

重金属自产电能的电化学处理

许伟, 张慧敏, 吴祖成*

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 环境与生态工程研究所环境电化学与化学储能实验室,
浙江 杭州 310058)

摘要: 重金属污染是最受关注的环境问题之一. 电化学处理快速、高效, 因而备受关注, 发展快速. 本文从重金属离子在阴极接受电子完成电化学还原的原电池和燃料电池系统角度考虑, 阐述了重金属离子的产电原理, 结合实例介绍了重金属在阴极的还原方式, 讨论了重金属自产电能处理技术的优势和存在的问题. 污染物自身产能的电化学处理是一种崭新的技术, 以期早日付之实用.

关键词: 重金属; 自产电能; 电化学处理

中图分类号: O646

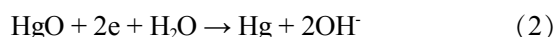
文献标识码: A

含重金属的三废物质排放到环境中, 造成许多公害. 重金属不能被微生物分解^[1], 却可在生物体内积累, 并通过食物链富集. 某些重金属可以在生物的作用下转化为更强毒性的金属—有机化合物^[1-2]. 因此, 重金属污染物的处理备受关注. 电化学处理易于调控, 几乎不添加化学试剂^[3]. 传统的处理重金属技术需要消耗大量的能源, 如何能够降低能耗, 甚至获得能量, 是摆在研究者面前的新课题.

利用原电池和燃料电池系统使重金属离子在阴极接受电子完成电化学还原, 自身能量被转化出来同时降低重金属毒性(如 Cr(VI) 转化为毒性较小的三价铬或其化合物)或实现回收(如铜), 不仅降低了处理能耗, 且还可以产生一定的能量.

1 消耗阳极的重金属产电体系

据原电池以及燃料电池的原理, 可构建一种牺牲阳极的重金属自产电处理方法. 原电池的电对反应: $E^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF}$, 当 $E^0 > 0$, $\Delta G_r^0 < 0$ 即阴阳极之间存在电势差即能产生电流, 且 ΔG_r^0 值越小, 发生的可能性越大. 活泼金属如 Mg、Al 等牺牲阳极, 氧化后释放出电子通过外电路到达阴极, 重金属废水接受电子还原、回收去除, 类似于原电池^[4]. Fe 阳极在水溶液介质中溶解, 电子由 Fe 表面脱出、迁移至阴极的氧化汞(HgO 或 Hg²⁺)使汞析出:



这一反应有隔膜材料隔开, 且均在与水介质或电解质相接触的两个不同电极表面上进行. 电子从 Fe 阳极流到 HgO 阴极产生电流. 在电池内部阴极产生的 OH⁻ 迁移至阳极, 构成闭合回路. 理论效率^[5]:

$$\eta = \frac{Q_{\text{react}} - Q_{\text{lat}}}{Q_{\text{react}}} \quad (3)$$

Dalas 等^[6]将 Mg 牺牲阳极在 PVA 等电解质膜的一侧, Cu 和 Ir 的硫化物在另一侧, 形成一个电池, 开路电压 1.2 ~ 1.5 V, 功率密度 8.1 ~ 6.2 mWh·cm⁻³.

2 微生物催化剂阳极

微生物燃料电池(MFCs), 通过微生物在阳极分解有机物释放电子, 阴极还原重金属. 这样既处理了有机废水和重金属, 又获得了电能.

2.1 MFC 产电原理

以乙酸盐(CH₃COO⁻)生成碳酸氢盐(HCO₃⁻)举例分析, 燃料电池阳极发生反应(4):



$$E_{\text{an}} = E^0 + \frac{0.0592}{8} \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= -0.289 \text{ V (vs. NHE)}$$

$$(\text{pH}=7, \text{常温}, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

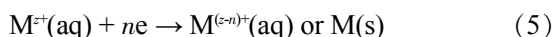
1 mol 乙酸盐可产生 9 mol 质子和 8 mol 电子, 据能斯特方程可计算当乙酸盐和碳酸氢盐均为 0.05

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阳极电势 -0.289 V (相对标准氢电极). 理论上 $E_{\text{电池}} = E_{\text{阴极}} - E_{\text{阳极}}$, 只要 $E_{\text{电池}}$ 大于 0 (即 $E_{\text{阴极}}$ 大于 -0.289 V) 就能促使电子从阳极通过外电路迁移至阴极. 阴极需有氧化剂接受电子, 发生还原以保持电流的持续. 反应 (4) 在微生物作用下乙酸盐底物生成碳酸氢盐即是微生物燃料电池 (MFCs)^[7]. 目前, 微生物燃料电池已可实现重金属离子自产电能, 并同时降低自身毒性.

表 1 中 Cr(VI) 、 Hg(II) 、 Cu(II) 和三种贵金属 (Au 、 Ag 、 Pt) 离子与反应式 (1) 组成电池系统阴极电子受体, 产生电能的可能性较大, Pb(II) 、 Sn(II) 和 Ni(II) 的理论电池电势较小, Cd(II) 和 Zn(II) 的电池电势为负值不会有电流产生^[8].

2.2 重金属阴极还原反应

在双室微生物燃料电池中, 重金属阴极以溶解态存在于溶液, 可通过反应 (5) 还原. 大致有三种方式: 直接接受电子, 借助微生物接受电子或电化学还原和直接化学同位还原.

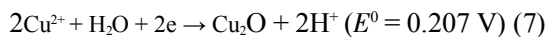
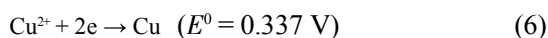


1) 直接接受电子电化学还原

具有高电势的电子受体可极大地提高微生物燃料电池的电流输出, 六价铬^[9]直接作为微生物燃料电池的电子受体转化为毒性较小的三价铬 (或三价铬的化合物). 二价汞^[10]生成不溶于水的单质汞或 Hg_2Cl_2 沉淀.

相对六价铬和二价汞, 标准电极电势较低的铜

离子也可以直接作为微生物燃料电池的电子受体, 实现铜的回收与处理. 铜在阴极主要发生两种还原反应, 生成金属铜和氧化物 (Cu_2O), 反应 (6)~(8).



$$E_{\text{阴极}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (9)$$

$$E_{\text{阴极}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^2} \quad (10)$$

$$E_{\text{阴极}}(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (11)$$

由式 (9)~(11) 可知, 二价铜离子 (Cu^{2+}) 生成铜单质 (Cu) 只由 Cu^{2+} 浓度决定, Cu^{2+} 生成 Cu_2O 则由 Cu^{2+} 浓度和 pH 值共同决定, pH 值增加, 阴极电势越大, 发生还原反应的可能性加大. Cu_2O 进一步还原为 Cu 仅由 pH 值决定, 仅在低 pH 值范围才易发生. 如 Cu^{2+} 浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 阴极液 pH 值维持于 3 以下才能保证不生成铜氧化物. 但若 Cu^{2+} 浓度很低 ($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 即使阴极液 pH 值在 3 以下, 也会生成铜的氧化物.

通常阳极微生物的生长环境需维持于中性, 若同时又要满足阴极液 pH 值维持酸性, 则需要用双极膜. Annemiek 等^[11]使用双室微生物燃料电池以双极膜代替质子交换膜处理含铜废水. 水分解产生的质子通过双极膜中阳离子交换膜进入阴极室, 氢

表 1 一些重金属还原反应的标准电势^[8]

Tab. 1 Standard potentials of some heavy metal reduction reactions^[8]

Redox Couple	Reduction Reaction	E^0/V
Heavy metals of high toxicity:		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.330
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{lq})$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{lq})$	0.854
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
Heavy metals of toxicity and existed:		
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.137
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
Noble metals:		
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	1.520
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.188
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799

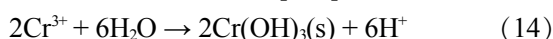
氧根离子则通过双极膜中阴离子交换膜进入阳极室从而实现阴阳极不同的 pH 值。铜离子在阴极直接接受阳极微生物氧化产生的电子发生电化学还原生成金属铜,若 pH 值维持于 3 以下,实验结果并未检测到铜氧化物的生成。此实验系统电流密度 $1.7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 达到最大功率密度 $0.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 铜去除率大于 99.88%。若阴极液 pH 值不加以控制,双室微生物燃料电池用质子交换膜将阴阳极室隔开, Cu^{2+} 还原产物除单质铜外还生成氧化物, Tao 等^[12] 的实验已然证明。

2) 借助微生物接受电子的电化学反应

六价铬化合物广泛应用于制革、纺织品生产、印染、颜料以及镀铬行业中,产生大量的工业废水。六价铬毒性极大、危害人们的健康。有很多处理方式将其转化为毒性较小的三价铬或三价铬的化合物。如反应(12)。



$$E = E^0 + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (13)$$



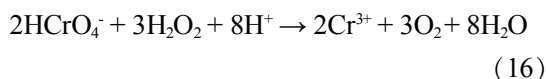
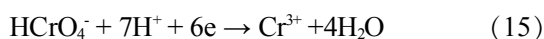
可看出,六价铬以有氧酸根形式存在,必须有质子参与才能发生还原,据能斯特方程(13), H^+ 浓度对电位有很大的影响,酸度大,电势高。质子可通过外部投加也可由系统本身提供,或二者相互补充。产物三价铬的形态因 pH 值不同其存在形式也不同, pH 值 6.5 ~ 10 之间,以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀存在(式 14), pH 值小于 6.5 或酸度更高时以 Cr^{3+} 离子形态存在, pH 值大于 10 或碱度更高时则以 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 离子形态存在。

2007 年逐渐兴起生物阴极,即在阴极用微生物取代金属催化剂 Pt 等,以 O_2 、 NO_3^- 等为电子受体,完成相应的阴极半反应^[13]。生物阴极可以产氢^[14] 也可处理重金属,借助微生物体的生命代谢,以污染物作电子受体,间接地利用阳极氧化产生的电子发生还原反应。许多菌株对六价铬有抗性和还原性,借助六价铬还原菌的代谢活动处理含铬废水。自从微生物燃料电池生物阴极应用于六价铬还原处理以来^[15],已有较多研究者尝试了不同的还原菌或设计不同的生物阴极室^[16-18]。

3) 电化学还原和直接化学还原同位反应

还原性过氧化氢可去除高价态污染物,某些重金属离子如六价铬在酸性条件下有强氧化性,若在阴极有还原性物质生成,可辅助去除六价铬。

Liu 等^[19]利用微生物燃料电池证明六价铬在阴极接受电子、发生还原反应,同时可同位产生过氧化氢。此体系是利用铁离子还原菌为推动力,氧气在阴极接受阳极氧化产生的电子和质子生成过氧化氢,所以六价铬的总去除包括六价铬接受电子发生式(15)的电化学还原和六价铬与生成的过氧化氢直接发生式(16)的化学还原。



3 电催化及光电催化阳极

借鉴直接甲醇燃料电池^[20]以及光催化燃料电池系统^[21],以化学催化剂代替微生物负载于阳极催化有机物(甲醇、甲酸、尿素等)分解,并使重金属在阴极还原。

目前主要使用 Pt、Pt-Ru、镍钴等催化剂^[22],以及 TiO_2 光催化剂。将 Pt 涂覆的纳米晶须连接质子交换膜和扩散层,其负载量可降至 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[23]。通过置换纳米 Co 颗粒可得到一种中空 Pt/C 催化剂,其活性比表面更大,因而提高催化效果^[24-26]。还可利用镍钴双金属氢氧化物的非贵金属催化剂,也能得到较好的效果^[27]。另外,用清洁的光能和廉价的 TiO_2 ,其导带产生的电子转移到阴极发生还原,生成的电子空穴则把废水中的有机物分解,构成了光催化燃料电池^[21],可处理多种成分复杂的废水。

利用催化技术处理重金属的自产电技术是一种新的思路,目前研究还不多。

4 总结与展望

重金属自产电能处理技术有很大的环境优势。它不仅不需要输入能量,还可将储存在重金属中的化学能转化为电能;操作简单、条件温和,可以在常温环境下进行;同时可处理两种不同种类的污染物—阳极处理有机废水、阴极处理重金属废水^[28]。对重金属离子特别是金、银、铂等,可以在阴极方便地回收。电势较高的重金属电对如 Cr(VI)/Cr(III) 、 Hg^{2+}/Hg 、 Cu^{2+}/Cu 等,较易实现自产电还原。但是电势较低的电对,如 Ni^{2+}/Ni 、 Zn^{2+}/Zn 、 Cd^{2+}/Cd 等难以实现自产电还原,需更负的阳极电势。目前大多用电絮凝、电沉积等方法。如何降低阳极电势,以适应多种重金属废水并提高电池的电压将是未来重要的研究方向。

尽管重金属自产电能处理技术表现出良好的

发展潜力,实现工业应用还需做许多工作:电极体系的构建、足够负的阳极以实现多种重金属的还原,反应器构型有待优化和改进,利用废水中共存的生物阴极扩展微生物燃料电池处理重金属的应用范围,开展电化学多相反应的均相化基础研究,开拓重金属废渣等固形物的处理。

参考文献(References):

- [1] Dai S G(戴树桂). Environmental chemistry (Second edition)[M]. Beijing: Higher Education Press(高等教育出版社), 2006: 390-403.
- [2] Bassam A A, Yusuf Y, A. Savas K. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 248-254.
- [3] Rajeshwar K, Ibanez J, Swain G M. Electrochemistry and the environment[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1994, 24(11): 1077-1091.
- [4] Martin W, Ralph J B. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4245-4269.
- [5] Vladimir S B. Fuel cells: Problems and solutions[M]. Beijing: Posts & Telecom Press(人民邮电出版社), 2011: 6-7.
- [6] Dalas E, Kobotiatas L. Primary solid-state batteries constructed from copper and indium sulphides[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(24): 6595-6597.
- [7] Logan B E. Microbial fuel cells[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007: 5
- [8] Lide D R. Handbook of chemistry and physics[M]. 84th edition, CRC PRESS, 2003-2004: 1217-1222.
- [9] Wang G, Huang L P, Zhang Y F. Cathodic reduction of hexavalent chromium [Cr(VI)] coupled with electricity generation in microbial fuel cells[J]. Biotechnology Letters, 2008, 30(11): 1959-1966.
- [10] Wang Z J, Lim B S, Choi C S. Removal of Hg^{2+} as an electron acceptor coupled with power generation using a microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 6304-6307.
- [11] Annemiek T H, Liu F, Van Der Weijden R, et al. Copper recovery combined with electricity production in a microbial fuel cell[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(11): 4376-4381.
- [12] Tao H C, Liang M, Li W, et al. Removal of copper from aqueous solution by electrodeposition in cathode chamber of microbial fuel cell[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1/2): 186-192.
- [13] Clauwaert P, Rabaey K, Aelterman P, et al. Biological denitrification in microbial fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(9): 3354-3360.
- [14] Rozendal R A, Jeremiasse A W, Hamelers H V M, et al. Hydrogen production with a microbial biocathode[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(2): 629-634.
- [15] Tandukar M, Huber S J, Onodera T, et al. Biological chromium(VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(21): 8159-8165.
- [16] Huang L P, Chen J W, Quan X, et al. Enhancement of hexavalent chromium reduction and electricity production from a biocathode microbial fuel cell[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2010, 33(8): 937-945.
- [17] Huang L P, Chai X L, Cheng S A, et al. Evaluation of carbon-based materials in tubular biocathode microbial fuel cells in terms of hexavalent chromium reduction and electricity generation[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(2): 652-661.
- [18] Huang L P, Chai X L, Chen G H, et al. Effect of set potential on hexavalent chromium reduction and electricity generation from biocathode microbial fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(11): 5025-5031.
- [19] Liu L A, Yuan Y, Li F B, et al. *In-situ* Cr(VI) reduction with electrogenerated hydrogen peroxide driven by iron-reducing bacteria[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2468-2473.
- [20] Zhu Y L, Liu C, Liang J S, et al. Investigation of the effects of compression pressure on direct methanol fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 264-269.
- [21] Liu Y B, Li J H, Zhou B X, et al. Efficient electricity production and simultaneously wastewater treatment via a high-performance photocatalytic fuel cell [J]. Water Research, 2011, 45(13): 3991-3998.
- [22] Antonino S A, Peter B, Bruno S, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4: 366-377.
- [23] Srinivasan S, Mosdale R, Stevens P, et al. Fuel cells: Reaching the era of clean and efficient power generation in the twenty-first century[J]. Annual Review of Environment and Resources, 1999, 24: 281-238.
- [24] Yi L H, Song Y F, Yi W, et al. Carbon supported Pt hollow nanospheres as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11512-11518.

- [25] Zhao J, Chen W X, Zheng Y F, et al. Novel carbon supported hollow Pt nanospheres for methanol electrooxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 168-172.
- [26] Liang H P, Zhang H M, Hu J S, et al. Pt hollow nanospheres: Facile synthesis and enhanced electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 116(12): 1566-1569.
- [27] Yan W, Wang D, Gerardine G B. Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 61: 25-30.
- [28] Zhang H M, Xu W, Wu Z C, et al. Removal of Cr(VI) with cogeneration of electricity by an alkaline fuel cell reactor [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, DOI: 10.1021/jp400896w.

Electrochemical Treatment of Heavy Metals with Self-Electricity Generation

XU Wei, ZHANG Hui-min, WU Zu-cheng*

(Department of Environmental and Ecological Engineering, Laboratory for Electrochemistry and Energy Storage, State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Heavy metal pollution is among the most serious environmental problems. Electrochemical method possesses many advantages like speediness and high efficiency, which develops rapidly. This review describes the aspect and application of heavy metals with self-electricity generation according to the primary batteries and fuel cells. Some examples to reduce heavy metal ions in the cathode are introduced. Applicability of this technology for removing heavy metals is also discussed. Employing electrochemical technology to treat contaminants with self-energy generation instead of exhausting energy will have a good prospect.

Key words: heavy metal; self-electricity generation; electrochemical treatment