

电催化处理有机废水研究进展

朱定龙, 刘少敏*, 杨清

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽淮南 232001)

摘要:从电化学氧化、电化学还原和电化学絮凝和电浮选方面介绍了电化学法在电催化降解有机废水领域的研究现状。总结了不同电极材料和反应器构造对降解有机废水的影响, 概述了电化学处理与其他技术的结合, 并对今后电化学处理有机废水的研究重点进行了展望。

关键词:有机废水; 电催化; 电极; 反应器

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0038-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.009

Research progress of electrochemical catalytic degradation of organic wastewater

ZHU Ding-long, LIU Shao-min*, YANG Qing

(College Earth & Environment, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The research status of electrochemical catalytic degradation of organic wastewater has been introduced from several aspects, including the electrochemical oxidation, electrochemical reduction, electrocoagulation and electroflotation. Meanwhile, the influence of different electrode materials and structures of electrochemical reactors on the performance of degradation of organic wastewater have been summarized. The combination of electrochemical processing and other technology have been described. The research focus about the electrochemical treatment of organic wastewater in the future is also prospected.

Key words: organic wastewater; electro-catalysis; electrode; reactor

人们在日常生活生产过程中产生大量的有机废水。对于这些废水, 传统的处理方法虽然具有一定的处理效果, 但对于印染、制革、造纸等产生含有高浓度、高毒性和稳定性强的有机污染物废水, 这些方法的局限性就会凸显。此外传统处理法会产生大量的有害污泥, 易造成二次污染。

电化学处理有机废水相对于传统处理方法具有处理效率高、无二次污染、反应可控程度高和易于实现自动化的特点, 被称为“环境友好”的处理技术。目前主要有电化学氧化法、电化学还原法、电浮选、电凝聚等处理方法, 而具有高催化活性、寿命长和稳定性强的电极材料是电化学处理方法处理有机废水的核心和研究的重点。本文中在电化学处理方法、电极材料的选择、电化学反应器和电化学处理与其他技术的结合等方面进行了概述。

1 电化学处理方法的分类

1.1 电化学氧化法

电化学氧化主要是电化学阳极过程, 可分为在阳极表面或附近区域的直接电化学氧化和间接电化学氧化, 处理过程受阳极材料的影响很大。

(1) 直接电化学氧化是指有机污染物在阳极表面直接失去电子或与阳极表面上产生的强氧化剂($\text{OH}\cdot$)发生反应, 生成毒性低且易生物降解的小分子有机物, 或完全矿化为无机物^[1]。

(2) 间接电化学氧化是指在电极反应过程中产生的具有氧化作用的中间物质(如氯气、次氯酸、次氯酸盐^[2]或过氧化氢和臭氧^[3]), 经传质作用与本体溶液中的有机污染物进行反应使之降解。

1.2 电化学还原

电化学还原是通过阴极的还原反应去除有机物的, 可分为直接电化学还原和间接电化学还原。直接电化学还原可用于处理毒性高有机污染物, 如含氯有机物可经直接电化学还原反应脱氯^[4], 转变为低毒物质, 提高其可生物降解性; 间接电化学还原主要利用电化学反应过程中产生的氧化还原物质, 将有机物还原去除。

1.3 电凝聚/电浮选

(1) 电凝聚

电凝聚是可溶性阳极在电解过程中溶解, 产生金属阳离子进入溶液中, 与羟基生成氢氧化物或多羟基配合物, 使水中有机物絮凝沉淀。Safari 等^[5]

收稿日期: 2016-04-17

基金项目: 安徽理工大学博士基金项目; 安徽省国际合作项目(12030603003)

作者简介: 朱定龙(1991-), 男, 硕士生; 刘少敏(1972-), 男, 教授, 博士, 主要从事水环境化学方面的研究, 通讯联系人, 0554-6668430, shm-liu1@163.com。

利用电凝聚处理含油废水(主要是柴油),在最佳条件下,COD 的去除率达(99.1 ± 0.2)%,柴油的去除率达(98.8 ± 0.2)%,能耗为 6.47 kWh/m^3 ,污泥产生量为 1995 mg/L 。电凝聚与传统的化学凝聚相比效率更高,产出的污泥量少且操作费用低^[6]。

(2)电浮选

电浮选是在电极处析出 CO_2 、 H_2 、 O_2 等气体形成直径很小且分散度高的气泡,这些气泡可以以载体的形式吸附水体中的悬浮颗粒。在去除水中可溶性有机物时,采用电絮凝与电浮选相结合的方法,能有效去除水体有机污染物。Balla 等^[7]分别利用铁质电极和铝质电极,通过电凝聚-气浮法对活性染料、分散性染料和混合染料(活性染料和分散性染料的混合)模拟废水进行处理,在初始 pH 为 6.2、电流密度为 40 mA/cm^2 的条件下处理 45 min,脱色率几乎达到 100%,COD 减少 80%;对于活性染料和混合染料,铁质电极处理效果较好,在一定条件下活性染料和混合染料的脱色率及 COD 去除率均接近 80%。

2 影响废水处理效果的因素

2.1 电极材料

(1)金属电极

金属电极是指利用除碱金属和碱土金属之外的金属作为发生电极化学反应界面的裸露电极。其中贵金属 Pt,由于其具有化学稳定性高、催化性强和导电性良好等特点,得到广泛的关注。但是金属铂的价格昂贵,为了降低成本通常将 Pt 负载在其他廉价的基体材料上^[8]。如 Gomes 等^[9]分别利用 Pt 电极和 Ti/Pt 电极(采用 Pechini 法制备)来降解活性橙 16,在支持电解质为 $\text{NaCl}(0.017 \text{ mol/L}) + \text{H}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol/L})$,电解电压为 2.2 V 条件下电解 60 min,活性橙 16 的脱色率($k = 493 \text{ nm}$)分别为 93% 和 98%,二者的反应速率遵循一级动力学方程。

(2)金属氧化物电极

尺寸稳定型阳极(DSA)是一种由所谓的贵金属 Ti 作为基体,并在基体上涂敷 1 种或多种具有导电性金属氧化物的新型催化电极^[10],克服了传统的金属铂和石墨等电极存在的缺陷。此外,DSA 电极的出现也为电催化电极的研究和制备提供了一个新的方向,即设计出可以满足相应电极反应要求的电催化材料。许多材料虽然有很强的电催化性能,但本身不具备结构支撑的性能,因此难以单独制备成电极,而采用涂敷和其他加工方法可以很好地克服这

一缺点。根据电化学降解机理,DSA 电极的氧化物涂层可分为活性电极(氧化钨、氧化铂、氧化铱等)和非活性电极(氧化铅、氧化锰、锡铈氧化物等)。其中以活性电极材料(如氧化铱、氧化钨)作为涂层的 DSA 电极由于较低的析氧过电位,很容易析氧和析氯,很早就广泛应用于氯碱工业的电化学过程。而目前在处理有机物污水方面,以 PbO_2/Ti 和 SnO_2/Ti 等电极的研究较多。

PbO_2/Ti 的高析氧电位、良好的导电性以及耐腐蚀性等特点,使得其在有机废水处理方面得到广泛的运用。Carvalho 等^[11]以 Ti/PbO_2 作为阳极,在搅拌的双电极电解槽中处理 500 cm^3 浓度为 300 mg/dm^3 的甲基橙模拟废水,在一定条件下甲基橙模拟废水的脱色率高达 90%,TOC 可达到 82%。胡洁等^[12]在钛网为基体上利用电沉积法制备的二氧化铅电极处理甲基橙模拟废水,甲基橙的去除率高达 94.45%。

目前许多研究者对钛基二氧化铅电极的改进进行了深入研究,在 PbO_2 涂层下涂敷其他金属氧化物不但可以防止活性层中的氧进入基体形成钝化层,还可以提高基体与活性层间的结合力,进而提高电极的导电性和使用寿命;同时使活性层中的 PbO_2 晶粒更加致密均匀,提高催化活性。徐亮等^[13]将 MnO_2 作为中间层电沉积制备 $\text{Ti}/\text{MnO}_2/\text{PbO}_2$ 电极,与 Ti/PbO_2 相比其在电极的稳定性、析氧电位、使用寿命和电催化活性方面都得到了提高。Kong 等^[14]利用电沉积法将 $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ 中间层附着到钛基上,制备出的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 电极寿命是普通 Ti/PbO_2 电极的 10 倍。此外在 PbO_2 活性层中掺杂其他元素的离子或复合物颗粒也可以有效地提高 PbO_2/Ti 电极的性能。Weng 等^[15]采用热分解电沉积技术制备出掺杂了稀土元素 Ce 的 PbO_2 电极作为阳极对阳离子翠蓝 GB 电催化氧化,并未掺杂的 PbO_2 相比较,结果表明,掺杂的 PbO_2 电极具有更高的催化效率和使用寿命。Yao 等^[16]将合成的 $\text{PbO}_2 - \text{ZrO}_2$ 纳米复合材料作为电极,测试表明,该复合物电极的使用寿命是普通 PbO_2 电极的 4 倍,达到 298 h,且具有更高的析氧过电位和更大的比表面积,同时对罗丹明 B 的去除率也展现出比普通 PbO_2 电极高的特点。

SnO_2 是 n 型半导体,电阻较高,不能直接作为电极材料,但掺杂后的 SnO_2 电导率得到很大提升。王翠^[17]利用热解氧化法制得不同 Sb 含量的 $\text{Ti}/$

$\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极,并由电导类型表征和 $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 涂层电阻测量结果,得出 Sb 的掺杂大大地改变了 SnO_2 的导电性,很好地降低了涂层的电阻,提高电流效率, SnO_2 的禁带宽度由 3.7 eV 减小到 0.2 eV,达到了半导体能带结构。Sun 等^[18]以多孔钛板作为基体,通过改性溶胶凝胶法制备出了三掺杂的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb} - \text{Ni} - \text{Ce}$ 电极。电催化降解苯酚实验表明,掺杂能显著提高苯酚和 COD 的去除率。

针对钛基锡铈电极寿命短,可以采用在钛基和锡铈涂层之间插入中间层,来提高电极的寿命和稳定性。Li 等^[19]将 TiO_xH_y 作为中间层,制得 $\text{Ti}/\text{TiO}_x\text{H}_y/\text{Sb} - \text{SnO}_2$ 电极,加速寿命测试表明,该电极具有很好的稳定性,即便在电催化降解污染物过程中失活,也能经过普通的电化学活化过程得到复原。

(3) 碳素电极

活性炭纤维由于丰富的微孔隙、高比表面积和良好的导电性和电催化性,作为电极材料广泛应用于催化降解废水。Yi 等^[20]以茜素红 S (ARS) 作为模拟废水,测试比较了活性炭纤维作为吸附剂和作为电极处理茜素红 S 模拟废水的能力,结果表明,活性炭纤维作为阳极催化降解染料废水的效果明显高于其作为吸附剂的处理效果,在电催化 60 min 后,染料废水的脱色率高达 98%,最高 COD 去除率达到 76.5%。活性炭纤维良好的吸附性虽然有利于电催化降解有机物,但也会使有机物降解后的中间产物难以扩散,而是覆盖在电极表面,使电极钝化。黄星发等^[21]利用石墨作为阳极电催化降解甲基橙和敌草隆,发现在酸性和中性条件下有机物能很好地在石墨电极上催化分解,在该过程中石墨电极表现出极化作用小、电极稳定性强的优点。但由于碳电极和石墨电极的机械强度低,作为阳极时,在酸性条件下容易耗损。此外在污水处理的研究中还发现其析氧电位过低。

高硼掺杂的金刚石 (BDD) 有许多优秀的性能,在电流效率、催化性能、化学稳定性和吸附惰性等方面优于传统的氧化物电极和一般的碳素电极。BDD 电极可降解难生物降解的抗生素^[22]、苯酚^[23]、染料^[24],且在矿化程度、电流效率等方面优于普通的碳素电极和部分氧化物电极。Zhao 等^[25]利用 Sb 掺杂的 SnO_2 纳米颗粒对 BDD 电极进行改性,制备出了 Sb-doped $\text{SnO}_2 - \text{NPs}/\text{BDD}$ 电极,该电极具有很高的析氧电位 (2.3 V),并且导电性得到了很大的提高。

2.2 电化学反应器

传统的间歇式反应器 (the batch reactors) 由 2

个电极棒和装有磁力搅拌器的容器构成,由于简单的构造、低廉的成本而在电化学方面被广泛使用。但是传统间歇式反应器低的传质效率和处理效率,促使研究者对其进行了一定的改进。压滤反应器^[26]、双极滴流塔反应器^[27]等由于电极面积较大,从而一定程度上提高了传质效率,对废水的处理具有不错效果。但是间歇式反应器单位槽处理量小、操作烦琐等缺点严重影响了废水的电化学处理效率,因而近年来研究者对连续流电化学反应器展开了一系列研究。

相比间歇式反应器 (the batch reactors),连续流反应器 (the continuous-flow reactors) 更大的吞吐量和稳定的出水水质使其具有大的应用前景。Zhang 等^[28]利用管状多孔电极电催化反应器 (the tubular porous electrode electrocatalytic reactor) 处理三环唑,反应器由管状多孔的 $\text{Ti} - \text{RuO}_2$ 电极 (孔径 0.98 μm ,孔隙率 27%) 和不锈钢管组成。由于电极的管状形式和较多的孔隙,使电极具有更大的电化学表面积,因而在泵的辅助下拥有很高的传质效率、电流效率和三环唑的去除率。Ling 等^[29]研究利用多单元电化学反应器 (the multi-cell electrochemical reactor) 处理印染废水,在电流密度为 12 mA/cm^2 ,电解时间为 30 min 的条件下,印染废水的 COD 由 238 ~ 249 mg/L 降低到 43 ~ 54 mg/L ,水体由棕褐色变为无色,电流效率为 42.5% ~ 43.6%,能耗为 16.2 ~ 16.6 kWh/m^3 ,这些良好的催化性能主要取决于泵的推流以及短的极板间距 (约 2 mm) 所产生的传质效率的增加和槽电压的下降。

2.3 与其他方法的联用

Fernandes 等^[30]应用化学絮凝-电化学氧化处理城市垃圾渗滤液,考察了石灰投加量,搅拌速度、絮凝时间和电化学氧化处理中的电流密度等对化学絮凝-电化学氧化处理效果的影响。Pramila 等^[31]利用电化学-微生物联合降解活性染料翠蓝 G (TBG),取得了很好的处理效果,在一定条件下,电化学处理 15 min 可将染料完全脱色,发色团转化为中间产物,染料的主要成分降解了 43%,提高了可生物降解性。对于 DSA 电极,可将电化学催化和光催化技术耦合。Hu 等^[32]制备了一种三维多孔 DSA 电极,其以 Ti 片为基底涂覆上具有光催化性能的 $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{Sb} - \text{Ce}$ 涂层。该涂层电极在可见光强度不小于 30 mW/cm^2 时,可产生光电协同作用降解甲基蓝溶液,在光强为 100 mW/cm^2 时,亚甲基蓝的脱色率达到 97.8%。此外,其他的耦合技术,如磁

电解法^[33]、超声电化学技术^[34]和电-fenton技术^[35]也得到了广泛的关注。

3 结语

电催化技术在处理有机废水方面展现了很好的效果,在电催化过程中,有机物的降解效率很大程度上取决于电极材料、反应器和其他运行参数(支持电解质的种类和浓度、电流密度、污染物初始浓度、电解时间等),此外电化学和其他技术的结合,可以充分发挥电催化去除难生物降解的有机物,降低能耗并提高效率。

通过改进电极材料制备方法入手,从电极材料的组成、电极尺寸、活性表面的改性来改善电极性能并降低制备成本。此外电解过程中电极的极化和钝化问题很大程度上制约了电催化有机废水降解方面的应用,因此对于如何减少电极的极化和钝化,是以后研究的重要方向。

参考文献

- [1] Sires I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review [J]. *Environment International*, 2012, 40: 212 - 229.
- [2] Rajkumar D, Song B J, Kim J G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 72(1): 1 - 7.
- [3] Dhaouadi A, Monser L, Adhoum N. Anodic oxidation and electro-Fenton treatment of rotenone [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(19): 4473 - 4480.
- [4] 何艳, 徐颖华, 马淳安. 氯代有机污染物的电化学还原脱氯降解技术研究进展 [J]. *广州化工*, 2011, 39(9): 27 - 30.
- [5] Safari S, Azadi Aghdam M, Karimnia H R. Electrocoagulation for COD and diesel removal from oily wastewater [J]. *Int J Environ Sci Te*, 2015, 13(1): 231 - 242.
- [6] Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1): 11 - 41.
- [7] Balla W, Essadki A H, Gourich B, *et al.* Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3): 710 - 716.
- [8] Valiuniene A, Margarian Z, Valiunas R. Electrooxidation of cyanide ion on a platinized Ti electrode [J]. *Mechanisms and Catalysis*, 2015, 115(2): 449 - 461.
- [9] Gomes L, Freitas R G, Malpass G R P, *et al.* Pt film electrodes prepared by the Pechini method for electrochemical decolourisation of Reactive Orange 16 [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(1): 117 - 121.
- [10] Panizz M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6541 - 6569.
- [11] Carvalho D A, Bezerra-Rocha J H. Application of electrochemical oxidation as alternative for removing methyl green dye from aqueous solutions [J]. *Latin American Applied Research*, 2011, 41(2): 127 - 133.
- [12] 胡洁, 汪家权, 朱艳. 新型二氧化铅电极处理甲基橙废水实验研究 [J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2013, 36(7): 861 - 865.
- [13] 徐亮, 赵芳, 农佳莹, 等. 二氧化铅电极的制备、表征及其电催化性能研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2(7): 959 - 963.
- [14] Kong H, Huang W, Lin H, *et al.* Effect of SnO₂-Sb₂O₅ interlayer on electrochemical performances of a Ti-substrate lead dioxide electrode [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(9): 2059 - 2065.
- [15] Weng M, Zhou Z, Zhang Q. Electrochemical degradation of typical dyeing wastewater in aqueous solution: Performance and mechanism [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8(9): 290 - 296.
- [16] Yao Y, Zhao M, Zhao C, *et al.* Preparation and properties of PbO₂-ZrO₂ nanocomposite electrodes by pulse electrodeposition [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117: 453 - 459.
- [17] 王翠. 电化学氧化法在中水回用中的应用 [D]. 天津: 河北工业大学, 2004.
- [18] Sun Z, Zhang H, Wei X, *et al.* Preparation and electrochemical properties of SnO₂-Sb-Ni-Ce oxide anode for phenol oxidation [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(8): 2445 - 2456.
- [19] Li X, Shao D, Xu H, *et al.* Fabrication of a stable Ti/TiO₂H₃/Sb-SnO₂ anode for aniline degradation in different electrolytes [J]. *Chem Eng J*, 2016, 285: 1 - 10.
- [20] Yi F, Chen S. Electrochemical treatment of alizarin red S dye wastewater using an activated carbon fiber as anode material [J]. *Journal of Porous Materials*, 2007, 15(5): 565 - 569.
- [21] 黄星发, 王曦曦, 郑正. 石墨电极对甲基橙和敌草隆的电化学降解研究 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(21): 82 - 83.
- [22] Körbaht B K, Taşyürek S. Electrochemical oxidation of ampicillin antibiotic at boron-doped diamond electrodes and process optimization using response surface methodology [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2015, 22(5): 3265 - 3278.
- [23] Pacheco M J, Morao A, Lopes A, *et al.* Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 629 - 636.
- [24] Saez C, Panizza M, Rodrigo M A, *et al.* Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, 82(6): 575 - 581.
- [25] Zhao G, Li P, Nong F, *et al.* Construction and high performance of a novel modified boron-doped diamond film electrode endowed with superior electrocatalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(13): 5906 - 5913.
- [26] Butrón E, Juárez M E, Solis M, *et al.* Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(24): 6888 - 6894.

的高效、绿色溶剂。

2 实验法筛选萃取剂

实验法主要是通过测定含离子液体体系的气液相平衡数据以及溶质在离子液体中的无限稀释活度系数得出离子液体是否具有一定的选择性。该方法因为结合实验数据所以测定结果准确,可以直接用于分离设计。

2.1 气液相平衡法

气液相平衡法是指通过对含有离子液体物系气液相平衡实验得出不同物质在离子液体中相对挥发度的不同而使待分离物质进行有效分离的方法。

气液相平衡的测定可以分为直接法和间接法。直接法是直接分析气液两相平衡时的两相组成,得到 T 、 P 、 x 、 y 数据,然后用 Gibbs-Duhem 方程检验实验数据的可靠性。直接法又可分成蒸馏法、静态法、流动法、循环法、泡露点法等^[8];间接法常见的主要有饱和蒸气压法、沸点仪法等。如今人们已经测定了一些离子液体和有机物系(烷烃、醇、脂肪醇等)的气液相平衡数据。

2.1.1 离子液体和含水物系气液相平衡

Christos 等^[9]用沸点仪分别测定了 101.3、66.6 kPa 下 1-丁基-3-甲基咪唑溴酸盐([BMIM][Br])和 1-乙基-3-甲基咪唑溴酸盐([EMIM][Br])与乙醇-水三组分的气液平衡数据并且对离子液体的可回收性和生物降解性能进行了测试。实验结果表明,离子液体对乙醇具有盐析作用,消除了乙醇-水的共沸点。与此同时[EMIM][Br]对该体系挥发度的影响要大于[BMIM][Br],回收后的离子液体内部结构并未发生改变,生物降解能力低。由此可见离子

液体作为萃取剂有着得天独厚的特性。

Vijay 等^[10]通过对离子液体与含水共沸物系(乙醇+水,异丙醇+水,四氢呋喃+水)气液平衡数据的研究得出,离子液体阴阳离子的不同对共沸物系的影响也不同。在三元相平衡体系中,离子液体展现了较高的选择性,并且分离过程中没有挥发性。作者认为,增加离子液体含量会导致低沸点物系相对挥发度的增加,消除了物系的共沸点,并且离子液体中阳离子对相对挥发度的影响为:咪唑类 > 吡啶类 > 喹啉类。含有 [oAc]、[cl]、[Br] 阴离子, [MMIM] 阳离子的离子液体在增加相对挥发度上有着明显的优势。

尹伟超等^[11]测定了恒压下乙腈-水-1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄])和乙腈-水-1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐([EMIM][NO₃])气液平衡的数据。实验表明,当离子液体在液相中浓度相同时,离子液体阳离子为 [EMIM]⁺,阴离子变换为 [BF₄]⁻ 和 [NO₃]⁻,乙腈-水气液平衡关系有很大的变化,[EMIM][NO₃]使得乙腈对水的相对挥发度大大增加。

阳离子烷基侧链较短的离子液体会导致含水共沸物相对挥发度的增加。阳离子相同,阴离子体积越小,对称性越差,离子液体极性越大,可以产生更好的分离效果。总之,含水共沸物的相对挥发度随着离子液体亲水性的增强而增大。

2.1.2 离子液体和其他物系的气液相平衡

王孝科等^[12]测定了 101.3 kPa 下不同离子液体对乙醇-环己烷相对挥发度的影响以及离子液体加入速率和回流比对萃取精馏的影响。研究结果表明,[BMIM][Cl]、[BMIM][BF₄]、[BMIM][PF₆]均

(上接第 41 页)

- [27] Kopal A S, Yavuz Y, Gürel C, *et al.* Electrochemical degradation and toxicity reduction of C. I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1/2): 100-108.
- [28] Zhang Y, Wei K, Han W, *et al.* Improved electrochemical oxidation of tricyclazole from aqueous solution by enhancing mass transfer in a tubular porous electrode electrocatalytic reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2016: 189: 1-8.
- [29] Ling Y, Hu J, Qian Z, *et al.* Continuous treatment of biologically treated textile effluent using a multi-cell electrochemical reactor[J]. *Chem Eng J*, 2016, 286: 571-577.
- [30] Fernandes A, Afonso N, Coelho J, *et al.* Chemical and electrochemical combined processes to treat sanitary landfill leachates[J]. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2015, 33(4): 241-248.
- [31] Pramila M, Manikandan S, Anju K S, *et al.* Electrochemical decolor-

ization and degradation of Turquoise Blue G(TBG) by pre-adapted petroleum degrading bacteria[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 719-727.

- [32] Hu B, Wang Y, Hu C, *et al.* Design fabrication and high efficient visible-light assisted photoelectric-synergistic performance of 3-D mesoporous DSA electrodes[J]. *Materials & Design*, 2016, 91: 201-210.
- [33] 杨昌柱, 王敏, 濮文虹. 磁技术在废水处理中的应用[J]. *化工环保*, 2004, (6): 412-415.
- [34] Su J, Jin G, Li C, *et al.* Ultrasonic preparation of nano-nickel/activated carbon composite using spent electroless nickel plating bath and application in degradation of 2,6-dichlorophenol[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(11): 2355-2361.
- [35] Gong Y, Li J, Zhang Y, *et al.* Partial degradation of levofloxacin for biodegradability improvement by electro-fenton process using an activated carbon fiber felt cathode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 320-328. ■