

陶映初  
陶举洲  
编著

# 环境电化学



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

# 环境电化学

陶映初 陶举洲 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境电化学/陶映初, 陶举洲编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.10  
ISBN 7-5025-4766-5

I. 环… II. ①陶… ②陶… III. 环境化学: 电化学 IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 081390 号

---

环境电化学

陶映初 陶举洲 编著

责任编辑: 侯玉周

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米 × 1168 毫米 1/32 印张 16 $\frac{3}{4}$  字数 452 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4766-5/X·330

定 价: 38.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

近年来，环境科学与工程研究的快速发展，既激发了广大化学化工教学与科研工作者倾力关注全球环境恶化与可持续发展对化学的挑战，又激励他们冲破传统的“学术圈”，联系其他学科的基础知识以扩展研究思路，将化学科学、材料科学和生物技术的基础知识与环境污染的实际问题相结合，对各类污染物的微观特征、环境毒理、迁移转送、降解净化等深切阐释作用机理，寻求污染防治新途径。环境电化学就是将电化学与环境科学结合起来而形成的一个新的交叉学科分支，也就是将电池、腐蚀、介电科学和技术、电沉积、电子学、能源技术、高温材料、工业电解和电化学工艺、荧光和显示材料、有机生物电化学、物理电化学和传感器等 12 项电化学工艺技术，与环境化学、环境微生物和环境工程等互相贯通融合，而不是将它们简单组成一个“拼盘”，从而系统讨论采用水合电子、光电子和氢氧自由基等电化学净化剂处理环境有机、无机和微生物污染物的作用机理及其特点，探讨环境污染物高效防治的电化学与光电化学方法与工艺步骤，以求对环境科学与电化学两方面的专家和实际工作者均有裨益。为此，全书兼顾考虑了环境学与电化学基础内容的深度与广度，期望本书的章节衔接与全书规模篇幅对以上两方面的专业人员均较合适。

环境电化学着重在利用荷电粒子或光电子的电极特性与移动规律，探究环境污染物的迁移、转化及其归宿，这是对环境科学基础理论的一点拓展与加深，也是环境科学蓬勃发展的结果与产物。本书作者致力于开拓新的学科领域，并不囿于传统墨守成规，将精心收集的资料融合多年的研究工作积累，撰写成此书，旨在推进环境电化学这一新的交叉学科分支快速发展。

全书共分 9 章，第 1~3 章概述了环境电化学。其中，第 1 章

为环境学专业者通晓的概念，着重阐述了环境电化学为什么是绿色化学的真实内涵；第2章评述了环境污染物的电化学特征，力图揭示电化学净化剂的产生实质与作用规律；第3章介绍了各类污染物的电化学分析方法，列出了电流、电位传感器与光谱电化学等检测环境污染物的最新手段。第4~9章较深入讨论了污染控制的电化学与光电化学方法。其中，第4章讨论环境污染物的电化学修复，主要用于清除土壤与固体垃圾中的放射性物质、化学武器试剂、核废料、煤焦油和某些有机与无机混合污染物；第5章讨论环境污染物的光电化学与光催化降解，着重叙述了氢氧自由基与水合电子的降解作用；第6~8章讨论了饮用水、炼油废水和涂装废水的电化学与光电化学净化，叙述了电化学杀菌消毒、电絮凝和电渗析的作用机理与工艺步骤；第9章讨论了大气环境电化学，叙述了电化学脱硫抑制“酸雨”，电化学转换二氧化碳减缓“温室效应”，光电池制氢得到清洁能源等的工艺路线，显示了环境电化学蕴含的诱人魅力与广阔的应用前景。

本书能较快地出版得益于国际学术快捷交流和网络的延伸与发展，因而能及时得到丰富的资料和开拓编写的思路。书中较多地引用了有关电化学与环境科学相关联的报道。美国 OSU 大学固体与材料化学博士陶举洲就 1998 年 5 月在圣迭戈参加 193 届电化学会会议和 2002 年 5 月在费城参加 201 届电化学会会议之机，将 K.Rajeshwar 教授等人有关光电化学、材料化学和环境污染治理、用导电聚合物电化学修饰重金属元素或优选  $\text{TiO}_2$  固定六价铬杀菌消毒以净化水等研究成果加以总结归纳，并结合编著者在国内率先开展的环境电化学研究工作积累，编著成《环境电化学》一书。其中，李中愚教授和张曦博士参加编写了环境污染物的电化学修复，刘先利博士参加编写了环境污染物的电化学检测，刘彬副教授和顾志忙博士参加编写了环境污染物的光电化学降解，全书由陶映初教授和陶举洲博士统稿。

化学工业出版社环境科学与工程出版中心远见卓识，高屋建瓴，催生了《环境电化学》这本书。在本书编著过程中，得到北京

大学环境科学中心、南京大学环境科学与工程系、武汉大学环境科学与工程系、湖北省环境保护研究所等诸多同行的大力支持帮助，在此一并深表谢意。

由于环境电化学是一门新兴的交叉学科分支，涉及几方面的基础知识，编著者阅历经验有限，书中所述难免有疏漏与错误之处，诚请广大读者批评指正。

**编著者**

**2003年6月，武昌珞珈山**

## 主要符号说明

$A$	电极面积
$A_a$	分子横截面积
$A_e$	比表面面积(即面积体积比)
$c$	浓度; 常数; 杀菌剂剂量
$c_0$	起始浓度
$c^*$	本体浓度
$c_s$	表面浓度
$c_{\max}$	峰值浓度
$C_{dl}$	双电层电容
$D$	扩散系数
$D_n(D_p)$	电子(空穴)扩散系数
$E$	能量; 电极电位; 电场强度
$E^\ominus$	标准还原电位
$E_{ox}(E_{red})$	一种化合物的氧化和还原电位
$E_{1/2}$	半波电位
$E_{act}$	活化电位
$E_c$	导带带沿
$E_d$	沉积电位
$E_{det}$	检测电位
$E_{ref}$	参考电极校正(值)
$e_0$	基本电量
$E_F$	费米能级; 费米能级能量
$E_g$	带隙宽度

$E_s$	电解能耗
$F$	法拉第常数
$g$	重力加速度; 载子光生成率
$h$	普朗克常数
$\hbar$	角动量普朗克常数
$i^0$	(条件)交换电流密度
$i_L(I_L)$	限制电流密度(或电流)
$i_{ph}$	光电流密度
$I$	电流
$I_0$	光强度
$I_d$	扩散电流
$I_k$	动力学电流
$I_L$	限速电流
$I_p$	峰值电流
$I_{ss}$	稳态电流
$J$	通量
$J_{ph}$	光子通量
$k$	反应速率常数
$k_B$	玻耳兹曼常数
$k^0$	条件速率常数
$k_d, k_f$	金属络合物分离和形成速率常数
$k_{ij}$	电位选择性系数
$k_m$	传质系数
$K$	(热)导率(或电位常数); 平衡常数
$L_D$	德拜长度
$L_E$	吸收长度
$m_e(m_h)$	电子(空穴)有效质量
$n$	电子计量数; 反应级数
$n_s(p_s)$	表面电子(空穴)浓度



$N$	电解产物的物质的量; 载子浓度
$N_0$	起始(电解池中离子)浓度
$N_A$	阿伏加德罗常数; 半导体中受体密度
$N_D$	半导体中给体密度
$N_s$	存活有机体个数浓度
$p$	半导体中空穴密度
$r$	盘半径; 半径距离
$R$	还原的粒子; 电阻; 气体常数
$R_{ct}$	电子转移电阻; 粒子半径
$t$	时间; 接触时间
$t_1$	电位滞后时间
$t_{1/2}$	反应半衰期
$t_d$	沉积时间
$t_e$	有效测量时间
$T$	绝对温度
$T_e$	电子温度
$u$	溶液搅拌或流动速率
$v$	电位扫描速度
$V_e$	电极体积
$V_R$	反应釜体积
$V_s$	溶液体积
$W_{cell}$	电解功率
$\alpha$	对称因子或转移系数
$\gamma$	活度系数
$\delta$	层厚度; 电子从半导体颗粒转移到氧分子的临界距离
$\epsilon$	介电率
$\epsilon_0$	真空介电率
$\epsilon_{hv}$	光子效率

$\eta$	过电压; 溶液黏度; 过电位
$\theta$	无量纲电位
$\kappa$	导电率
$\mu$	迁移率
$\mu_e$	电子迁移率
$\nu$	频率; 水的动力学黏度
$\xi$	电子动力学电位(Zeta 电位)
$\rho$	电极参数; 半球半径
$\rho_{st}$	时空产率
$\sigma$	Hammett 参数
$\tau$	时间常数
$\varphi$	电势
$\Phi$	量子产率
$\omega$	电极旋转速度

## 内 容 提 要

本书联系电化学与环境科学的基础知识,阐述环境电化学防治污染的原理、方法与实例,系统讨论了采用水合电子、光电子和氢氧自由基等电化学净化剂处理环境有机物、无机物以及微生物污染物的作用机理及其特点。

全书共9章。第1~3章概述了环境电化学,阐述了环境电化学的绿色化学内涵、环境污染物的电分析及其电化学特征。第4~9章探讨了污染防治的电化学与光电化学方法,包括采用电渗析、电絮凝、电化学修复和光电氧化等途径。本书图文并茂,方法适用,力图展示环境电化学这一新兴交叉学科分支防治污染的前景与魅力。

本书可供电化学、环境科学与环境工程等专业的科研、教学及管理、设计人员参考,也可用作高等院校有关专业的教学用书。

# 目 录

<b>第 1 章 环境电化学概述</b> .....	1
1.1 绿色化学与清洁环境 .....	1
1.1.1 绿色化学 .....	2
1.1.2 绿色电化学工艺技术 .....	3
1.1.3 环境电化学发展趋势 .....	4
1.2 环境介质及污染物的迁移与毒性 .....	9
1.2.1 大气污染 .....	9
1.2.2 水体与土壤污染 .....	11
1.2.3 有机污染物与无机污染物 .....	16
1.2.4 环境微生物 .....	27
1.3 污染防治的物理化学与电化学方法 .....	28
1.3.1 电化学氧化与还原 .....	28
1.3.2 电气浮与电凝聚 .....	31
1.3.3 电渗析与膜分离 .....	34
1.3.4 离子交换吸附与磁分离 .....	36
1.3.5 萃取与超临界流体萃取 .....	38
参考文献 .....	40
<b>第 2 章 环境污染物的电化学特征</b> .....	42
2.1 电化学反应的作用原理 .....	42
2.1.1 电荷与质量传递 .....	42
2.1.2 电化学体系的热力学与动力学 .....	44
2.2 有机污染物的电化学特征 .....	51
2.2.1 一般有机污染物 .....	51
2.2.2 危险有机污染物 .....	55
2.3 无机污染物的电化学特征 .....	71
2.3.1 重金属污染物 .....	71
2.3.2 类金属污染物 .....	80

2.3.3	阴离子与气体污染物 .....	87
2.3.4	有机金属化合物 .....	90
2.3.5	有机硫、磷、砷衍生物 .....	92
	参考文献 .....	99
<b>第3章</b>	<b>环境污染物的电化学检测 .....</b>	<b>101</b>
3.1	流动注射分析 .....	102
3.2	电位传感器 .....	105
3.2.1	形态分析 .....	108
3.2.2	固体与气敏传感器 .....	109
3.2.3	流动体系 .....	111
3.2.4	电位传感器的环境分析实例 .....	112
3.3	流动相安培-库仑计与伏安-极谱检测器 .....	115
3.3.1	普通电分析池设计 .....	115
3.3.2	专用电分析池与电极尺寸 .....	117
3.3.3	双电极与阵列检测器 .....	120
3.3.4	电极材料与电极表面修饰 .....	123
3.3.5	双氧逸出与衍生作用实测 .....	135
3.4	环境污染物的安培传感器检测 .....	137
3.5	环境污染物的气敏安培传感器 .....	145
3.6	溶出分析法 .....	149
3.6.1	吸附物伏安溶出 .....	149
3.6.2	阳极溶出与检出物收集 .....	152
3.6.3	差减溶出伏安法 .....	152
3.6.4	电位滴定分析 .....	155
3.6.5	溶出分析的多种特性 .....	157
3.6.6	水中痕量元素溶出形态分析 .....	158
3.6.7	环境相关元素电化学形式分析 .....	164
3.6.8	其他环境污染物溶出分析 .....	166
3.7	污染物极谱测定 .....	168
3.8	电化学与原子光谱联合分析法 .....	170
3.9	电导检测器 .....	172
3.10	污染物光辅助检测 .....	174
3.10.1	光电化学检测 .....	175

3.10.2	光电流与荧光测定 .....	176
3.10.3	光谱电化学测定 .....	178
	参考文献 .....	180
<b>第4章</b>	<b>环境污染物的电化学修复 .....</b>	<b>182</b>
4.1	电化学修复的特征与原理 .....	182
4.1.1	电修复的典型特征 .....	182
4.1.2	电流、电荷与电位 .....	184
4.1.3	电极/溶液界面与化学电池 .....	185
4.1.4	强对流池中的质量传递 .....	190
4.2	污染物的直接电解 .....	193
4.2.1	有机污染物阳极氧化分解实例 .....	194
4.2.2	无机污染物阳极氧化分解实例 .....	202
4.2.3	污染物电还原用阴极材料 .....	204
4.2.4	有机污染物阴极还原处理实例 .....	204
4.2.5	无机污染物阴极还原处理实例 .....	205
4.3	污染物间接电解 .....	223
4.3.1	可逆电极过程 .....	223
4.3.2	不可逆电极过程 .....	228
4.3.3	芬顿反应的电净化工艺 .....	230
4.3.4	依 pH 值调控的电极过程 .....	232
4.4	电修复用新材料 .....	232
4.4.1	导电聚合物 .....	232
4.4.2	膜与电极表面修饰制剂 .....	237
	参考文献 .....	240
<b>第5章</b>	<b>环境污染物的光电化学与光催化降解 .....</b>	<b>244</b>
5.1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 和 O <sub>3</sub> 的光解与水合电子 e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> 的产生 .....	245
5.2	羟基自由基与水合电子的降解作用 .....	248
5.3	污染物的直接光解 .....	250
5.4	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 体系的作用机理与应用实例 .....	251
5.5	UV/O <sub>3</sub> 体系的作用机理与应用实例 .....	260
5.6	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> 联合降解工艺 .....	265
5.7	光电子净化剂的改进与发展 .....	265
5.8	多相光催化作用 .....	268

5.8.1	光催化原理与适用范围 .....	268
5.8.2	热力学特征 .....	272
5.8.3	半导体光催化材料构型特征 .....	273
5.8.4	光催化促进光吸收 .....	276
5.8.5	TiO <sub>2</sub> 光电极载流子动力学 .....	280
5.8.6	TiO <sub>2</sub> 光电极的光加载 .....	285
5.8.7	TiO <sub>2</sub> 光照电极界面电子与空穴迁移动力学 .....	288
5.8.8	TiO <sub>2</sub> 光电极上的光催化反应 .....	296
5.8.9	反应媒介物 .....	302
5.8.10	几种光解方法的比较 .....	307
5.8.11	有机污染物的光催化氧化 .....	309
5.8.12	无机污染物的光催化处理 .....	310
5.8.13	气体污染物的气相光解作用 .....	311
5.8.14	光催化反应器的设计与展望 .....	312
5.9	金属电极的光电子发射 .....	314
	参考文献 .....	316
<b>第 6 章</b>	<b>饮用水的电化学与光电化学净化 .....</b>	<b>319</b>
6.1	饮用水的杀菌消毒法 .....	320
6.1.1	通常要求 .....	320
6.1.2	化学杀菌消毒法 .....	320
6.1.3	杀菌消毒的副产物 .....	326
6.1.4	异味的消除 .....	328
6.1.5	有机物指示剂 .....	329
6.2	饮用水电化学杀菌消毒法 .....	329
6.2.1	电吸附微生物及其直接电子转移 .....	330
6.2.2	现场电发生杀菌剂 .....	331
6.3	高能辐射杀菌消毒法 .....	333
6.4	饮用水紫外线杀菌消毒法 .....	334
6.4.1	紫外线性能 .....	334
6.4.2	UV 发射剂量及其作用强度 .....	336
6.4.3	UV 杀菌池中悬浮化学物作用 .....	338
6.4.4	几种微生物杀菌消毒法比较 .....	342
6.4.5	光再生与亚致死 UV 损伤的修复 .....	343

6.4.6	流水式 UV 杀菌消毒法	344
6.4.7	水合氯的光解脱除	345
6.4.8	UV/O <sub>3</sub> 联合氧化净水工艺	347
6.5	空气与饮用水光电化学杀菌消毒法	348
6.6	电化学测定与微生物计数	349
	参考文献	353
<b>第 7 章</b>	<b>电絮凝处理炼油废水</b>	<b>356</b>
7.1	油水乳状液的表面电现象	356
7.1.1	油水乳状液的界面电荷来源	359
7.1.2	表面电荷双电层模型	362
7.2	带电表面膜的稳定与去稳	364
7.2.1	胶体体系带电稳定理论	365
7.2.2	电解质使溶胶和悬浮体脱稳	367
7.3	电发生絮凝剂	379
7.3.1	电活性铝凝剂	379
7.3.2	电凝聚的铝阳极过程	381
7.4	炼油废水电净化	400
7.4.1	炼油废水电净化脱硫工艺	401
7.4.2	含油废水电净化微机监控系统	402
7.5	电化学反应器	403
7.5.1	电化学反应器设计类型	403
7.5.2	ECR 性能因数与设计标准	404
	参考文献	410
<b>第 8 章</b>	<b>电渗析处理涂装类废水</b>	<b>412</b>
8.1	电渗析与膜电位	412
8.1.1	浓差膜电位	413
8.1.2	双离子电位	416
8.1.3	电渗透膜	418
8.1.4	电化学离子交换过程	420
8.2	电泳漆及其涂装废水	423
8.2.1	电泳漆与酸排水	423
8.2.2	涂装酸排水电渗析工艺	425
8.2.3	超滤膜及其净化工艺	428



8.3 电镀与电镀废液 .....	430
8.3.1 电渗析处理电镀废水 .....	430
8.3.2 处理电极及其净化槽 .....	431
8.4 酸洗与液膜电渗析 .....	435
8.4.1 液膜的形成与类型 .....	435
8.4.2 液膜电渗析分离重金属离子 .....	441
8.4.3 液膜分离有毒酸性气体 .....	445
参考文献 .....	450
<b>第9章 大气环境电化学</b> .....	<b>452</b>
9.1 气溶胶及其电裂解 .....	452
9.2 电脱硫控制 SO <sub>2</sub> 排放量 .....	453
9.2.1 二氧化硫与酸雨 .....	453
9.2.2 化学脱硫 .....	455
9.2.3 电化学脱硫 .....	457
9.3 电氧化脱除酸洗酸雾 .....	461
9.3.1 恶性酸雾及其电化学监控 .....	461
9.3.2 盐酸酸雾的抑制 .....	470
9.3.3 硫酸酸雾的抑制 .....	474
9.4 臭氧及其原位电氧化 .....	488
9.4.1 臭氧洞及其光氧化机理 .....	489
9.4.2 臭氧原位电发生 .....	490
9.5 CO <sub>2</sub> 的电化学转化 .....	492
9.5.1 CO <sub>2</sub> 电化学转化途径 .....	493
9.5.2 CO <sub>2</sub> 电化学还原试验结果 .....	500
9.6 电解水及其清洁能源 .....	502
9.6.1 绿色氢能源 .....	502
9.6.2 电解水制氢 .....	505
9.6.3 光电解池制氢 .....	508
参考文献 .....	510
<b>附录 专有名词缩写</b> .....	<b>512</b>