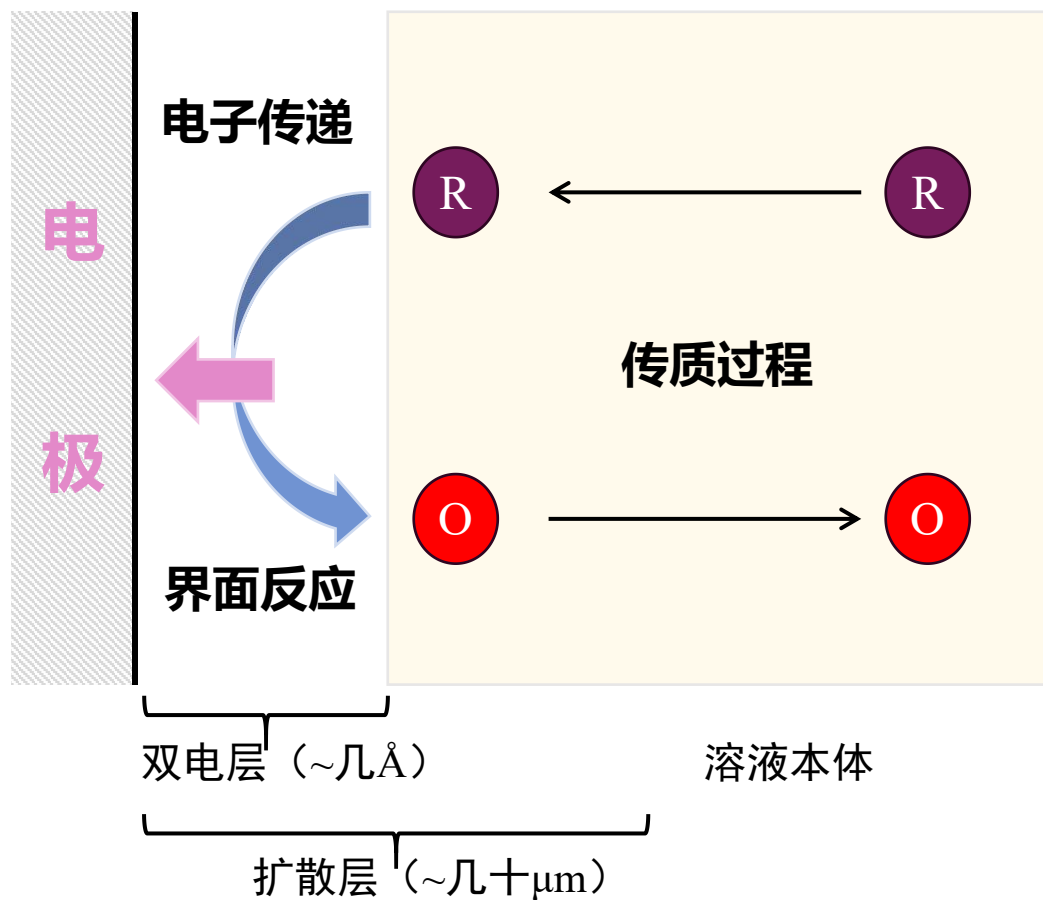
目 录

1. 电化学水处理机理
2. 电化学反应动力学理论
3. 高寿命高催化功能电极研发
4. 典型应用案例
5. 总结和结论



二、电化学反应动力学

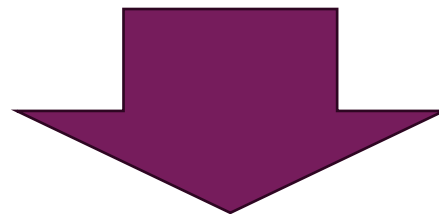
电化学动力学：电化学反应速度与电极、施加电位、反应物浓度等相关。



电极反应过程示意图

电化学反应过程主要包括：

- ①电极基体-催化层之间的**电子转移**
- ②电极与溶液**界面层**的**催化反应**
- ③反应器内溶液与电极反应界面的**扩散传质**。



从电化学反应动力学的角度出发，提出了**电子传递动力学**、**界面反应动力学**和**扩散传质动力学**理论。

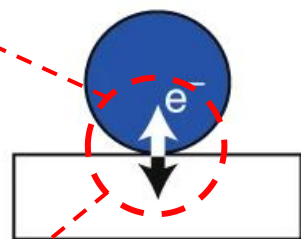
2.1 电极基体-催化层间电子传递

电极的组成

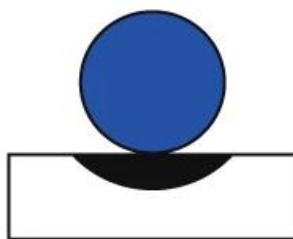
- **基体**：处于电极**内部**，支撑催化层的基础
- **催化层**：位于电极**表面**，具有高活性的催化剂，是电化学反应的活性位点

电极基体通常是非惰性的，会与催化层相互作用并产生新的界面

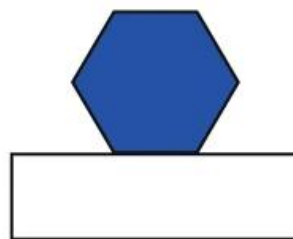
基体与催化层间的界面可发生**电荷重排**，有利于**加速电子传递速率**



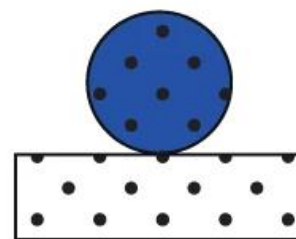
电荷转移



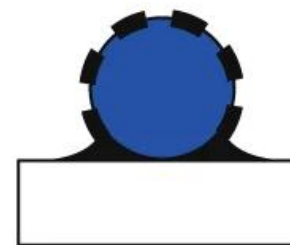
界面周界



纳米颗粒



化学分散

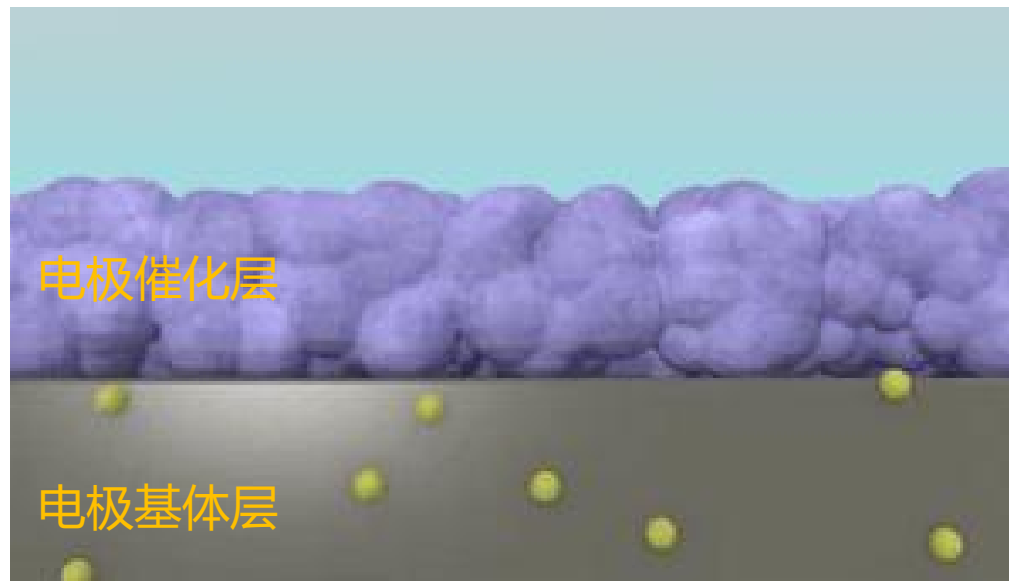
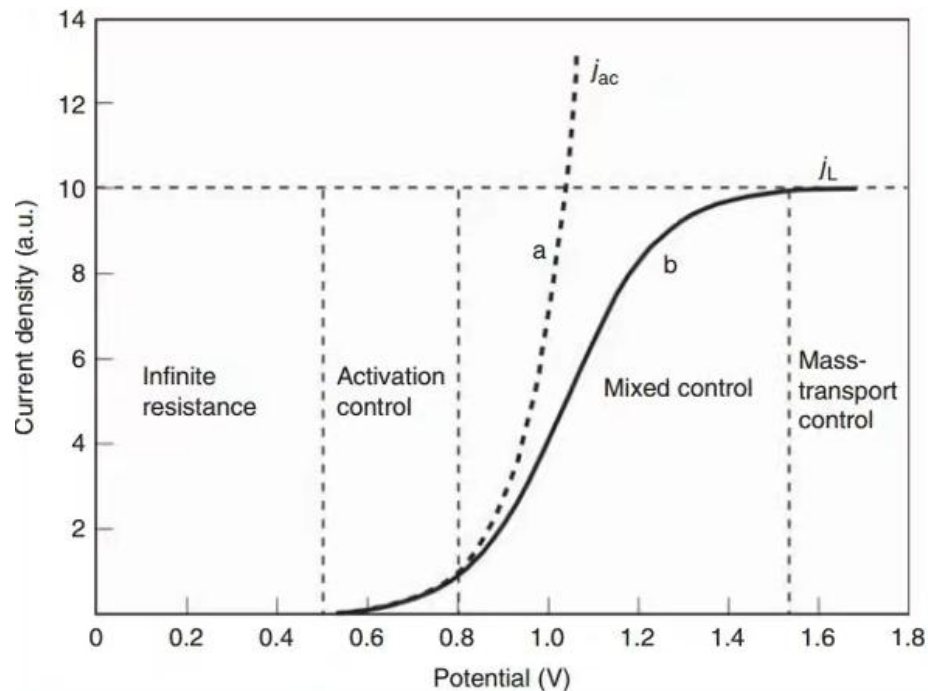


相互作用

几种主要的基体与催化层相互作用示意图

2.1 电极基体-催化层间电子传递动力学

□ 不同电位下的电极电流密度受控因素不同



电极基体与催化层间电子转移示意图

电极应满足的条件:

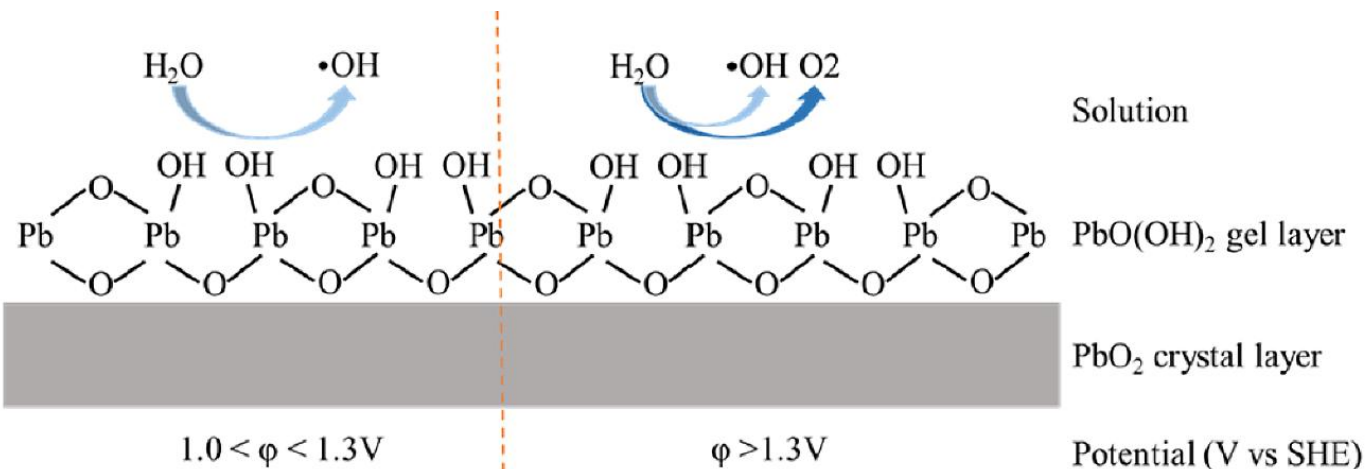
- 1、电子传输更快、良好的导电性;
- 2、更多的电子转移位点和活性位点;
- 3、最优的中间体吸附和电子转移。

目前电极应用存在的问题:

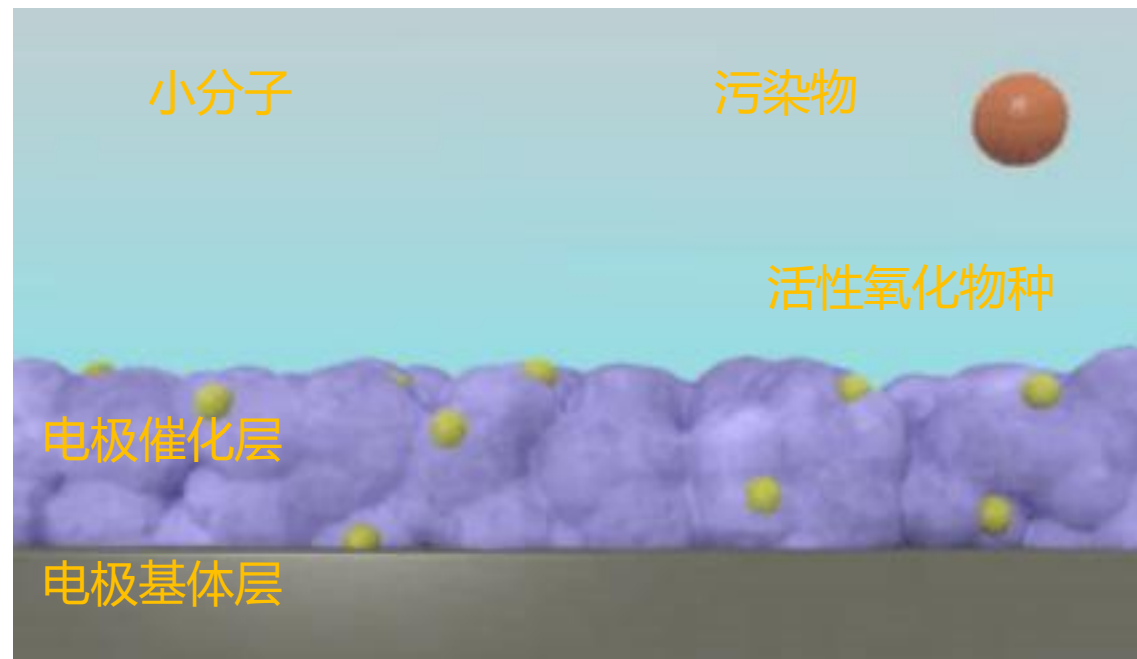


2.2 电极-溶液界面反应动力学

□ 电极界面反应：包含**电子转移**、**羟基自由基($\cdot\text{OH}$)**在内的**多级活性物种**介导的氧化与还原反应



电极界面活性氧化物种($\cdot\text{OH}$)产生机理

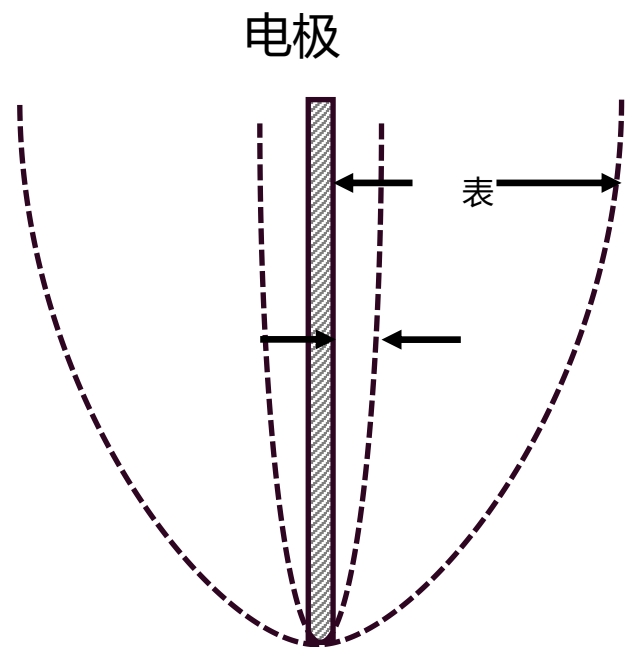


电极界面反应示意图

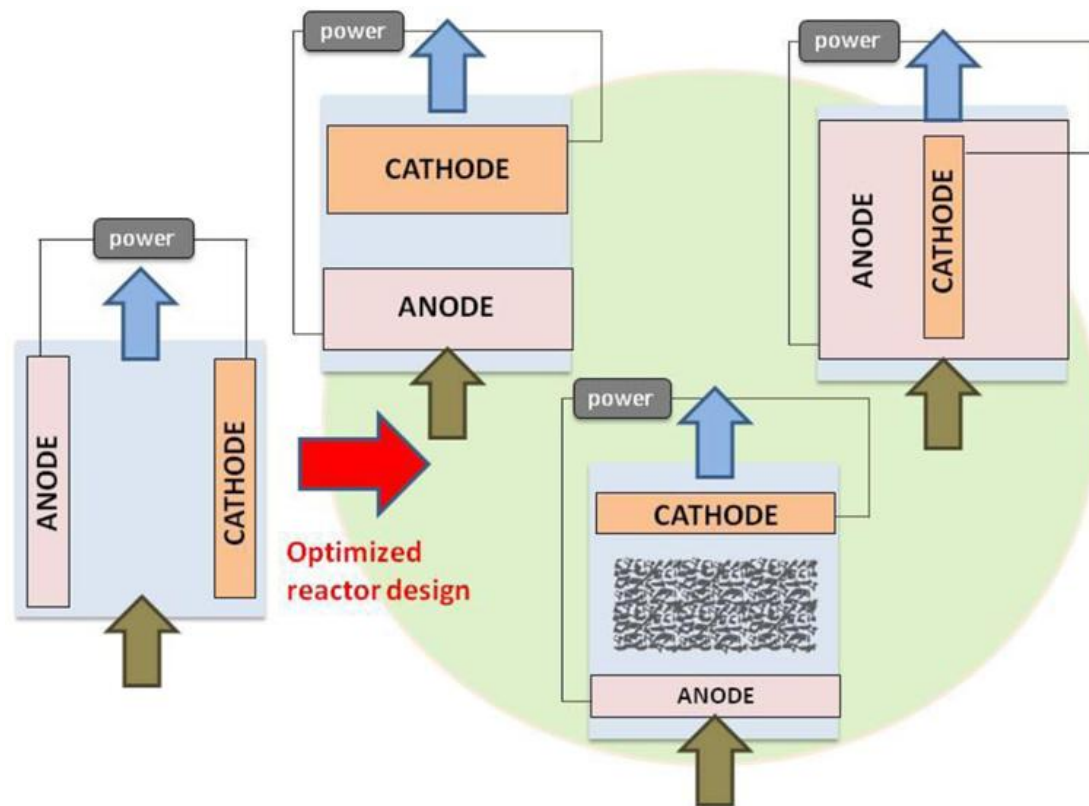
电化学界面反应中包含**电子转移**、**多级活性氧化物种**介导的调控与增强机理有助于理解和突破电化学反应过程中的关键限速步骤

2.3 电极-污染物的扩散传质动力学

- 电流流动方向与电解质流动方向垂直，电极表面存在一层薄薄的停滞边界层，反应速率受到很强的传质限制



电极表面上表面层(δ)和扩散层(δ_D)的厚度



电化学反应器设计优化

在尾水中浓度低时，污染物低浓度下的传质受限是催化氧化关键限速步骤

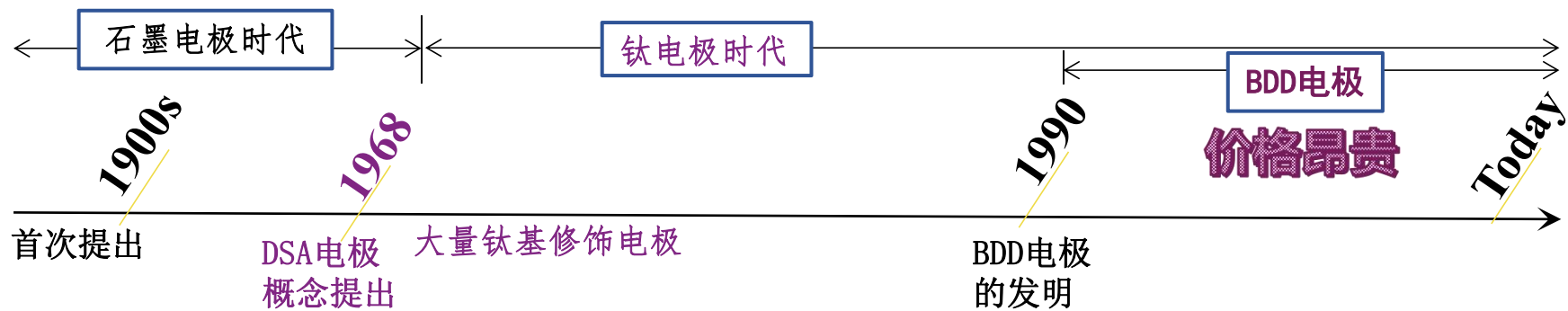
目 录

1. 电化学水处理机理
2. 电化学反应动力学理论
3. 高寿命高催化功能电极研发
4. 典型应用案例
5. 总结和结论



2. 高寿命高催化功能电极研发背景

电极发展历程



钛电极的催化性能和使用寿命存在矛盾



综合电极性能和经济性，钛基锡铈电极是实用性最强的钛基涂层电极

1

电极的稳定性

氧化物晶相构组
复合渐变渗透

纳米钛陶瓷复合中间层

2

电极的催化性

微纳界面调控

界面多级孔构筑

纳米复合层构建和微纳界面调控，提升电极电子传递能力和界面催化能力

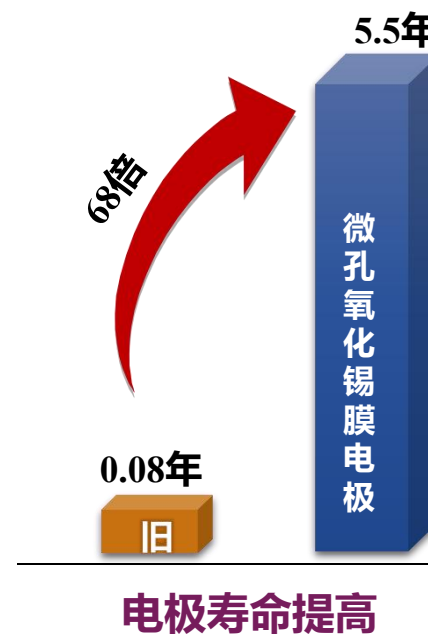
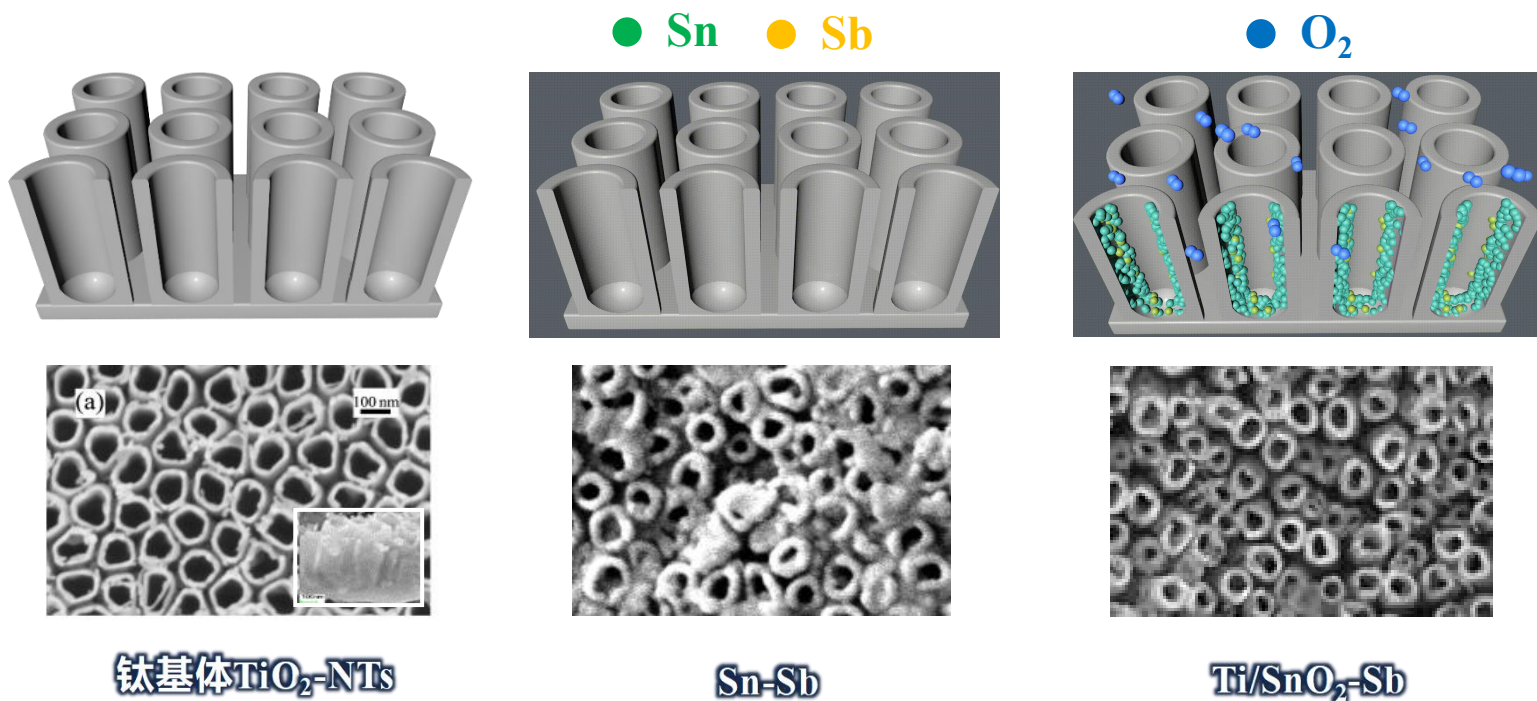
第1.0电极 原子渗透-微纳孔簇界面耦合电极

难题

高盐分、腐蚀性和大工作电流等引起电极结构的畸变，使用寿命受限

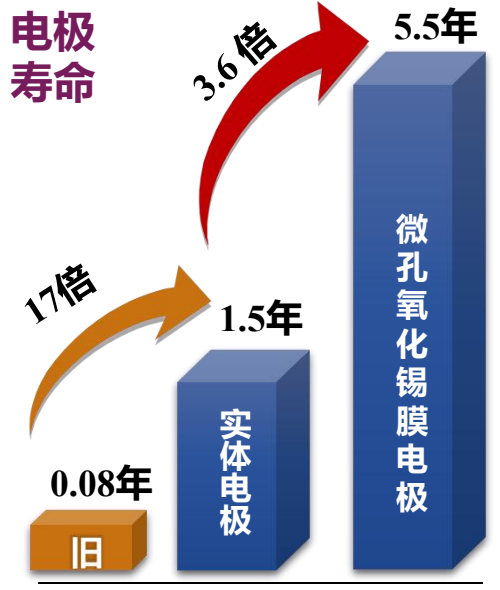
突破

基于金属陶瓷复合成相原理，通过高密度原子嵌入与诱导晶格畸变，制备了高稳定钛基原子渗透微纳孔簇界面耦合电极



实现：极端介质下电子传递和催化效率协同提升，寿命提高68倍，突破了工业化制备难题

1. 高寿命高催化功能电极研发-----同行专家评价



Prof. Jelena

西班牙加泰罗尼亚水研究所著名教授, Journal of Hazardous Materials 副主编

“纳米嵌入型锡锑电极的催化性能与商用BDD电极相当”

——*Chemosphere 253(2020) 126701*



中国工程院院士 曲久辉、徐祖信

“成果创新性强, 在纳米嵌入型功能电极开发方面达到国际领先水平”

——2021年5月18日技术鉴定会

电极寿命与催化性能显著提高, 获得国内外同行专家的高度认可

钛基二氧化钛纳米管二氧化锡电极的制备方法ZL201010203133.0

一种钛基掺锡二氧化铅电极的制备方法ZL201110444887.X

Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 306–315

Water Research, 2020, 184:116151

钛基纳米二氧化铅的制备方法ZL201310311974.7

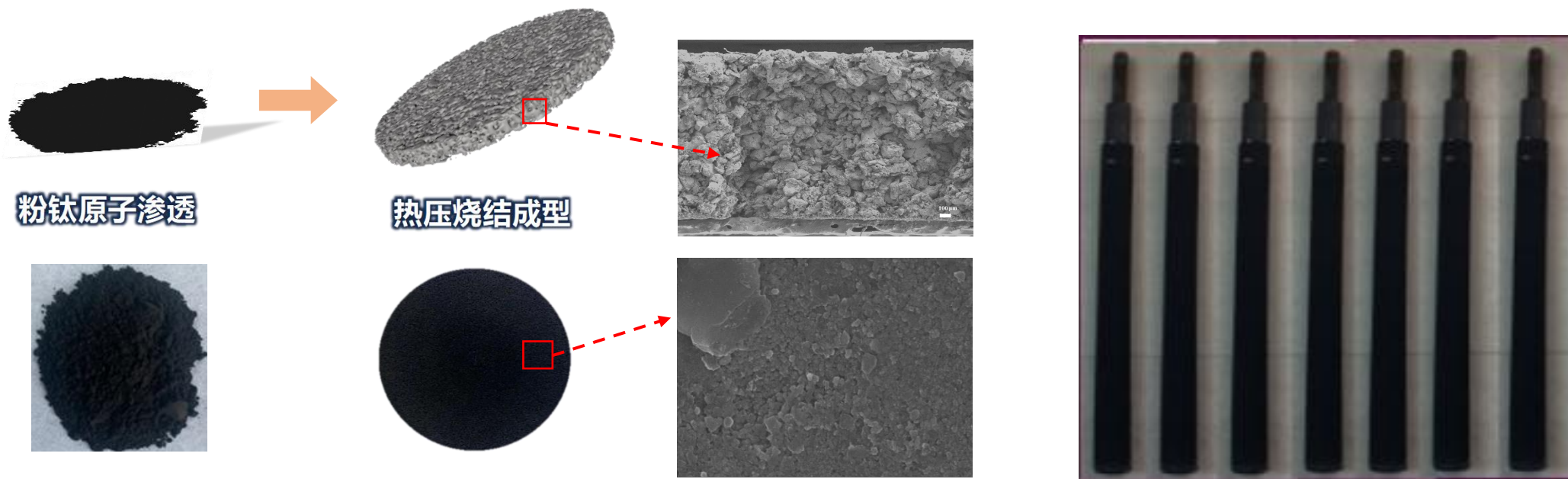
一种掺锑二氧化锡-碳纳米管复合吸附性电极及其制备方法ZL201610070194.1

Journal of Electroanalytical Chemistry, 648-2(2010), 119-127.

第2.0电极 纳孔簇界面耦合通体电极

复杂水质 高盐分、腐蚀性和大电流等引起电极结构的畸变，寿命短，活性位点载荷低

制备方法 基于粉钛原子渗透和热压成型技术，将催化材料渗透到粉钛中，制备了无基底支撑的微纳孔簇界面耦合通体电极



形成板式/管式系列通体电极产品

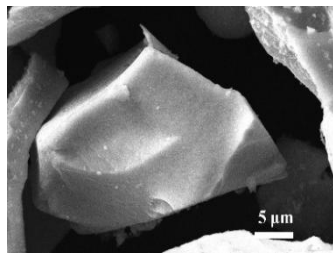
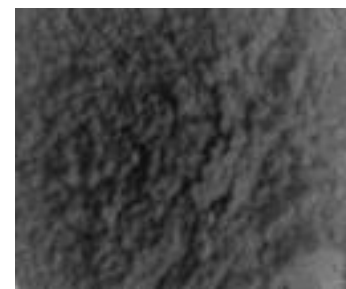
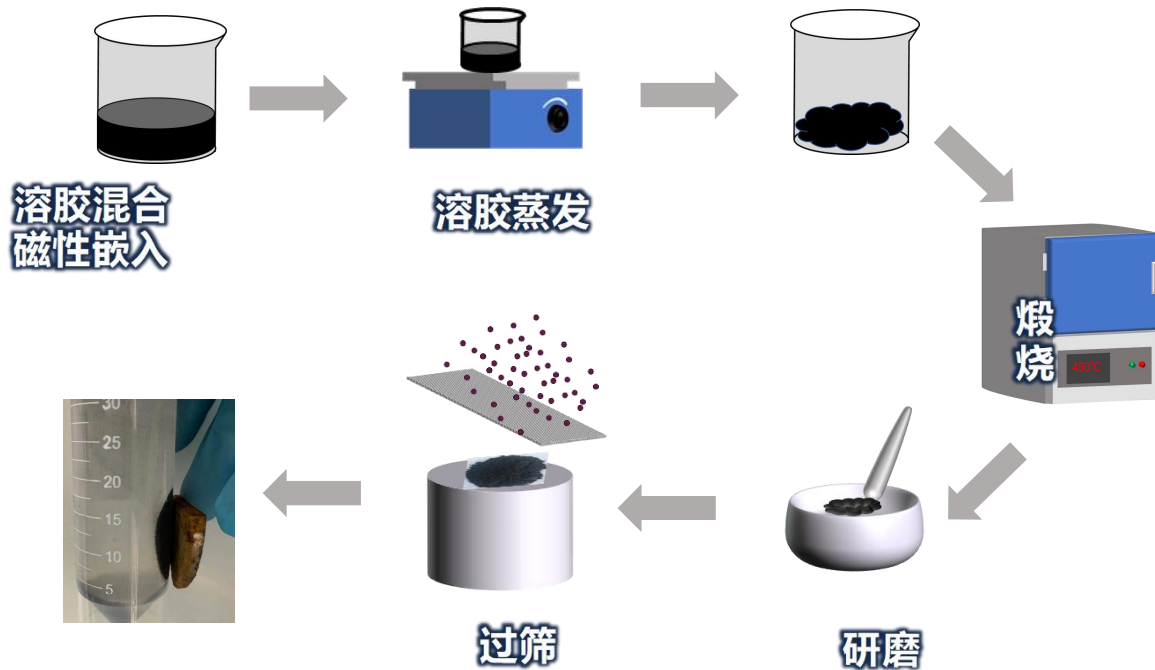
彻底消除了极端介质下催化层从基底脱落造成寿命短，催化性能下降问题

第2.5 代电极 动态催化膜电极

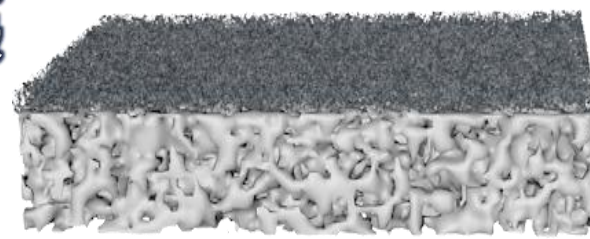
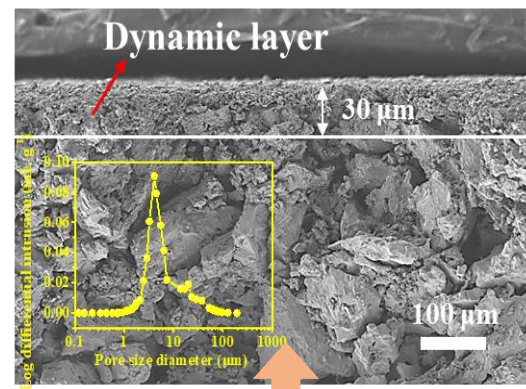
复杂水质

高盐分、高有机物等引起膜电极污染，通量下降，催化层脱落

制备方法 • 基于溶胶-凝胶法，制备磁性掺锡氧化锡催化粒子，将催化粒子过滤到多孔钛基体上，并通过磁场结合，制备动态催化膜电极



磁性粒子电极



动态催化膜电极

一种具有动态 SnO₂-Sb 催化层的膜电极、制备方法及应用 ZL202111035860.5

有效缓解极端水质下膜通量下降，活性位点覆盖问题，实现膜污染可控，催化活性动态调节

目 录

1. 电化学水处理机理
2. 电化学反应动力学理论
3. 高寿命高催化功能电极研发
4. 典型应用案例
5. 总结和结论



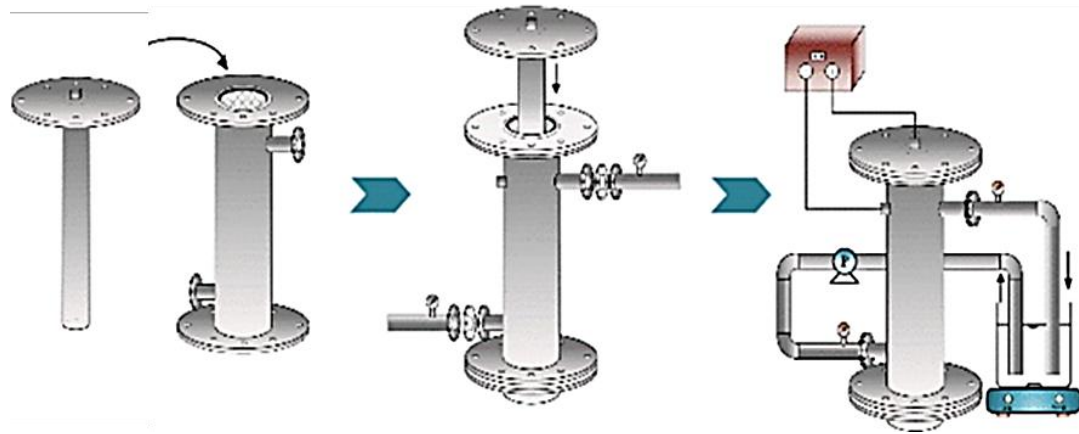
4.1 电化学有机合成和定向转化技术

难题

因传质受限导致化学品合成和污染物降解定向转化可控性差

突破

采用微通道管式反应器，通过精准控制原料和污染物的定向转化



微通道电化学合成反应器结构示意图



车间现场装置运行图示

实现了低能耗、高收率己二腈和葵二酸合成工艺技术，得率提高5%以上，能耗降低10%
实现了环烷烃开环、卤化有机物有效脱卤，转化率达95%以上

ZL201610174088.8

US11787717B2

US9902637B2

ZL201810652255.4

US11513109B2

US9090489B2

ZL202011046985.3

US10233013B2

US11753319B2

ZL202010370829.6

《Evaluation methods for industrial wastewater treatment and reuse processes. ISO 23043:2021》

《Guidelines for softening and desalination of industrial wastewater for reuse. ISO 23044:2020》

ZL202010347674.4

ZL202010946764.5

ZL202110684747.3

特願2019-017525

特願2021-074042

特願2022-064854

《工业废盐综合毒性评估技术指南 T/CAQI 365-2023》

《废水处理技术规范 电芬顿氧化法 T/CPCIF 0272-2023》

4.2 电化学溴低碳回收技术

难题

氯气氧化溴回收，低浓度溴传质受限，尾气需处理能耗高

突破

采用堆栈式微通道反应器的应用，提高传质，实现溴的电化学低能耗回收



示范工程

- 江苏莱科化学有限公司苯醚甲环唑生产含溴废水 30t/d 处理工程
- 泰州百力化学股份有限公司溴化聚苯乙、烯十溴二苯乙烷和1,2-二溴乙烷生产含溴废水 120t/d 处理工程

发明了溴资源回收电化学技术：溴回收达87%以上，比氯氧化提溴节约运行4元/kg Br₂

ZL201610174088.8

US11787717B2

US9902637B2

ZL201810652255.4

US11513109B2

US9090489B2

ZL202011046985.3

US10233013B2

US11753319B2

ZL202010370829.6

《Evaluation methods for industrial wastewater treatment and reuse processes. ISO 23043:2021》

《Guidelines for softening and desalination of industrial wastewater for reuse. ISO 23044:2020》

ZL202010347674.4

ZL202010946764.5

ZL202110684747.3

特願2019-017525

特願2021-074042

特願2022-064854

《工业废盐综合毒性评估技术指南 T/CAQI 365-2023》

《废水处理技术规范 电芬顿氧化法 T/CPCIF 0272-2023》

4.3. 废盐回收

废盐资源化回收——电化学预氧化+蒸发结晶盐回收耦合技术

存在问题：化工废盐含有有机物高，难以结晶作为副产使用

解决方法：采用**电化学氧化技术**将含盐废水有机物转化为低分子有机酸，然后进行蒸发结晶，得到**高纯度盐**

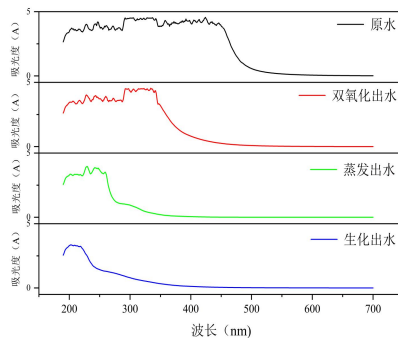
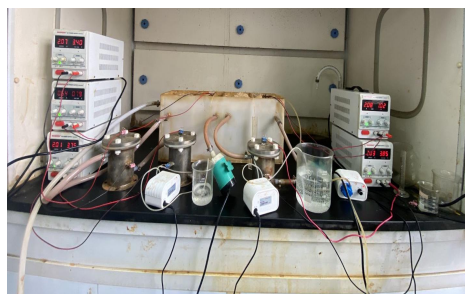


表3.1 含硫酸钾废水双氧化处理效果

项目	4h	14h	24h
COD (mg/L)	23400	10450	4214

【效果】含硫酸钾废水经过氧化处理后，COD去除率高达82%，蒸馏后回收的硫酸钾盐为白色无味的晶体，钾含量为48.7%（以 K_2O 计），达到农业用硫酸钾合格品（GB20406-2006）的要求。

4.5 电化学阳极电子转移应用工程案例

场景

高浓度毒性废水预处理

难题

美国奥升德腈纶生产废水，含高生物毒性物质——环己亚胺3000 mg/L
在美国本地需稀释100倍进行生物法处理

技术

采用电化学直接氧化、电催化芬顿-电化学氧化耦合技术和设备预处理



微电解+芬顿与电化学-电芬顿氧化耦合
关键技术对比一览表

方案名称	“微电解+芬顿氧化”技术	电催化芬顿-电化学氧化耦合技术
产渣量 (kg泥/1kgCOD)	10	2
危废处置费用 (元/1kgCOD)	52.9	8.8
药剂费、电费 (元/1kgCOD)	24.6	8.6
运行费用 (元/1kgCOD)	77.5	17.4

4.5 应用情况和工程实例

场景

高浓度毒性废水预处理

难题

美国奥升德腈纶生产废水，含高生物毒性物质——环己亚胺3000 mg/L
在美国本地需稀释100倍进行生物法处理

技术

采用电化学直接氧化、电催化芬顿-电化学氧化耦合技术和设备预处理

应用证明

应用单位	方洋水务有限公司	
项目名称	方洋水务有限公司奥升德尼龙 66 废水“电化学直接氧化、电催化芬顿-电化学氧化耦合技术”预处理工程项目	
单位注册地址	连云港市徐圩新区徐圩大道 66 号	
应用起止时间	2021 年 7 月至今	
经济效益 (万元)		
自然年	新增销售额	新增利税
2021	54259	6152
2022	63102	7415
2023	45961	5681
累 计	165063	19248
所列经济效益的有关说明及计算依据： 该技术的运用保障了企业的正常生产运行，是企业生产的必要条件，企业的近三年新增利税计算为该技术产生的间接经济效益。		
具体应用情况： 美国奥升德公司作为全球最早生产尼龙 66 材料的生产商之一，在 1953 年开始生产该产品，在历经 60 余年的发展后，产品质量全球一流。但该工艺生产过程中产生大量环己亚胺废水由于高生物毒性、高总氮、高 COD 等特点，在多年发展中未找到合适的处理工艺，在其美国奥升德总部公司采用稀释方法来降低废水生物毒性，稀释 100 倍才能保证生物系统的正常运行，需要建立非常庞大的生物系统处理该废水，投资成本和运行成本较高。 奥升德(连云港)功能材料有限公司作为美国奥升德全资子公司，在徐圩新区建立生产基地，并将所有生产废水不经预处理直接交予江苏方洋水务有限公司处理，日排水量 600m ³ ，进水 COD _{Cr} 9000mg/L，总氮 2200mg/L，环己亚胺 3000mg/L。经方洋水务有限公司寻求多家预处理技术后，确定采用南京理工大学开发的“电化学直接氧化、电催化芬顿-电化学氧化耦合技术”的预处理技术，该预处理技术能够将环己亚胺去除 98%，总氮去除 75%，生物系统降低 70%投资，毒性物质得到有效的转化，经过预处理后，可无需配水直接进入生物系统处理，大幅减少生物系统建设规模，年减排 COD _{Cr} 1960 吨，总氮 478.5 吨，计碳减排 5.6 万吨 CO ₂ e。		
应用单位法定代表人签名：		应用单位财务章：
应用单位盖章：		
	2023 年 12 月 1 日	2023 年 12 月 1 日

环己亚胺脱除率98%，排放量减排90%

耦合技术先后实施应用于嘧啶、环唑、噻唑、呋喃等含氧、硫和氮杂环及环烷烃生产废水 21 项工程，对杂环和环烷烃类物质降解具有突出贡献

4.6 应用情况和工程实例

场景

尾水残留毒性深度处理

难题

丰登环境尾水残留大量环唑类污染物，难以稳定达标运行

技术

采用电化学尾水深度处理和毒性控制技术和设备处理



电膜协同催化技术与常用深度处理技术对比

技术名称	COD mg/L	NH ₃ -N mg/L	TP mg/L	投资 万元/m ³	运行 元/m ³
Fenton氧化技术	进水300 出水120	进水15 出水10	进水1 出水0.2	0.08	4
臭氧氧化技术	进水140 出水120	/	/	0.5	2.0
传统电化学技术	进水201 出水125	/	/	0.25	2.8
电膜协同催化技术	进水300 出水50	进水15 出水1	进水0.5 出水0.2	0.3	1.8

4.6 应用情况和工程实例

场景

尾水残留毒性深度处理

难题

丰登环境尾水残留大量环唑类污染物，回用存在潜在风险，且难以稳定运行

技术

电化学尾水深度处理和毒性控制技术和设备处理

江苏迈斯特环境检测有限公司
检测报告

表(二) 废水检测数据结果表

样品编号	检测项目	单位	检测结果
FS092018-19-3	三唑啉	mg/L	ND (1.0-10 ³)
	丙环唑	mg/L	ND (1.0-10 ³)
	三氮唑	mg/L	7
	噁唑啉	mg/L	ND (0.02-0.03)
	以下空白		

尾水中三环唑、三氮唑和丙环唑去除率达到80%以上，COD去除率由10%提升至60%左右

应用证明

项目名称	宿迁联盛科技股份有限公司废水深度处理工程	
建设单位	宿迁联盛科技股份有限公司	
单位注册地址	江苏省沭阳县沭阳经济开发区沭阳路88号	
应用起止时间	2019年2月至今	
	经济效益(万元)	
自 然 年	新增销售收入	新增利润
2019	34678	6930
2020	35910	7083
累 计	70588	14013

常州登冠化工集中区生产污水处理厂采用管式膜电极电化学氧化技术进行深度处理，出水达到中水回用标准，回用规模达到300吨/天。

深度处理技术先后在江苏激素研究所、内蒙古莱科作物、江苏省农药研究所等公司实施应用于环唑、四聚乙醛、低分子有机氮生产尾水4项工程，有效去除尾水中残留的含氮杂环和低分子有机氮等低浓度有机物

4.7 应用情况和工程实例

典型工程实例——沙漠“芒硝湖”整治



“

“腾格里过去污染很厉害，附近省份向沙漠里倒污水，我为这个问题专门作出批示，要求停止污染，加强治理。”

——习近平总书记在十三届全国人大二次会议内蒙古代表团审议时的谈话

”

难题

6家化工企业长期将废水排放至沙漠，汇集到芒硝采集废坑塘(“芒硝湖”),湖水盐分达到饱和, COD高达2000-5000mg/L



现场运行图

检测报告

7 检测结果

序号	检测点位	检测结果			
		pH值 (无量纲)	色度 (倍)	化学需氧量	氯化物
1	芒硝湖 1#	7.74	164	1.76E+03	1.18E+03
2	芒硝湖 2#	7.81	164	1.80E+03	1.13E+03
3	芒硝湖 3#	7.78	164	1.56E+03	1.13E+03
4	芒硝湖 4#	7.48	164	1.86E+03	1.18E+03
5	芒硝湖 5#	7.98	164	1.71E+03	1.18E+03
6	出水口	8.20	68	68	4.84E+02

备注说明:
1#、2#、3#、4#、5#四个水样为芒硝湖不同区域取样的水样
芒硝湖集水池水样为双氧化进水
出水口水样为双氧化出水

检测人: 李进 日期: 2021.10.4
审核人: 李进 日期: 2021.10.4
检测人: 李进 日期: 2021.10.4

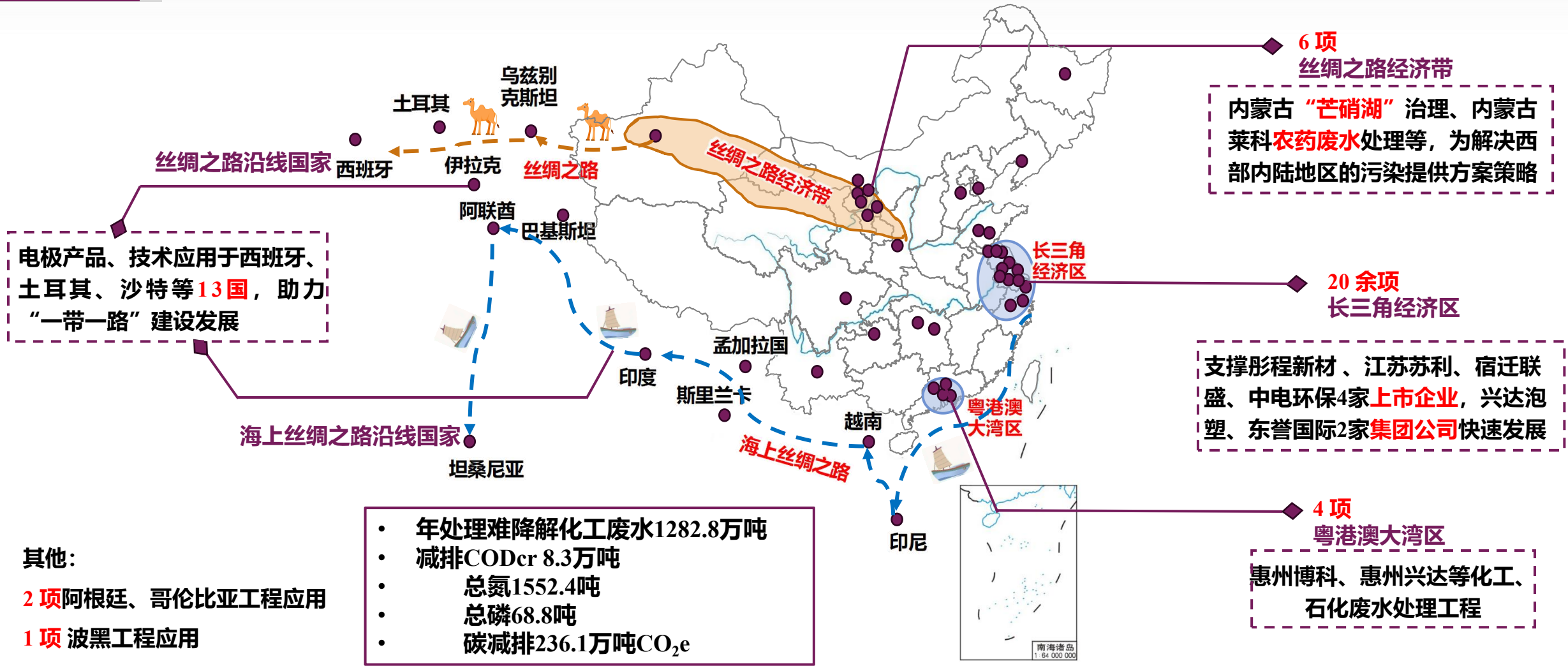
电催化芬顿-电化学氧化耦合技术处理效果

水样批次	COD (mg/L)		去除率 (%)
	进水	出水	
09.29	1611	80	95.03
10.02	1867.2	91.2	95.11
10.04	1843	84.7	95.40

处理效果

在中试的基础上, 开发区采购了一台设备, 经处理后COD和色度达到了周围水体的水平, 吨水处理费用17元 (传统芬顿氧化达300元)。

4.8 推广应用及社会效益



本项成果共形成2类8种电极、3套关键设备、4项关键技术，并在全国8省市及西班牙、印度、阿联酋、土耳其、坦桑尼亚、越南等55项污水处理工程实践中得到应用

目 录

1. 电化学水处理机理
2. 电化学反应动力学理论
3. 高寿命高催化功能电极研发
4. 典型应用案例
5. 总结和结论



5. 总结与结论

- 根据水中污染物选择不同的阳极和阴极材料进行降解；
 - 电极材料优化优选、电极界面结构优化和电化学反应动力学研究，是降低电化学处理过程中电子转移能垒的核心；
 - 高效电化学过程不仅仅是电极材料研制、合理反应器开发和匹配是降低能耗又一重要环节；
- ★ 电化学可以实现选择性氧化和靶向降解，是实现低碳运行的最有效方法之一。