

电催化氧化基本原理和所需电极材料及在环境污染控制中的应用

郑福尔

(福州大学环境与资源学院, 福州350002)

摘要: 概述了电催化氧化法的基本原理和所需电极材料, 介绍了电极催化特性, 电极结构及反应器类型以及电催化氧化法在环境污染控制中的应用及其影响因素, 在此基础上总结出了电催化氧化法今后的研究重点和应注意的几个问题。

关键词: 电催化氧化法, 机理, 电化学, 电极, 应用, 限制

The principle and electrode materials of Electrochemical Oxidation Processes and its application in the control of environmental pollution

Zheng Fu Er

(College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: The principle of electro-catalytic oxidation methods and the materials of electrodes are reviewed in the paper. The catalysis property, the construction of electrodes and the styles of reactors are introduced. At the meanwhile, the applications of electro-catalytic oxidation methods in the control of environmental pollution and the factors of effect are discussed. Finally, the key and current problems of electro-catalytic oxidation methods are pointed out.

Keywords: Electro-catalytic mechanics oxidation methods, electrochemistry, electrodes, application, limitation

通过阳极反应直接降解有机物, 或通过阳极反应产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、臭氧一类的氧化剂降解有机物, 这种降解途径使有机物分解更加彻底, 不易产生毒害中间产物, 更符合环境保护的要求, 这种方法通常被称为有机物的电催化氧化过程。长期以来, 受电极材料的限制, 电催化氧化降解有机物过程的电流效率很低、电耗很高, 难以实用化。电化学催化真正成为专门的研究领域始于20世纪60年代, 近20年来国际上多次举行电催化专题学术会议并出版论文集, 反映了有关的理论进展和技术成果及其在电化学能量产生和转换、电解和电合成等工业部门的实际应用^[1]。80年代后, 国内外许多研究者从研制高电催化活性电极材料入手, 对有机物电催化氧化机理和影响降解效率的各种因素进行了研究, 取得了较大突破, 并开始应用于特种难生物降解有机废水的处理过程^[2]。该技术已成为现代高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes)研究领域的一个热点。

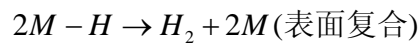
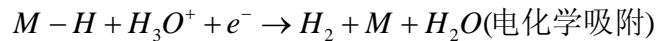
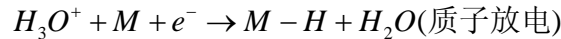
1. 电催化的定义及特点

所谓的电催化, 是指在电场作用下, 存在于电极表面或溶液相中的修饰物能促进或抑制在电极上发生的电子转移反应, 而电极表面或溶液相中的修饰物本身并不发生变化的一类化学作用。电催化反应速度不仅仅由催化剂的活性所决定, 而且还与电场及电解质的本性有关。由于电场强度很高, 对参加电化学反应的分子或离子具有明显的活性作用, 使反应所需的活化能大

大降低，所以大部分电化学反应可以在远比通常化学反应低得多的温度下进行。在电催化反应中，由于电极催化剂的作用发生了电极反应，使化学能直接转变成电能，最终输出电流。

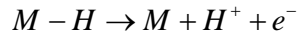
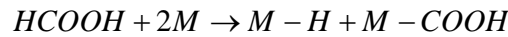
电催化反应的共同特点是反应过程包含两个以上的连续步骤，且在电极表面上生成化学吸附中间物。许多由离子生成分子或使分子降解的重要电极反应均属于此类反应。有人将它们分为两类^[3]：

(1)离子或分子通过电子传递步骤在电极表面上产生化学吸附中间物，随后吸附中间物经过异相化学步骤或电化学脱附步骤生成稳定的分子。如酸性溶液中的氢析出反应：

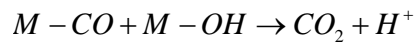
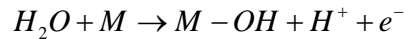
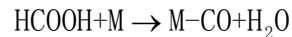


式中，M-H表示电极表面上氢的化学吸附物种。

(2)反应物首先在电极上进行解离式(dissociative)或缔合式(associative)化学吸附，随后吸附中间物或吸附反应物进行电子传递或表面化学反应。如甲醛的电氧化：



或者



式中，M-R(R分别是-H、-COOH、-CO或-OH)表示电极表面上的化学吸附物种。此类反应的例子尚有甲醇等有机小分子的电催化、H₂的电氧化以及O₂和Cl₂的电还原。

2. 电催化与常规化学催化及电化学反应的区别

电催化反应与常规化学催化反应本质的区别在于反应时，在它们各自的反应界面上电子的传递过程是根本不同的。在常规的化学催化作用中，反应物和催化剂之间的电子传递是在限定区域内进行的。因此，在反应过程中，既不能从外电路中送入电子，也不能从反应体系导出电子或获得电流。另外，在常规化学催化反应中，电子的转移过程也无法从外部加以控制。而在电极催化反应中电子的传递过程与此不同，有纯电子的转移。电极作为一种非均相催化剂既是反应场所，又是电子的供—受场所，即电催化反应同时具有催化化学反应和使电子迁移的双重功能。在电催化反应过程中可以利用外部回路来控制超电压，从而使反应条件、反应速度比较容易控制，并可以实现一些剧烈的电解和氧化—还原反应的条件。电催化反应输出的电流则可以用来作为测定反应速度快慢的依据。在电催化反应中，反应前后的自由电能变化幅度相当大。在大多数场合下，由反应的种类和反应条件就可以对反应进行的方向预先估出。因此对于电解

反应来说，通过改变电极电位，就可以控制氧化反应和还原反应的方向。

常规化学催化反应主要是以反应的焓变化为目的，而电催化反应则以自由能变化为目的。由于自由能的变化和电极电位的变化直接对应，因此可根据电极电位的变化直接测定自由能的变化，由此判断电催化反应的程度。

而对电催化和电化学反应，电催化反应是在电化学反应的基础上，在电极上修饰表面材料及催化材料来产生有强氧化性的活性物种从而提高了降解有机物的能力，而对电化学反应其只是简单的电极反应，其处理效率明显比电催化反应低。

3. 电化学氧化基本原理

电化学技术的基本原理是使污染物在电极上发生直接电化学反应或利用电极表面产生的强氧化性活性物种使污染物发生氧化还原转变，后者被称为间接电化学转化，见图3-1。

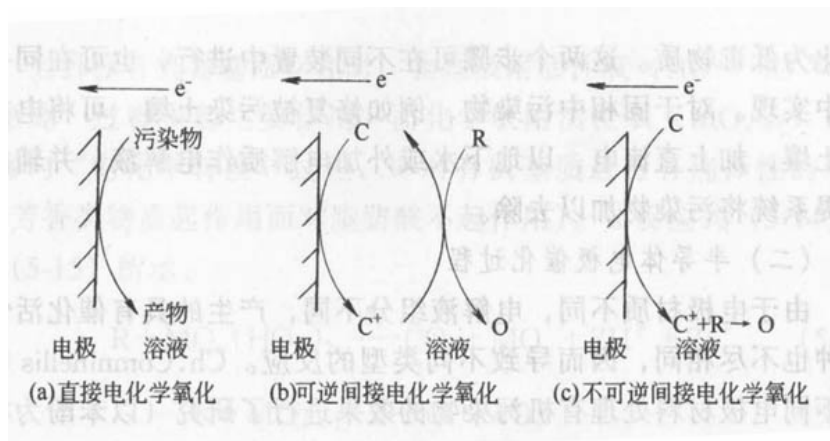


图3-1 电化学氧化原理示意图

R—污染物；O—氧化产物；C—间接电化学过程产生的之间活性物质

直接电化学转化通过阳极氧化可使有机污染物和部分无机污染物转化为无害物质，阴极还原则可从水中去除重金属离子。这两个过程同时伴生放出 H_2 和 O_2 的副反应，使电流效率降低，但通过电极材料的选择和电位控制可加以防止。间接电化学转化可利用电化学反应产生的氧化还原剂C使污染物转化为无害物质，这是C使污染物与电极交换电子的中介体。C可以是催化剂，也可以是电化学生成的短寿命中间物，也即所谓的电催化氧化。

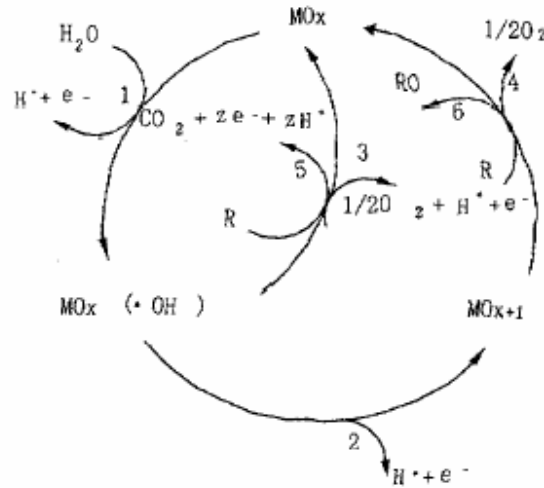
直接、间接电化学转化过程的分类并不是绝对的，实际上电化学过程往往包含在电极上的直接电化学转化和间接电化学转化。例如，在含NaCl的废液中酚氧时存在两个反应途径：酚及其之间产物在阳极直接氧化；酚与溶液中产生的 ClO^- 发生氧化反应。

4. 电催化氧化的机理

电催化氧化(ECO)的机理主要是通过电极和催化材料的作用产生超氧自由基($\cdot O_2$)、 H_2O_2 、羟基自由基($\cdot OH$)等活性集团来氧化水体中的有机物。

但对于电催化氧化处理有机物的机理有很多种，其中被广大研究者所接受的是由Cominellis Ch.提出的金属氧化物的吸附羟基自由基和金属过氧化物理论按照该理论，有机物阳

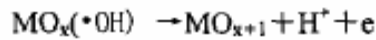
极氧化的一般过程如下图所示^[4]:



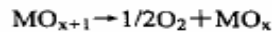
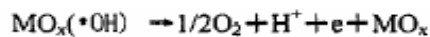
酸性(或碱性)溶液中的H₂O(或OH⁻)在金属氧化物阳极表面吸附, 在表面电场的作用下, 吸附的H₂O(或OH⁻)失去电子, 生成MO_x(•OH) (MO_x表示氧化物阳极):



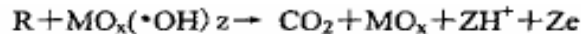
接下来, 吸附的•OH可能与阳极材料中的氧原子相互作用, 自由基中的氧原子通过某种途径进入金属氧化物MO_x的晶格之中, 从而形成所谓的金属过氧化物MO_{x+1}:



这样在金属的表面存在两种状态的“活性氧”: 一种是物理吸附的活性氧, 即吸附的羟基自由基, 另一种是化学吸附的活性氧, 即进入氧化晶格中的氧原子。当溶液中没有有机物存在时, 两种活性氧都发生反应, 生成氧气。



当溶液中有有机物存在时, 物理吸附的氧(•OH)在“电化学燃烧”过程中起主要作用, 而化学吸附的氧(MO_{x+1})则主要参与“电化学转化”, 即对有机物进行有选择的氧化(对芳香类有机物起作用而对脂肪类有机物不起作用)。



电催化氧化 (ECO) 的机理主要是通过电极和催化材料的作用产生超氧自由基 (•O₂)、H₂O₂、羟基自由基 (•OH) 等活性集团来氧化水体中的有机物^[5,6]。由于电催化氧化过程本身的复杂性, 不同的研究者针对不同的有机物降解过程提出了不同的氧化机理, 但人们普遍认为在电催化体系中有强氧化性的活性物种存在, 这些活性物种包括H₂O₂、O₃、HO、HO₂、O₂以及溶剂化电子e_s等, 若溶液中有Cl⁻存在, 还可能有Cl₂、HClO及ClO⁻等氧化剂存在。这些强氧化

性物种的存在能够大大提高降解有机污染物的能力。表3-1列出了部分在电催化体系中可能产生的强氧化性活性物种及其标准还原电极电势。从表中可以看出，它们都具有相当高的还原电势，因此能够氧化大多数有机污染物。

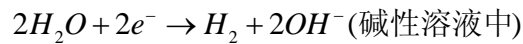
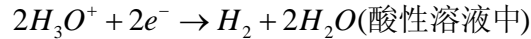
表3-1 电催化体系中的强氧化性活性物种及其标准还原电极电势

强氧化剂种类	标准电位/V (对甘汞电极SHE)	强氧化剂种类	标准电位/V (对甘汞电极SHE)
OH·	2.8	H ₂ O ₂	1.78
O ²⁻	2.42	HO ₂	1.70
O ₃	2.07	Cl ⁻	1.36

5.几种典型电催化反应的机理

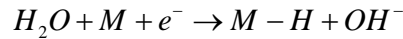
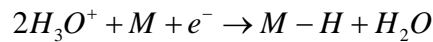
(1)氢析反应与分子氢的氧化

氢析出反应是非常重要的电极反应，不仅因为水电解制备氢是获取这种洁净能源的有效途径，而且它是水溶液中其他阴极过程的伴随反应。其反应机理可表示为：

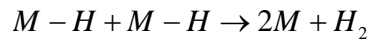


目前普遍认为，该反应由如下基元步骤组成：

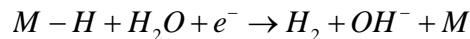
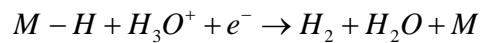
①质子放电步骤 (Volmer反应)：



②化学脱附或催化复合步骤 (Tafel反应)

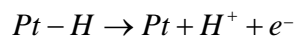
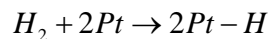


③电化学脱附步骤 (Heyrovsky反应)



氢析出反应过程首先进行Volmer反应，然后进行Tafel反应或Heyrovsky反应。

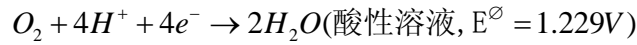
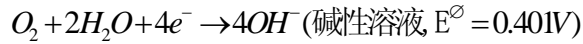
分子氢的阳极氧化是氢氧燃料电池中的重要反应，而且被视为贵金属表面上氧化反应的模型。其一般包括H₂的解离吸附和电子传递步骤，但过程受H₂的扩散所控制。如H₂在未氧化Pt表面上的离子化过程，其机理为：



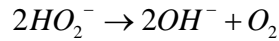
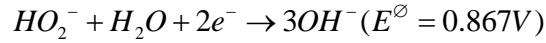
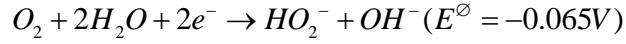
(2)氧的电还原

氧还原反应是金属-空气电池和燃料电池中的正极反应，其动力学和机理一直是电化学中的重要研究课题。在水溶液中，氧还原可按两种途径进行：

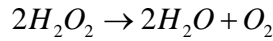
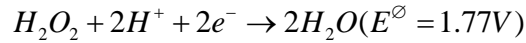
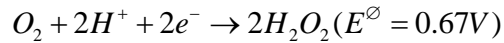
①直接的4电子途径：



②2电子途径 (或称“过氧化物途径”)



或者:

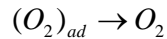
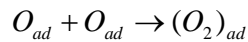
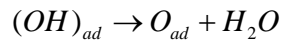
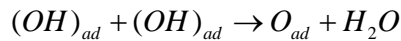


直接的4电子途径上经过许多步骤, 其间可能形成吸附的过氧化物中间物, 但总结果不会导致溶液中过氧化物的生成; 而过氧化物途径在溶液中生成过氧化物, 后者一旦分解转变为氧气和水。现有资料表明, 直接4电子途径主要发生在贵金属的金属氧化物以及某些过渡金属大环配合物等催化剂上。过氧化物途径主要发生在过渡金属氧化物和覆盖有氧化物的金属以及某些过渡金属大环配合物等电催化剂上。

(3) 氧析出反应

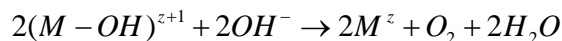
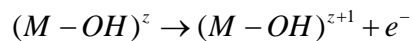
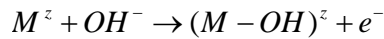
与氢电极反应不同, 金属电极上的氧析出反应是在较正的电位区进行, 此时金属电极上常伴有氧化物的生长过程。其机理可表示为下式:

①在酸性溶液中:



速度决定步骤通常是电子转移步骤。

②在碱性溶液中



6. 动力学参数——反应机理的判据

(1) 交换电流密度与传递系数

对含单一速度决定步骤的复杂电极反应而言，其宏观动力学方程一般可表示为：

$$j_a = nFk_a c_A^a c_B^b \exp(\alpha_a F E / RT) = j_0 \exp(\alpha_a F \eta / RT)$$

$$j_c = -nFk_c c_Q^q c_M^m \exp(-\alpha_c F E / RT) = -j_0 \exp(-\alpha_c F \eta / RT)$$

交换电流密度 (exchange current density) j_0 与传递系数 (transfer coefficient) α_a 和 α_c 是最常见的动力学参数。交换电流密度是平衡电位条件下的反应速度，在电催化研究中常用它作为电催化剂活性的比较标准。必须记住：交换电流密度是反应物浓度的函数。

传递系数是反应机理的重要判据。它是衡量电极反应中电子传递的一个重要参数，其与温度有关。

(2) 电化学反应级数 (electrochemical-reaction order)

在电催化反应中因涉及反应物的吸附，因此对电化学反应级数对其的影响也是较显著的。但在利用电化学反应级数作为判别反应机理时，必须注意以下几点：①动力学方程中包含许多物种的浓度项，其中某些物种可能不是参与速度决定步骤的反应物，但他们会通过前置步骤来影响速度决定步骤中的反应的化学计量浓度；②反应级数不代表速度决定步骤的反应分子数，也不表示总反应的化学计量关系；③反应速度尚可受反应方程式中没有出现的物种的影响，尤其是溶液中的质子或氢氧根会在某些反应的前置步骤中产生，然后在后续步骤中消去，因而这时出现反应浓度对溶液酸碱的依赖关系；④在溶液中的扩散成为控制步骤的情况下，反应速度与浓度成正比，不能因此而断定反应是一级反应。

(3) 化学计量数 (stoichiometric number)

化学计量数是指总反应完成一次，各基元步骤必须进行的次数。理论分析表明，一个可能的反应机理必须满足这样的条件：①将各基元步骤的反应方程式乘以化学计量数 ν 然后相加起来，必须能够消去所有中间物分子式前的计量系数，而反应物和产物的分子式前的化学计量系数必等于总反应式中各对物种的计量系数；②如果一个总反应含有 S 个基元步骤， I 个中间物种，则 $S \leq I + 1$ 。

(4) 电极反应的活化热和活化体积

活化热和活化体积都随反应机理的变化而变化，而且活化体积变化更加明显，两者都是表征反应机理的重要参数。他们都是温度的函数。

7. 电催化电极

所谓电极，是指与电解质溶液或电解质接触的电子导体或半导体，它既是电子贮存器，能够实现电能的输入或输出，又是电化学反应发生的场所。电化学中规定，使正电荷由电极进入溶液的电极称为阳极，使正电荷自溶液进入电极的电极成为阴极。对于自发电池而言，习惯上也将其阴极称为正极，阳极称为负极。而电解池中，正极对应着阳极，负极对应着阴极。需要指出的是，无论自发电池还是电解池，发生氧化反应的总是阳极，而发生还原反应的总是阴极。

最早的阳极材料是金属，这类阳极导电性固然很好，但在电解过程中可能会发生溶出现象 (如 $Fe \rightarrow Fe^{2+}$, $Cu \rightarrow Cu^{2+}$)，结果导致阳极损耗且向溶液中引入了新的杂质。即使是不溶解的惰性电极，例如Pt，其电催化活性也不是很高，处理废水所需时间太长，效率太低，且电极易

污染而失活。如何改善电极材料的表面性能，赋予电极所期望的电催化性能，便成为一个永恒的研究课题。

7.1 催化电极与电极材料的种类^[6]

7.1.1 催化电极的种类

在绝大多数电化学反应中皆以金属为电极，反应主要在电解质溶液中进行，因此电极催化剂的范围仅限于金属和半导体等的电性材料。电催化研究较多的有骨架镍、硼化镍、碳化钨、钠钨青铜、尖晶石型与钨钛矿型的半导体氧化物，以及各种金属间化合物及酞菁一类的催化剂。

(1) 二维电催化电极

对于二维电催化电极，应用最广泛的式DSA类电极。所谓DSA电极，就是以特殊工艺在金属基体（如Ti, Zr, Ta, Nb等）上沉积一层微米组或亚微米级的金属氧化物薄膜（如SnO₂, IrO₂, RuO₂, PbO₂等）而制备的稳定电极。早期的DSA类电极因其低的析氧、析氯电位而广泛应用于硫酸、氯碱工业，而对于有机废水的电催化氧化过程，面临的主要竞争副反应是阳极氧气的析出（对于含Cl⁻较多的废水，也有可能是Cl₂的析出），因此催化电极的一个必要条件是要有较高的析氧过电位，而DSA类电极可以通过改进材料及涂层结构而做到这一点，从而提高其电流效率。此外，由于DSA类电极的化学和电学性质能够随着氧化物膜的材料组成和制备方法而改变，因而能够获得良好的温稳定性和催化活性，这也是它获得青睐的一个重要原因。

尽管如此，由于二维反应器的有效电极面积很小，传质问题不能很好地解决，导致单位时空产率较小。而在工业生产中，要求有高的电极反应速度，这就需要通过提高反应器单位体积的有效反应面积，从而提高传质效果和电流效率，尤其是对于低浓度体系更是如此。因此，三维电极应运而生。

(2) 三维电催化电极

所谓三维电极，就是在原有的二维电极之间装填粒状或其他屑状工作电极材料，致使装填电极表面带电，在工作电极材料表面发生电化学反应。由于其面积比较大。物质传质得意极大改善，单位时空产率和电流效率均得以极大提高，尤其对低电导率废水，其优势更是明显。

三维电极可分为以下几类：

①单极性电极 粒子是导电的，在反应器内离子之间需以膜隔开；

②复极性电极 复极性电极的粒子在高梯度电场的作用下复极化，形成复极粒子，为了尽可能使每个颗粒都复极化，粒子之间应是不导电的，通常可加入一定比例密度多孔电极相近的绝缘材料来做到这一点；

③多孔电极 这是另一种形式的三维电极，溶液在孔道内流动，其目的也是增大单位体积的有些反应面积，改善传质过程。

从工程角度出发，三维电极更具竞争力。

(3) 流化床电极

以流化床（FBE）式电极为电极结构的电化学反应器已商业应用。流化床电极结构中填充颗粒处于流化态，能够更好地进行传质过程，获得更好的处理效果。

(4) 多孔材料电极

前面介绍的电沉积电极结构多数是真对改善或加强传质而进行的，另一种提高电沉积效率的方法是提高电极比表面积，这一方面采用多孔电极效果良好。

①多孔固定床电极 早期用于电沉积工艺的孔床电极一般使用精细的石墨或碳芯片，既作阴极，也作阳极。

②碳纤维电极 这是一种较新开发的电极，使用这种电极可以得到较高的传质速度，整个电极表面的电位均一，调控性较强。

③网状玻碳电极 这是一种表面积很大，极有发展前景的电极材料。该材料有着极高的比表面积，且随着材料等级提高而增加。不过，由于成本较高，比较脆弱，在目前情况下，大规模应用会受到较多限制。

7.1.2 电极材料的种类

(1) 金属电极

金属电极是指以金属作为电极反应界面的裸露电极，除碱金属和碱土金属外，大多数金属作为电化学电极均有很多研究报道，特别是氢电极反应。

(2) 碳素电极

氯碱工业可以说是电化学工业发展的重要标志，目前的氯碱工业已基本应用钛基二氧化钨电极，但在此之前，碳素电极几乎是氯碱工业唯一使用的电极材料。即使在目前，部分电化学工业，例如熔盐电解生产铝、镁、钛等电化学金属冶金工业，仍然使用抗腐蚀性较好的碳素电极，在有机化合物的电合成领域也广泛使用碳素电极。

(3) 金属氧化物电极

导电金属氧化物电极具有重要的电催化特性，这类电极大多为半导体材料，实际上对这类材料性质的研究是以半导体材料为基础建立的。其中已有大规模工业化应用的实例，例如氯碱工业应用的二氧化钨电极、铅蓄电池中应用的 PbO_2 电极等，目前应用最多的是阳极析氢和析氧性质。而对环境电化学而言，此类电极是用于环境污染物去除、燃料电池、有机电合成等方面的最重要的也是最具发展前景的电催化电极。

(4) 非金属化合物电极

实际上，碳素电极和碳电极均属非金属材料电极，只是由于碳素电极广泛应用，一般将其单独列出，因而一般所说的非金属电极是指硼化物、碳化物、氮化物、硅化物、氯化物等。非金属材料作为电极材料，最大的优势在于这类材料的特殊物理性质，如高熔点、高硬度、高耐磨性、良好的腐蚀性以及类似金属的性质等。

7.2 电极催化特性

电极在电化学处理技术中处于“心脏”的地位，电催化特性是电化学处理技术用电极的核心内容，即希望电极对所希望处理的有机物表现出高的反应速率，且有好的选择性。催化电极，首先应该是一个电子导体，其次还要兼具催化功能，即：既能导电，又能对反应物进行活化，提高电子的转移速率，对电化学反应进行某种促进和选择。总的来说，良好的电催化电极应该具备下列几项性能：

(1) 良好的导电性，至少与导电材料（例如石墨、银粉）结合后能为电子交换反应提供不引起严重电压降的电子通道，即电极材料的电阻不能太大；

(2) 高的催化活性，即能够实现所需要的催化反应，抑制不需要或有害的副反应；

(3) 良好的稳定性，即能够耐受杂质及中间产物的作用而不致较快地被污染（或中毒）而失活，并且在实现催化反应的电势范围内催化表面不至于因电化学反应而过早失去催化活性，

此外还包括良好的机械物理性质（表面层不脱落、不溶解）。

电极材料的性质是决定电极催化特性的关键因素。电极材料的不同可以使反应速度发生数量级的变化。改变电极材料的性质，既可以通过变换电极基体材料来实现，也可以用有电催化性能的涂层对电极表面进行修饰改性而实现。电极涂层的制备工艺条件对其催化性能有很大的影响。常见的用于废水处理的电极材料有金属、碳素体、金属氧化物等^[7]。

金属电极在废水处理中最大的问题是容易发生钝化反应从而在表面生成一层氧化物膜，使电极的活性降低。为此，人们常用贵金属作为阳极处理污水。张清松^[8]曾用Pt阳极处理含酚废水，发现用Pt电极进行的是电化学转化过程，主要为苯醌的生成反应和开环反应，氧化产物相当复杂，而不是将酚完全氧化为CO₂。

碳素体种类很多，常用的有石墨电极和活性炭电极。TENNAKOONCLK在圆柱型反应器中放置石墨中心电极作为阳极，用于处理人体排泄物，可将其彻底氧化为CO₂^[9]。活性炭常作为粒子电极用于三维电极中^[10]。

金属氧化物电极具有重要的催化特性，大多为半导体材料，钛基涂层电极是金属氧化物电极的主要形式，近年来在废水处理中屡见报道。冯玉杰^[11]等对钛基RuO₂电极、钛基电沉积PbO₂电极、钛基Sb掺杂SnO₂电极在含苯酚废水处理中的应用进行了研究，结果表明：

(1)在氯碱工业广泛应用的钛基RuO₂电极，对有机物的降解效率却很低，但在电极中分别掺杂中间层SnO₂和少量稀土金属Gd后，降解效率明显提高。在降解前期，苯酚浓度的下降与TOC的变化较为一致，但在后期，掺杂Gd后带有SnO₂中间层的钎电极对TOC的降解速度明显加快，说明电极材料不同，对苯酚降解中间产物的选择性也不同，使有机物彻底氧化分解的电极对各中间产物也有很好的降解效果。

(2)PbO₂有2种晶形，分别为α-PbO₂和β-PbO₂，前者是斜方晶系，后者是金红石型晶格的四方晶系。β-PbO₂电极的固有电阻率、耐腐蚀性、电沉积电流密度均优于α-PbO₂电极。对比Ti/α-PbO₂，Ti/Sb-SnO₂/β-PbO₂，Ti/α-PbO₂/β-PbO₂3种电极，在苯酚完全降解的情况下，对COD的去除率分别为79.4%，82.4%，69.2%，表明这3种电极对苯酚电化学降解时产生的各类中间产物的处理效率也不相同。可见，含有Sb-SnO₂中间层的钛基β-PbO₂电极降解效果较好。

(3)钛基Sb掺杂SnO₂电极，不仅具有良好的导电性能，而且能与钛基牢固结，对有机物阳极氧化及废水处理均有较好的电催化作用。根据对苯酚降解中间产物的分析，Ti/Sb₂O₃-SnO₂电极趋向于电化学燃烧，而其他电极趋向于电化学转化，所以，Ti/Sb₂O₃-SnO₂电极对COD的去除率更彻底一些。

7.3 电催化电极的组成及结构

电极材料是实现电催化过程极为重要的支配因素，而电化学反应通常在电极/溶液界面的电极表面上发生，因此，电极表面的性能则成为更重要的因素。

催化剂之所以能改变电极反应的速率，是由于催化剂与反应物之间存在的某种相互作用改变了反应进行的途径，降低了反应的超电势和活化能。在电催化过程中，催化反应是发生在催化电极/电解液的界面，即反应物分子必须与电催化电极发生相互作用，而相互作用的强弱则主要决定于催化电极表面的结构和组成。

7.3.1 表面材料

目前已知电催化电极表面材料主要涉及过渡金属及半导体化合物。

(1)过渡金属 由于过渡金属的原子结构中都含有空余的d轨道和未成对的d电子，通过含过渡金属的催化剂与反应物分子的电子接触，这些催化剂空余d轨道上将形成各种特征的吸附键达到分子活化的目的，从而降低了复杂反应的活化能，达到了电催化目的。依次，过渡金属及其一些化合物具有较好的催化活性，这种活性不仅依赖于其电子因素（即d电子轨道特征），还依赖于几何因素（即吸附位置及类型）。这类电催化电极材料主要含有Ti、Ir、Pt、Ni、Ru、Rn等金属或合金及其氧化物，如RuO₂/Ti电极、Ru-Rn/Ti电极、RuO₂-TiO₂电极、Pt/Ti电极、Pt/GC电极等。

(2)半导体化合物 一些元素如Sn、Pb等，虽然不是过渡金属，没有未成对d电子，但其氧化物却具有半导体的性质。由于半导体的特殊能带结构，其电极/溶液界面具有一些不同于金属电极的特征性质，因此在电催化问题的研究半导体化合物占有特殊重要的位置。有人指出，由于产物不易被吸附在电极表面，本身PbO₂电极表面的氧化速率高于Pt、Ni、Ru以及石墨电极。另外还研究表明，无论是苯酚的消失情况，还是从TOC值的降低情况来看，Sb掺杂的Sn O₂电极都比Pt电极效率要高得多。

此外，近年来稀土元素在电化学中的应用也是研究人员感兴趣的课题。稀土元素内层f电子由0向14逐个填满，因此它们不但有空余d轨道，更有空余的f轨道和未成对的f电子，这使它们在光学、磁学、电学性能上具有很多特殊的优异性质。已由研究表明，稀土催化剂可对碳氢化合物进行间接的部分氧化，利用氯化稀土制备多孔的Ru/Ti电极也已被报道。

7.3.2基础电极

所谓基础电极，也叫电极基质，是指具有一定强度、能够承载催化层的一类物质。一般采用贵金属电极（如Ti）和碳电极（如石墨、玻碳等）。基础电极无电催化活性，只承担着作为电子载体的功能，因此高的机械强度和良好的导电性是对基础电极最基本的要求，此外与电催化组成具有一定的亲和性也是基础电极的要求之一。

7.3.3载体

基础电极与电催化涂层有时亲和力不够，致使电催化涂层易脱落，严重影响电极寿命。所谓电催化电极的载体就是一类起到将催化物质固定在电极表面，且维持一定强度的一类物质，对电极的催化性能也有很大影响。常用的载体多采用聚合物膜和一些无机物膜。

载体必须具备良好的导电性及抗电解液腐蚀的性能，其作用可分为两种情况：支持和催化，相应地可以将载体分为两种情况。

(1)支持性载体 是载体仅作为一种惰性支撑物，只参与导电过程，对催化过程不做任何贡献，催化物质负载条件不同只会引起活性组分分散性的变化。

(2)催化性载体 载体与负载物存在某种相互作用，这种相互作用的存在修饰了负载物质的电子状态，其结果可能会显著改变负载物质的活性和选择性。也就是说，载体与负载物质共同构成活性组分而起催化作用。

7.3.4电极表面结构

电催化电极的表面微观结构和状态也是影响电催化性能的重要因素之一。而电极的制备方法直接影响到电极的表面结构。

目前电催化电极的主要制备方法有热解喷涂法、浸渍法（或涂布法）、物理气相沉积法

(PVD)、化学气相沉积法(CVD)、电沉积法、电化学阳极氧化法,以及溶胶-凝胶法等。

为了增大单位体积的有效反应面积,改善传质,用于三维电极的各种新材料相继问世,如碳-气凝胶电极、金属碳复合电极、碳泡沫复合电极、网状玻璃碳材料等,其共同点是都具有相当大的比表面积。纳米结构材料以其奇异的特性引起人们广泛关注,纳米技术的进展将对电催化电极的制备起到巨大的推动作用。另一类引人注目的新材料是导电陶瓷,其导电性能与石墨相当,且化学惰性优异,已经有人着手研究使之具有微结构并更好地负载催化物质。

总之,无论是提高催化活性还是提高孔积率,改善传质、改进电极表面微观结构都是一个重要手段,因而电极的制备工艺绝对是非常关键的一个环节。

7.4 电极材料与有机物的电催化转化效率

不同电极材料对难降解有机物具有不同的电催化转化效率,因此,有学者制备了钛基 RuO_2 电极、钛基Sb掺杂 SnO_2 电极、钛基电沉积 PbO_2 电极等DSA涂层电极,且分别改变掺杂元素的种类和涂层的面密度,获得了十几种研究电极,以这些研究电极作阳极,以不锈钢材料作阴极,在自制的电解装置内研究了这些电极对苯酚及氯酚的降解情况。

7.4.1 钛基系列 RuO_2 电极

钌系钛电极是使用最早和应用最成功的DSA电极, RuO_2 是半导体氧化物,具有金属导电性,同时它又是催化剂,可以促进电化学阳极的析氯过程。钛基 RuO_2 电极往往采用高温热分解的方法进行制备。即使是微量的掺杂元素,也会改变电极的降解特性。

以苯酚的降解转化速度或以TOC的变化作为评价指标,所研究的电极的电催化活性依次为: $\text{Ti} > \text{PbO}_2 > \text{Pt} > \text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3 / \text{RuO}_2\text{-Gd} > \text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3 / \text{RuO}_2 > \text{Ti} / \text{RuO}_2$ 。除作为对比研究的Pt电极外,其他几种电极均可以认为是钛基 RuO_2 电极。对于在电化学领域广泛应用的钛基 RuO_2 电极,对有机物的降解效率很低,但是在电极中加入了中间掺杂层 SnO_2 层和少量稀土元素Gd后,电极性质发生了明显的变化,降解效率明显提高。尤其是极少量稀土Gd对钌基电极性能的影响,给高性能电极的制备提供一个可能的途径,即可以通过掺杂一些特殊元素,有针对性地改变电极的性能。

7.4.2 钛基系列 PbO_2 电极

二氧化铅电极作为铂电极的代用电极最早是1934年在过氯酸盐的生产中使用,1943年开始工业化生产。二氧化铅电极早期的改进主要包括两方面的内容:一是使用电极基体,二是在基体上复合铂族金属或涂敷铂族金属氧化物。早期使用的电极基体为石墨、陶瓷、金属钽、金属铌、金属锆、金属铂等。从耐腐蚀性、质量、强度等几方面综合考虑,金属钛均较适合作电极基体,且钛的热膨胀率与二氧化铅的热膨胀率接近,不易因温度变化引起电沉积涂层的脱落,是目前广泛使用的二氧化铅电极基体。

以简单的方法在钛基上电沉积二氧化铅的传统的钛基二氧化铅电极,虽然克服了电极尺寸不稳定的问题,但也出现了一些新问题,如涂层易于脱落、电极很快损坏。为解决这些问题,传统的方法是在基体上加上一层被称为底层的物质。最早使用的底层是铂族金属及其氧化物。仅仅加入底层并不能完全解决二氧化铅电极的问题,新型二氧化铅电极的改进可以从两方面进行。①使用钛网作为钛基体。钛网坚韧、质量小、耐蚀性好,而且可降低电解液流动阻力,提高电流效率,尤其在高电流密度下可有效防止电极过热;②加入中间过渡层。中间过渡层主要起到降低表面电阻和提高二氧化铅镀层与基体附着力的作用,这也是新型二氧化铅电极的主要

特征之一。

7.4.3 SnO₂电极

纯SnO₂是n型半导体材料，只有在高温时才具有理想的导电性，而掺杂SnO₂材料因电导率的改善，已作为透明电极在光电化学中获得应用。近年来研究发现，掺杂Sb为主的SnO₂涂层DSA电极，对有机物阳极氧化及废水处理均有好的电催化作用，已引起研究者极大关注。掺杂SnO₂不仅具有好的导电性能，而且具有搪瓷性，能与钛基牢固结合，不仅使涂层不脱落，而且液避免钛基氧化形成TiO₂膜。二氧化锡电极在制备过程中，为获得理想的使用寿命，往往需要加入一些添加剂，增加Sb、Sn、Ti之间的固溶度，延长使用寿命。

8. 电化学废水处理反应器

电化学反应器种类繁多、结构复杂、不同的应用领域，所应用的反应器结构和形式均不完全一样，而反应器结构及电极结构是影响电化学应用中电流效率的重要因素之一。

对于一个电催化体系而言，要想获得好的处理效果，一方面要研制高电催化活性的电极材料，另一方面，有效的反应器设计是提高电流效率，降低成本的一个重要途径。电化学反应器分为二维反应器和三维反应器。表5-1将列出了两类反应器的一些电极形式。

表5-1 常见电化学反应器的电极类型

电极	二维反应器		三维反应器	
固定电极	平行板电极	容器（板式）	多孔电极	网式
		压滤式		布式
		堆积式		泡沫式
	同心圆筒	容器（柱式）	固定床电极	糊状/片状
		流通式		纤维/金属毛
				球状
棒状				
移动电极	平行板电极	互给式	活性流动床电极	金属颗粒
		振动式		炭颗粒
	旋转电极	旋转圆筒式电极	移动床电极	浆状电极
		旋转圆盘式电极		倾斜床
		旋转棒		滚动床
			旋转颗粒床	

8.1 二维反应器

依据工作电极和移动电极的形式，二维反应器可分为平板式、振动式、圆筒式、圆盘式等，用于有机物降解、金属回收等。

1. 平板式 这是最简单电化学装备，在一个固定体积容器内阳极和阴极平行放置，为强化传

质过程（常常用向反应器内鼓入空气的方法）提供必要的搅拌。在这种结构中，调整阳、阴极的表面积，可是阴、阳极面积相差最高达15倍，且阴、阳极之间常选择一些膜材料相隔，图5-1是典型的此类反应器的结构，图5-2是常见的电极结构排布图。

这类结构的化学装备广泛用于氯碱、硫酸、有机电合成等工业领域，也可应用于环境污染物的去除，重金属的回收等。

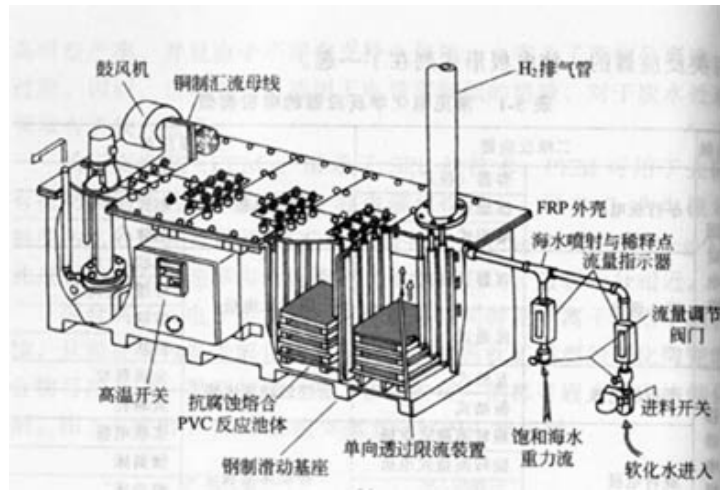
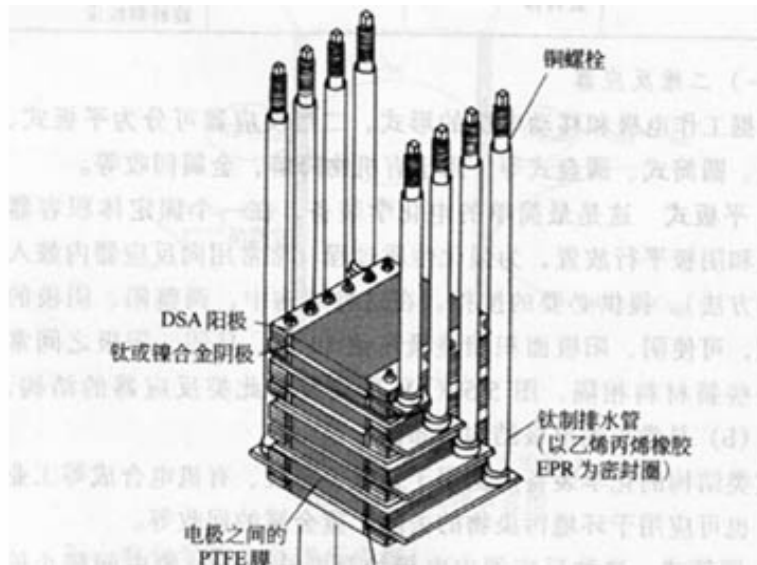


图5-1 平板式电化学反应器基本结构



5-2 平板式反应器电极结构

2.圆筒式 这种反应器内电极均是圆柱状，一般中间较小的圆柱作为阳极，外部较大的柱体作为阴极，阳阴极之间常用离子交换膜分开，这种反应器提供了较大的阳极表面积，如图5-3。

实际应用中一系列圆筒式电极结构集中安装在普通的电解槽内。同时，在适当的位置注入空气，以增强电解质的流动，如图5-4。

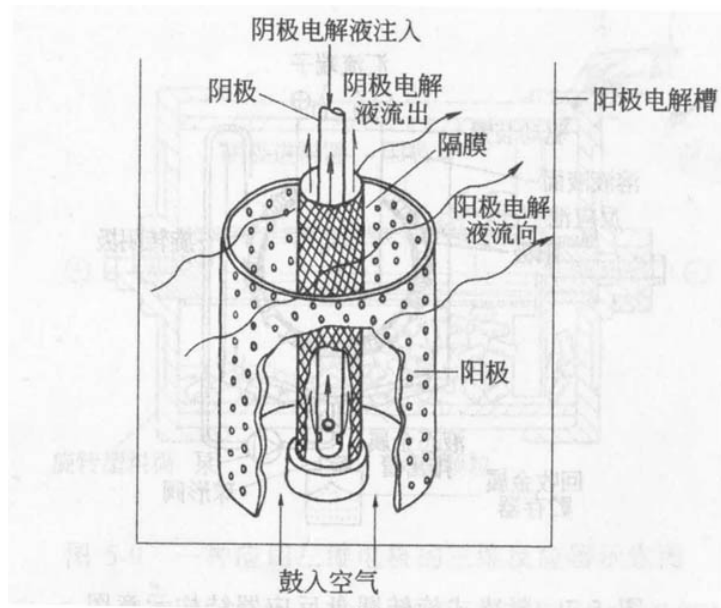


图5-3 圆筒式电化学反应器电极结构

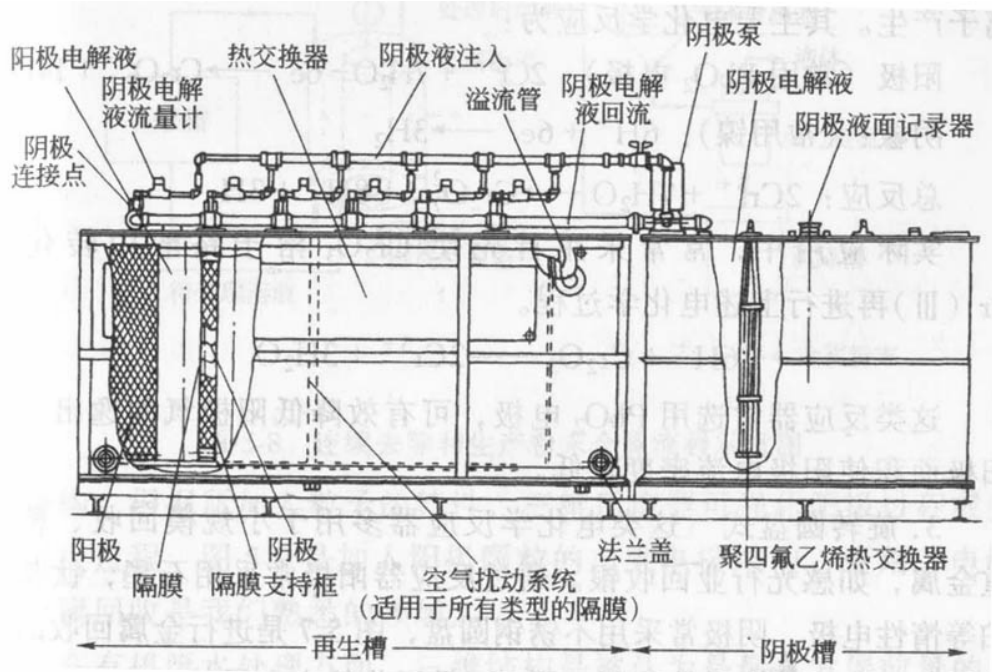


图5-4 圆筒式电化学反应器结构示意图

3. 旋转圆盘式 这类电化学反应器多用于小规模回收、精制重金属，如感光行业回收银。听过反应器阳极常采用石墨，钛基镀铂等惰性电极，阴极常采用不锈钢圆盘，图5-5是进行金属回收的旋转圆盘电极反应器结构简图，图5-6是回收粉末金属的工艺流程。

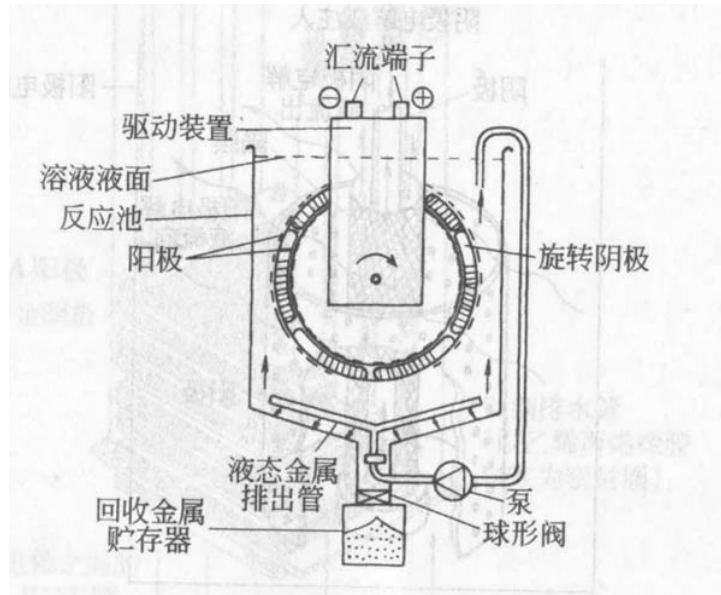


图5-5 紧凑式旋转圆盘反应器结构示意图

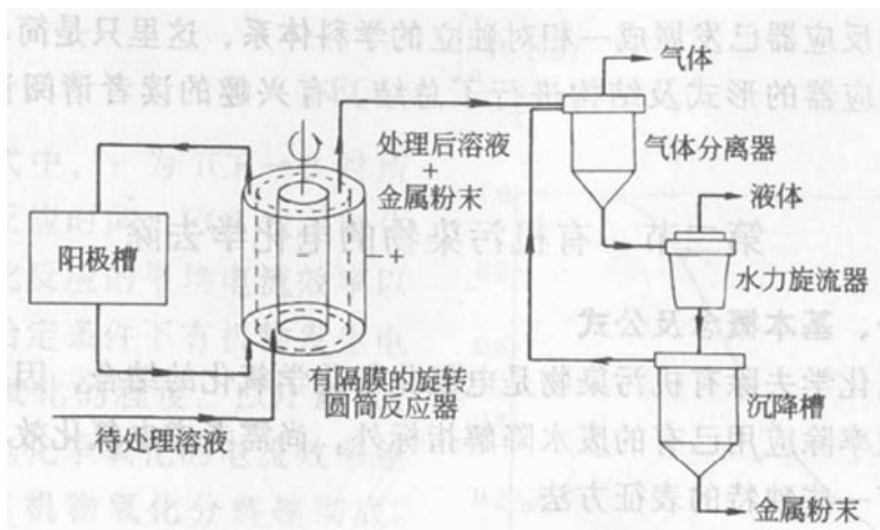


图5-6 连续去除和生产末金属流程示意图

8.2 三维反应器

三维电化学反应器是针对使用三维电极而言的，由于宏观上三维电极相当于扩大了电极作用面积，因而三维电化学反应器亦称为床式结构。根据所加入粒子的特性，三维反应器可强化阳极过程或强化阴极过程。在有机废水处理方面，三维结构被认为是最具发展前景的电化学结构。图5-7式加入阳极颗粒的三维电极结构，可用于电镀重金属回收。

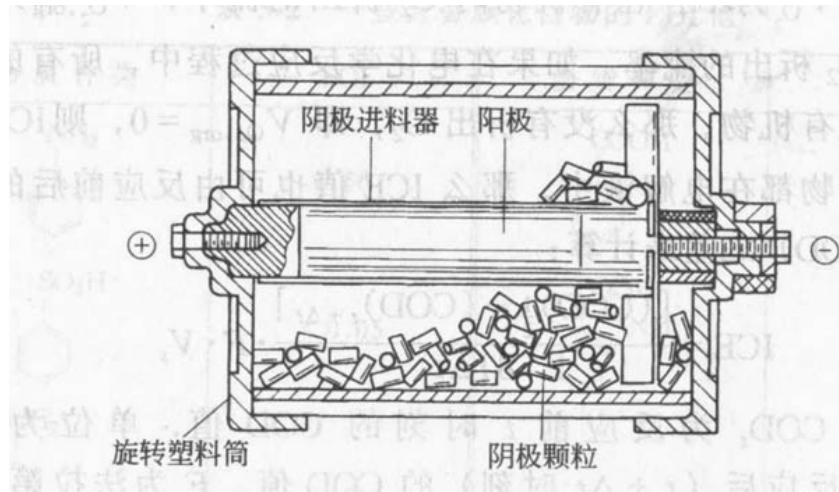


图5-7 一种应用三维电极的三维反应器示意图

9. 电催化氧化在环境污染控制中的应用

电催化氧化在电化学中占有很大的比例，环境保护中的电催化氧化就是利用电催化技术治理环境中的污染，达到污染控制的作用。表6-1列出了电催化技术在环境保护中的一些应用。

表6-1 电催化技术在环境保护中的应用

应用领域	内容
电合成	无机化学品、有机化学品、金属和合金、半导体、导电聚合物、复合物等
二次能源	燃料电池、氧化还原电池、太阳能电池等
传感器和环境监测	离子选择性电极、电化学传感器、生物电化学传感器、电化学在线分析等
污染物的电化学处理	金属离子去除、无机和有机污染物的去除、水体净化、氧化还原剂和其他试剂的循环利用、大气的电化学净化、电絮凝等
腐蚀保护	腐蚀检测、阴极保护、阳极保护等

9.1 有机废水的电催化处理

利用光、声、电、磁及其他无毒试剂催化氧化技术处理有机废水，尤其是难于生化降解、对人类危害极大的“三致”（致癌、致畸、致突变）有机污染物，是当前世界水处理相当活跃的研究领域。一些新的处理方法近年来引起了研究与应用的极大关注，电化学转化技术即是其中之一。

事实上，早在20世纪40年代国外就有人提出利用电化学方法处理废水，当时主要是处理废水中的重金属离子，但是由于电力缺乏、能耗和成本较高及受电化学理论的局限，该方法发展缓慢。20世纪60年代初期，随着电力工业的迅速发展，电化学水处理技术重新引起环保工作者们的重视，并进行了大量的基础研究工作。随着电化学理论研究的不断深入，证实了许多有机化合物的氧化还原反应、加成反应或分解反应都可在电极上进行，这为通过电催化氧化方法降解有机污染物提供了理论依据^[12]；另外，对电极材料的研究也不断取得进展，当时出现了钌钛涂层的金属阳极DSA并实现了工业化，这种电极大大提高了电流效率和电极寿命，为氯碱工业的发展带来一场深刻的变革^[13]。后来，又出现了在电极表面图上具有电催化性的金属氧化物的

“氧化物修饰电极”，引起了环保工作者们的重视，推进了氧化物修饰电极的迅速发展^[14,15]。自20世纪80年代以来，随着人们对环境科学认识的不断深入和对环保要求的日益提高，电化学水处理技术因具有其他处理方法难以比拟的优越性而引起了广大环保工作者的兴趣，从研制高电催化活性的电极材料入手，以提高其对难降解有机化合物降解率的研究报道较多^[16,17]。

电化学氧化处理废水技术的发展主要体现在三个方面：(1)电化学反应器的结构：由单极性平板电极发展到三维填充床电极；(2)供电方式：由直流供电发展为脉冲供电；(3)电极材料：由石墨、铂、二氧化铅等传统电极材料发展到掺杂半导体材料。

目前电催化氧化法因为具有比一般的化学反应更强的氧化和还原能力、很少消耗化学药剂、适应性强、可回收金属等有用物质以及易于实现自动化控制等优点而在含烃、醛、醚、酚及染料等有机污染物的处理中逐渐得到应用。

9.1.1 含烃废水的处理

在含烃废水中，除了采用吸附法、混凝法等物化法外，也常采用电絮凝和电气浮法，一般去油量可达93%~95%，对含油量在150mg/L以下的废水，经过处理后，含油量通常可将至10mg/L以下。但是对于水溶性较大的烃类化合物，通常处理效果较差，例如采用隔膜电解阳极氧化处理含苯废水，去除率只有12%左右^[19]。现在大多采用由石墨颗粒组成的三维复极性固定床电极改善其处理效果。

9.1.2 含醛废水的处理

在含醛废水中，如果采用不溶性PbO₂作阳极，以NaOH、Na₂SO₄或NaCl作电解质，在电流密度为0.19A/cm²-0.22 A/cm²下电解三小时，甲醛被分解，电流效率可达95.5%，绝大部分COD被去除^[18]。另外，对邻氯苯甲酸而言，以PbO₂作阳极，以Pb作阴极，在无MnSO₄存在的情况下，邻氯苯甲酸先被还原为邻氯苄醇，然后再发生阳极氧化而删除邻氯苯甲醛及邻氯苯甲酸。在MnSO₄存在时，可发生进一步的氧化生成脂肪酸，此时去除率可达90%^[19]。

9.1.3 含酚废水的处理

在含酚废水中，大多采用孔炭材料作阳极，有机废水通过炭孔，在电解作用下可去除其中的酚及其它有机物。例如，COD值为29000mg/L的含酚废水在温度为25℃-40℃，电压为3.7V-4.0V，电流为8A时，COD值可降低至671mg/L。以石墨为阳极，可使酚的浓度从15mg/L-100mg/L降低到4.8mg/L-5.6mg/L^[19]。

9.1.4 含胺废水的处理

在含胺废水中，一般采用PbO₂作阳极，苯胺很容易去除，但是要想进一步氧化成CO₂则比较困难。

9.1.5 印染废水的电催化处理

染料和印染废水一直是工业废水治理的难点，这类废水中含有机染料、中间体、助剂及纤维等多种成分，大多数染料和印染废水具有难降解、水质复杂、色度和污染物浓度高、生物毒性大的特点。电催化氧化技术由于操作简便、降解效率高、与环境兼容性好等优点引起研究者的极大兴趣^[20-22]。Vlyssides等利用Ti/Pt阳极和不锈钢304阴极处理纺织染料废水，COD、BOD₅、颜色和TKN的去除率分别是86%、71%、100%、和35%，废水的生物可降解性得到提高^[23,24]。杨卫身等^[25]利用复极性固定床电极处理偶氮染料活性蓝和络合染料活性艳绿废水的效果，COD去除率可达50%以上，脱色率可达98%以上；对于蒽醌染料废水，脱色率近100%，COD去除率

可达90%以上。赵少陵等^[26]用活性炭纤维电极处理印染废水和染料废水，脱色率可达95%~100%，COD去除率达40%~70%。Naumczyk等报道，纺织废水在电流密度为60A/dm²时经过60min的电解，COD去除85%~92%，DOC（溶解性有机碳）去除约85%。

9.1.6其他电催化氧化方法介绍

目前将掺杂SnO₂的电极用于电催化氧化降解废水中的有机物，其电化学氧化的单位能耗已降至30~50kW/(h⁻¹·Kg)，这就使得此法可与湿式氧化法和用臭氧或过氧化氢氧化剂的化学氧化法相竞争。这种电极一般用标准喷涂热解法在钛基底上制备，通常用铈掺杂。研究表明此中铈掺杂的SnO₂阳极呈现低电阻率，电极的稳定性随掺杂程度而提高。用铈和铂掺杂的SnO₂阳极则显示出更高的稳定性。它对有机物氧化的电催化性能优于传统的Pt、Ti/PbO₂、Ti/IrO₂、和Ti/Ru₂O阳极材料。对苯酚、苯胺、硝基苯、苯甲酸、硝基苯磺酸、萘磺酸、三聚菁胺和EDTA等有机物的氧化效率可在30%~40%之间，且氧化速率不受传质限制。SnO₂电极表面存在物理吸附的活性氧，正是这种活性氧促进苯酚完全氧化为CO₂。

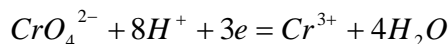
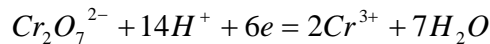
日本Ebara Research公司用热液电解氧化法处理有机废水，使废水中99%以上的有机物如聚乙二醇酯、聚丙烯、乙二醇酯乳化剂、酚、乙酸和氨等降解。Ebara法为提高溶液的电导和氧化能力，在废水中加入了过氧化氢作为氧化剂，同时添加无机氯化物。在7.0MPa，将废水加热到约250℃，维持10-20min，以4.5V的直流电和20Acm²电流密度通过溶液，由于电解氧化反应加速了有机物在电极上的分解从而得以降解。

9.2含铬废水的电催化降解

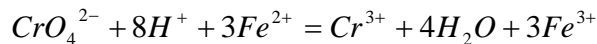
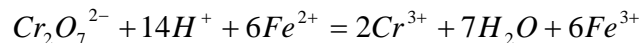
采用GJH0.3型和GJH0.4型电解池电解处理含铬废水，在直流电的电解作用下，在铁阳极催化剂的作用下，亚铁离子在酸性条件下，可将有毒的六价铬还原成三价铬；在中性条件下和偏碱性条件下则删除氢氧化物沉淀出去铬。其处理效果可使进水中的Cr⁶⁺浓度从25~50mg/L降至0.5mg/L以下达到排放标准；使进水pH值由4~6降至出水时的6~8。

铬在电解槽中有两种还原方式^[27]。

一是阴极直接还原：

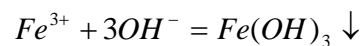
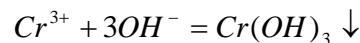


二是阳极溶蚀的Fe²⁺间接还原：



一般认为，亚铁离子间接还原反应是主要因素，而阴极上直接还原反应是次要的。

电解过程中将消耗大量氢离子，产生大量氢氧根离子，使电解废水从酸性逐步过渡到碱性，并生成稳定的氢氧化铬沉淀。



电极催化电解处理含铬废水流程见图6-1。

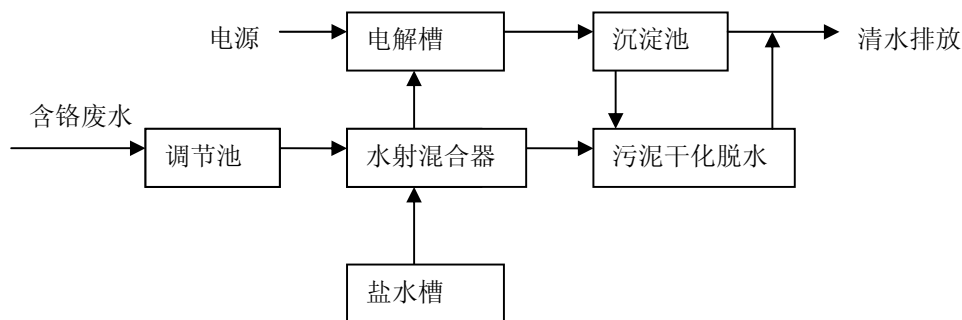


图6-1 电极催化电解处理含铬废水流程

9.3 垃圾渗滤液的电催化处理

渗滤液的无害化处理一直是个世界性难题^[28]。由于垃圾渗滤液是一种难处理的高难度有机废水，毒性强、成分复杂，COD、氨氮含量搞，微生物营养元素比例严重失调，可生化性差，水质状况随“场龄”发生很大的变化，因此渗滤液的处理方法是填埋场设计和运行管理的关键问题之一。合理地选择渗滤液处理工艺，对于城市垃圾的卫生填埋处理十分必要。电催化氧化技术由于有极强的选择性，可以将难降解有机物或生物有毒、有抑制的污染物转化为可生物物质，从而提高废水的生物降解性。在国外，电化学水处理技术被称为“环境友好”技术，在绿色工艺方面极具潜力，近年来作为处理垃圾渗滤液的一种高级氧化技术也格外收到青睐^[29,30]。

9.4 烟道气的电解脱硫

烟道气中电极催化脱硫由于电解效率高、工艺简单、脱硫效率高、可操作性强，在欧美等发达国家已得到了工业应用。原料煤的电催化脱硫技术关键是高性能电极催化材料的开发。原料煤的电化学脱硫无二次污染。在煤的电催化还原脱硫过程中，一般以恒压或恒电流方式进行。电池通常采用隔离式或非隔离式电解槽，以无机碱、有机胺或其他有机体系为介质，阳极多采用金属铂、铈、石墨等，阴极则采用金属铅、镍基合金、石墨等。典型的电化学烟气脱硫是ISPRA-MARK-BA工艺，该工艺流程见图6-2。

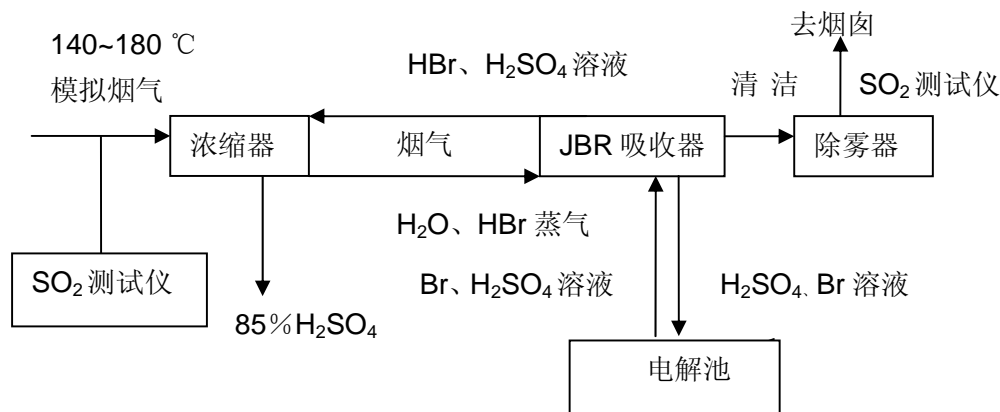


图6-2 ISPRA-MARK-BA工艺流程

9.5 海洋油田废水的处理

在开采海洋石油时，会同时伴随产生一定量的含有机物废水，这些有机物中有许多是苯系的多环芳烃化合物，有些物质还具有致癌作用，必须进行妥善的处理后才能排放。此外废水中还含有氯离子这类有机物难以用生化法进行降解，被称为耐生化降解的有机物。用电化学氧化法来处理该类有机废水，其降解的最终产物是 CO_2 和 H_2O ，对环境不造成二次污染具有与环境的可兼容性；应用电化学氧化法可进行自动化操作，各项参数具有可检验性，对于废水的COD降解值是可以预期的，通过电解氧化和延时反应的过程，废水的COD值可以降低到国家规定的一级排放标准以下；用该方法处理废水的能耗较高，在能源有保障的条件下，电化学氧化法可以实际应用于处理海洋石油开采中产生的废水。

9.6 电催化同时脱除 NO_x 和 SO_2

它用两个电池串联，以二连亚硫酸盐为电解质并参与氧化还原过程的工艺形式。该系统吸收烟气中的 SO_2 和 NO_x ，使 NO_x 还原为 N_2O 和 N_2 ；而二连亚硫酸被氧化成亚硫酸根后，再经阳极氧化再生后重新参与吸收反应和电化学反应，同时二氧化硫被氧化为硫酸得以回收。

9.7 二氧化碳的电解还原

二氧化碳是产生温室效应影响环境的主要根源，如通过电极催化剂的作用将其还原成一氧化碳和氧的话，就可以既解决环境污染问题又能获取有用的一氧化碳燃料。况且此举对于蓄能和解决密封体系中的二氧化碳都有重大意义。而水溶液中进行二氧化碳的电解还原可在铜电极催化剂上获取甲烷、乙烷和乙烯等烃类。

9.8 电化学消毒

电化学消毒作为一种新的清洁的消毒方式，正逐渐引起重视。所谓电化学消毒是指在电场的作用下，使水体中的微生物和其他致病生物消失。实际上，电化学消毒类似于将电极作为消毒剂使用。

由于需要的消毒剂不同，电极材料也有多种选择。阴极材料通常包括不锈钢、铜、石墨、碳纤维以及RVC等，阳极材料则有Pt/Ti、Pt/Nb、Pt-Ta、石墨、碳、金属氧化物、Ag、Cu、Ni、高强度耐蚀镍铜合金、各类DSA电极，以及上述材料的各种组合。电催化材料可以负载于电极上（例如涂覆于其上），也可以负载于电化学反应器的隔膜上。

研究表明，电化学消毒可应用于含多种微生物的水样，如病毒、藻类、大肠杆菌、链球菌以及其他大量细菌及病原微生物。

10. 影响电催化氧化技术效率的因素

电催化氧化效果是该技术关注的核心问题之一。从文献看，影响处理效果的主要因素可分五个方面，即电极材料、电解质溶液、废水的理化性质和工艺因素(电化学反应器的结构电流密度、通电量等)。其中，电极材料是近年研究的重点。

(1) 电极材料

在电解法处理有机废水的过程中，电极不仅起着传送电流的作用，而且对有机物的氧化降解起催化作用，电极材料选择的好坏，直接影响有机物降解效率的高低。电解过程主要是通过阳极反应来降解有机物的，而且电位越高，有机物的脱除效果越明显。但电位过高会受到阳极材质腐蚀和多种副反应的制约，主要竞争副反应是阳极氧气的析出，因此催化电极应具有较高

的析氧超电势。在电解过程中，电极作为电催化剂，不同的电极材料可引起电化学反应速度发生数量级上的变化，传统的电极材料如氧化铅、铅等，理论上也能使有机物在发生析氧反应前氧化降解，但反应的动力学速率很慢，实际应用价值不大，因此，研制高电催化活性的电极材料成为广大研究者关注的焦点。对电极进行掺杂是改变电极材料组成及其性能的常用的一类方法。

(2)电解质溶液

电解质溶液对有机物的电催化氧化的影响主要体现在两个方面:①电解质溶液的浓度，电解时，溶液浓度太低，电流就很小，降解速率太低，一般情况下，随着电解质溶液浓度的增加，溶液的导电能力增强，槽电压降低，电压效率提高。但电解质浓度达到一定浓度后，电压效率的提高趋于平缓，若再加大投入量会增加处理费用，而且使溶液中电解质离子浓度增加，从而使进一步深度处理难度增大;②电解质的种类，电解质的种类对电极上的反应其影响也是不容忽视的。

(3)废水的理化性质

同一电极对不同有机物表现出不同的电催化氧化效率。废水体系的pH值常常会影响电极的电氧化效率，而这种影响不仅与电极的组成有关，也与被氧化物质的种类有关。一般，添加支持电解质(如NaCl)增加废水的电导率，可减少电能消耗，提高处理效率。

(4)工艺因素

有机废水属于复杂污水体系，该类废水的大部分毒物含量小，电导率低，为强化处理能力，需要设计时空效率高、能耗低的电化学反应器。反应器一般根据电极材料性质和处理对象的特点来设计。早期的反应器多采用平板二维结构，面体比较小，单位槽处理量小，电流效率比较低，针对此缺陷，采用三维电极来代替二维电极，大大增加了单元槽体积的电极面积，而且由于每个微电解池的阴极和阳极距离很近，液相传质非常容易，因此大大提高了电解效率和处理量。

11. 电催化氧化法的优点

电化学水处理技术的优点在于^[4]:

(1) 电子转移只在电极及废水组分之间进行，不需另外添加氧化还原试剂，由此也避免了由另外添加药剂而引起的二次污染问题;

(2) 可以通过改变外加电流、电压随时间调节反应条件，可控制性较强;

(3) 过程中可能产生的自由基无选择地直接与废水中的有机污染物反应，可将其降解为二氧化碳、水和简单低分子有机物，没有或很多好产生二次污染;

(4) 能量效率高，反应条件较温和，电化学过程一般在常温常压下即可进行;

(5) 反应器设备及其操作一般比较简单，如果设计合理，费用并不昂贵;

(6) 当排污规模较小时，可进行就地处理;

(7) 当废水中含有金属离子时，阴、阳极可同时起作用(阴极还原金属离子，阳极氧化有机物)，以使处理效率尽可能提高，同时回收再利用有价值的化学品或金属，从而避免二次污染;

(8) 兼有吸附、絮凝、杀菌作用;

(9) 作为一种清洁工艺，设备占地面积小，特别适合于人口拥挤的城市中污水的处理;

(10) 既可以单独处理, 又可以与其他处理方法相结合, 例如作为前处理, 可以将难降解有机物或生物毒性污染物转化为可降解物质, 从而提高废水的可生物降解性。

因此, 在国外, 电化学水处理技术被称为“环境友好技术”, 在绿色工艺方面极具潜力。

12. 电催化氧化法的局限性

虽然用催化氧化法进行环境污染控制已颇见成效, 但是仍然存在一些限制, 使其在世纪工程应用中仍存在局限性, 主要表现在以下四个方面:

(1) 实用化的电极材料不多

目前常采用的电极仍然是石墨、铝板、铁板、不锈钢和一些不溶性电极, 如 PbO_2 , 以及一些贵金属, 如Pt等。石墨电极强度较差, 在电流密度较高时电极损耗较大, 电流效率低。而铝板或铁板为可溶性电极, 电极本身材料消耗量大, 成本高。不溶性电极 PbO_2 的氧化能力虽然高于石墨电极, 但是因为其电催化性能较低, 对难氧化分解的有机物的效果也不理想。

这些传统电极氧化有机污染物的阳极过程往往伴随着析氧反应, 即存在着一定的漏电流, 因而降低了可以获得的氧化电位和电流效率^[31], 使得废水中TOC的去除仍不够理想^[32,33]。此外, 阳极析氯不仅也产生一定的漏电流, 而且生成的游离氯或吸附的单原子氯可与废水中溶解的有机物及其氧化的中间产物反应, 形成有毒的氯代化合物, 从而产生二次污染^[34]。析氧和析氯是与阳极氧化有机物进行竞争的副反应, 因而成为电化学处理工艺实际应用的主要障碍。

(2) 电极寿命不长

目前用于废水处理中的电极种类不多, 而且因电极材料的限制致使其使用寿命不长, 即使是氧化物修饰电极虽然在废水处理中的效果良好, 但是工作寿命也只不过几天时间, 这些都进一步限制了电催化氧化方法在生物难降解废水中的广泛应用。

(3) 能耗较大

在无电解质的废水中, 采用常用的石墨电极或不溶性阳极时, 因为电极对有机物的电催化氧化性能较低, 在阳极上存在着析氧、水分解等副反应, 导致电流效率降低、能耗较大、处理费用较高, 使其在世纪工程应用中受到经济因素的制约。

(4) 电解槽的传质问题

电解过程中, 传质因素决定了电极的反应速度及电流效率, 这也是导致其能耗较高的原因之一。

13. 展望

国内外的研究成果表明电化学氧化法具有流程简短、操作方便等优点。电化学氧化法作为一种新型的水处理技术, 主要有 2 个应用前景: (1) 电化学降解, 在电解过程中产生强氧化性的物质, 使有机污染物均相或异相地被彻底氧化降解成二氧化碳和水。(2) 电化学转化, 把生物难降解的有机物通过电化学方法转化为易生物降解的脂肪类化合物。电化学降解法处理有机废水由于其独特的优点, 是一种很有潜力的高级氧化技术, 在有机废水的前处理和深度处理方面有着极其广阔的应用前景。

尽管人们对电化学氧化法进行了大量研究工作, 但要实现电化学氧化法的工业化应用, 还有大量工作要做, 从技术角度看, 主要集中在 4 个方面: (1) 研制新型电极材料, 以提高电流

效率和催化活性,实现有机污染物低成本去除;(2)深入研究电化学氧化机理,以便针对特定污染物和处理要求设计制造特性电极;(3)改进工艺条件,以减少能量消耗,降低运行成本,提高处理效率;(4)提高智能化水平,以突出电化学方法易于控制的优点,稳定处理效果,实现自动化运行。

金属氧化物修饰电极为有机物的电催化氧化工艺提供了一种很有希望的阳极材料,但是将氧化物修饰电极应用于生物难降解废水中的研究并未广泛开展,主要问题还是在于氧化物修饰电极的工作寿命不长且成本较高,限制了其在实际工程中的广泛应用:(1)研制和筛选修饰电极的合适的金属氧化物,以提高其电极寿命,已成为电催化氧化处理技术的关键;(2)电解槽的传质问题也限制了电流效率的提高,有必要开发新型、高效的电解反应器以建梯能耗;(3)电极上发生的有机物氧化机理的研究工作还有待进一步深入,这对于电化学理论和提高电极的氧化效率都有着指导性意义^[35]。

参考文献

- [1]Wieckowski A(ed).interfacial Electrochemistr,New York :VCH,1999
- [2]陈繁忠,傅家谟,盛国英,闵育顺.电催化氧化法降解水中有机物的研究进展[J].中国给水排水,1999,15(3):24-26
- [3]Abruna H D (ed).Electrochemiscal Interfaces-Modern techniques for in-situ characterization,New York : VCH,1991
- [4]别继艳,陈建孟,王家德.电催化氧化技术处理难降解有机废水.浙江工业大学,2002,12(1):9
- [5]陈卫国,朱锡海.电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 机理及在有机物降解中的应用[J].水处理技术,1997,23(6):354-357
- [6]申哲民,王文华,贾金平等.电催化氧化中三种催化材料处理酸性红B染料的比较研究[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(1):55-58
- [7]孙德智.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社环境科学与工程出版中心,2002
- [8]张清松,吴辉煌.苯酚在热氧化法制备的 SnO_2/Ti 电极上的电氧化研究[J].电化学,1999,5(4):401-405
- [9]TENNAKONCLK.Electrochemical Treatment of Human Wasteina Packed bed Reactor[J].J Appl Electrochem,1996,(26):18-19
- [10]贾金平,杨骥,廖军活性炭纤维电极处理印染废水的应用研究[J].上海环境科学,1997,16(5):24-27.
- [11]冯玉杰.电化学技术在环境工程中的应用 [M] 北京:化学工业出版社,2002
- [12]M.J.Alan著,章学清译.有机电解过程[M].北京:中国工业出版社,1965
- [13]陈康宁.金属阳极[M].上海:华东师范大学出版社,1999
- [14]金利通,徐金瑞,方禹之.化学修饰电极[M].上海:华东师范大学出版社,1992
- [15]董绍俊,车广礼,谢运武.化学修饰电极[M].北京:科学技术出版社,1995
- [16]Stuki S. Anode Performance and Applications [J]. J. Appl Electrochem. 1991,21(7):99-104
- [17]Conuninellis Ch. Preparation of $SnO_2-Sn_2O_5$ Films by the Spray即rolysis Technique[J].J. Appl.

Electrochem,1996(26):83-89

[18]乌锡康,金青萍.有机废水污染治理技术[M].上海:华东化工学院出版社,1984

[19]M.P.Zyanblitseva, et al.Neftepererab[J].Neftekhim,1971,3(2):30

[20]戴日成,障统等.印染废水水质特征及处理技术综述[J].给水排水,2000,26(10):21-26

[21]G,Saracco,Solarino e al. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutant at Low Electrolyte Concentration[J].Electrochemical Acta,2000,2(46):373-380

[22]Li Choung Ching, et al. Electrochemical Oxidation Prectreatment of Refractory Organic Pollutant[J].Water Science and Technology,1997,34(2):123-130

[23]A.G.Vlyssides M, Loizidou et al. Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater Ysing a Pt/Ti Electrode[J].Hazardous Material B,1999(70):41-52

[24]A.G.Vlyssides,D, Papaioannou et al. Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater[J].Waste Management,2000(20):569-574

[25]杨卫身等.微电解法降解染料的研究[J]上海环境科学,1996,15(7):30-35

[26]赵少陵等.活性炭纤维电极法处理印染废水的应用研究[J].上海环境科学,1997,16(5):24-27

[27]杨智宽,韦进宝.污染控制化学[M].武汉:武汉大学出版社,1998:313

[28]Lema J M, Mendez R, Blazquez R. Characteristics of landfill leachate and alternatives for their treatment[J].Water Air and Soil Pollution,1988(40):223-250

[29]Genders D J, Weinberg N. Electrochemistry for a cleaner environment[J].Electrosynthesis Company Inc,1992(1):6-14

[30]Keith Csott.Electrochemical process for clean technology[J].Cambridge UK Published by the Royal Society of Chmistry,1995(2):2-27

[31]Kotz R, Stucki S, Carcer B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part I :Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes[J].J Appl Electrochem,1991,21(1):14-20

[32]Smith De Sucre V, Watkinson A P. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment[J].Can J Chem Eng,1981,59(1):52~59

[33]Kirk D W, Sharifian H, Foulkes F R. Anodic oxidation of aniline for wawter treatment[J].J Appl Electrochem,1985,15(2):285-292

[34]Srucki S, Kotz R, Carcer B, et al. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II :Anode performance and applications[J]. J Appl Electrochem, 1991, 21 (2) :99-104

[35]邹启光,周恭明.电催化氧化处理有机废水的应用现状和展望[J].福建环境,2003,20(3):35-36