

# 电催化还原技术处理丙烯酸盐废水的研究

余丽娜<sup>1,2</sup>, 宋玉栋<sup>1</sup>, 周岳溪<sup>1</sup>, 朱书全<sup>2</sup>, 郑盛之<sup>1,3</sup>, 李思敏<sup>3</sup>

(1. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 3. 河北工程大学城市建设学院, 邯郸 056038)

**摘要:**采用电催化还原技术处理高浓度丙烯酸盐废水, 考察了离子交换隔膜、阴极材料等对丙烯酸盐转化的影响. 结果表明, 电催化还原技术可将废水中的丙烯酸盐高效还原为丙酸盐; 反应器中加入阳离子交换隔膜有利于提高催化还原的电流效率; 阴极极板材料对丙烯酸盐还原有很大影响. 其中钯/泡沫镍电极(Pd/Nickel foam)的平均电流效率最高, 达 90% 以上, 其后依次为泡沫镍电极、不锈钢电极和碳纤维电极. 经电催化还原后, 废水对产甲烷菌的毒性大幅减小, 生物产甲烷潜势(BMP)试验中, 产甲烷速率大幅提高.

**关键词:**丙烯酸盐; 丙酸盐; 电催化还原; 钯/泡沫镍电极; 产甲烷

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2956-05

## Treatment of Acrylate Wastewater by Electrocatalytic Reduction Process

YU Li-na<sup>1,2</sup>, SONG Yu-dong<sup>1</sup>, ZHOU Yue-xi<sup>1</sup>, ZHU Shu-quan<sup>2</sup>, ZHENG Sheng-zhi<sup>1,3</sup>, LI Si-min<sup>3</sup>

(1. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Department of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 3. College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

**Abstract:** High-concentration acrylate wastewater was treated by an electrocatalytic reduction process. The effects of the cation exchange membrane (CEM) and cathode materials on acrylate reduction were investigated. It indicated that the acrylate could be reduced to propionate acid efficiently by the electrocatalytic reduction process. The addition of CEM to separator with the cathode and anode could significantly improve current efficiency. The cathode materials had significant effect on the reduction of acrylate. The current efficiency by Pd/Nickel foam, was greater than 90%, while those by nickel foam, the carbon fibers and the stainless steel decreased successively. Toxicity of the wastewater decreased considerably and methane production rate in the biochemical methane potential (BMP) test increased greatly after the electrocatalytic reduction process.

**Key words:** acrylate; propionate; electrocatalytic reduction; Pd/Nickel foam; methane production

丙烯酸及其酯是重要的化工原料, 在胶粘剂、涂料、塑料、纺织、造纸、合成纤维、建筑材料、絮凝剂等行业中广泛应用<sup>[1,2]</sup>. 在其生产过程中, 产生了大量含丙烯酸(盐)的高浓度废水, 废水 COD 高达几万至十几万 mg/L. 目前该类废水主要采用焚烧法<sup>[3]</sup>、催化湿式氧化法<sup>[4]</sup>、厌氧生物法<sup>[5-8]</sup>等方法处理, 其中厌氧生物法成本较低, 运行管理较方便, 但由于丙烯酸(盐)对厌氧微生物, 特别是产甲烷菌具有较高的毒性, 通常需要进行大量稀释并在较低的负荷下进行处理. 电催化还原技术是现阶段水处理技术领域的研究热点之一, 可将废水中高毒性污染物通过选择性电催化还原转化为低毒性的污染物, 对含硝基苯<sup>[9]</sup>、氯酚<sup>[10]</sup>等的废水取得了良好的处理效果, 具有药剂用量少、操作简易、污染物降解选择性强等优点<sup>[11,12]</sup>. 因此, 本研究旨在采用电催化还原技术将丙烯酸(盐)还原为丙酸(盐), 从而降低废水毒性, 以期后续废水的厌氧生物处理提供有利条件.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验废水

试验废水采用自配水. 废水中有机物为丙烯酸及其钠盐, 浓度为 40 000 mg/L (以丙烯酸计), 废水 COD 为 52 680 mg/L, pH = 5.

### 1.2 材料及试剂

试验材料主要有 IrO<sub>2</sub> 钛电极(网状, 有效面积为 100 mm × 30 mm × 1 mm, 北京恒力钛工贸有限公司); 不锈钢电极(100 mm × 30 mm × 1 mm, 北京恒力钛工贸有限公司); 碳纤维毡(100 mm × 30 mm × 3 mm, 碳含量 90% ~ 95%, 电阻率 1.0 Ω/25 mm, 北京龙吟国际贸易有限公司); 泡沫镍(100 mm × 30 mm × 1 mm, 北京有色金属研究总院); 阳离子交换

收稿日期: 2010-11-01; 修订日期: 2011-01-26

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-004)

作者简介: 余丽娜(1984 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为废水处理技术, E-mail: puxuge@126.com

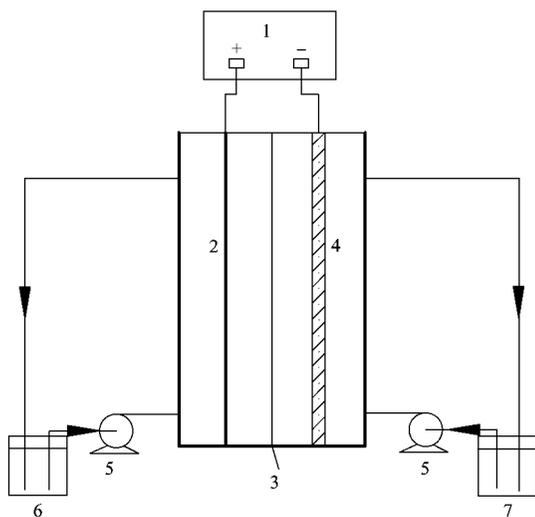
膜(100 mm × 90 mm,北京环宇利达有限公司),钯/泡沫镍电极(Pd/Nickel foam,自制)。

钯/泡沫镍电极(Pd/Nickel foam)制作方法为(参考文献[13]并按照以下参数制作):将泡沫镍(150 mm × 30 mm × 1 mm)浸入丙酮溶液,放入超声清洗器内连续超声 20 min,取出泡沫镍后将其放入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(80g/L)中浸泡 2 min,取出后用去离子水反复冲洗,将冲洗后的泡沫镍放入 33 mL 10 mmol/L PdCl<sub>2</sub> 和 30 mmol/L NaCl 溶液中,密封后放入摇床,直至溶液由黄色变为无色后取出备用。

试验试剂主要有丙酸(分析纯)、丙烯酸(分析纯)、丙酮(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、NaOH(分析纯)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯)等。

### 1.3 试验装置

本研究所用电催化还原装置如图 1 所示。电催化还原反应器设计为可拆卸对称型的有机玻璃电解槽(90 mm × 60 mm × 150 mm,有效容积为 30 mm × 20 mm × 100 mm)。电解槽中间放入阳离子交换膜并用螺丝固定反应器,左右两边分别放入阳极极板和阴极极板,阳极材料采用 IrO<sub>2</sub> 涂层网状钛板,在阳极室进水口与出水口间连接溶液储罐,并用蠕动泵进行循环,阴极采用相同的结构进行循环。



1. 直流稳压电源; 2. 阳极极板; 3. 阳离子交换膜;  
4. 阴极极板; 5. 蠕动泵; 6. 阳极溶液循环储罐;  
7. 阴极溶液循环储罐

图 1 电催化还原试验装置

Fig. 1 Experiment apparatus of electrocatalytic reduction

### 1.4 试验条件

本试验采用间歇循环电解操作,阴极室与阳极室分别与蠕动泵和溶液循环储罐连接,实现独立循

环。取 100 mL 预先配制好的试验废水加入阴极溶液循环储罐,取 100 mL 预先配制好的 0.05 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液加入阳极溶液储罐,开启蠕动泵,使储罐溶液分别进入阴极室和阳极室并开始循环,调节直流电源,恒流输出,试验开始后,定时从阴极溶液储罐中取样并记录。

### 1.5 分析方法

丙烯酸(盐)的电催化还原降解产物用气相色谱质谱联用仪(安捷伦 7890A-5975C, GC/MS)鉴定;丙烯酸(盐)浓度与丙酸(盐)浓度采用离子色谱仪 ICS-1000(戴安中国有限公司)测定<sup>[14]</sup>。本研究改进了文献[14]中的测定方法,采用 5 mmol/L 的 NaOH 淋洗液,流速 1.0 mL/min,抑制电流 13 mA,使丙酸根与丙烯酸根很好地分离,线性关系和精确度良好,且不受常规阴离子的干扰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酸(盐)电催化还原产物的鉴定

将电催化还原 3 h 后的丙烯酸盐废水取样,经二氯甲烷萃取预处理后用 GC/MS 测定,经检测废水中主要物质为丙酸。水样经过稀释处理后用离子色谱测定,由图 2 可以看出,采用电催化还原前原水中的主要物质为丙烯酸(盐),经电催化还原 3 h 后废水中的主要物质为丙酸(盐)。上述结果表明采用电催化还原将废水中毒性大的丙烯酸(盐)还原为毒性小的丙酸(盐)在技术上是可行的。

图 3 为丙烯酸(盐)去除量与丙酸(盐)生成量的摩尔比,由图 3 可以看出 2 种物质的摩尔比接近 1:1,证明在电催化还原的过程中,丙烯酸(盐)几乎全部转化为丙酸(盐)。

### 2.2 阳离子交换隔膜对丙烯酸(盐)还原效果的影响

本研究对比了丙烯酸(盐)废水在加阳离子交换隔膜(恒流 1A)和不加阳离子交换隔膜(恒流 1A)反应器中的还原效果,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,反应器中加入阳离子交换膜后废水中丙烯酸(盐)还原为丙酸(盐)的能力明显优于不加阳离子交换膜。加入阳离子交换膜作为电解隔膜大大提高了丙烯酸(盐)转化为丙酸(盐)的效率,原因主要是加入阳离子交换隔膜,能让阳极室的质子不断迁移到阴极室,从而稳定维持阴极室的 pH 值,保证了阴极还原反应所需要的质子。如果不能保持阴极室所需要的 pH 值,可能会发生副反应而增加能耗,这在修凯<sup>[15]</sup>的研究中也得到了类似的结论。

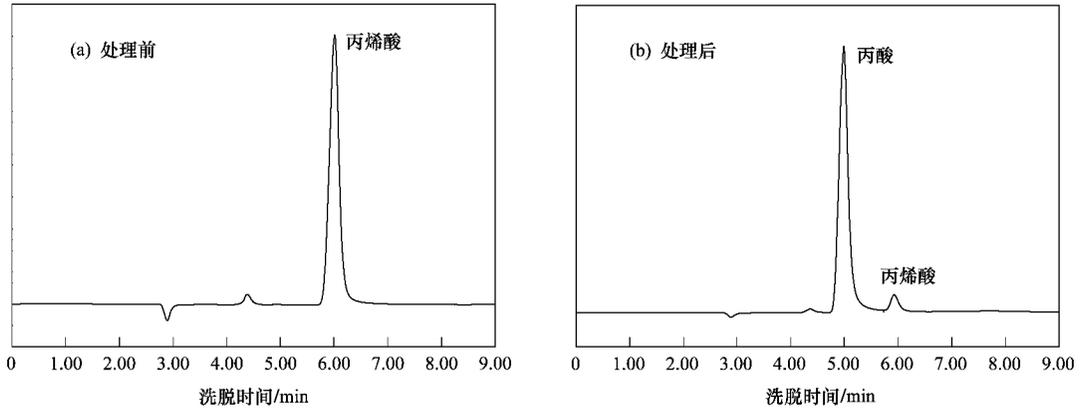


图2 丙烯酸盐废水电催化还原处理后离子色谱检出物质

Fig.2 Comparison of substances detected by ion chromatography in acrylate wastewater before-and-after the electrocatalytic reduction treatment

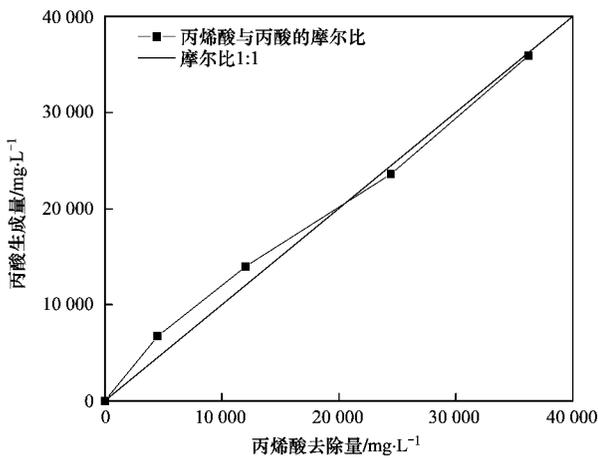


图3 丙烯酸(盐)去除量与丙酸(盐)生成量的摩尔比

Fig.3 Molar ratio of removal of acrylate to production of propionate

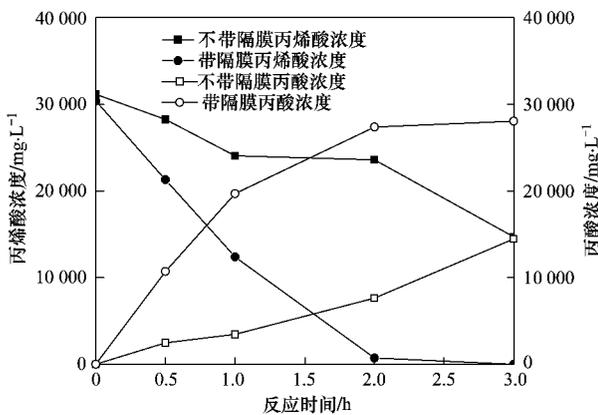


图4 阳离子交换隔膜对丙烯酸(盐)还原效果的影响

Fig.4 Effect of cation exchange membrane (CEM) on reduction of acrylate

2.3 阴极材料对丙烯酸(盐)还原效果的影响

图5为恒流1 A时不同材料的阴极极板对电流

效率的影响. 由图5可以看出在相同的反应时间下, 不锈钢极板与碳纤维毡极板的电流效率都很低, 泡沫镍电极与钌/泡沫镍电极的电流效率都较高, 其中钌/泡沫镍电极的电流效率最高, 2 h的平均电流效率接近100%, 3 h的平均电流效率也达到90%以上.

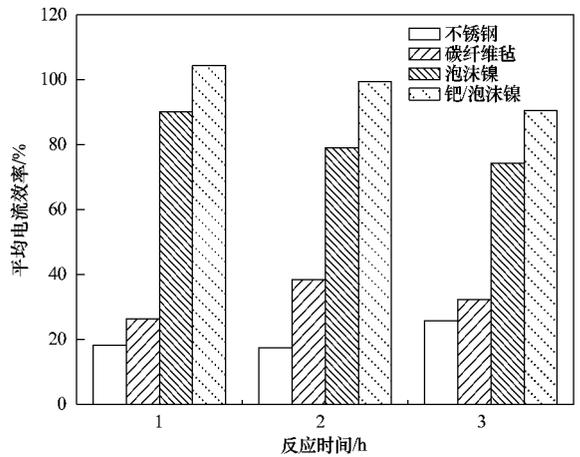


图5 阴极极板对电流效率的影响

Fig.5 Effect of cathode on current efficiency

图6为恒流1 A时不同材料的阴极极板对丙酸生成量的影响. 不同的阴极极板, 丙酸的生成量均不相同, 其中钌/泡沫镍电极丙酸的生成量最多, 还原效果最好; 泡沫镍电极、碳纤维毡电极丙酸生成量依次减少, 还原效果依次次之, 不锈钢电极丙酸生成量最少, 还原效果最差.

上述阴极材料所产生的电流效率与丙酸生成量效果的差异是由比表面积、材料自身性质或表面特性等多方面因素所引起的. 金属泡沫的比表面积大于金属板材, 前者可提供更多的活性反应位点, 更有利于催化加氢反应的进行. 钌/泡沫镍的处理效率最

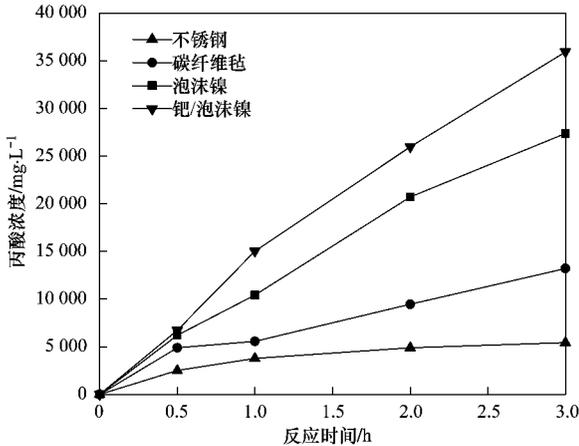


图6 阴极极板对丙酸(盐)生成量的影响

Fig.6 Effect of cathode on production of propionate

佳,原因可能主要是钌所具有的优异的活性氢储存能力<sup>[16]</sup>,可使吸附态的原子氢保持相对稳定的状态,既不会吸附过强,不易释放,从而阻碍后续的析氢反应,也不会使原子氢很快生成氢气.钌/泡沫镍在2-氯联苯、4-氯酚等的电催化还原中也均表现出了很好的性能<sup>[17,18]</sup>.

#### 2.4 催化还原处理对丙烯酸盐废水产甲烷的影响

图7为丙烯酸盐废水(40 000 mg/L)及电催化还原3 h后的废水稀释至COD 4 000 mg/L,按照 $m(\text{COD})/m(\text{VS}) = 1 \text{ g}/1 \text{ g}$ 接种厌氧污泥后产甲烷的对比.由图7可看出,丙烯酸盐废水接种厌氧产甲烷污泥后,经过约50 h驯化后才逐渐开始产甲烷,且甲烷生成速率很低,300 h后产生约100 mL的甲烷气体.原因主要是丙烯酸(盐)对厌氧微生物具有一定的毒性<sup>[19,20]</sup>,抑制甲烷的产生.催化还原后的

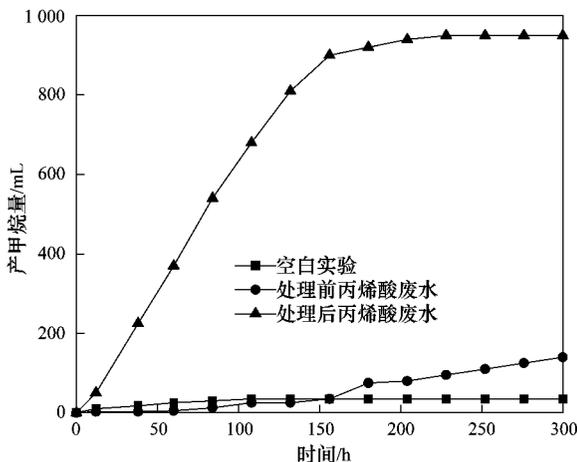


图7 丙烯酸盐废水及电催化还原处理后废水产甲烷对比

Fig.7 Comparison of methane production with acrylate wastewater before and after electrocatalytic reduction treatment

丙烯酸盐废水接种污泥后即开始产甲烷,甲烷量高达900 mL,明显高于催化还原前废水.说明催化还原处理后的丙烯酸盐废水毒性较处理前大幅降低.

### 3 结论

(1)通过电催化还原的方法可将废水中微生物毒性较大的丙烯酸(盐)还原为微生物毒性较小的丙酸(盐).

(2)采用电催化还原技术处理丙烯酸盐废水,在两极板间加阳离子交换隔膜可有效提高丙烯酸(盐)电催化还原的效率.

(3)阴极材料对电催化还原丙烯酸(盐)具有显著影响,当阴极选用钌/泡沫镍电极时还原效率较高.

(4)电催化还原处理后的丙烯酸盐废水毒性大大降低,采用厌氧生物处理的产甲烷速率明显高于原丙烯酸盐废水.

#### 参考文献:

- [1] 汤晓艳,梅凯,陆曦,等.内循环UASB处理高浓度丙烯酸废水[J].南京工业大学学报,2008,30(5):59-69.
- [2] Kwang H,Byung C. Acrylic wastewater treatment and long-term operation using a membrane separation system[J]. Desalination, 2006,19(10):169-177.
- [3] 徐俊.高浓度丙烯酸及其酯类废水处理方法的探讨[J].丙烯酸化工与应用,2006,19(2):16-21.
- [4] 李万海,黄江丽,王红,等.催化湿式氧化处理丙烯酸废水[J].吉林化工学院学报,2007,24(3):2-6.
- [5] Stewart J M, Bhattacharya S K, Madura R L, et al. Anaerobic treatability of selected organic toxicants in petrochemical wastes[J]. Water Research, 1995,29(12):2730-2738.
- [6] 董廷茂,赵丹,沈耀良.硫酸盐对厌氧生物处理的影响及控制对策[J].江苏环境科技,2000,13(4):3-7.
- [7] 马兴员.制革废水中的化学物质对厌氧微生物的毒性研究[D].西安:陕西科技大学,2008.
- [8] 王朝晖,尹伊伟,陈善文,等.丙烯酸及丙烯酯对水生生物的急性毒性[J].暨南大学学报(自然科学版),2002,23(5):75-80.
- [9] 康娟,徐泽林,陶阳宇,等.离子膜电解法降解苯胺硝基苯废水的研究[J].环境科学与技术,2006,29(12):20-24.
- [10] 崔春月.具有微结构表面碳电极对水中氯代酚的电催化还原脱氯[D].大连:大连理工大学,2006.
- [11] Yu J F, Yu H C, Logan B E, et al. Factors affecting the electrocatalytic characteristics of Eu doped SnO<sub>2</sub>/Sb electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,178(1-3):29-34.
- [12] 范经华,范彬,张忠国,等.多孔钛板负载Pd阴极电催化加氢还原水中五氯酚[J].环境科学,2006,27(8):1586-1590.
- [13] Yang B, Yu G, Dan M S. Electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorobiphenyl in aqueous solution using palladized nickel foam cathode[J]. Chemosphere, 2007,67(7):1361-1367.

- [14] 范志庆,宋玉栋,周岳溪. 离子色谱法测定丙烯酸丁酯生产废水中丙烯酸和对甲基苯磺酸[J]. 中国环境监测,2010,**26**(3):25-28.
- [15] 修凯. 阳离子交换膜在水电解制氢中的应用研究[D]. 天津:天津大学,2008.
- [16] 杨波. 基于钯修饰电极的多氯联苯电催化还原脱氯研究[D]. 北京:清华大学,2007.
- [17] 王姝,杨波,余刚. 钯/泡沫镍电极对水体中 2-氯联苯的电催化脱氯作用[J]. 中国环境科学,2008,**28**(6):522-526.
- [18] 王姝,杨波,张婷婷,等. 钯/泡沫镍对水体中 4-氯酚的氢解脱氯研究[J]. 中国环境科学,2009,**29**(10):1065-1069.
- [19] Speece R E. Anaerobic Biotechnology[M]. Nashville : Archae Press,1996. 274-275.
- [20] Castilla P. Treatment of a low concentration industrial chemicals mixture in an UASB reactor[J]. Water Science and Technology, 2005,**52**(1-2):385-390.