

文章编号: 1003-7837(2006)04-0280-04

电化学和环境

李海涛

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘要:系统地阐述了电化学技术的应用及其与环境的关系. 如电化学技术在环境监测、污染治理及大地修复方面的应用; 电冶金和化学电源技术在给人类带来经济效益的同时, 也对环境造成一定的破坏. 只有充分利用有价值资源, 把污染及能耗降至最低, 才是合理和完善的电冶金和化学电源技术. 最后指出, 电化学新技术的开发和应用, 都依赖于新工艺、新材料, 特别是高电化学活性和价格便宜的新电极材料的开发.

关键词: 电化学; 环境; 应用

中图分类号: TF111.52 **文献标识码:** A

化学反应过程都伴随着参加反应物的价态变化, 即价电子的转移过程, 一般不称之为电化学过程. 人们习惯上把在外加电势的情况下发生的化学过程称为电化学过程, 如电冶金、电解、电镀、电合成有机物等, 通过化学反应获得电能也是电化学过程, 如化学电源等. 当今人类的生产和生活活动已经与电化学密不可分. 随着时间的推移, 电化学技术在给人类带来巨大效益的同时, 也给人类带来一定程度的损害, 这种损害首先表现在对生态环境造成破坏, 从而损害人类的健康. 如电冶金工业, 人们在提取主金属的过程中, 把一些品位较低的有价值元素或有害元素废弃掉, 或者在电冶金过程中对伴生的有害反应关注不足, 从而给环境和人类健康造成损害. 当这些损害的程度日益严重, 甚至危及部分人的生命时, 人们不得不进行反思, 认为没有有效地利用矿物资源或对环境破坏没有有效抑制和消除的电化学冶金过程, 不能作为一个完善的冶金过程. 21 世纪, 科学技术的日益发展, 电化学科学家面临着严峻的挑战, 他们应该向社会提供更先进和更完善的电化学技术, 使人类在生产活动中获益的同时, 尽可能的减少和消除这些生产活动对环境的损害.

环境和电化学的关系十分密切, 人们已广泛地利用电化学技术来降解有害物质使其无害化. 如一些难以用生化法处理的苯系衍生物和芳香烃化合物, 用电化学氧化的方法可将其降解而生成 CO_2 和 H_2O ; 利用电化学技术回收有价值物质, 如电镀废水中所含的金属, 一般用电化学技术回收; 许多有害物的环境监测项目, 也是采用了电化学技术才得以实现. 以上所提及的电化学应用技术已有专门的著作出版^[1-2], 本文仅从电冶金工作者的角度出发, 对其中涉及到与环境有关的材料和工艺问题提出一些看法, 希望引起同行更多地关注这方面的研究课题, 从而为我国电冶金工业的发展做出应有的贡献.

1 理想的能源循环之路

许多科技工作者都在探索可持续使用且清洁的能源, 认为最理想的可循环应用的清洁能源是太阳能, 利用太阳能转换得到的电能来电解海水以产生氧气和氢气, 电解得到的氧气进入大气中补充和维持氧气在自然界中的平衡, 而氢气可利用的途径相当广泛, 除作能源使用外, 氢气也可用来和氮气一起

收稿日期: 2006-08-01

作者简介: 李海涛(1938—), 男, 广西容县人, 教授级高工, 大学本科.

万方数据

合成氨,以此制备化学肥料等。

要实现理想的能源循环,科技工作者还有许多技术难关需攻克。首先要提高太阳能转变为电能的转换效率,太阳能发电在技术上虽有很大提高,但太阳能发电装置的成本高,离大规模应用还有相当的距离。其次是用太阳能转换成的电能来电解海水,除了在阴极上析出氢气外,在阳极上还存在着氯气和氧气析出的竞争反应。已经有人开发出钼锰化合物电极^[3],如果用该类电极来电解海水,氧的析出效率几乎为百分之百,也就是说可以完全抑制氯气的析出。还需解决的问题是用氢作原料再次转换成电能的装置成本太高,虽然动力电池取得了很大地成功,许多国家也制造出试验电动汽车,但从经济角度来看,氢动力电池的成本还是太高,只有当燃料电池的成本下降至目前成本的百分之一,电动汽车才能真正成为广大老百姓使用的交通工具。尽管如此,人类在这个领域的努力毕竟取得了巨大的成功,要想把实验室里的试验品变成广大群众的日用品,关键是要创新出更高效和更便宜的贮氢材料和电极材料。

2 电化学技术在环境监测和污染物治理方面的应用

电化学技术已广泛应用在环境监测等方面,如检测有害元素氟、氯、硫、汞等的离子选择电极及各类水体 COD 值的在线监测设备。通过改变电极电势的方法来诱导或者抑制某些电化学反应进行的程度,其实质是改变反应的活化能,有效地提高反应速度,如氧化剂 H_2O_2 的氧化电位为 1.83 V,而在电化学反应中产生的 O_3 的氧化电位为 2.05 V,羟基自由基 OH^\cdot 的氧化电位为 2.85 V;利用电化学氧化还原反应来治理各类水体污染物^[4],如某些难生化降解的苯系衍生物和芳香烃化合物,可以在阳极上氧化降解而生成水和二氧化碳;用电浮选或电絮凝的方法来回收处理许多有害物质,用阴极还原的方法来回收冶金或电镀废水中的有价金属,特别设计的三维反应器甚至可以回收浓度为 $1 \times 10^{-4} \%$ 的金、铜等有用元素;用无隔膜电解槽电解氯化钠溶液生产的次氯酸钠,可用来进行污水消毒灭菌、饮用水消毒及电镀含氰废水的处理;纳米级二氧化钛在阳光或紫外光的作用下,可以降解甲醛等有害气体。

应用电化学氧化的方法来治理污水,其关键在于开发出廉价的、耐析氧反应的、高效率的电极材料

万方数据

料,使单位污水治理的成本下降。金刚石电极可使氧化电位提高至 3 V 以上,能更有效地处理有机污染物,但成本太高。

3 化学电源

化学电源的应用几乎都相伴着污染环境,直到污染严重时才被迫改进,或者废弃某种化学电源的使用。

3.1 锌锰电池

现在广泛使用的锌锰干电池,初期析氢的去极化剂为汞,汞的严重危害暴露出来后,禁止汞在锌锰电池中使用,而改用铟等。但大量抛弃的废电池中的重金属锰也会对土壤和水体造成破坏,只是影响程度没有汞来得那么严重和迅速。由于锌锰电池价格低廉,在全球范围内是使用最广泛的化学电源,仅南方某电池厂一年就出口约 2 亿美元的锌锰干电池,因此,对废电池的处理要引起足够的重视。

3.2 铅酸电池

铅酸电池的应用是和汽车的发展同步发展的。2002 年我国铅消耗量约 100 万吨,而 65% 以上的铅用于生产电池。2005 年我国铅酸蓄电池年产量约 $3 \times 10^7 \text{ kVA} \cdot \text{h}$,产值近 80 亿元,约 2000 个厂家^[5]。铅的危害已是尽人皆知,如铅冶炼厂及电池厂的生产工人被铅毒害时有发生,因此如何完善电池生产工艺,使其规模化和规范化,搞好废电池的回收再生等,都有许多工作要做。

3.3 镍镉电池

镍镉电池具有可充性、稳定性及高倍率放电的优异性能,问世以来就迅速地得以推广应用。由于其被大量地使用,废电池中的镉对环境的危害也日益显现出来,一个废弃手机电池的镉,可以污染 60000 m^3 的水体,要治理被污染了的水体,则要付出相当沉重的代价,因此,禁止在电池中使用镉。但因其放电电势的稳定性和重复性十分优良,因此在标准电池中被限量使用。

3.4 镍氢电池

镍氢电池中所用的贮氢合金粉,以 AB_5 型最具代表性,其容量和稳定性及高倍率放电性能已达到相当完善的水平。镍氢电池理论容量约为 $380 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,国内许多厂家售出的产品容量已经高达 $340 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,按体积计,其贮氢容量相当于

1.52×10^8 Pa 的贮氢容器,且充放电循环次数可高达 1000 次以上.添加铬、铜等元素的镍氢电池,可以以 10 C 倍率进行大电流放电;添加少量的钼元素,可以显著改善其低温充放电性能,从而替代镍镉电池作为动力电池使用. AB_2 型和 AB_3 型等理论容量更高的贮氢合金材料正被广泛地研究,它们的理论容量高达 $800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以上.我国有多个年产量在千吨以上的贮氢合金粉厂家,全国累计生产贮氢合金粉的产量达万吨以上.如 A 侧所用的富钬稀土合金, B 侧所用的镍、钴等金属,都是重要的资源材料,钴历来被看作为战略物资,镍的致癌性早已被确认,因此,大量废弃电池的回收和资源再生,已经成为一个迫切需要解决的课题.

3.5 锂离子电池

锂离子电池以高电势及充放电稳定性突出,而显出它的优越性.当其作为动力电池使用时,由于过充或过放电存在爆炸的危险,其应用受到一定限制,但这种限制已因技术进步而被逐步取消.事实上,国内已有一些厂家推出了容量较小的锂动力电池.

3.6 燃料电池

燃料电池是人们最期盼的清洁能源,其电池反应产物是 CO_2 和 H_2O ,氢燃料电池则更为理想,它反应的最终产物仅仅是 H_2O .但令人遗憾的是,这类电池的制造成本太高,需要使用价格昂贵的材料,如催化剂需要使用稀贵的铂族元素.要使燃料电池大量进入平民百姓家,还有很长的路要走.

4 电化学冶金和氯碱工业

我国有色金属年产量已超过千万吨,如 2004 年 10 种有色金属的产量达到 1397.85 万吨,其中铜 206.14 万吨、铝 683.7 万吨、铅 181.19 万吨、锌 251.94 万吨、镁 42.61 万吨.2005 年 10 种有色金属的产量达到 1631 万吨,比 2004 年增产约 16.7%,呈高速增长的态势^[6].巨大的生产规模,造成能源的消耗和环境的污染,如 2003 年我国有色工业年消耗标准煤超过 6000 万吨,约占全国能源消耗量的 3.48%,这种状况需引起广大冶金工作者的关注,应为降低能耗和减少污染开展相应的研究工作.

对生产工艺进行改进是减少环境污染的重要途径.如 2000 年我国的电解铝产量为 300 万吨,其中自焙槽生产占 70%,氯化物的排放量为 37650 t;2003 年电解铝产量增加到 556 万吨,由于工艺技术的进步,氯化物的排放量降至 22000 t,每吨铝的氯化物排放量下降了 68.5%,科技进步为环境保护提供了重要保证.

在电化学冶金中,尽量利用阴极和阳极反应来得到有价值的产品,应该是最合理的工艺.多数有色金属的电解生产都是在 H_2SO_4 溶液中进行的,金属在阴极沉积,而阳极析出带酸雾的氧气逸散在大气中,没有得到利用,还污染了环境.化学工业中的 NaCl 电解就很好地利用了阴极和阳极的反应,在隔膜槽或离子膜槽中电解饱和 NaCl 溶液,在阳极发生析氯反应,析出的氯用来制造塑料和生产盐酸等,阳极室余下的钠离子向阴极室迁移,在阴极发生析氢反应,余下的 OH^- 则和 Na^+ 结合成 NaOH ,即阴极反应和阳极反应都得到了有价值的产品.电化学冶金也有这方面的例子,如电沉积铜时,在净化电解液中加入锰化合物,在阴极析出铜,在阳极生成 MnO_2 ,同时获得两种产品.如该工艺能进一步完善而形成规模化,必将取得较大的经济效益.镍钴的电解生产,早期是在 H_2SO_4 溶液中进行,比利时和加拿大等国已成功地将改为在 HCl 溶液中进行,它的好处是能增加金属电解的电流密度,有效地提高生产强度和电解槽的单槽金属产能,同时利用阳极析出的氯浸出矿石和用于其它化工产品的生产.我国经过多年的科技攻关,已把镍钴电解生产从硫酸体系转化为盐酸体系.金川公司成功地建成了年产 4000 t 钴的电解车间,现准备扩大其生产规模,将该成果推广运用到电解镍的生产中.

降低电化学冶金的能耗,是一个很有希望实现的目标.以 Ni, Co, Cu, Zn 四种金属为例,假定它们都是在 HCl 溶液中进行电解以获得金属产品,且槽电压为 3.5 V,当直流电效为 97% 时,每电解出 1 t 金属产品,需要消耗的直流电量分别为 3296, 3281, 3045 和 2958 $\text{kW} \cdot \text{h}$.如果研制出一种具有高析氯电催化性的新型电极材料,能把电解槽的槽电压降至 3.0 V,则电解 1 t Ni, Co, Cu, Zn 所消耗的直流电量将分别降至 2825, 2812, 2610 和 2535 $\text{kW} \cdot \text{h}$,即平均减少电耗 450 $\text{kW} \cdot \text{h}$.由此可知,采用电化学冶金法生产金属产品时,如果电解槽的槽电压每降低 0.1 V,生产 1 t 金属平均可节省 90 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 的电能.以 2004 年我国的锌产量计,当电解锌的槽电压每降低 0.1 V 时,电解锌节省的电能就高达 22680 万 $\text{kW} \cdot \text{h}$.对于 H_2SO_4 体系的金属电解生产,也可以做出相应的预测.可见在电化学冶金领域中,在节

能方面有着很大的潜力。

我国是氯碱生产大国,2005年产能达到1605.1万吨,2006年是新建和扩建的高峰期,将有261万t/a的氯碱产能建成^[7]。氯碱工业是消耗电能的大户,以产氯量计算,当槽电压为3.1V左右时,每生产1t氯气,电解槽自身的耗电约为2300~2400kW·h,以1600万t/a计,电解槽自身的耗电量为368~384亿kW·h。如果氯碱工业的电解槽槽电压能降低0.1V,则全国氯碱工业就能减少耗电11.87~12.38亿kW·h。由此可见,减少能耗的潜力很大。原来氯碱电解槽普遍使用三元涂层组分的阳极材料,电解槽的平均槽电压为3.14V,由张冬梅和张晶等人^[8]开发研制的四元涂层组分的阳极材料应用到生产中后,使电解槽的平均槽电压降至2.98V,槽电压降低了0.16V,生产1t氯碱可节省电能114kW·h。如果全国一半的氯碱产能使用该类阳极材料,生产800万吨氯碱,就可节省电能9.12亿kW·h。由此可见,研制新型的电极材料,对降低能耗有着十分重要的意义。

5 结 语

在化学电源和电化学冶金的发展过程中,伴随着对环境的污染和破坏,只有依靠科学技术的进步,

才能尽可能地降低或消除对环境的污染。我国有色金属工业正处于较快的发展阶段,其能源消耗有下降的潜力,电化学冶金工艺的改进及新型电极材料的研制,将对改善环境和节约能源做出贡献。

参考文献:

- [1] 陶映初,陶举洲. 环境电化学[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] RAJESHWAR K, IBANEZ J G, SWAIN G M, et al. Electrochemistry and the environment[J]. J Appl Electrochem, 1994, 24: 1077-1091.
- [3] FUJIMURA K, MATSUI T, HABAZAKI H, et al. The durability of manganese-molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2297-2303.
- [4] 袁玮,祖荣,李海涛. 电化学催化氧化法降解海洋油田废水COD的工程实施[J]. 工业水处理, 2001(11): 29-32.
- [5] 马永刚. 2005年我国铅酸蓄电池市场需求量预测[J]. 有色金属工业, 2005(3): 56-57.
- [6] 胡长平. 技术进步打造有色发展利器[J]. 有色金属工业, 2005(12): 38-39.
- [7] 高旭东. 2005年我国氯碱生产能力超高速增长[J]. 氯碱工业, 2005(10): 1-5.
- [8] 张冬梅,张晶. 金属阳极四元涂层开发现状浅析[J]. 氯碱工业, 2005(9): 13-14.

Electrochemistry and the environment

LI Hai-tao

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The electrochemical technology has been widely applied in various aspects of people's life and production such as environmental monitor, environmental pollution abatement and land restoration. Although the electrometallurgical and electrochemical power technologies bring about economic profits for mankind, they may also result a certain destruction to environment. Therefore, only with efficient use of valuable resources and by reducing the environmental pollution to the minimum during the application of the electrometallurgical and electrochemical power technologies can make the technologies rationalized and perfected. The development and application of new electrochemical technology relies on the development of new technologies and new materials, especially new electrode materials with high electrochemical activity and cheap prices.

Key words: electrochemistry; environment; application