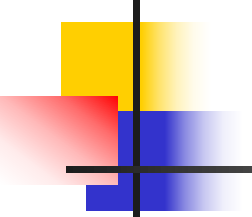
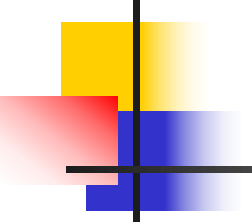


电化学水处理技术



绪论

- 电化学是研究**化学能**和**电能**之间相互转化的一门学科，是物理化学的一个重要分支。
- 电化学工程是国民经济种一大支柱行业（氯碱、电镀.....）。
- 电化学与环境科学相结合，形成了**环境电化学**或**环境电化学工程**的研究领域。
- 在**环境监测**、**环境污染物治理**、**清洁生产**、**清洁能源**等方面的应用研究快速发展
- 作为难降解有机物处理方面的高级氧化技术近年来成为研究热点



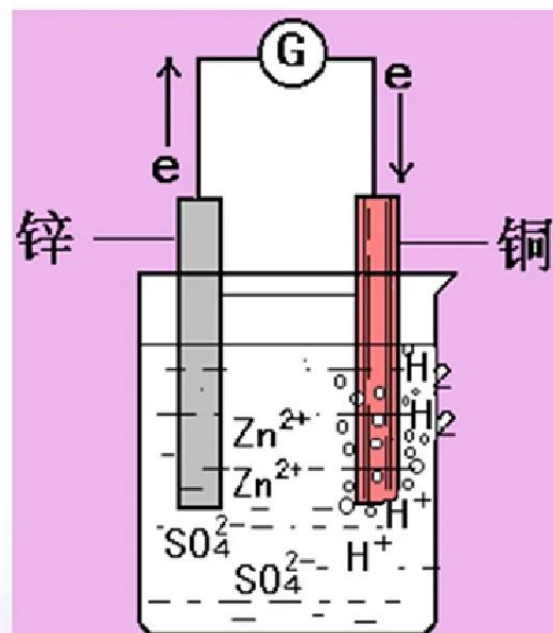
发展历史

- 1799年Valta的**Cu-Zn原电池**是世界上第一个将化学能转化为电能的化学电源。
- 1833年建立电流和化学反应关系的**法拉第定律**。
- 19世纪70年代Helmholtz提出**双电层**概念。
- 1887年Arrhenius提出**电离学说**。
- 1889年Nernst提出电极电位与电极反应组分浓度关系的**能斯特方程**。
- 1905年提出**Tafel 公式**，揭示电流密度和氢过电位之间的关系。
- 20世纪50年代Bochris等发展的**电极过程动力学**。
- 近几十年半导体电极过程特性研究和量子理论解释溶液界面电子转移等研究。

发展历史

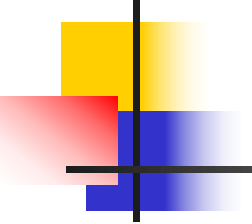
铜锌原电池，又称丹尼尔电池，是一种以金属铜为正极、锌为负极的原电池，常使用盐桥沟通两种电解质溶液。工作原理基于锌的氧化和铜离子或氢离子的还原，总反应可为 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 。实验中可观察到电流计指针偏转、锌片溶解、铜片表面析出氢气或沉积铜等现象。电池性能受铜电极成分（如紫铜、白铜、黄铜、青铜）和电解液种类（如稀硫酸、硫酸铜）影响

原电池原理



原电池示意图

Cu-Zn原电池



发展历史

法拉第定律原理：分为两个子定律，即法拉第第一定律和法拉第第二定律。

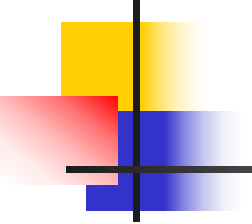
第一定律

第一定律即为在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。

法拉第第一定律法拉第的研究表明，对单个电解池而言，在电解过程中，阴极上还原物质析出的量与所通过的电流强度和通电时间成正比。当我们讨论的是金属的电沉积时，用公式可以表示为：

$$M=KQ=Kit$$

式中，**M**—析出金属的质量；**K**—比例常数（电化当量）；**Q**—通过的电量；**I**—电流强度；**t**—通电时间。

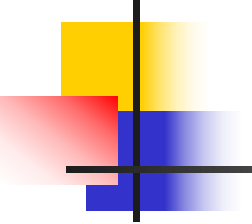


发展历史

第二定律即为通电于若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同，析出**物质的质量**与其**摩尔质量**成正比。

物质的**电化当量** k 跟它的**化学当量**成正比，所谓**化学当量**是指该物质的摩尔质量 M 跟它的化合价的比值，单位 kg/mol 。第二定律数学表达式： $k=M/Fn$ 。

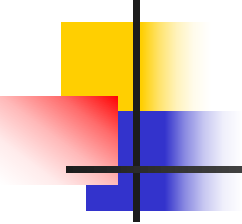
式中， n 指的是化合物中正或负化合价总数的绝对值； F 为法拉第恒量，数值为 $F=9.65 \times 10000 \text{ C/mol}$ ，它是阿伏伽德罗数 $N_A=6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 与元电荷 $e=1.602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ 的积，又称法拉第常数



发展历史

HELMHOLTZ 双电层（亥姆霍兹双电层）：由亥姆霍兹
1879 年提出，是最早的电极 / 溶液界面双电层模型，也叫
平板双电层模型。

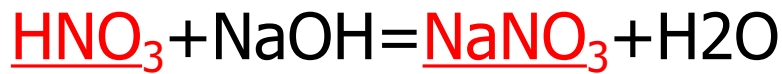
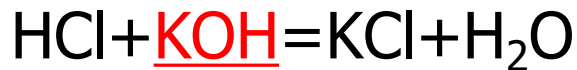
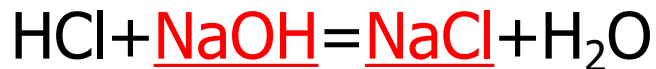
当电极浸入电解质溶液，界面发生电荷分离：电极表面带一种电荷，溶液中反号离子在静电引力作用下，整齐排列在紧邻电极的液层中，形成两层平行、间距固定的异种电荷层，类似平行板电容器。

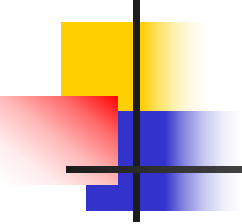


Arrhenius电离学说

阿伦尼乌斯认为，离子对于稀溶液的依数性（电解质溶液的蒸气压下降、凝固点降低、沸点升高）起着同未离解分子一样的作用，它们的凝固点降低等依数性应该是同浓度非电解溶液的倍数，这个倍数就是范托夫系数。

在相同情况下（指溶液浓度和其他外界条件），下列在水溶液中发生的中和反应所放出的热量都相同：

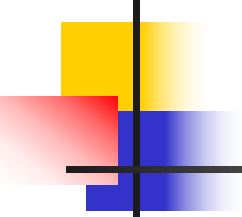




Arrhenius电离学说

根据电离理论，强酸在稀溶液中几乎完全电离为氢离子和酸根离子；强碱在稀溶液中也几乎完全电离为氢氧根离子和金属离子，强酸与强碱的中和反应实质上是氢离子与氢氧根离子之间的反应：

$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 酸根离子和金属离子都留在溶液中，并未发生变化，因此上述各反应放出的热量都是相同的。



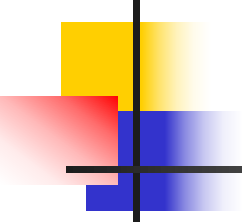
能斯特方程

能斯特方程（**Nernst equation**）是电化学中描述电极电势（或电池电动势）与反应物浓度（或活度）、温度之间定量关系的核心公式，它将化学能与电能联系起来，是可逆电池热力学的基础。

能斯特方程的核心在于定量描述非标准状态下电极电势或电池电动势如何受物质浓度和温度的影响。其通用表达式为：

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

其中， E 为非标准状态下的电极电势（或电池电动势）， E° 为标准电极电势（或标准电池电动势）， R 为气体常数（**8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹**）， T 为热力学温度（K）， n 为电极反应中转移的电子数， F 为法拉第常数（约**96485 C·mol⁻¹**）， Q 为反应商。



能斯特方程

- 对于电极反应（氧化型 + $ne^- \rightleftharpoons$ 还原型），方程常写作：

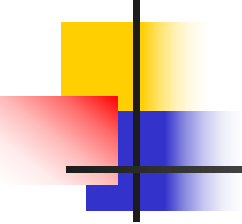
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

式中，[氧化型]和[还原型]代表参与反应的氧化态和还原态物质的浓度（或活度），对于气体用分压表示，纯固体或纯液体的浓度视为1。

- 在**298K（25°C）**的常温条件下，公式可简化为：

$$E = E^\circ + \frac{0.0592 V}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

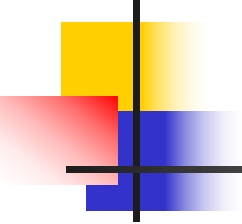
这个简化形式在计算和判断中非常实用。



塔菲尔电化学方程式

塔菲尔电化学方程式是塔菲尔于**1905**年提出的经验公式，用以描述电化学极化中过电位（ η ）与电流密度（ j ）的对数关系。其数学表达式为 $\eta = a + b \cdot \log_{10} |j|$

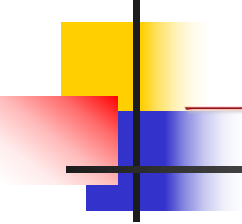
式中**a**、**b**为常数，适用于氢析出等电极反应的高电流密度区域。公式中**a**值代表单位电流密度（**1A/cm²**）对应的过电位，与电极材料特性、表面状态、溶液成分及温度相关；**b**值为温度依赖常数，多数金属材料在常温下**b**值约为**0.12V**。该方程被广泛应用于电极反应动力学分析和电解工业槽电压计算，通过测定塔菲尔斜率可揭示电催化剂活性及反应机制。



电极过程动力学

电极过程动力学是物理化学与电化学交叉领域的分支学科，研究电极界面及邻近区域电化学反应动力学行为，涵盖电荷传递、传质过程及表面转化等步骤，涉及电池、腐蚀防护等应用领域。其核心理论包括塔菲尔方程描述电流密度与电位关系、巴特勒-沃尔默方程表征电极反应速率，并通过循环伏安法、旋转圆盘电极等技术测定锂离子扩散系数、交换电流密度等参数。实验表明TiO₂薄膜热处理温度影响结构有序度，150°C制备的无定型薄膜更利于锂离子扩散。

7.1 电化学的基本概念和环境



一、基本概念

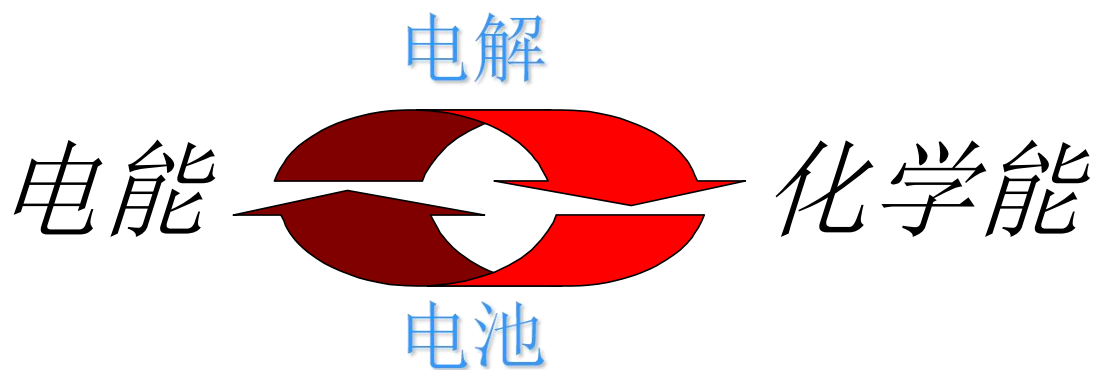
- ◆ 研究对象
- ◆ 电化学用途
- ◆ 两类导体
- ◆ 正极、负极
- ◆ 阴极、阳极
- ◆ 原电池
- ◆ 电解池
- ◆ 电流效率

二、环境

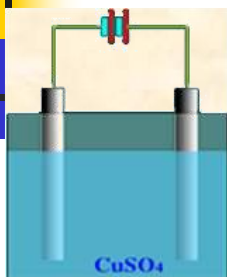
- ◆ 定律的文字表示
- ◆ 法拉第常数
- ◆ 定律的数学式
- ◆ 粒子的基本单元

1、电化学研究对象

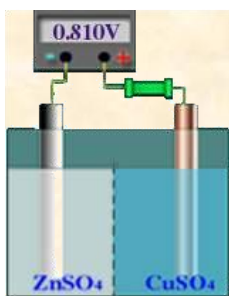
电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。



2、电化学的用途



1.电解 精炼和冶炼有色金属和稀有金属；
电解法制备化工原料；
电镀法保护和美化金属；
还有氧化着色等。



2.电池 汽车、宇宙飞船、照明、通讯、
生化和医学等方面都要用不同类型的化学电源。

3.电分析

4.生物电化学

3、两类导体

1. 第一类导体

又称电子导体，如金属、石墨等。

A.自由电子作定向移动而导电

B.导电过程中导体本身不发生变化

C.温度升高，电阻也升高

D.导电总量全部由电子承担

两类导体

2. 第二类导体 又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等。

A. 正、负离子作反向移动而导电

B. 导电过程中有化学反应发生

C. 温度升高，电阻下降

D. 导电总量分别由正、负离子分担

* 固体电解质，如 AgBr 、 PbI_2 也属于离子导体，但它导电的机理比较复杂，导电能力不高，本章以讨论电解质水溶液为主。

4、电极

(一) 正极、负极

正极：

电势高的极称为正极，电流从正极流向负极。在原电池中正极是阴极；在电解池中正极是阳极。

负极：

电势低的极称为负极，电子从负极流向正极。在原电池中负极是阳极；在电解池中负极是阴极。

电极

(二) 阴极、阳极：按照电荷的流动方向分

阴极：
(Cathode)

发生还原作用的极称为**阴极**，在原电池中，阴极是正极；在电解池中，阴极是负极。

阳极：
(Anode)

发生氧化作用的极称为**阳极**，在原电池中，阳极是负极；在电解池中，阳极是正极。

电极

(二) 按照电化学体系中的作用分

- 工作电极 (working electrode)
- 辅助电极 (counter electrode)
- 参比电极 (reference electrode)

电极

工作电极

研究的电极反应在该电极上发生
工作电极的基本要求：

- 电极与溶剂和电解质组分不发生化学或物理反应
- 研究的电化学反应不受电极变化的影响
- 电极表面均匀、平滑、容易进行表面净化
- 电极面积不宜太大

电极种类

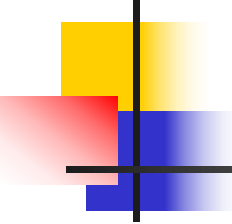
石墨、玻碳、铂、镍、铅基合金、钛基涂层
(RuO_2 、 IrO_2)电极

电极

辅助电极

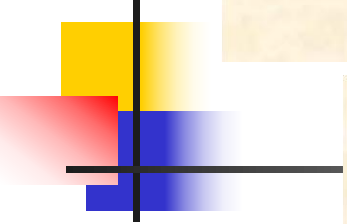
- 与工作电极组成回路，使工作电极电流通畅，保证电极反应进行
- 辅助电极基本要求：
 - 不影响工作电极上的电极反应；
 - 要求有较大的表面积，使工作电极上具有较大的电流密度；
 - 辅助电极本身电阻小

电极



参比电极

- 已知电极电位、接近理论不极化的电极，用于测定工作电极的电极电位
- 参比电极的基本要求：
 - 可逆电极，电极电位符合能斯特方程；
 - 具有较大的交换电流密度；
 - 电极电位稳定、重现；
 - 甘汞电极、标准氢电极等



5、离子迁移方向

离子迁移方向：

阴离子迁向阳极

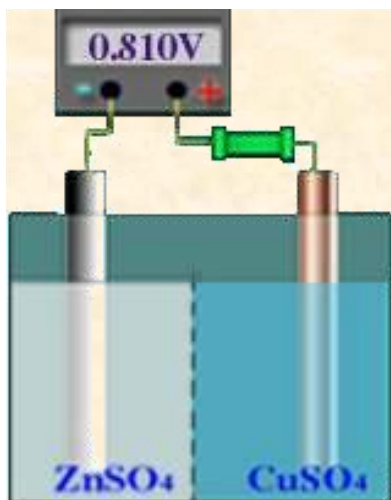
Anion → Anode

阳离子迁向阴极

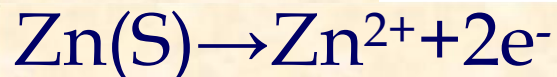
Cation → Cathode

6、原电池 与电解池

原电池 (galvanic cell)



Zn电极



发生氧化作用，是**阳极**。电子由Zn极流向Cu极，Zn极电势低，是**负极**。

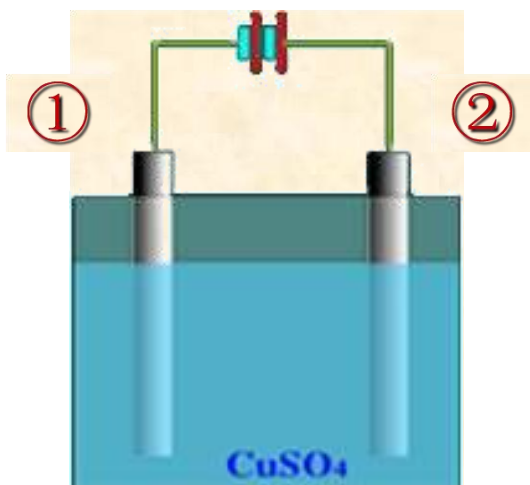
Cu电极



发生还原作用，是**阴极**。电流由Cu极流向Zn极，Cu极电势高，是**正极**。

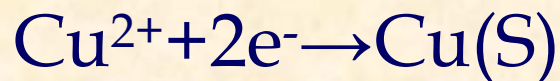
原电池与电解池

电解池 (electrolytic cell)



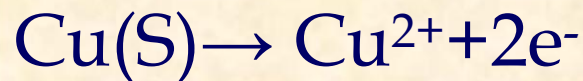
电极①:

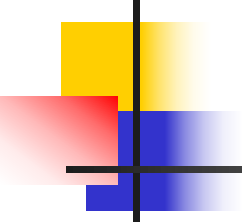
与外电源负极相接，是**负极**。
发生还原反应，是**阴极**。



电极②:

与外电源正极相接，是**正极**。
发生氧化反应，是**阳极**。

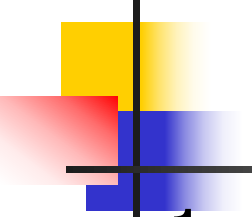


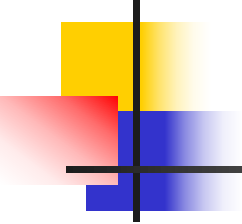


1、与环境问题相关的电化学应用领域

应用领域	内 容
电合成	无机和有机化学品、金属和合金、半导体、导电聚合物、复合物
二次能源	燃料电池、氧化还原电池、太阳能电池
环境监测和传感器	离子选择电极、电化学在线分析、电化学传感器、生物电化学传感器
污染物的电化学处理	重金属、无机和有机污染物的电化学氧化还原、水体净化、电凝聚
腐蚀防护	腐蚀检测、阴极保护、阳极保护

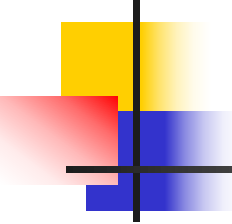
2、电化学技术和环境保护

- 
- 1、环境兼容性高 电化学技术中使用清洁、有效的电子作为强氧化还原试剂,是一种基本对环境无污染的“绿色”生产技术。
 - 2、多功能性 电化学过程具有直接或间接氧化与还原、相分离、浓缩与稀释、生物杀伤等功能,能处理到 1×10^{-6} L的气、液体和固体污染物。
 - 3、能量高利用率 与其他一些过程相比,电化学过程可在较低温度下进行。它不受卡诺循环的限制,能量利用率高。通过控制电位、合理设计电极与电解池,减小能量损失。
 - 4、经济实用 设备、操作简单,费用低。



3、电化学带来的环境污染问题

- 氯碱工业用汞为阴极造成的水体汞污染
- 电池的废弃，造成铅、镉等重金属对地下水污染



4、电化学水处理技术

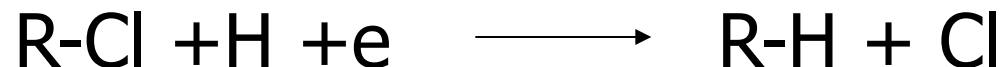
- 电化学还原
- 电化学氧化
- 电吸附
- 电凝聚
- 电渗析

电化学还原（阴极过程）

电化学
还原法：

利用不锈钢阴极或Ti基镀Pt电极的授予电子能力，相当于还原剂使用Cr⁶⁺、Hg²⁺等重金属离子直接得到电子还原沉积出来。

- 溶解性金属离子的回收和重金属污染物的去除
金属离子的电沉积
高氧化态离子还原为低氧化态（六价铬变为三价铬）
- 含氯有机物还原脱氯，转化为低毒或无毒物质，提高生物可降解性



电化学氧化（阳极过程）

电化学
氧化：

- 利用不溶性阳极的直接电解氧化作用，或阳极反应产物（ Cl_2 、 ClO^- 、 O_2 ）间接的氧化作用，降解消除水中的氰、酚以及COD、 S^{2-} 等污染物。

■ 直接氧化

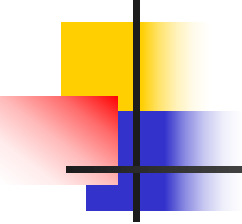
使有机物或还原性无机物氧化为无害物质，对于难降解有毒有机物转化有意义

■ 间接氧化

阳极反应产生有强氧化作用的中间产物，使污染物被氧化为无害物质

表 4.8 有机底物的直接氧化电化学连续处理

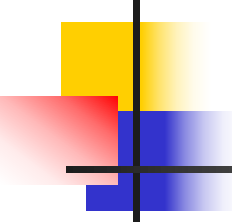
有机物	特 点	电极材料或反应器形式
甲 醛、三 氯 乙 烷、乌洛托品	这三种物质均属生物难降解物质	钛基 Sb 掺杂 SnO_2
苯、甲 醇、丙 醇、环己胺	工作电压: 3V 降解速率: $0.2 \sim 0.3 \text{ mL}/(\text{A} \cdot \text{h})$	
百里酚蓝	支持电解质: KCl 电位低于 Cl_2 析出电位时, 效率较 低; 在 Cl_2 析出电位, 效率增加	碳粒填充硫化床反应 器
肉类提取物	阳极直接氧化电化学过程	石墨阳极
磷酸三丁酯	支持电解质: 硝酸水溶液 直接阳极氧化产物: CO_2 、 H_2O 、无 机磷酸盐、少量 CO	碳电极
脂肪酸盐	废水中含有过渡金属盐类 (如: EDTA 苹果酸盐、甲酸盐、乙酸盐等)	Ni 或 Pt-Ti 电极



电吸附

- 采用大比表面积的吸附性电极
- 分离水中低浓度的有机物

如将 β - 萘酚吸附到玻璃纤维球填充床电极上



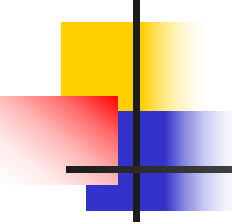
电凝聚和电浮选

电解凝聚

以Al、Fe等金属为阳极，电生成可溶性〔Al(OH)₃〕₃⁺或FeOOH等多核羟基配合物或氢氧化物，作为混凝剂凝聚废水中的胶体悬浮物沉积后去除。。

电气浮

通过电解水产生的氢、氧气体，携带废水中的胶体微粒，共同上浮，从而达到分离、净化的目的。



电凝聚和电浮选

- 从水相中分离悬浮物、胶体颗粒、油状物等

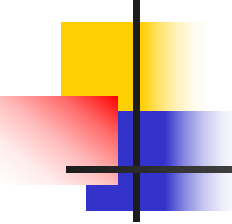
化学法：加入浮选剂或絮凝剂

气体浮选：通高压气体，颗粒物上浮

电化学方法：

电化学产生气泡，达到浮选目的

电化学产生絮凝剂（氢氧化铁、氢氧化铝等）



电渗析

- 在外加直流电场的作用下，利用阴阳离子交换膜对水中离子选择透过性，阳离子透过阳膜迁移到阴极液中，阴离子透过阴膜迁移到阳极液中，从而达到浓缩、纯化和分离的目的。
- 在电场作用下，离子选择性通过膜，从一个溶液进入另一种溶液，实现离子化污染物的分离、浓缩。

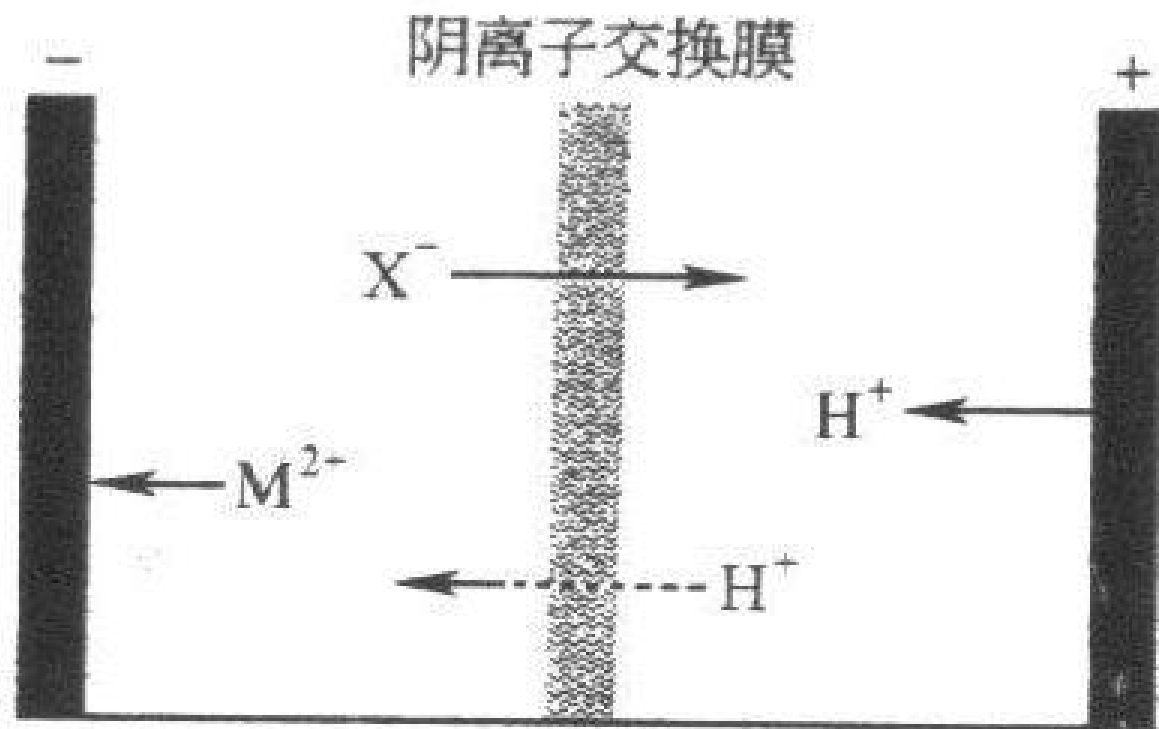
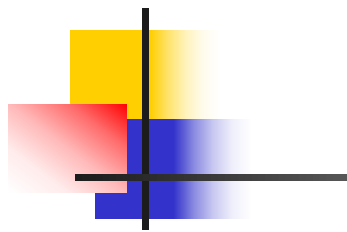
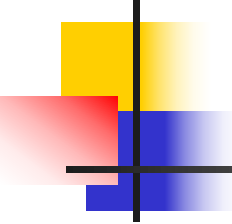


图 4.11 电-电渗过程示意图



有机废水的电化学处理

- 有机物电化学氧化的优点

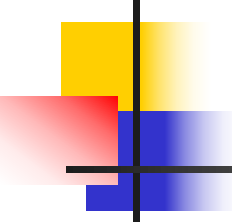
 - 常温常压条件

 - 不（少）引入其它化学物质

- 有机物电化学氧化的类型

 - 有机物完全氧化分解为二氧化碳和水（电化学生物燃烧）——需要大量电子、能耗高

 - 将难降解有机物转化为可生物降解物质，然后用生化法处理（电化学转化）

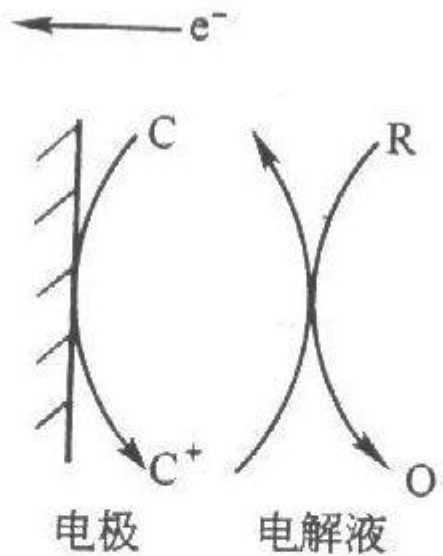


有机废水的电化学处理

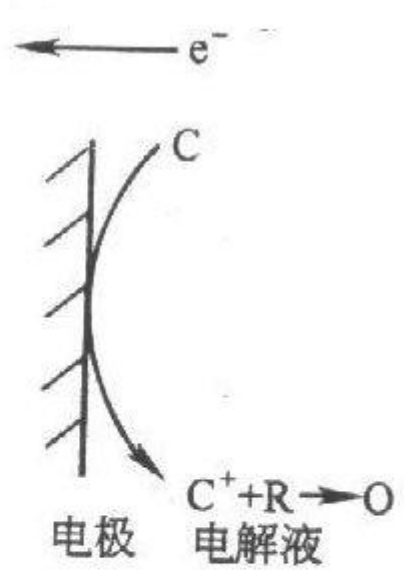
- 有机物电化学氧化的原理
- 有机物电化学氧化的应用



(a) 直接电化学氧化



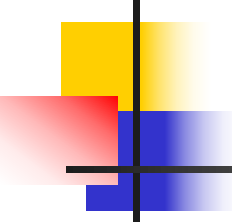
(b) 可逆间接电化学氧化



(c) 不可逆间接电化学氧化

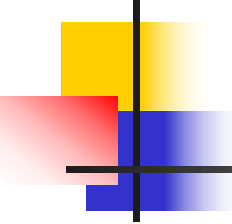
图 4.20 电化学氧化原理示意图

R—污染物；O—氧化产物；C—间接电化学过程产生的中间活性物质（氧化还原媒质）



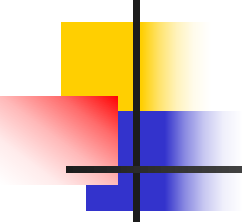
应用研究举例

- 苯酚在优化的pH、温度和电流强度下，可以通过阳极氧化得到完全分解。降解中间产物是苯醌、氢醌、邻苯二酚、马来酸、富马酸、草酸等；
- 有机氯杀虫剂是生物毒性物质，由于羟基自由基与有机氯的反应性极低，因此用电化学还原脱氯，降低毒性后用生物处理
- 染料废水处理（阳极氧化或阴极还原）



电—Fenton

- Fenton试剂是由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合后得到的一种强氧化剂，对于难降解有机废水的处理卓有成效。但是在传统的Fenton法中，由于双氧水的费用较高，亚铁离子的再生困难，在反应过程中随着两者浓度的降低，使得反应速率难以维持在较高的水平上，对有机物特别是难降解有机物的降解时间较长，降解效果不够理想，水处理费用也很高。



电—Fenton

电Fenton法是利用电解产生双氧水或亚铁离子或者同时电生这两种物质，使之构成Fenton试剂。

阴极反应：

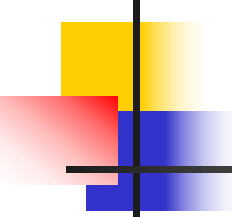


阳极反应：



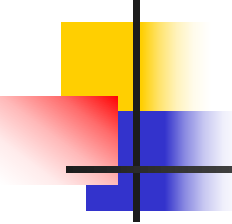
电生的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 发生Fenton试剂反应：





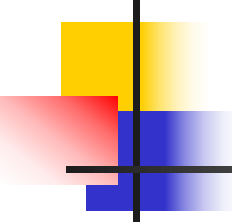
电—Fenton的三种工作方式

- 阴极电Fenton法，它利用电极反应①②和⑤电生Fenton试剂对有机物进行降解。能现场产生双氧水，并能够有效的再生亚铁离子，但是这种方式对酸度有较高的要求（ $\text{pH} < 2.5$ ）。
- 通过电极反应③电生亚铁离子与加入的双氧水构成Fenton试剂，对有机物进行降解研究，该方式可以实时的控制双氧水和亚铁离子的配比，从而达到较高的反应速率，但是该方法需要消耗双氧水。
- 利用电极反应①②③⑤构成Fenton体系，在产生Fenton试剂的同时利用过量铁离子进行混凝沉淀，对实际废水有很好的处理效果。



电—Fenton应用研究举例

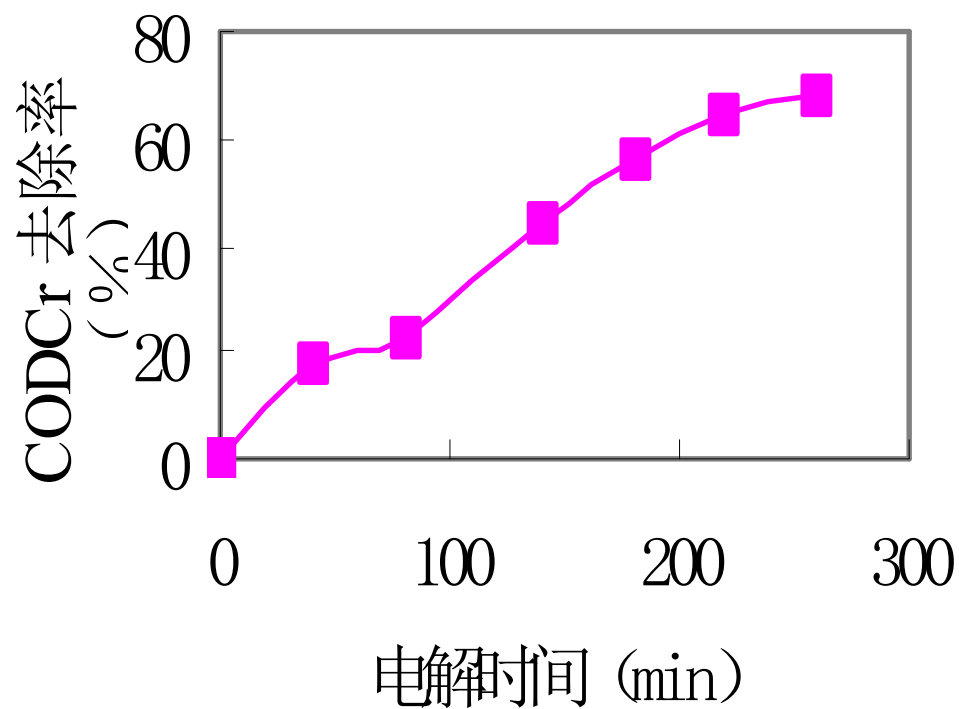
- Mehmet A等以碳纤维为阴极，铂丝为阳极，利用溶液中的溶解氧和阳极电生的氧气在阴极还原生成双氧水，继而与投加的亚铁离子构成Fenton试剂，对五氯酚溶液进行了降解研究。



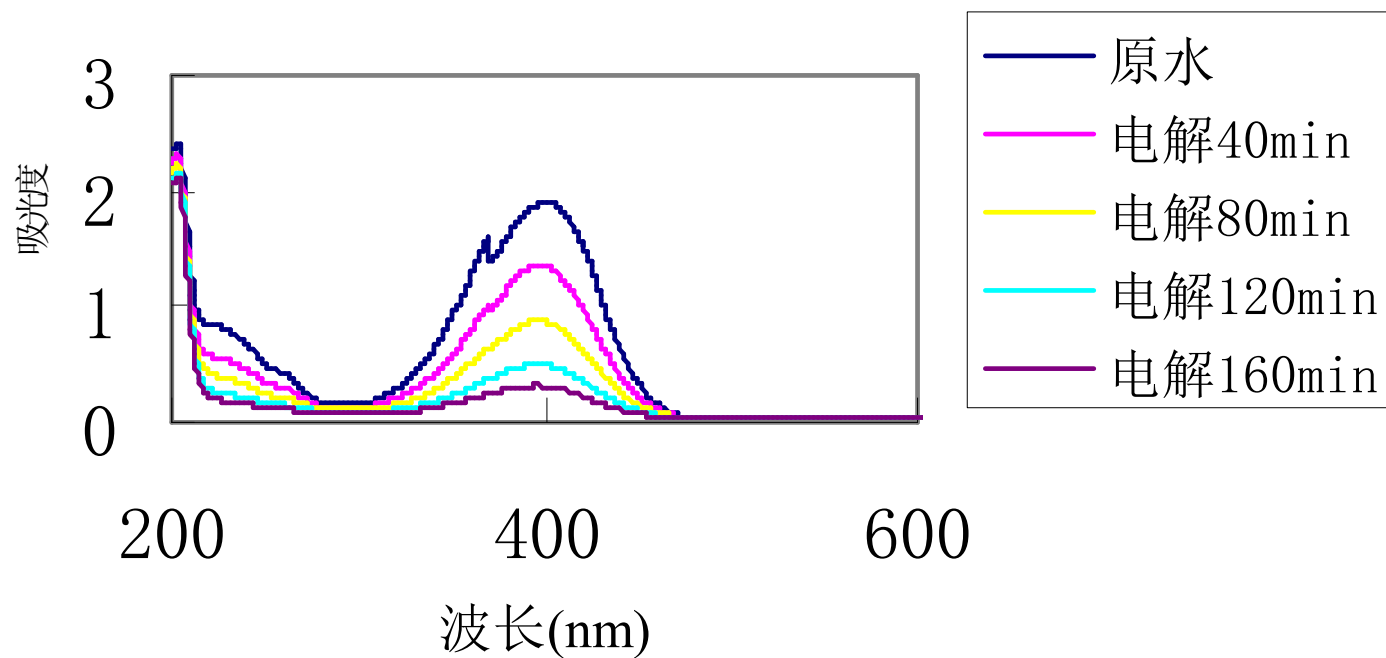
电-Fenton应用研究举例

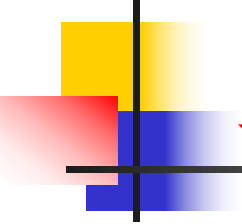
- 采用活性炭纤维为阴极，不锈钢片为阳极，在阴极连续通入空气的条件下，对硝基酚模拟废水进行了电Fenton处理方法研究，研究表明，以活性炭纤维为阴极的电Fenton 法对硝基酚具有很好的处理效果。

电-Fenton应用研究举例



电-Fenton应用研究举例





土壤原位修复中的电化学方法

- 利用电流去除土壤中的重金属、有机物

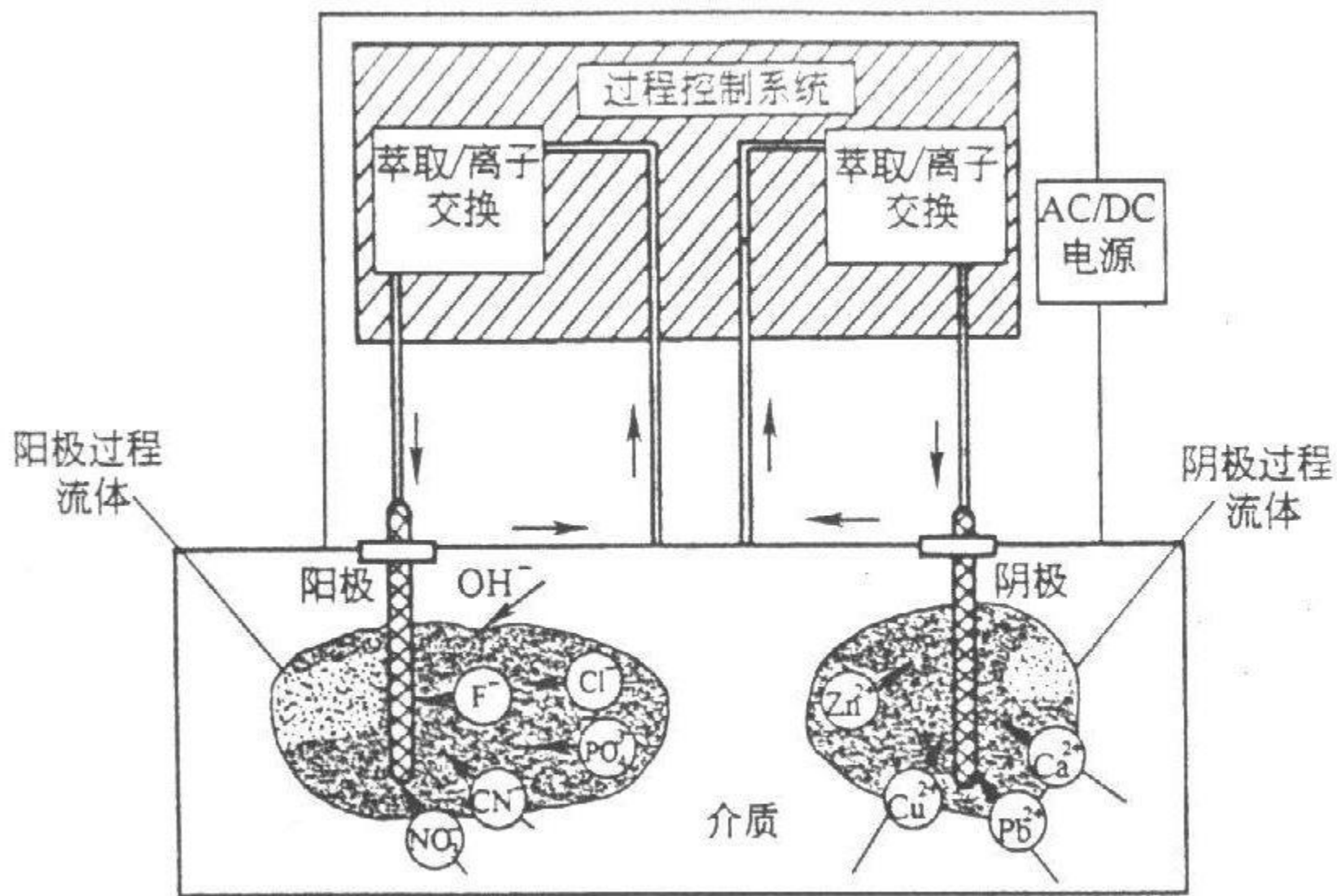
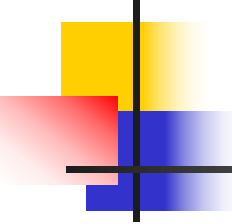
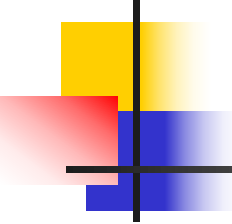


图 4.35 电动力学土壤原位修复电极结构示意图



土壤原位修复中的电化学方法的机制

- 电迁移：带电离子在土壤溶液中运动
- 电渗：含带电离子的液体流向一个固定的带电表面的过程
- 电泳：带电离子移向固定的液体



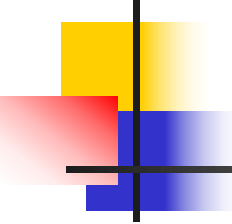
土壤原位修复中的电化学方法的机制

■ 电流的作用：

在阳极区产酸，酸液穿透土壤，是土壤表面污染物解附；

使土壤孔隙液中污染物和人为加入的处理液发生电迁移；

产生电位差，通过电渗作用清除污染物



土壤原位修复中的电化学系统的设计

■ 主要考虑因素

使用何种机制去除污染物

土壤的特征（渗透性、吸附能力、缓冲能力、饱和程度、土壤与污染物的相互作用等）

■ 运行控制方法

处理溶液的导入

电极处理

pH值

分段处理

运行成本