

类燃料电池技术处理难降解有机废水

霍 静 曹礼梅 杨 骥*

(华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评估与控制重点实验室, 上海 200237)

摘 要 提出了一种新型的难降解有机废水处理技术,即在常温常压下采用类燃料电池装置降解废水的同时获取电能。以甲酸为模拟废水,考察了 H_2O_2 浓度、流量、电解质浓度及渗透压对产电性能的影响。研究发现, HCOOH 浓度为 0.5 mol/L , H_2O_2 质量分数为 10% , 流量为 13.5 mL/min , 两极分别加入 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$, 4 h 库仑效率可达到 13.93% 。结果表明,采用燃料电池技术降解废水的同时可以获取电能,其在废水处理领域将有广阔的应用前景。

关键词 燃料电池 降解 水处理 产电

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)05-2273-06 DOI 10.12030/j.cjee.201412252

Treatment of refractory organic wastewater by similar fuel cell technology

Huo Jing Cao Limei Yang Ji

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract A fuel cell technology was proposed to degrade refractory organic wastewater. This technology is innovative because at room temperature and atmospheric pressure, the reactor could accelerate the removal of formic acid and the generation of electricity. Experiments were performed to investigate the influences of hydrogen peroxide (H_2O_2) concentration, flow rate, and electrolyte concentration to optimize the operating parameters for the similar fuel cell. It was found that in the presence of formic acid (0.5 mol/L), H_2O_2 (10%), an electrolyte concentration (0.1 mol/L), and a flow rate of 13.5 mL/min , a coulombic efficiency of 13.93% could be reached during 4 h . These results showed that the similar fuel cell is promising for energy reclamation with the removal of organics and a consideration of the role of electrochemicals in wastewater treatment.

Key words fuel cell; degradation; wastewater treatment; electricity generation.

难降解有机物是指微生物不能降解,或在任何环境下不能以足够快的速度降解而使它在环境中累积的化合物,其所处的废水称为难降解有机废水^[1]。这类废水主要是由化工、印染、制药等行业所排放。主要有以下几个特点:(1)难降解,在环境中逐渐富集,具有长期残留性;(2)具有生物累积性;(3)毒性大^[2]。

目前,应用各种氧化技术在较短时间内把难降解有机废水处理至完全无害化且无二次污染,已经成为主要研究目标之一。燃料电池技术打破了传统的污水处理理念,它不再仅仅将废水中的有机质作为去除对象,而是看作为一种能源,等温地把储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能,其过程不受卡诺热机循环的限制,反应条件为常温常压,是一种高效洁净的发电技术^[3-5]。

其中,甲酸是一种重要的有机化工原料,广泛应用于农药、皮革、染料、医药和橡胶等工业^[6]。

随着各行各业对甲酸需求量的日益增加,各类企业所排放的含甲酸的废水也日益增多。该类含甲酸的废水具有 COD 高、难降解的特点,这样不仅污染了环境,也严重危害了人体的健康。此外,甲酸为液体,不易燃烧,来源丰富,储运方便,有较低的膜渗透率、较高的理论开路电压和质子电导率等优点,被认为是一种有前途的燃料。因此,若能将甲酸废水作为燃料电池的燃料,则可实现废水处理和发电双重效益。

在绝大多数燃料电池中,空气或氧气作为氧化

基金项目:上海市教育委员会和上海教育发展基金会“曙光计划”项目;国家自然科学基金资助项目(21277045,21307032);环境保护部公益性项目(201309021)

收稿日期:2014-12-31; **修订日期:**2015-03-09

作者简介:霍静(1989—),女,硕士研究生,研究方向:水处理技术。

E-mail: huojing@outlook.com

* 通讯联系人, E-mail: yangji@ecust.edu.cn

剂而在阴极发生氧还原反应,与以往工作不同的是,我们采用液态 H_2O_2 作为氧化剂进行研究,这是由于 H_2O_2 作为高级氧化法中常用的氧化剂,无毒无残留,最终分解产物为水和氧气,不会产生新的污染。此外,和氧分子的 $\text{O}-\text{O}$ 键解离能相比, H_2O_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键解离能要低很多,从而有利于降低氧还原反应的活化能。

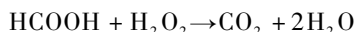
1 实验部分

1.1 膜电极的制备

膜电极主要由5部分组成:阳极扩散层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极扩散层。称取一定量的 Pt/C 催化剂,向其中加入一定比例的 Nafion 溶液和适量的异丙醇和水,超声分散 20 min。将载有催化层的阴极和阳极正对的放置在 Nafion 115 膜的两侧,用铝箔包好放入热压机中制成膜电极。实验中膜电极面积均为 16 cm^2 ,阴阳极催化层中 Pt/C 载量为 $1\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

1.2 燃料电池工作原理

如图1所示,在燃料电池工作时,通过蠕动泵不断地从阳极室底部供给燃料(HCOOH),向阴极室底部供给氧化剂(H_2O_2),在催化剂的作用下,甲酸在阳极被氧化生成电子和质子,质子透过质子交换膜流向阴极,电子则通过外电路传到阴极,最终与过氧化氢发生还原反应生成水。阳极电子和质子的产生、传递以及在阴极与电子受体反应而消耗的过程形成闭合回路。电池总反应:



由化学热力学可知,燃料电池在一定的温度和压力下所做的最大功率(W)是由涉及反应的吉布斯自由能决定的,即:

$$W = \Delta G = -nFE \quad (1)$$

式中: E 为电池电动势, ΔG 为反应的吉布斯自由能变化, F 为法拉第常数($\Delta F = 96\,485\text{ C}/\text{mol}$), n 为反应转移的电子个数。

根据热力学第二定律,只有燃料电池总反应的吉布斯自由能为负才能使电池向电流输出的方向进行,即能自发进行;而当吉布斯自由能为正时,反应不能自发进行,但热力学上非自发的反应也可以通过非体积功使反应产生。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa 的条件下,该反应的吉布斯自由能为 $-386.917\text{ kJ}/\text{mol} < 0$,所以,该反应为自发反应。

其工作原理用反应方程式表示如下。

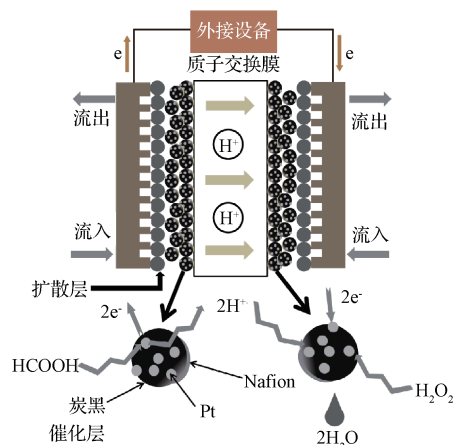
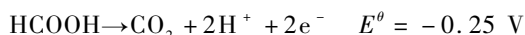


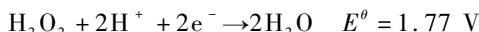
图1 燃料电池的工作示意图

Fig.1 Schematic representation of the fuel cell

阳极甲酸氧化的半反应:



阴极过氧化氢还原的半反应:



该燃料电池在标准状况下的开路电压(OCV) = 2.02 V 。

开路电压是指外电路为断路状态下时,阴阳两级之间的电势差值,是表征电池产电性能优良的重要参数,其大小取决于电极本身特性、溶液组成、离子浓度、温度等因素。由于电池的极化作用导致了过电位,所以其开路电压要低于电池电动势。

该燃料电池在标准状况下的理论能量密度:

$$2F \times \text{OCV} / (\text{MW}) = 2\,344\text{ Wh}/\text{kg}$$

式中:MW 为摩尔质量(kg/mol)。

由上述数据看出,该燃料电池的标准电压高于直接甲酸燃料电池(DFAFC)的 1.48 V ,理论能量密度也高于 DFAFC 的 $1\,725\text{ Wh}/\text{kg}^{[7]}$,这使得该燃料电池具有更大的吸引力。

1.3 电化学性能测试

电化学实验采用 EC500 型电化学分析仪。它是在常规三电极体系的电化学池进行。本实验在测量 Pt/C 催化层对甲酸的循环伏安曲线时,先通高纯氮气 30 min 以除去溶液中溶解的氧气。然后将对电极铂片,饱和甘汞电极以及工作电极静置于 $0.5\text{ mol}/\text{L Na}_2\text{SO}_4$ 和 $1\text{ mol}/\text{L}$ 甲酸的混合溶液中。实验在室温下进行,扫描速度为 $10\text{ mV}/\text{s}$,电位扫描为 $-0.2 \sim 1.2\text{ V}$ 。

1.4 测定项目和方法

将数字万用表(Aligent 34461A)的2个输入端

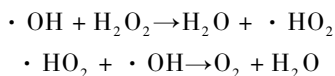
口和燃料电池的阴阳两极相连,单口输出终端通过USB接口连接到计算机上对燃料电池所产生的电压、电流进行在线采集并自动记录,实验中将采样精度设置为0.001 V,采样频率设置为5 min。

COD采用重铬酸钾法测定^[8]。

2 结果与讨论

2.1 H₂O₂ 浓度对开路电压的影响

由图2可知,电池的开路电压先是随着过氧化氢溶液浓度的增加而增大,由质量分数为5%时的615 mV增大到10%时的676 mV,当浓度进一步增大到15%时,电压反而呈现下降的趋势,降低为666 mV。这是由于虽然H₂O₂浓度的增加意味着阴极室中电子受体的量增加,促进了阴极室内电化学反应的进行,增大了电子接收的数量,但是随着H₂O₂浓度的进一步增大,其挥发程度也越来越大,阴极室内有大量微小气泡产生,从而影响了接受电子的能力;此外,H₂O₂存在一个拐点浓度,当H₂O₂浓度增大到一定值后,·OH会和H₂O₂反应生成氧化性较弱的稳定的·HO₂^[9],这样就降低了H₂O₂的利用率,其反应方程式如下:



以上2种原因可能促使电压的降低及输出电能的减少。因此,对于本实验来说,当过氧化氢作为阴极电子受体时,其最佳质量分数为10%,后续实验采用10%的H₂O₂。

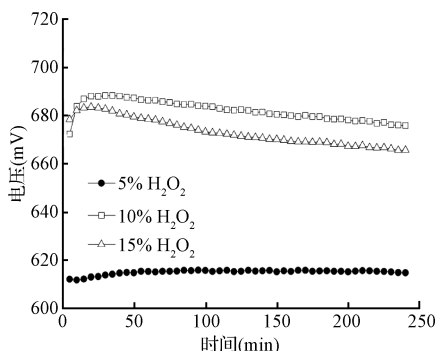


图2 H₂O₂ 浓度对电池开路电压的影响

Fig.2 Effect of hydrogen peroxide concentration on open circuit voltage of cell

2.2 流量对开路电压的影响

连续不断地向阳极室加入0.5 mol/L的HCOOH溶液50 mL,阴极室加入10%的H₂O₂溶液

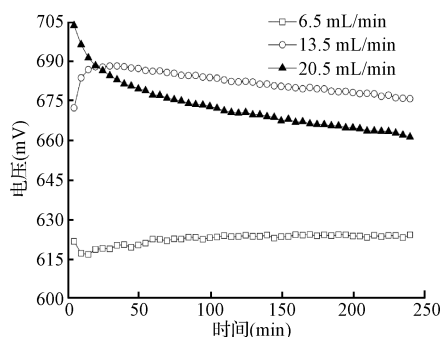


图3 流量对电池开路电压的影响

Fig.3 Effect of flowrate on voltage of cell

50 mL,通过蠕动泵来调节流量,数字万用表在线记录反应4 h的电压值变化情况。

由图3可知,燃料电池自发反应所产生的电压很快达到一个稳定阶段,其后波动较小。其中当流量为13.5 mL/min时,电压值高达688 mV。这是因为当流量较低时,溶液流动缓慢,使得反应过程中产生的部分杂质(如CO)覆盖在催化剂的活性位点上,使得反应物在催化活性位上吸附、氧化及解离受到抑制,此外,流量过低也会造成流道的堵塞,从而使反应物得不到及时补充,反应容易间断,这两方面都会直接影响电池的发电性能。当流量较高时,将增加系统额外的运行消耗,加剧甲酸的渗透现象,产生混合电位,从而对电化学反应的稳定性产生影响。因此,在接下来的实验过程中,选取13.5 mL/min为最佳实验条件。

2.3 电解质浓度对电流的影响

由于H₂O₂是非电解质,因此,我们需要添加适量的电解质以减少电池电阻,电解质的作用是传输离子,本身不参与反应。电导率是表征电解质的导电性强弱的参数。强电解质在较稀的浓度下,就有很大的电导率,所以电解质一般选用强电解质。在本实验中,选用中性的硫酸钠混合到甲酸和过氧化氢溶液中,体积各为50 mL。

由图4可知,燃料电池自发反应所产生的电压很快达到一个稳定阶段,之后波动较小。且随着Na₂SO₄浓度的增大,电流反随之减小,当Na₂SO₄浓度为0.1 mol/L时,电流值最大为22 mA。

通常情况下,强电解质的电导率随浓度的增大而逐渐增大,从而致使电池的电阻减小,电流增大,这主要是因为溶液浓度决定着单位体积溶液中的带电离子数(离子浓度)和带电粒子的迁移速度。但是,随着溶液浓度的增大,单位体积的离子数目的增

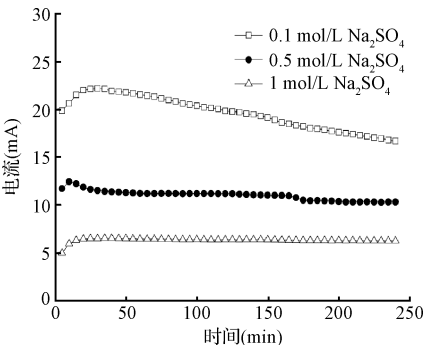


图 4 电解质浓度对电池电流的影响

Fig.4 Effect of electrolyte concentration on current of cell

多,离子间的相互作用逐渐增强,又使导电能力减弱。因此,在接下来的实验过程中,选取 0.1 mol/L Na_2SO_4 为最佳电解质浓度。

2.4 渗透压的影响

由于 HCOOH 溶液本身能导电,由图 5(a)可知,当向阴阳两极同时加入相同体积相同浓度的 Na_2SO_4 ,其产生的电流值大于只向 H_2O_2 中加入电解质。这一方面可能由于 Na_2SO_4 的电导率要高于 HCOOH ,从而减小了电池的整体电阻,另一方面可能因为当仅向 H_2O_2 中加入 Na_2SO_4 溶液时,阴阳两

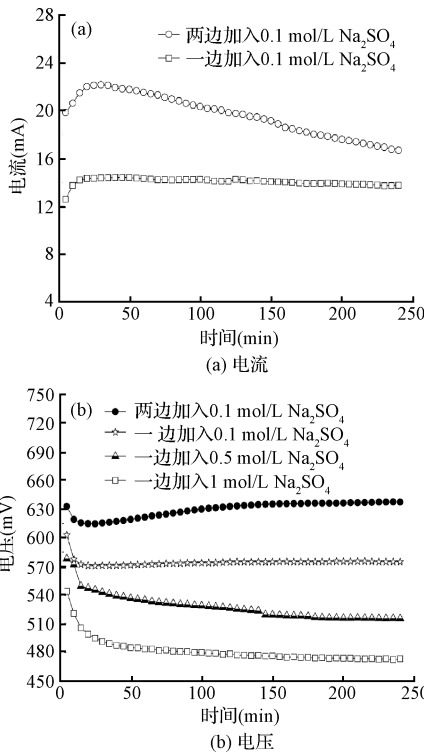


图 5 渗透压对电池电流电压的影响

Fig.5 Effect of osmotic pressure on current and voltage of cell

极间存在着渗透压。在图 5(b)中,2 种条件下,电压值有着明显的差别,并且当只向 H_2O_2 溶液中加入的 Na_2SO_4 浓度越高,其电压值越小,这表明其中阴阳两极确实存在渗透压。这是因为根据范托夫公式:

$$\pi = cRT \tag{2}$$

当温度一定时,渗透压随着 Na_2SO_4 浓度的增大而增大。其中 π 为渗透压, c 是溶液浓度, R 为理想气体常数,其值为 $8.314\ 47\ \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 是热力学温度。此外,当渗透压达到一定数值时,它将会对离子的迁移造成影响。因为为了避免渗透压带来的一系列问题,应当向 HCOOH 和 H_2O_2 溶液中加入同浓度同体积的 Na_2SO_4 溶液。

2.5 COD 的去除和库仑效率

COD 是衡量水样中有机物含量的一个重要指标,在一定程度上反映了水体的污染程度;因此,COD 的去除率成了衡量一种水处理工艺效果的重要指标。

在燃料电池的研究中,用库仑效率来衡量阳极的电子回收效率,定义为阳极有机物氧化转化的实际电量和理论计算电量的比值,实际上反映的是有机物转化为电量的部分占总电量的百分比。库仑效率通常用 ε_{Cb} 表示^[10-11]:

$$\varepsilon_{\text{Cb}} = \frac{M \int_0^t I dt}{F b V \Delta \text{COD}} \tag{3}$$

式中: M 为氧气的分子质量 ($32\ \text{g}/\text{mol}$); F 是法拉第常数 ($96\ 485\ \text{C}/\text{mol}$); b 为 $1\ \text{mol}$ COD 所产生的电子的摩尔数; V 是阳极室体积; ΔCOD 为 COD 去除浓度 (mg/L)。

图 6 显示了将 0.5 mol/L 的 HCOOH 和 0.1

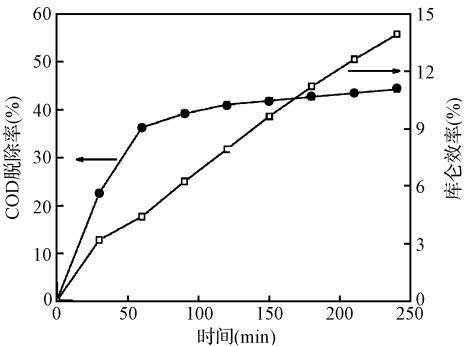


图 6 COD 的脱除率和库仑效率

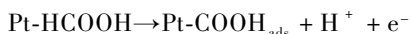
Fig.6 COD removal and coulombic efficiency

mol/L 的 Na_2SO_4 混合溶液作为电解液通过蠕动泵以 13.5 mL/min 的流量从阳极室底部流入,顶部流出;10% 的 H_2O_2 和 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 混合溶液从阴极室底部流入,顶部流出。实验反应了 4 h,每 30 min 对阳极流出液取样一次,测定 HCOOH 的 COD 值。

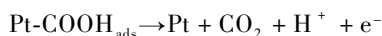
由图 6 可知,反应 1 h 后,COD 的去除率达到 36.19%。在接下来的 3 h 内,COD 的去除率仍在上升,只是上升幅度有所减小,COD 的最终去除率为 44.24%,最终库仑效率为 13.93%,而以葡萄糖模拟废水为基质的含有质子交换膜的单池微生物燃料电池经过 206 h 的连续运行,库仑效率最大为 6.9%^[12]。对比于微生物燃料电池处理葡萄糖模拟废水,本实验处理效果好、产电量高且不产生污染。

2.6 甲酸电化学氧化的机理研究

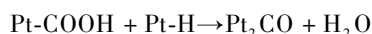
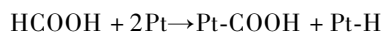
对于甲酸在 Pt/C 催化剂上的电化学氧化机理的研究,被人们广泛接受的是双路径机理^[13-16],即直接途径和间接途径。直接途径是一个快反应途径,甲酸先吸附在 Pt 表面,然后脱氢发生氧化:



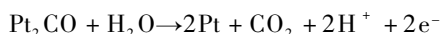
吸附较弱的 $\text{Pt-COOH}_{\text{ads}}$ 会很快进一步失去一个电子和质子而氧化成 CO_2 ,从 Pt 表面脱附:



间接途径是一个慢反应过程,它是通过脱水反应发生氧化,在 Pt 表面形成强吸附的毒性中间体 CO_{ads} :



之后, CO_{ads} 被氧化成 CO_2 :



间接途径会造成催化剂的催化活性急剧下降,从而影响整个电池的性能。

对此,本工作采用循环伏安法(CV)来探究甲酸在 Pt/C 电极作为研究电极且其工作面积为 0.6 cm^2 。图 7 为扫速对 Pt/C 电极电化学行为的影响,当电位开始升高时,在 0.455 V 左右出现一个很小的甲酸氧化峰,该峰是由于未被中间体 CO_{ads} 封存的残余位置的甲酸直接氧化成 CO_2 ,之所以很小是因为甲酸在铂表面很容易生成一氧化碳,从而抑制了甲酸的氧化,而在 0.883 V 左右可以看到第 2 个阳极峰,该峰是中间体 CO_{ads} 被含氧基团氧

化成 CO_2 ,并释放出活性位置给甲酸继续氧化。此外,在负扫方向上出现一个位于 0.790 V 的很大的氧化峰,这是由于 CO_{ads} 已被氧化,Pt 的活性面积较大。

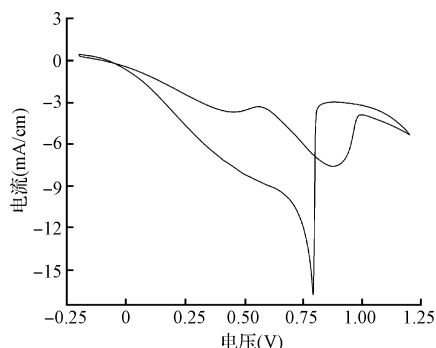


图 7 Pt/C 电极在 1 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry (CV) curves of Pt/C electrode in 1 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution

3 结 论

利用燃料电池技术处理难降解有机废水,由化学热力学可知,总反应式只需满足 $\Delta G < 0$,该方法便是可行的。其中,燃料电池运行参数的改变对其输出电压、电流都有很大影响。本实验的实验参数包括过氧化氢浓度、流量、电解质浓度以及渗透压。在优化的条件下,甲酸模拟废水可产生最大电压值 688 mV 和 22 mA 电流值,并且能够持续稳定很长时间。此外,运行 4 h 后,COD 的去除率达到 44.24%,库仑效率为 13.93%。这些结果表明,利用燃料电池技术在降解废水的同时发电,是可行的,并具有很好的发展潜力。

参 考 文 献

- [1] 马承恩,彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制. 北京:化学工业出版社,2007
- [2] 冯晓西,乌锡康. 精细化工废水治理技术. 北京:化学工业出版社,2000
- [3] Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications. ChemPhysChem, 2000, 1(4): 162-193
- [4] Turner J. A. A realizable renewable energy future. Science, 1999, 285(5428): 687-689
- [5] Shao Zongping, Haffle S. M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature,

- 2004**, 431(7005): 170-173
- [6] 应卫勇, 曹发海, 房鼎业. 碳化工主要产品生产技术. 北京: 化学工业出版社, **2004**: 195
- [7] Yu Xingwen, Pickup P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources*, **2008**, 182(1): 124-132
- [8] Silva A. M. E. V. D., Silva R. J. N. B. D., Camões M. F. G. F. C. Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters. *Analytica Chimica Acta*, **2011**, 699(2): 161-169
- [9] Pariente M. I., Martínez F., Melero J. A., et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 85(1-2): 24-32
- [10] Rabaey K., Clauwaert P., Aelterman P., et al. Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39(20): 8077-8082
- [11] Cheng Shaoan, Liu Hong, Logan B. E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40(7): 2426-2432
- [12] 左剑恶, 崔龙涛, 范明志, 等. 以模拟有机废水为基质的单池微生物燃料电池的产电性能. *太阳能学报*, **2007**, 28(3): 320-323
- Zuo Jian'e, Cui Longtao, Fan Mingzhi, et al. Production of electricity from artificial wastewater using a single-chamber microbial fuel cell. *Acta Energetica Solaris Sinica*, **2007**, 28(3): 320-323 (in Chinese)
- [13] Capon A., Parson R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes: I. Review of previous work. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1973**, 44(1): 1-7
- [14] Capon A., Parsons R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1973**, 45(2): 205-231
- [15] Więckowski A., Sobkowski J. Comparative study of adsorption and oxidation of formic acid and methanol on platinumized electrodes in acidic solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1975**, 63(3): 365-377
- [16] Sun S. G., Clavilier J. The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt(100) and Pt(111) in sulphuric acid solution: An emirs study. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1988**, 240(1-2): 147-159