

## 电化学反应器处理有害废气的实验研究

### 摘要

实验采用电化学反应器对处理硫化氢废气以及苯乙烯废气进行了实验研究。反应器由 5 对网状  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  电极叠加组成,极板间距为 50mm。电解质为一定浓度的氯化钠溶液,硫化氢模拟废气由标准气体钢瓶混合氮气形成模拟废气。苯乙烯模拟废气采用氮气吹脱法。分别考察了电流密度、气体停留时间等不同因素对硫化氢和苯乙烯去除率的影响。研究发现硫化氢和苯乙烯通过反应器后能够有效的降解,而在反应器中加入一定质量的粉末活性炭作为第三极的三维电极处理废气的能力比起用二维电极明显增高了很多。结果表明:电流密度的增加和停留时间的延长均能提高废气的去除率,而去除率与废气的进气浓度成相反关系,初始浓度增加去除率减小。对于硫化氢而言,在氯化钠作为电解质的情况下,当电流密度为  $0.14 \text{ A/cm}^2$ 、气体流量为  $2000 \text{ mL/min}$  时,硫化氢废气的去除率可达 70%左右,反应的最终产物主要为单质硫和硫酸根离子。而对于苯乙烯,在氯化钠作为电解质的情况下,当电流密度为  $0.14 \text{ A/cm}^2$ 、气体流量为  $2000 \text{ mL/min}$  时,废气进气浓度为  $1500 \text{ ppm}$  的苯乙烯废气的去除效率可达 90%左右,反应的最终产物主要为苯甲酸,二氧化碳以及水。

关键词: 电化学反应器, 去除率, 硫化氢, 苯乙烯

# EXPERIMENTAL STUDY ON THE REMOVAL OF HARMFUL GASES BY AN ELECTROCHEMICAL REACTOR

## ABSTRACT

The removal of H<sub>2</sub>S and styrene were studied by an electrochemical reactor. The electrochemical reactor consists of 5 pairs of stacked RuO<sub>2</sub>/Ti electrodes. The distance between two neighboring electrodes is 50 mm. Simulated H<sub>2</sub>S gas came from the mixture of standard H<sub>2</sub>S gas(1850ppm H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub> gas) mixed with N<sub>2</sub> gas, while styrene is blew by the N<sub>2</sub> gas then mixed with N<sub>2</sub> gas. The influences of operation parameters such as current consistency and gas resident time on the removal of H<sub>2</sub>S and styrene were examined. It was found that H<sub>2</sub>S and styrene were effectively degraded in the reactor. The removal was much higher using three-dimensional electrode reactor with active carbon than using two-dimensional one. It was found that the removal of H<sub>2</sub>S and styrene increased with the increase of the current density and gas resident time, but decreased with the increase of initial gas concentration. About 70% H<sub>2</sub>S was removed with the operation condition of current density

0.14A/cm<sup>2</sup> and gas flow rate 2000mL/min. It was found that the major final products were sulfur and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. About 90% styrene was removed with the operation condition of current consistency 0.14A/cm<sup>2</sup> and gas flow rate 2000mL/min. It was found that the major final products were benzoic acid, CO<sub>2</sub> and water.

**KEY WORDS:** electrochemical reactor, removal, H<sub>2</sub>S, styrene

## 符号说明

1. VOCs: 挥发性有机化合物
2. FT-IR: 傅立叶红外光谱仪
3. GC: 气相色谱仪
4.  $C_{进}$ : 反应器进口处废气浓度
5.  $C_{出}$ : 反应器出口处废气浓度
6.  $\eta$ : 去除率

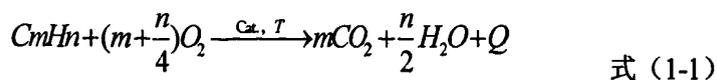
# 第一章 绪 论

## 1.1 选题背景

近代科学技术的迅速发展在给人类带来幸福的同时,也带来了一系列环境问题,如大气污染。而当今无论是在石油化工、涂料、药物合成、橡胶等生产过程中,还是印刷、烤漆、电子元器件的脱脂、胶片织物涂层等工艺中,都会释放出苯、甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、丙酮、甲醇、甲醛等挥发性有机化合物(VOCs)废气。这些有害气体多数易燃、易爆,其大量排放不但对局部区域生态环境造成一定影响,而且对整个地球环境也会产生严重的危害,是引起大气光化学烟雾、温室效应和臭氧层破坏的原因之一。同时,挥发性有机废气又是危害人体健康的“元凶”之一,常常伴随着异味、恶臭散发在空气中,对人的眼、鼻、呼吸道有刺激作用,对心、肺、肝等内脏及神经系统产生有害影响,甚至造成急性和慢性中毒,可致癌、致畸、致突变。

为此各国政府特别是工业化国家纷纷采取各种措施来控制和减少这些有害气体的排放。美国通过的《清洁空气修正案》和《污染防治法》加强了废气排放标准,将工业生产的189种污染物列入有毒污染物,其中大部分为VOCs。我国也颁布了《中华人民共和国大气污染防治法》,要求对工业生产中产生的可燃性气体进行控制,《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)对废气中的33种有害物质限制排放,其中16种是有机化合物。

从环境保护的角度出发,控制VOCs的排放,降解处理VOCs是十分必要的。目前,处理VOCs的方法有吸收、吸附、生物降解、直接燃烧、间接燃烧等。而催化燃烧法是最常用的方法之一,它是借助催化剂使有机物废气在较低的起燃温度下进行无焰燃烧分解成二氧化碳和水蒸气,并放出大量热能,其催化燃烧的一般通式表示如下:



浙江省是精细化工强省,各类精细化工厂、制药厂遍及全省各地。其中相当部分企业产生的有机废气未经处理直接排放,严重污染了大气环境。从浙江省精细化工、制药企业可持续发展,全省推行清洁生产、“循环经济”的实际出发,

进行 VOCs 去除处理的研究，对实现“绿色浙江”的发展目标意义重大。

## 1.2 选题意义

废气排放中经常含有一些不溶于水且难于处理的有害废气比如硫化氢和苯乙烯。它们往往难于用常规方法去除，如果不对它们进行有效的处理任意排放将对人类生活环境产生严重的危害，研究如何有效处理这些有害废气的新方法已刻不容缓。

本文就如何处理硫化氢和苯乙烯有害废气提出了一种新的方法：应用新的电化学反应器处理此两种废气，并且通过实验研究了新方法对这两种物质的去除效果，得出了结论。

## 第二章 文献综述

### 2.1 有害废气的现状及危害

#### 2.1.1 有害废气污染的现状

随着工业革命的兴起,现代工业的发展,城市人口的密集,煤炭和石油燃料的迅猛增长,大气污染现状越来越严重。近百年来,西欧,美国,日本等工业发达国家大气污染事件日趋增多,本世纪 50~60 年代成为公害的泛滥时期,世界上由大气污染引起的公害事件接连发生,例如:英国伦敦烟雾事件,日本四日市哮喘事件,美国洛杉矶光化学烟雾事件,印度博帕尔毒气泄漏事件等等,不仅严重地危害居民健康,甚至造成数百人,数千人的死亡。

#### 2.1.2 有害废气的危害

由于有机化工产品工业上的广泛应用,有机污染物的排放迅速增加,进入水、土壤、大气的有机污染物越来越多,其中进入大气中的有机污染物主要是低沸点、易挥发的有机物。挥发性有机化合物简称 VOCs (Volatile Organic Compounds),根据世界卫生组织(WHO)的定义,VOCs是指在常温下饱和蒸气压大于70Pa,常压下沸点在260℃以内的有机化合物<sup>[1]</sup>。从环境监测角度来讲,指以氢焰离子检测器测出的非甲烷烃类检出物的总称。VOCs种类很多,如脂肪烃、芳香烃、卤代烃、醇、醛、酮、醚、酯等都属于VOCs的范畴<sup>[2]</sup>。据美国环境保护署(EPA)的预测,全球工业VOCs产生量高达14.5万t/a<sup>[3]</sup>。

常见的可回收 VOCs 和异味恶臭 VOCs 分别见表 2.1 和表 2.2<sup>[4]</sup>。

表 2.1 常见的可回收 VOCs

Table 2.1 Some common reusable VOCs

类 别	VOCs
脂肪类碳氢化合物	丁烷、戊烷、正己烷、庚烷、辛烷
芳香类碳氢化合物	苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯
氯代碳氢化合物	二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷、二氯乙烯、 三氯乙烯、四氯乙烯、四氯化碳

酮、醛、醇	丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮、 甲醛、乙醛、甲醇、异丙醇、异丁醇
醚、酚类化合物	乙醚、甲醚、苯酚、环氧乙烷、环氧丙烷
酯、酸类化合物	乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸
胺、腈类化合物	二甲基甲酰胺、丙烯腈
其他	氯氟烃、甲基溴

表 2.2 恶臭物质的分类及臭味性质

Table 2.2 The classification and character of odorant materials

分 类		主要物质	臭味性质	
无 机 物	含硫化合物	硫化氢、二氧化硫、二硫化碳	腐蛋臭、刺激臭	
	含氮化合物	二氧化氮、氨、碳酸氢铵、硫化铵	刺激臭、尿臭	
	卤素及其化合物	氟、溴、氯化氢	刺激臭	
	其他	臭氧、磷化氢	刺激臭	
有 机 物	烃类	丁烯、乙炔、丁二烯、苯乙烯、苯、 甲苯、二甲苯、萘	刺激臭、电石臭、 卫生球臭	
	含硫 化合物	硫醇类	甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、 戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、二异丙 硫醇、十二碳硫醇	烂洋葱臭、 烂甘兰臭
		硫醚类	二甲二硫醚、甲硫醚、二乙硫醚、 二丙硫醚、二丁硫醚、二苯硫醚	烂甘兰臭、蒜臭
	含氮 化合物	胺类	甲胺、二甲胺、三甲胺、二乙胺、 乙二胺	烂鱼臭、腐肉臭、 尿臭
		酰胺类	二甲基二酰胺、二甲基乙酰胺、 醋酸酰胺	汗臭、尿臭
		吲哚类	吲哚、 $\beta$ -甲基吲哚	粪臭
		其他	嘧啶、丙烯腈、硝基苯	芥子气臭
	含氧 化合物	醇和酚	甲醇、乙醇、丁醇、苯酚、甲酚	刺激臭
		醛	甲醛、乙醛、丙烯醛	刺激臭

		酮和醚	丙酮、丁酮、己酮、乙醚、二苯醚	汗臭、刺激臭、 尿臭
		酸	甲酸、醋酸	刺激臭
		酯	丙烯酸乙酯、异丁烯酸甲酯	香水臭、刺激臭
	卤素 衍生物	卤代烃	一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、 四氯甲烷、氯乙烯	刺激臭
		氯醛	三氯乙醛	刺激臭

VOCs 常见发生源如表 2.3 所示<sup>[5]</sup>。

表 2.3 VOCs 常见发生源及其逸散的有机化合物

Table 2.3 Common VOCs emergence source and the scattered organic compounds

发生源	主要挥发性有机化合物
电子半导体行业	甲苯、丙酮、异丙醇、三氯乙烯、二甲苯、乙二醇醚、乙 酸正丁酯、甲基氯仿等
印刷厂	甲苯、甲醇、异丙醇、甲基异丁基酮、醋酸乙酯、四氯化碳、 正己烷、苯、丁酮等
合成皮革厂	甲苯、醋酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺等
制药厂	异丙醇、甲基异丁基酮、二氯甲烷、丙酮、乙醇、醋酸等
洗衣厂	四氯乙烯、氟氯化物等
涂料油漆厂	甲苯、醋酸乙酯、丙酮、二甲苯、甲基乙基酮、二氯甲烷、甲 醇、乙醇、异丙醇等
橡胶加工厂	苯、丁酮、甲苯等
食用油加工厂	正己烷等
录影录音带厂	甲苯、环己酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等
胶粘剂厂	甲苯、醋酸乙酯、异丙醇、甲基异基酮等

其中苯类气体毒性非常高,苯类有机溶剂已经被世界卫生组织确定为强致癌物,以喷漆行业为例,它使用的油漆稀释剂,基本上是以甲苯、二甲苯等有毒溶剂为主要原料,大量含苯气体挥发扩散,严重危害着人类身体健康,污染大气环境<sup>[9]</sup>。近几年来,含苯废气在福建省及其他工业地区,

特别是沿海制鞋工业区,产生了相当大的环境威胁,源于苯系物的急、慢性中毒事故也时有发生。常见 VOCs 短时间容许浓度及其对人体的危害见表 2.4<sup>[7]</sup>, 常见几种 VOCs 的国家排放标准如表 2.5 所示。

鉴于 VOCs 污染的日趋严重和人们对其危害的逐步认识,世界各国都通过立法不断限制 VOCs 的排放量。

(1) 1970 年美国制订的《净化大气法》,就包括了减少 VOCs 的排放量,1990 年又进行了修订,要求 2000 年将 VOCs 的排放量减少 70%。

(2) 1996 年日本立法限制 53 种 VOCs 的排放,2002 年限制 149 种 VOCs 的排放<sup>[1]</sup>。其它经济发展较快的国家和地区,也已开始制订限制 VOCs 排放的法规。

(3) 我国《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)中对 14 类 VOCs 规定了最高允许排放浓度、最高允许排放速率和无组织排放限值。

这些 VOCs (Volatile Organic Compounds) 进入大气中对人的眼、鼻、呼吸道产生刺激作用,对心、肺、肝等内脏产生有害影响,甚至致癌、致畸、致突变;与  $\text{NO}_x$ 、 $\text{C}_n\text{H}_m$  在阳光作用下发生化学反应,吸收地表红外辐射引起温室效应;过量排放还会对农、林、畜牧业造成严重危害。它们已被视为继粉尘之后的第二大类量大面广的大气污染物,有机废气的危害性已引起各国人民的重视,常见 VOCs 对人体的危害见表 2.4。

欧美等工业发达国家,在烟气脱除二氧化硫、氮氧化物治理酸雨方面取得了显著成效后,对有机废气的治理提到了新的高度,美国国家环境保护局(EPA)所列的有毒气体排放物清单(TRI)的 25 种气体中,有 18 种是有机污染物。目前我国在《中华人民共和国大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)中规定了 33 种大气污染物的排放标准,其中包括 14 种有机物的浓度限定值,而增加其他 VOCs 的排放标准也只是时间问题。常见 VOCs 环境允许浓度见表 2.4。

有机废气的来源可分为固定源和移动源两种。移动源主要有汽车、轮船和飞机等以石油产品为燃料的交通工具的排放气;固定源的种类很多,主要是化工厂等大型固定源,有石油化工工艺过程、储存设备的排出物及各种使用有机溶剂的场合,如喷漆、印刷、金属除油和脱脂、粘合剂、制药、塑料和橡胶加工等。本文讨论的是固定源有机废气的净化,其主要来源见表 2.5。这些挥发性有机废气的排放随生产行业、工艺条件的不同,其组成、浓度也各不相同,这给其治理带

来了一定难度。

表2.4 常见VOCs工作区及环境空气允许浓度及其对人体的危害<sup>[8-10]</sup>

VOCs	最高允许	车间最高	居住区最高允		爆炸极限 (vol%)	人体危害
	排放浓度	容许浓度	许浓度(mg/m <sup>3</sup> )			
	(mg/m <sup>3</sup> )	(mg/m <sup>3</sup> )	一次	日平均		
苯	12	5*	2.40	0.80	1.5-8.0	癌、白血病、呼吸麻痹
甲苯	40	100	50	/	1.27-6.75	头痛、目眩、贫血、恶 心、肺气肿
二甲苯	70	100	0.30	/	2.5-12.8	贫血、白血病、、红血 球减少、皮肤粘膜刺激
苯乙烯	/	40	0.01	/	/	眼、皮肤的刺激
甲醛	25	3	0.05	/	7.0-73.0	眼、鼻、皮肤的刺激
甲醇	190	50	3.00	1.00	6.0-36.5	视神经障碍、头痛、呕 吐、痉挛、失明
丙酮	/	400	0.80	/	2.5-12.8	刺激眼、皮肤、麻醉、 头痛、咳嗽、二心、昏 迷
乙酸乙 酯	150	300	0.1*	0.1*	1.2-15	眼的刺激、麻醉
四氯化 碳	5	25	/	/	/	腹痛、恶心、呕吐、致 癌
二氯甲 烷	/	25	/	/	/	有不可逆转的危害
三氯乙 烯	/	30	/	/	/	致癌、眼、皮肤的刺激

\*采用前苏联工作环境空气和居民区大气中有害有机物的最大允许浓度

表2.5 挥发性有机废气 (VOCs) 的主要来源<sup>[11, 12]</sup>

废气种类	主要来源
硫醇类	制浆造纸、炼油制气、制药、合成树脂和橡胶、合成纤维
胺类	水产加工、畜产加工、皮革、油脂化工、饲料、骨胶生产
吡啶类	粪便、生活污水处理、炼焦、屠宰、肉类腐烂
醛类	炼油、石化、医药、铸造、内燃机排气、垃圾处理
醇类	石化、林产化工、铸造、制药、合成材料和洗涤剂
酚类	钢铁、焦化、燃料、制药、合成材料和洗涤剂
酮类	溶剂、涂料、油脂、石化、炼油、合成材料
醚类	溶剂、医药、合成纤维与橡胶、炸药、软片
酯类	合成纤维、合成树脂、涂料、粘合剂
脂肪酸	石化、油脂、皮革、酿造、制药、肥皂、合成洗涤剂、食物腐败
有机卤素衍生物	合成树脂、合成橡胶、溶剂、灭火器材、制冷剂

## 2.2 有害废气的治理现状

目前控制有机废气的排放的方法很多,但大致可分为两大类:生产设备和工艺改进(采用清洁生产思路);末端治理。尽管前者是一种理想的方法,但其应用还是受到一定的限制,特别是对于那些工艺和设备暂无法改变的过程必须采取后者。末端治理技术可进一步分成两类:破坏法和回收法。破坏法是通过热力、催化、非平衡等离子体等来氧化有机物或通过生物好氧菌菌致分解,最终转化为无害或低害物质,如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  等。回收法是将有机物从废气中分离、富集而回收。大致分类参考图<sup>[13-15]</sup>

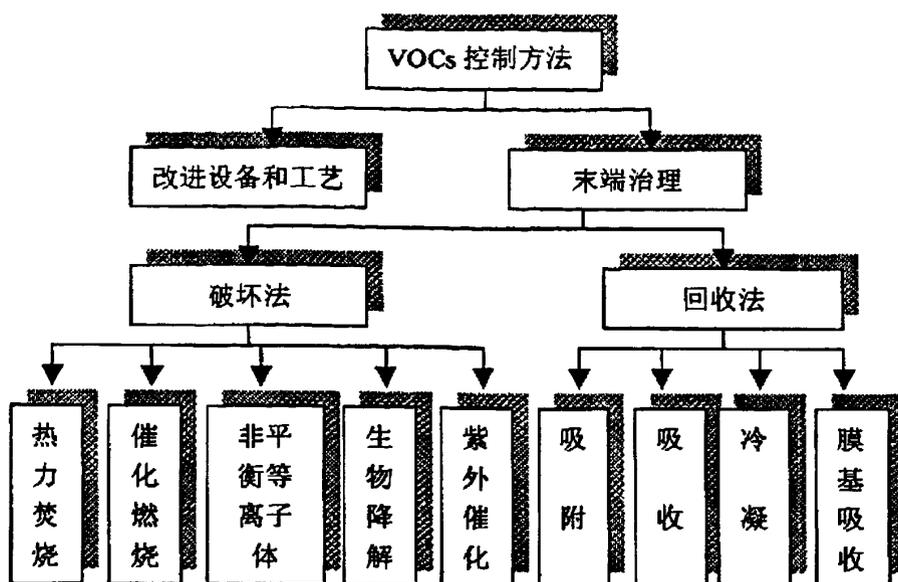


图 2.1 VOCs 的控制方法

### 2.2.1 热力燃烧

热力燃烧是利用废气中的有机物的可燃性，通过将废气加热到有机物的燃点温度以上(760-980 ℃)，使碳氢化合物燃烧生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无害物质而达到净化。根据热力燃烧系统对热的利用方式可分为蓄热式和换热式两种。两者对热的利用效率前者达 95 %左右，后者为 70 %左右，但后者投资较省。该法的优点主要体现在：工艺简单，净化效率高(95 %-99 %)等。该法的缺点主要有：当废气中有机物的含量较低时，单靠其自身燃烧产生的热量是无法维持的，必须采用辅助燃料，增加了治理成本；为了回收燃烧后气体的余热，尚需配置庞大的换热设备；由于燃烧温度较高，还易产生氮氧化物、二噁英、呋喃等物质，造成二次污染；当卤代烃燃烧时产生对应的酸性化合物，对设备的腐蚀性大，且尾气需要进一步处理。

### 2.2.2 催化燃烧

催化燃烧是在热力燃烧的基础上发展起来的。是目前有机废气治理中应用最广的一种方法，它借助催化剂使废气中的有机物在较低的温度下(200-400 ℃)迅速氧化。因而所需补充的热量(一般采用电加热器)较少或靠热回收已能自给。该法的优点是操作方便、运行费用较低，不易生成氮氧化物造成二次污染，适用于浓度适中的废气处理。其缺点主要是：有机物含量低(如低于1000 mg/L)时，补充的热量大而经济；若气体中含有颗粒物，会沉积于催化剂表面，使催化剂污

染，效率下降；有些化学物质会导致催化剂中毒而失活。

### 2.2.3 冷凝法

冷凝法是最简单的回收方法，它是将废气冷却到低于有机物的露点温度，使有机物冷凝成液滴而从气体中分离出来。冷凝法对沸点在 60 ℃以下的 VOCs，去除率在 80 %~90 %之间。通常使用的冷却介质主要有冷水、冷冻盐水和液氨。在实际应用中，冷凝器有两种形式：表面冷却器或直接冷却器。表面冷凝器一般用管壳式换热器，管内走冷却介质，管间走气体，冷凝液沿管子成膜流下，收集于冷凝器底部引出。直接冷却器一般是用喷洒塔、塔顶喷水使气体冷却并冷凝，塔底水排出，这种方法设备较简单，投资低，但易造成二次污染。<sup>[16]</sup>

该技术通常仅用于 VOCs 含量高（百分之几）、气体量较小的有机废气的回收处理。其回收率与有机物的沸点有关，沸点较高时，回收率高；沸点较低时，回收效果不好。由于大部分 VOCs 是易燃、易爆气体，受到爆炸极限的限制，气体中的 VOCs 含量不会太高，所以，要达到较高的回收率，需采用很低温度的冷凝介质或采用高压措施，这些都势必会增加设备投资和提高处理成本，而且在通常的操作条件下，由于相平衡的制约，有机物蒸汽压较高，故离开冷凝器的排气中的 VOCs 含量仍不能达到排放标准。因此，冷凝法常与吸附法、焚烧法和溶剂吸收等联合使用，回收有价值的产物，并减轻后面处理系统的负荷。

### 2.2.4 吸收法

在吸收法中，作为吸收剂的液体应对废气中的有机物溶解度和选择性大，并具有低挥发性，常用的有矿物油。影响吸收效率的主要因素中选择合适的吸收剂是关键，需根据有机物种类及生产工艺条件不同，选择使用高效、廉价的吸收剂，这些往往需要专门的实验来确定，例如对于苯类废气用柴油作吸收剂效果较好。苯乙烯恶臭废气则是用环丁19和二甲基亚A的混合液吸收效果好。吸收法可处理大流量气体，但对于低浓度有机废气则吸收率不高，另外，该法还存在吸收剂损耗，吸收剂再生、回用也增加了工艺的复杂性和投资成本。

### 2.2.5 吸附法

吸附法是利用固体吸附剂对废气中有机组分的吸附作用而达到净化的目的

<sup>[17]</sup>。工业上常用的吸附剂为活性炭、活性炭纤维、憎水性沸石(分子筛)等,它适用于处理低、中浓度和有较高净化要求的有机废气,净化效率可达 90% 以上,也是经常选用的方法之一。该法适宜处理成分单一、气流稳定、浓度为 300~5000 ppm 的有机废气,主要用于吸附回收脂肪和芳香族碳氢化合物、大部分含氯溶剂、常用醇类、部分酮类和酯类等<sup>[18]</sup>,是应用较为广泛的一种 VOCs 控制方法。活性炭吸附系统的操作弹性大,适用于处理分子量在 40-150、沸点较低的有机废气,采用活性炭纤维作吸附剂可使吸附性能有较大提高,但价格昂贵。采用活性炭作为吸附剂缺点在于:本身是可燃性物质;对于沸点较高的有机废气不利于活性炭的再生,容易造成脱附的有机溶剂发生聚合或氧化;需要控制气体湿度。但不能燃烧、热力学稳定、被湿度影响小的憎水性沸石(分子筛)对沸点较高的有机废气能很好地处理。吸附法的缺点主要是:气流阻力较大,吸附剂的用量大而设备投资高、占地面积大;吸附剂需要再生且能耗较大,吸附元件不能连续操作。

#### 2.2.6 复合治理技术

对于传统的治理工艺进行改进使其更具有适应性,近年来又相继开发的复合治理技术,以处理用单一方法难于处理的有机废气。目前研究较多的复合治理技术有:吸附—催化燃烧法、冷凝—吸收法、膜基—吸收法(膜基吸收净化技术是采用中空纤维膜,使需要接触的两相分别在膜的两侧流动,两相的接触发生在膜孔内或膜表面的界面上,这样就可避免两相的直接接触,防止了乳化现象的发生)。将活性炭纤维吸附和催化燃烧并用,可处理较大气量的低浓度有机废气,这种工艺在实际应用中已取得较好的效果。

#### 2.2.7 生物法

生物法处理 VOCs 废气的研究,从 20 世纪 80 年代初逐步展开<sup>[19-20]</sup>,国外 10 多年的实践表明这是现阶段处理低浓度 VOCs 废气的有效方法。VOCs 废气的生物处理,是利用微生物以废气中 VOCs 组分作为其生命活动的能源或养分,经代谢降解,将有机物转化为简单的无机物( $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ) 或细胞组成物质。VOCs 废气的生物处理装置主要有生物洗涤塔、生物滤池和生物滴滤池。

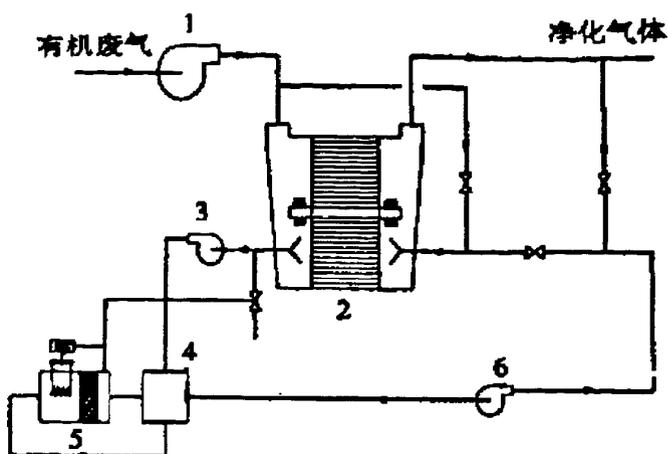


图2.2 回转式吸附浓缩净化工艺流程

1- 主风机; 2- 回转式吸附浓缩器;

3、6- 风机; 4- 换热器; 5- 催化反应器

在目前的VOCs 废气生物法处理应用中, 以运行操作简单的生物滴滤池系统使用最多, 工艺流程如图2.3 所示。

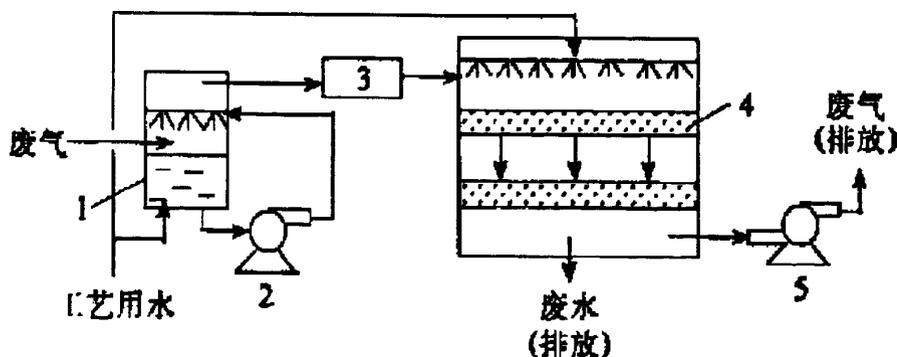


图2.3 生物滴滤池系统处理低浓度VOCs 废气工艺流程

1- 增湿器; 2- 回流泵; 3- 调温装置; 4- 生物过滤器; 5- 风机

生物净化技术具有设备简单、运行费用低、较少形成二次污染等优点, 尤其在处理低浓度、生物降解性好的气态污染物时更显其经济性<sup>[21]</sup>。但对温度、pH值、水分含量、气流速度等运行条件的要求比较严格。如果氧化不完全, 可能产生比原有VOCs毒性更强的副产物。在解决以上问题后, 该法将具有较好的应用前景<sup>[23]</sup>。

## 2.2.8 膜分离法

膜分离法<sup>[22, 23]</sup>最早源于上世纪 60 年代的脱盐处理和海水淡化, 现已

用于石油化工、制药等行业，是一种新的高效分离方法，其中心部分为膜元件，常用的膜元件有中空纤维膜和卷式膜。膜分离技术是采用对有机物具有选择性渗透的高分子膜，在一定压力下使 VOCs 渗透而达到分离的目的。当 VOCs 气体进入膜分离系统后，膜选择性地让 VOCs 气体通过而被富集，脱除了 VOCs 的气体留在未渗透侧，可以达标排放；富集了 VOCs 的气体可去冷凝回收系统进行有机溶剂的回收。

膜分离法适用于中高浓度废气的处理。膜系统的费用与进口气体流速成正比，与 VOCs 的浓度关系不大。此法最好用于高浓度、小流量和较高回收价值的有机溶剂的回收，但其设备投资较高。

### 2.2.9 光催化法

光催化法<sup>[22]</sup>的基本原理就是在一定波长光照射下，光催化剂(常用的有  $\text{TiO}_2$  等)使  $\text{H}_2\text{O}$  生成  $\cdot\text{OH}$ ，然后  $\cdot\text{OH}$  将有机物氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。由于气相中具有较高的分子扩散和质量传递速率，并较易进行链反应，光催化剂对一些气相化学污染物的活性一般比水溶剂中高得多，一些气相反应的光效率接近甚至超过水相反应。

90 年代，国际上开始尝试用光催化法去除 VOCs，光催化氧化法在常温、常压下，能将挥发性有机废气分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和无机物质。与其它处理方法相比，反应过程快速高效，且无二次污染问题，因而具有非常大的潜在应用价值，已成为 VOCs 治理技术中一个活跃的研究方向<sup>[24]</sup>。

### 2.2.10 微波催化氧化法

微波空气净化技术<sup>[25]</sup>是由填料吸附—解吸技术发展而来，是将传统解吸方式转变为微波解吸，微波能的应用大大减少了能量的消耗，并缩短了解吸时间，而且吸附剂经 20 次解吸后基本上保持原有吸附能力。

微波解吸技术对空气的净化基本上与其在水处理中的应用类似，解吸原理都可以用“容器加热理论”和“体积加热理论”加以解释。国内外在水处理中均有此方面的成功应用，而在空气净化中的应用，国外已有小规模的成功范例，国内尚处于起步阶段。

微波催化氧化技术能耗低，解吸时间短，对吸附剂损耗小，但该技术对特定物质应选择合适的吸附剂，而且应着重研究微波功率、加热时间、载气流量等对

微波催化氧化效率的影响。

### 2.2.11 电晕法

脉冲电晕放电<sup>[26,27]</sup>的原理是：利用脉冲高压使气体在常温、常压下发生电晕放电，产生的高能电子撞击有机分子或其他分子、原子，使其降解或生成其他活性粒子继续参与反应。脉冲电晕放电法治理有机废气被认为是很有前途的方法，与常规技术相比具有工艺简单、流程短、可操作性好的特点，特别是在节能方面有很大的潜力，应用范围也比较广泛，起先应用在废气 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等的脱除，近几年被移植到有机废气的处理上，并在机理、处理效率、反应器等方面进行了研究。但是目前对脉冲电晕放电法处理 VOCs 废气的研究，大多停留在实验室阶段。

表2.6是目前工业上应用处理有机废气的方法及其优缺点：

表2.6 挥发性有机废气治理方法及其优缺点

方法		优点	缺点
直接火焰 燃烧	高浓度	去除率最高可达 99 %	不能有效处理大风量、低浓度有机废气
催化燃烧	低浓度 (100 ppm) 以上	去除率可达 95 % 以上；节约能源	浓度低时所需热量不能自行补偿，运行费用高；催化剂易失活或中毒
吸附法		去除效率高，净化彻底，能耗低，工艺成熟，易于推广实用的优点，具有很好的环境和经济效益	处理设备庞大，流程复杂，当废气中有胶粒物质或其他杂质时，吸附剂易失效。
冷凝法	浓度高及沸点较高的和比较纯的有机废气	工艺简单，回收有机物，	对温度和压力的特殊要求
生物过滤 净化	浓度小于 1000 ppm 的气体。	设备简单，运行费用低、较少形成二次污染。	
等离子体 净化技术	低浓度	常温常压下操作；中间产物少，最终产物简单；工艺流	

		<p>程简单, 运行费用低; 去除率高, 对有机废气适应性强; 运行管理方便。</p>	
--	--	---	--

## 2.3 电化学法研究进展及现状

### 2.3.1 电化学介绍

本世纪60年代中期, 随着传质理论、材料科学和装置改进方面的发展, 电化学工程成为一门独立的科学<sup>[38]</sup>。随着电力工业的发展已逐步成为一种应用日渐广泛的水处理技术。以往很长一段时间由于各种原因的限制, 在废水处理领域主要应用于重金属离子的去除和回收<sup>[29-31]</sup>。近年来随着有机电化学理论的深入研究, 证实不少有机化合物的氧化还原、加成和分解反应都可以在电极上进行<sup>[32]</sup>, 使电化学法在处理有机废水方面的研究有可能向前迈进一大步。

电化学方法处理有害气体最常用的是二维电极法。其面体比(area-volume ratio)较小, 单位槽体处理量小, 电流效率低, 尤其是在电导率低时, 因而在实践中难以有突破性进展。针对传统二维电极这一缺陷, 在60年代末期提出了三维电极/三元电极(three-dimension-electrode)的概念<sup>[33]</sup>。三维电极是一种新型的电化学反应器, 又叫粒子电极(particle electrode)或床电极.bed electrode)。它是在传统二维电解槽电极间装填粒状或其他碎屑状工作电极材料并使装填工作电极材料表面带电, 成为新的一极(第三极), 在工作电极材料表面能发生电化学反应。与二维电极相比具有电极面积大、面/体比高、传质速度快等优点而成为研究的重点<sup>[34-36]</sup>。

### 2.3.2 三维电极的机理及特点应用

根据电流方向和电解质流动方向之间的关系可将三维电极体系分为两种基本形式(图2.4): 一是流通式(flow-through), 电流方向与电解质流动方向平行; 另一种是流经式(flow-by), 电流方向与电解质流动方向相互垂直。

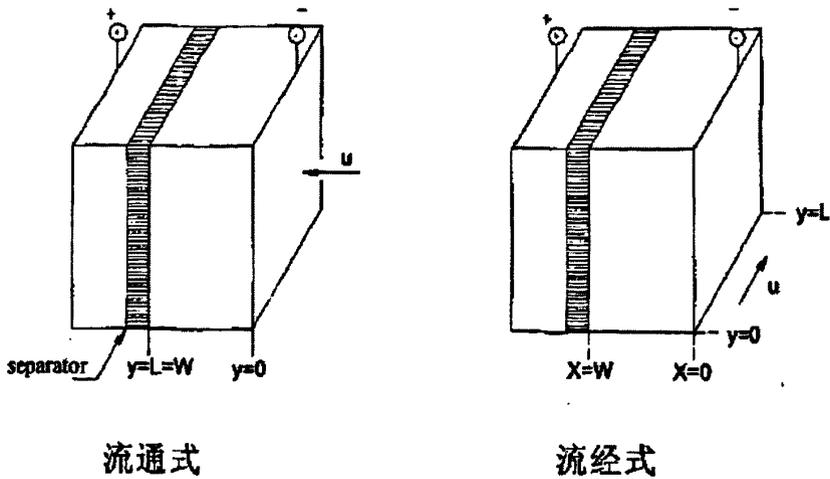


图2.4: 流通式与流经式多孔电极电解池的结构

根据电极的电连接方式可分为单极式和双极式三维电极(图2.5)。对单极式, 反应器中各对阳极和阴极以并联的方式各自与外部的电源相接; 而对双极式, 仅反应器的两个端电极与外部电连接, 在反应器内的双极式电极体上, 氧化反应和还原反应分别在同一电极体的两侧进行。三维电极也可以按照粒子极性进行分类: 即单极性和复极性。单极性床填充阻抗较小的粒子材料, 当主电极与导电粒子接触时, 粒子带电, 两电极间通常有隔膜存在。复极性床一般填充高阻抗粒子材料, 无需隔膜, 粒子间及粒子与主电极间不会导电, 因而不会短路。此时通过主电极上施加高压, 以静电感应使粒子一端成为阴极, 若使用阻抗小的粒子, 如金属、活性炭等, 应在外层涂上绝缘层或添加绝缘体。

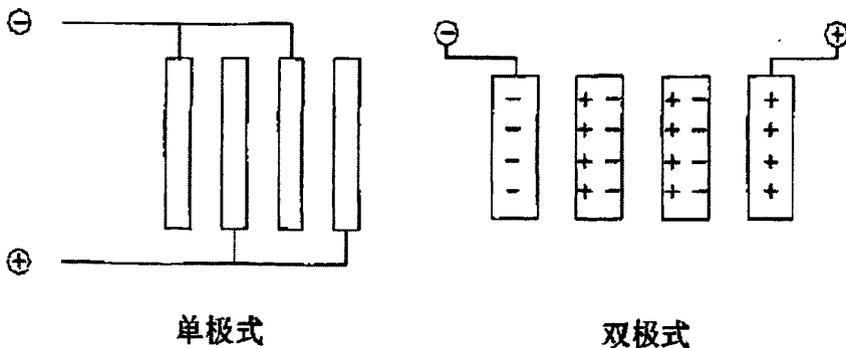


图2.5: 单极式与双极式电极电解池的结构

按电极构型可分为矩形和圆柱型; 按粒子材料填充方式可分为固定方式与流动方式。按粒子材料填充方式进行分类与实际工程设计关系十分密切, 因而也是

最常用的一种分类方法。固定方式的粒子材料在床体中不会发生位移,处于相对稳定状态,以填充床(packed electrode)为典型代表;流动方式的粒子材料在床体中发生相对位移,处于流动状态,以流化床(fly bed electrode)为典型代表<sup>[37-39]</sup>。

三维电极的工作机理因床体类型不同而异<sup>[75-76]</sup>,单极性床(带有隔膜)通过主电极使电极粒子(低阻抗)表面带上与主电极相同的电荷,电化学反应在阴阳极各自进行,有机物一般在阳极被氧化,而重金属离子在阴极被还原。复极性床(没有隔膜)主要通过主电极间的电场使工作电极粒子(高阻抗)因静电感应而分别带上正负电荷,使每一个粒子成为一个独立的电极,电化学氧化和还原反应可在每一个电极粒子表面同时进行,缩短了传质距离。因此三维电极的理论研究,包括床体电化学参数的测定、电极表面状况的了解、床体传质模型的研究,以及电化学反应历程的具体研究。

基于三维电极的优点,国内外已经在各个领域内广泛应用了三维电极的技术。三维电极技术在处理有机废水<sup>[40-42]</sup>、印染废水<sup>[43-47]</sup>、含酚废水<sup>[35, 48-49]</sup>、含重金属离子的废水等等<sup>[50-55]</sup>应用非常的广泛,而且效果也非常的显著。Kirk等<sup>[56]</sup>的实验表明电氧化方法可使苯胺染料的转化率达97%。Karlsson等<sup>[35]</sup>使用三维电极方法处理废水COD去除率能达到90%以上。Panizza Marco<sup>[57]</sup>等通过实验得出三维电极在处理含铜有机废水应用中能达到98%以上去除率。

1973年, M, Fleischmann等<sup>[58]</sup>依据三维电极理论成功研制出了复极性固定床电解槽(BPBC)。此类电化学反应器一般填充高阻抗粒子材料,粒子间及粒子与主电极间不导电,因而不会短路。当即BPBC主电极间所施加的电压足够高,使导电颗粒沿电场方向的两端的电位降超过阴极和阳极反应的可逆电势时,导电颗粒就在电场的作用下感应而复极化为复极性粒子,即在粒子的一端发生阳极反应,另一端发生阴极反应,每一个颗粒都相当于一个微电解池,由于每个微电解池的阴极和阳极距离很近,传质非常容易。同时,由于整个电解槽相当于无数个微电池串联组成,因此效率成倍提高。电极反应的驱动力是床内各点导电颗粒的电位 $\Phi_p$ 与电解液的电位 $\Phi_s$ 之差( $\Phi_p - \Phi_s$ ),其值越大,反应越快,不过差值过大容易发生主反应之外的反应。BPBC所具有的独特性能使其成为废水处理的一种有效的方法,非均电场对三维电极体系性能的影响比较大。

朱锡海,陈卫国和熊亚等<sup>[59]</sup>对填充床三维电极进行了改进,将填充床与气体

扩散电极相结合开发了一种新的电化学反应器,即三维三相电极反应器。从反应器底部通入空气主要有两个作用:搅拌和提高传质速率;提供电极反应所需的氧气,生成强氧化剂 $H_2O_2$ 。因此三相三维电极比一般的三维电极降解有机物的效率更高。至今,人们已对三维电极体系进行了比较充分的研究,广泛涉及泡沫电极、网状玻璃碳<sup>[64]</sup>、网状金属<sup>[61]</sup>、流化床<sup>[62]</sup>、喷射循环流体系<sup>[63-64]</sup>等多种体系,也对其他流体条件、电解池结构和平行反应体系、多步反应体系进行了研究<sup>[65-66]</sup>。目前这一领域的研究重点集中在涉及较复杂反应的反应器与新型反应器的研究与应用上<sup>[67]</sup>。

氧化絮凝复合床(OFR)技术是近年来成功开发的水处理新技术。它是在原有絮凝床基础上综合三维电极,催化氧化,混凝和吸附等作用而成的一种新技术。该技术从三维电极的基本原理出发,巧妙配以催化氧化技术,构成一种新的很具有特色的氧化絮凝复合床处理技术<sup>[68-74]</sup>,这种新技术就是根据水中需要去除的污染物的种类和性质,在两个主电极之间充填高效,无毒而廉价的颗粒状专用材料,催化剂及一些辅助剂,组成去除某种或某一类有机或无机污染物最佳复合填充材料作为粒子电极,将他们置于结构为方型或圆型的复合床内。在一定的操作条件下,装置内便会产生一定数量的自由基和新生态的混凝剂。这样废水中的污染物便会发生诸如催化氧化分解、混凝、吸附、络合、置换等作用,使水中的污染物迅速被去除。本法在处理过程中充分体现了清洁的水处理技术的要求和特点。它高效、快速、反应条件平和,在常温常压下即可进行反应,节约能源,采用半波整流脉冲能源,能耗低,操作简便,占地面积小,产生的污泥量极少,避免了投入-污染-更大投入-更大污染的恶性循环,而且适用范围广,实验研究和实际应用结果表明,OFR对各类有机废水均有良好效果。在处理含有有机物污染物的各类废水中有巨大的潜力和应用前景。

### 2.3.3 电化学反应在废气处理中的应用展望

电化学技术处理废气包括两个步骤:(1)使气体中的有害物质溶解在液体中;(2)用电解法将其转化为无害的物质<sup>[78]</sup>。其工艺可分为槽内工艺和槽外工艺,槽内工艺是气体直接经吸收转移到电化学反应器内并被处理;槽外工艺是气体先被吸附到独立的容器中,再转移到电化学反应器中进行处理。采用三维填充床电极,辅以多孔渗水隔膜或离子交换膜的槽内直接电化学方法已经成功应用于含直接发

生在电极上,或是通过间接电氧化(还原)来完成。 $\text{SO}_2$ 是燃气产生的主要污染物之一,已尝试用多种电化学手段将其从燃气中除去。其中最成功的方法是 ISPRAMARK 过程<sup>[79,80]</sup>,其原理是利用阳极氧化将 HBr 氧化成  $\text{Br}_2$ ,然后  $\text{Br}_2$  与  $\text{SO}_2$  和水反应制得硫酸。硫酸具有市场意义,  $\text{Br}_2$  作为中间体是完全循环的。最近研究较多的是对同时含有  $\text{SO}_2$  和氮氧化物的废气进行处理。如  $\text{Ce}^{4+}$  辅助工艺是以  $\text{Ce}^{4+}$  为均相氧化还原媒介,将  $\text{SO}_2$  和氮氧化物同时分别转化为硫酸和硝酸;  $\text{PbO}_2$ 、连二亚硫酸盐工艺也可有效处理  $\text{SO}_2$  和氮氧化物废气。 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$  的废气净化,  $\text{Cl}_2$  的氧化或还原反应可能目前电化学法在处理废气方面应用得相当广泛。

三维电极的研究虽然已经开展近30年,在基础理论研究方面,尽管国内外已经进行一些研究工作,对其宏观理论大家也达成一些共识,但在微观即在原子、分子水平上的研究仍待深入,尤其关于电极表面实际反应历程、反应动力学、热力学均缺乏深入研究<sup>[76-77]</sup>。在实际应用方面,主要是应深入研究探索提高电流效率的有效途径。三维电极电解床比传统二维电极的优越性在于电流效率高、时空产率大。但要运用于废水处理的实践之中,取得广泛应用,仍需采取各种措施提高效率,降低处理费用。这就需要从各方面进行一系列的研究,设计出科学而紧凑的床体结构,优化各项操作参数,改进填料、电源方式等等。三维电极处理重金属离子废水已经是一项较为成熟的技术,可是在有机废水领域的研究并不多。可以预料它在有机废水处理领域必将有着广泛应用前景。但目前的许多装置都不同程度地存在需投加一定量电解质及长期运转后电极堵塞的问题。投加电解质将使操作费用大为提高,不利于三维电极的推广应用,电极堵塞将使处理效率逐渐降低,难以使三维电极连续高效正常运转。因此要使三维电极应用于有机废水的处理,必须解决这两方面问题,这也是与优化三维电极床体设计及参数优化密切相关,须从多方面入手进行研究。此外,提高其应用自动化程度也是值得注意的问题。

三维电极是一种较易工业化的技术。三维电极技术当今最广泛应用在处理废水的领域,在处理废气领域尚无相关文献可查询。但是当今世界有害废气问题越来越受到人们的关注,而且像苯乙烯等含苯环的废气也没有很好的处理手段。把三维电极应用到处理解决废气问题上也是有很好的应用前景。

## 第三章 实验部分

### 3.1. 仪器与试剂

#### 3.1.1 实验仪器

主要实验仪器设备见下表 3.1:

表 3.1 实验设备、仪器一览

Table3-1 Experiment equipments

仪器设备	规格、型号	产地
紫外分光光度计	T6	北京普析仪器通用有限公司
PH 计	S20K	梅特勒-托利多(美国)
电子天平	SM12001	余姚记铭称重试验设备有限公司
电子分析天平	AE10S	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
直流稳压电源	SK1730SL1	三科电器有限公司
气相色谱仪	岛津 GC-14B	日本
离子色谱仪	RCS-2000	美国戴安
转子流量计	3000 mL/min	浙江
转子流量计	800 mL/min	浙江
傅立叶红外光谱仪	370-DTGS	Thermo

#### 3.1.2 实验试剂

实验过程中主要用到的试剂见下表 3.2

表 3.2 实验试剂一览

Table3-2 Experiment chemicals

试剂名	规格、型号	产地
苯乙烯	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
硫化氢	钢瓶	杭州今工特种气体有限公司
氮气	钢瓶	杭州今工特种气体有限公司
氢氧化钠	AR	杭州萧山化学试剂厂
硫代硫酸钠	AR	杭州萧山化学试剂厂
无水碳酸钠	AR	上海鸿光化工厂
碘化钾	AR	广东汕头市西陇化工厂
盐酸	AR	衢州巨化试剂有限公司
可溶性淀粉	AR	浙江食品化工联合有限公司
硫酸锌	AR	杭州萧山化学试剂厂
浓硫酸	AR	衢州巨化试剂有限公司
冰乙酸	AR	杭州化学试剂有限公司
碘	AR	广东汕头市西陇化工厂

## 3.2 实验流程

### 3.2.1 硫化氢废气实验流程

实验所用的装置及流程如图 3.1 所示：硫化氢采用 1850ppm 的标准气体进气，钢瓶 1 为标准硫化氢气体，出来后经减压阀与钢瓶 2 中的氮气相混合后通入缓冲瓶，气体流量为 2 个流量计读数之和。然后再由反应器的底部通过反应器，反应以后的尾气从反应器上部通过球形抽气管抽空。

1、打开硫化氢钢瓶 1，流量由流量计控制；打开氮气钢瓶 2，调节流量使两路气体在缓冲罐 5 中充分混合；

2、开启球形抽气管，使废气通过球形抽气管与水一起外排，同时形成负压使流动顺畅；

3、等流量稳定以后开启直流稳压电源 7，使通过反应器的废气被氧化而达到

去除效果;

- 4、等通电一段时间后,在9处和10处分别抽10 mL气体应用碘量法测其浓度;
- 5、调节硫化氢和氮气流量,重复过程4记录数据;
- 6、等到实验全部完成后,关闭直流电源,然后关闭硫化氢和氮气钢瓶,同时关闭球形抽气管;

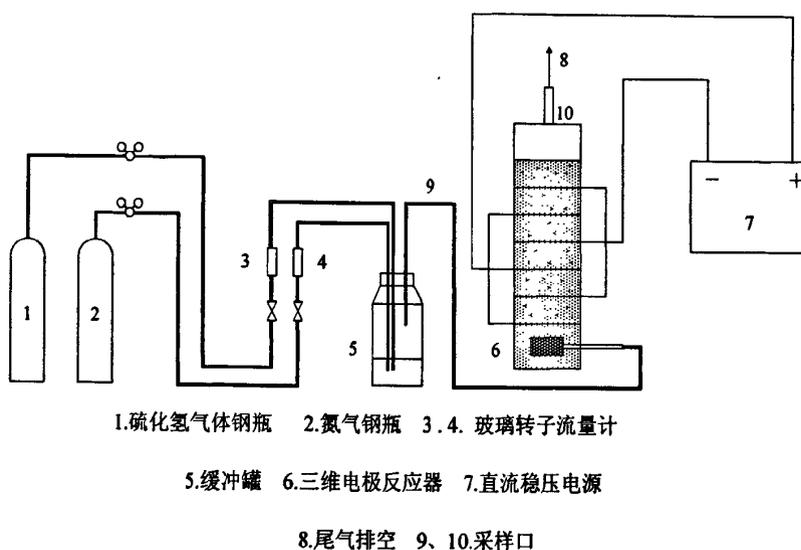


图 3.1 实验流程图

Fig-3-1 Schematic diagram of the experimental system

### 3.2.2 苯乙烯废气实验流程

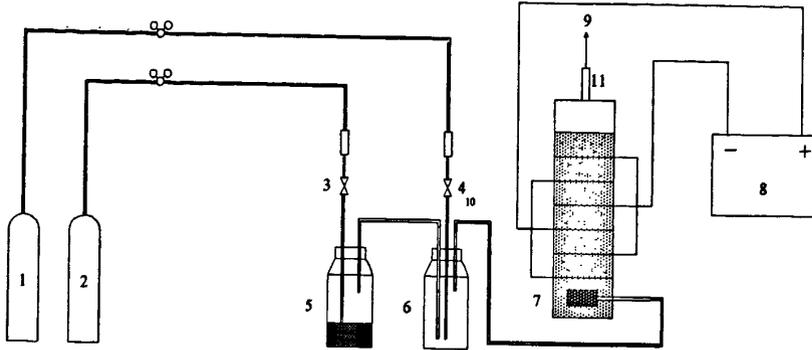
实验采用的装置及流程如图 3.2 所示: 5 为装有废液的装置, 由钢瓶 1 中的氮气流过减压阀带出, 在 6 处与钢瓶 2 中通过减压阀的氮气混合, 然后再由反应器的底部进入反应器, 反应以后的尾气由上面通过球形抽气管抽空。

- 1、打开氮气钢瓶 2, 流量由流量计控制, 由氮气吹脱苯乙烯液体带出部分苯乙烯形成苯乙烯模拟废气;
- 2、打开氮气钢瓶 1, 调节流量使苯乙烯气体和氮气在缓冲瓶 6 中充分混合;
- 3、开启球形抽气管, 使废气通过球形抽气管与水一起外排, 同时形成负压使动顺畅;
- 4、等流量稳定以后开启直流稳压电源 8, 使通过反应器的废气被氧化而达到去除效果;
- 5、等通电一段时间后, 在 10 处和 11 处抽 2 mL 气体打入气相色谱仪, 记录下

出峰面积;

6、调节硫化氢和氮气流量，重复5、6过程记录数据;

7、等到实验全部完成后，关闭直流电源，然后关闭氮气钢瓶，同时关闭球形抽气管;



1.氮气钢瓶 2.氮气钢瓶 3. 4. 玻璃转子流量计 5. 废气发生装置瓶 6.缓冲瓶 7.三维电极反应器 8.直流稳压电源 9.尾气排空 10、11.采样口

图 3.2 实验流程图

Fig.3.2 Schematic diagram of the experimental system

### 3.3 电化学反应器结构

电化学反应器主要由主体框架、布气器、阴极和阳极极板组成。主体框架为  $110\text{ mm} \times 110\text{ mm} \times 500\text{ mm}$  的长方体结构(如图 3.3 所示)。布气器为圆柱形曝气头。流化床采用多对网状电极叠加形式，阴极为网状钛基氧化钨涂层电极，阳极也为网状钛基氧化钨涂层电极，极板间距为  $50\text{ mm}$ 。图 3.4 为实验室中所用的反应器的实物图。

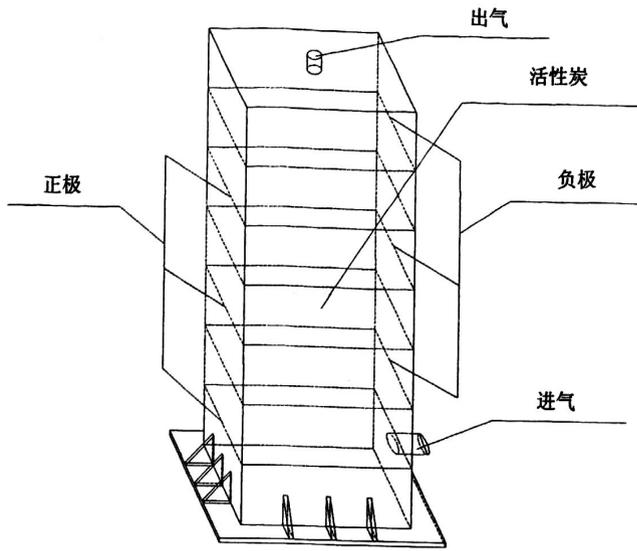


图 3.3 电化学反应器

Fig.3.3 electrochemical reactor

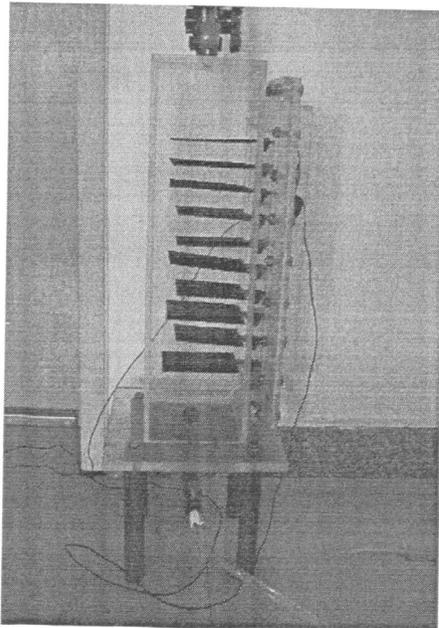


图 3.4 三维电极反应器实物图

Fig.3.4 electrochemical reactor

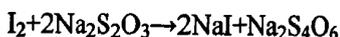
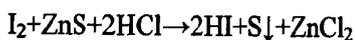
### 3.4 去除率计算方法

#### 3.4.1 硫化氢去除率计算

采用碘量法测其浓度。在 10 和 11 的采样口分别取样后用碘量法测定其浓度  $C_1$  和  $C_2$ ，去除率按照  $\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$  计算。

碘量法：

1、原理：用乙酸锌溶液采集硫化氢，生成硫化锌沉淀。在酸性溶液中，加过量碘溶液氧化硫化锌，剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。反应式如下：



2、所用试剂的配置：

- ① 盐酸溶液：1+1
- ② 吸收液：称取 10.0g 硫酸锌溶解于水，加冰乙酸 5.0 mL，加水稀释至 500 mL
- ③ 碘贮备液  $C(1/2\text{I}_2) = 0.10 \text{ mol/L}$ ：称取 12.7 g 碘( $\text{I}_2$ )于烧杯中，加入 40 g 碘化钾和 25 mL 水，搅拌至完全溶解后，用水稀释至 1000 mL，贮于棕色细口瓶中。
- ④ 碘溶液  $C(1/2\text{I}_2) = 0.005 \text{ mol/L}$ ：吸取 0.10 mol/L 碘贮备液 10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。
- ⑤ 硫代硫酸钠贮备溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.10 \text{ mol/L}$ ：称取 25.0 g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，溶解于新煮沸并已冷却的 1000 mL 水中，并加入 0.20 g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )，贮于棕色瓶中，一周后标定其浓度，如有浑浊先过滤。
- ⑥ 硫代硫酸钠标准溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.005 \text{ mol/L}$ ：吸取标定好的 0.10 mol/L 硫代硫酸钠溶液 25.00 mL 于 500 mL 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释到标线，混匀。
- ⑦ 0.5% 淀粉溶液：称取 0.5 g 可溶性淀粉于小烧杯，用少量水调成糊状，倒入 100 mL 沸水中，继续煮沸至溶液澄清。

### 3、采样

将 10 mL 的吸收液移入吸收管，用针筒取 10 mL 的气体打入吸收管，振荡、摇匀。

### 4、步骤

① 采样后，将吸收液移入 150 mL 碘量瓶中，用少量吸收液洗涤吸收管后并入碘量瓶。加等体积的水、0.0050 mol/L 碘溶液 25.00 mL 和 (1+1) 盐酸溶液 4.0 mL；盖塞，摇匀。置暗处 5 min，用 0.005 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加 0.5 % 淀粉溶液 2 mL，继续滴定至蓝色恰好消失，记录消耗量(V)。

② 另取吸收液 10 mL，加等体积的水，同法做空白滴定，记录消耗量(V<sub>0</sub>)。

### 5、计算

$$\text{硫化氢 (H}_2\text{S, mg/m}^3\text{)} = \frac{(V_0 - V) \times C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 17.0}{V_{nd}} \times 1000$$

式中：V、V<sub>0</sub>——分别为滴定样品溶液、空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

C(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V<sub>nd</sub>——标准状态下干气的采样体积，L；

17.0——相当于 1 L 1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的硫化氢(1/2H<sub>2</sub>S)的质量，g。

#### 3.4.2 苯乙烯废气去除率计算

采用气相色谱法。在 10 和 11 的采样口分别取样后打入气相色谱仪，分别记录峰面积 S<sub>1</sub> 和 S<sub>2</sub>，去除率按照  $\eta = [(C_{\text{进}} - C_{\text{出}}) / C_{\text{进}}] \times 100\%$  (C<sub>进</sub>：反应器进口处浓度；C<sub>出</sub>：反应器出口处浓度) 由于苯乙烯浓度与气相出峰面积成正比，因此浓度可用峰面积直接代替计算，即： $\eta = \frac{S_{\text{进}} - S_{\text{出}}}{S_{\text{进}}} \times 100\%$ 。

### 3.5 产物的分析

#### 3.5.1 硫化氢废气产物分析方法

采用离子色谱仪进行分析。预测各有机废气处理后可能产生的物质。把反

应后的电解溶液通过离子色谱进行产物分析。电解质的 pH 值通过 pH 计即时测定。

### 3.5.2 苯乙烯废气产物分析方法

采用气相色谱和紫外分光光度计进行分析。预测各有机废气处理后可能产生的物质，通过气相色谱比较确定产物的成份。所用气相色谱仪为GB-14B型，用FID检测器检测。色谱分离柱为PEG-20M，其中毛细管柱的直径0.54 mm，长度30 m，由色谱工作站记录分析结果。紫外分光光度计为北京普析仪器通用有限公司生产，型号T6。另外采用傅立叶转换红外光谱技术(FTIR)AVTAR-370对有机物进行辅助定性分析，电解液用离子色谱进行定性分析。

### 3.5.3 标准气体曲线的绘制

#### (1) 制作方法

实验中采用的是静态配气法，图 3.5 是配气装置及方法示意图。

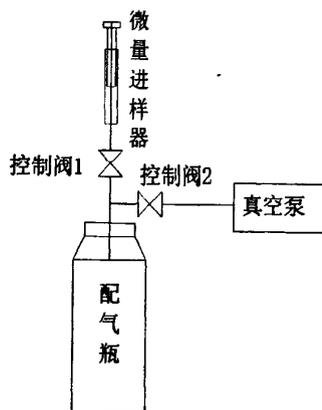


图 3.5 静态配气法

Fig.3.5 Static configuration of normal gas

#### 静态配气法

##### 1) 计算。

小口瓶容积经测量为 11266 mL，计算拟配标准气所需的液体体积。

##### 2) 配制标准气。

先将小口瓶用真空泵抽成真空，此时控制阀 1 封闭，控制阀 2 开启。接着将控制阀 2 封闭，控制阀 1 开启，用微量进样器将用上述方法计算出的相应体积的有机液注入小口瓶。随后，使空气经过控制阀 1 迅速进入小口瓶中，最后

将控制阀 1 封闭，放置一段时间。

注意：为了减少吸附造成的误差，配制的第一瓶气要放掉，然后再配制一瓶使用。

3) 放置一段时间，待配气瓶中标准气样混合均匀后，用针筒从配好的标准气中抽取一定体积进样，将所得峰面积记录下来。

4) 当配制其它浓度标准气时，重复步骤 2)、3)。

以浓度为纵坐标，以其各自对应的峰面积为横坐标画曲线，此曲线即为标准曲线。

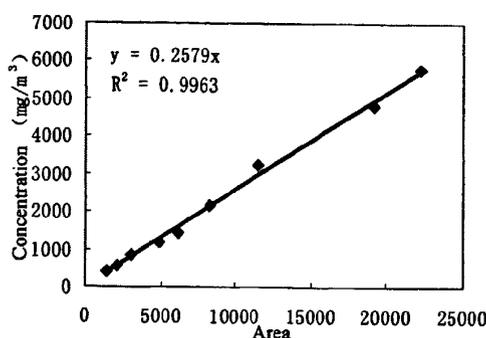


图 3.6 苯乙烯标准曲线

Fig.3.6 Standard curves of Styrene

### 3.6 本实验所要做的工作

本实主要研究了自制的电化学反应器对去除硫化氢和苯乙烯有害废气的实验研究；研究电化学反应器对此两种废气的去除效果，最后确定了两种物质各自的最佳反应参数：

- 1、电流密度变化对处理效果的影响；电流大小不同必然导致氧化能力的差异，实验通过改变电流密度来研究电流密度对去除效果的影响。
- 2、废气进气浓度对处理效果的影响；废气浓度的大小对反应器的去除能力也是一个非常重要的参数。
- 3、停留时间对处理效果的影响；气体在反应器中的停留时间不同对有机物的降解效果有很大的影响，在反应器结构、管道阻力一定的情况下，停留时间由气体流量的大小决定。实验研究了气体在反应器中的停留时间对废气降解效果的影响。

- 4、不同电解质(1%氯化钠溶液和0.5%氢氧化钠溶液)对处理效果的影响；  
由于电解质在中性、碱性和酸性环境下对电化学反应器的氧化效果有很大的影响，实验分别用三种工业上常用的电解质并且比较了它们各自对电解反应废气的效果。
- 5、有无活性炭存在对废气的吸附效果的影响；即考察了普通二维电极和三维电极的去除效果。

对于各种目标污染物，通过采用气相色谱分析、红外光谱分析和离子色谱等方法，检测此两种废气经处理后的最终产物，并分析其机理。

## 第四章 实验结论与分析

### 4.1 电化学反应器处理硫化氢废气实验结论

#### 4.1.1 电流密度变化对硫化氢去除率影响

以去离子水为电解质, 调节氮气流量为 1 500 mL/min, 硫化氢气流量为 500 mL/min, 进气浓度约为 255 mg/m<sup>3</sup>, 在反应电流为 1 A, 2 A, 3 A, 4 A 和 5 A 下分别运行一段时间, 此时相对应的电流密度为 0.01 A/cm<sup>2</sup>, 0.02 A/cm<sup>2</sup>, 0.04 A/cm<sup>2</sup>, 0.05 A/cm<sup>2</sup>, 0.06 A/cm<sup>2</sup>, 待运行稳定后, 分别在进出口采样, 应用碘量法测定 H<sub>2</sub>S 浓度。考察不同电流密度下的硫化氢去除率 (图 4.1)

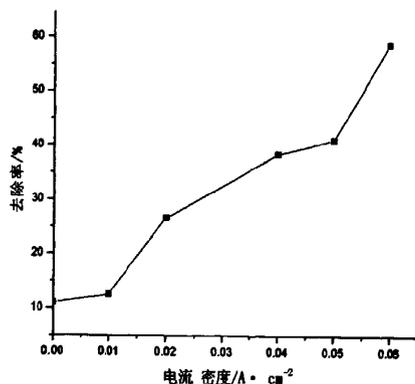


图 4.1 不同电流密度下的去除率

Fig. 4.1 The influence of current density on H<sub>2</sub>S removal

由图 4.1 可见去除效果随着电流密度的增加而逐渐增加, 电流密度变化对去除率的影响明显。根据法拉第定律, 在电极表面发生反应的物质的量与通过电极的电量成正比, 在电化学处理废气的过程中, 随着电流密度的增加, 在阳极上产生的氧化性极强的活性物质的量增多, 直接和间接的氧化作用使更多的废气被氧化。但是, 随着电流密度的增大会使电能消耗也随之增大, 而且电流密度较大时也很容易引起水体中其他成分的电解反应。综合上述分析, 电流密度不易选太大。

#### 4.1.2 废气进气浓度对去除率影响

以去离子水为电解质, 调节电流密度为 0.05 A/cm<sup>2</sup>, 进气总量控制在 2 000 mL/min, 调节硫化氢与氮气进气量比值为 1: 2, 1: 3, 1: 4, 1: 5 (废气

进气浓度分别为： $340 \text{ mg/m}^3$ 、 $255 \text{ mg/m}^3$ 、 $204 \text{ mg/m}^3$ 、 $170 \text{ mg/m}^3$ ），分别在以上的条件下运行一段时间，待稳定后，分别在进出口采样，应用碘量法测定浓度。考察不同废气进气浓度时的硫化氢去除率（图 4.2）

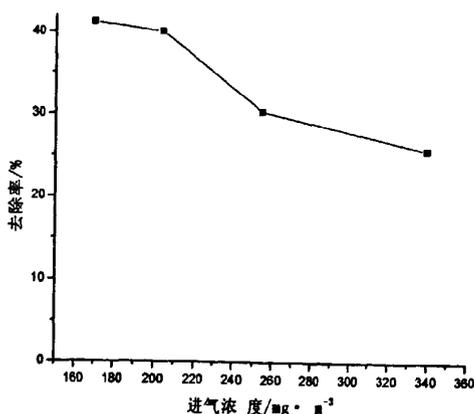


图 4.2 不同废气进气浓度下的去除率

Fig. 4.2 The influence of gas concentration on  $\text{H}_2\text{S}$  removal

由图 4.2 可以看出，随着废气进气浓度的增大，去除率随之降低。这是因为在输入能量一定的情况下，初始浓度较低时，硫化氢分子数目相对较少，自由电子数量远多于硫化氢分子数量，因而能获得较高的去除率，而浓度较高时，自由电子在粒子总量中所占的比例减少，所以表现为去除率下降。但是去除率只是一个相对值，入口浓度高时的绝对去除量要高于入口浓度低时，这是因为在输入能量一定的条件下，自由粒子的数目一定，但废气浓度高时废气分子跟自由电子碰撞的机会更大，所以表现为去除量逐渐增加，但增加幅度会逐渐减小。

#### 4.1.3 停留时间变化对去除率影响

以去离子水为电解质，调节电流密度为  $0.05 \text{ A/cm}^2$ ，钢瓶 1 的硫化氢与钢瓶 2 的氮气流量控制为 1:3，即废气进气浓度控制在  $255 \text{ mg/m}^3$ ，总的进气量分别为  $1500 \text{ mL/min}$  的、 $2000 \text{ mL/min}$ 、 $2500 \text{ mL/min}$ 、 $3000 \text{ mL/min}$ ，相对应的停留时间为  $4 \text{ min}$ 、 $3 \text{ min}$ 、 $2.5 \text{ min}$ 、 $2 \text{ min}$ ，分别在以上条件下运行一段时间，待稳定后，分别在进出口采样，应用碘量法测定浓度。考察不同停留时间下的硫化氢去除率（如图 4.3）

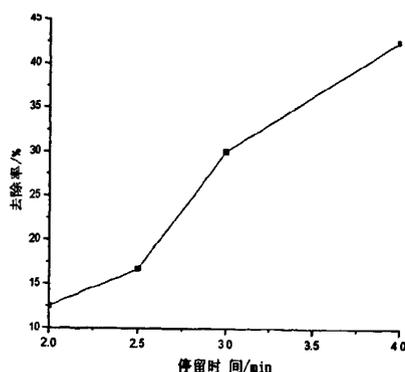


图 4.3 不同停留时间下的去除率

Fig. 4.3 The influence of gas resident time on H<sub>2</sub>S removal

由图可见，三维电极对硫化氢的降解效果随反应物在反应器中的停留时间的延长而增加，趋势逐渐加快，这是由于气体在反应器内停留时间越长，硫化氢分子与活性分子之间接触碰撞的机会越多，参与反应的机会也越多，其降解效果自然增加了；另外一个原因是，放电条件一定时，注入反应器的能量一定，反应器中产生的活性粒子量基本保持不变，当气体停留时间延长时，单位时间内流过反应器的硫化氢分子数量减少，活性粒子与硫化氢分子之比增大，分解的硫化氢分子在总量中所占的比例自然也就增加了，所以去除率升高。

#### 4.1.4 不同电解质对去除率的影响

废气进气浓度为  $255 \text{ mg/m}^3$ ，进气总量为  $2000 \text{ mL/min}$ ，分别用  $0.5\%$  氢氧化钠和  $1\%$  的氯化钠溶液作为电解质，调节直流电流密度为  $0.02 \text{ A/cm}^2$ 、 $0.05 \text{ A/cm}^2$ 、 $0.07 \text{ A/cm}^2$ 、 $0.10 \text{ A/cm}^2$ 、 $0.14 \text{ A/cm}^2$ ，在上述情况下分别运行一段时间，等到稳定后，分别抽取进出口气体，应用碘量法测定浓度。考察不同电解质时的硫化氢去除率（如图 4.4）

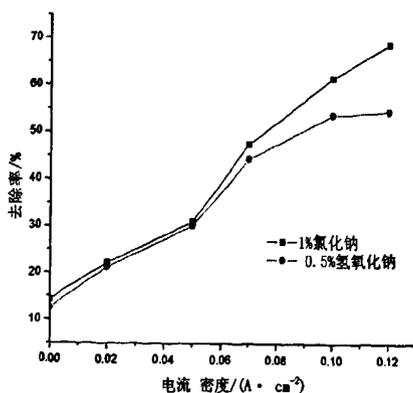


图 4.4 不同电解质的去除率比较

Fig. 4.4 A comparison of H<sub>2</sub>S removal with different electrolytes

由图可见，当电解质溶液换成 0.5 %氢氧化钠和 1 %的氯化钠溶液时，其去除效率在高电流密度下明显比用去离子水高。这是因为以 0.5 %氢氧化钠和 1 %的氯化钠溶液作为电解液后，电解质的导电能力增强了。氯化钠在 pH 大于 4 时几乎电解变成了 HOCl 和 OCl<sup>-</sup>，其具有很强的氧化性使得电解质中的氧化能力大大增加，所以去除率随之上升。

#### 4.1.5 通电与不通电情况下对去除率影响

以去离子水作为电解质，保持废气进气浓度为 255 mg/m<sup>3</sup>，进气总量为 2 000 mL/min。在通电与不通电的情况下分别运行一段时间，抽取进出口气体，应用碘量法测定浓度。考察通电与不通电两种情况下硫化氢去除率（如图 4.5）

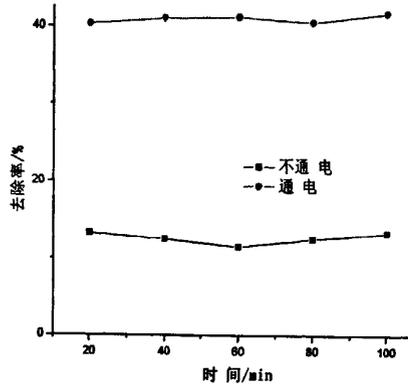


图 4.5 通电与不通电情况下对去除率影响

Fig. 4.5 A comparison of H<sub>2</sub>S removal with and without electrolysis

由图可见，在不通电情况下去除率有 10 %左右，这是因为硫化氢微溶于水。通电后硫化氢的去除率在 40%左右，这是因为硫化氢被氧化，去除率随之上升。

#### 4.1.6 活性炭的存在性对去除率影响

以去离子水做为电解质，保持废气进气浓度为 255 mg/m<sup>3</sup>，进气总量为 2 000 mL/min。在有活性炭和无活性炭的情况下分别运行一段时间（活性炭为粉末状，加入量为 20g），分别抽取进出口气体，应用碘量法测定浓度。考察活性炭存在与不存在两种情况下的硫化氢去除率（如图 4.6）

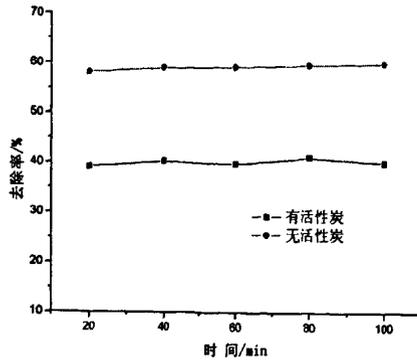


图 4.6 活性炭的存在性对去除率影响

Fig. 4.6 The influence of carbon on H<sub>2</sub>S removal

由于三维电极是在传统二维电解槽电极间装填粒状或其他碎屑状工作电极材料并使装填工作电极材料表面带电,成为新的一极(第三极),在工作电极材料表面能发生电化学反应。与二维电极相比具有电极面积大、面/体比高、传质速度快等优点。由图可以看出实验数据符合理论猜想。

#### 4.1.7 电解后 pH 值的变化

由于电解过程对电解液的 pH 会发生比较大的影响,从而影响到选用反应器的材料时,必须考虑酸碱性的变化。下面列出各条件下 pH 的变化。

##### 4.1.7.1 NaOH 电解液反应过程中 pH 的变化

电解液初始 pH 为 12.75

表 4.1 NaOH 溶液情况下 pH 变化

Tab. 4.1 The change of pH in NaOH electrolyte

时间/min	pH		
	通电不通硫化氢	不通电通硫化氢	通电且通硫化氢
15	12.73	12.59	12.34
30	12.73	12.55	12.31
45	12.75	12.54	12.26
60	12.76	12.54	12.25

##### 4.1.7.2 NaCl 电解液反应过程中 pH 的变化

电解液初始 pH 为 7.0

表 4.2 NaCl 溶液情况下 pH 变化

Tab. 4.2 The change of pH in NaCl electrolyte

时间/min	pH		
	通电不通硫化氢	不通电通硫化氢	通电且通硫化氢
15	9.04	11.96	11.85
30	9.25	11.94	11.82
45	9.48	11.93	11.81
60	9.73	11.93	11.80

## 4.2 电化学反应器处理苯乙烯废气实验结论

### 4.2.1 电流密度变化对苯乙烯去除率影响

以去离子水为电解质，调节氮气流量为 1 500 mL/min，吹脱苯乙烯的氮气流量为 500 mL/min，进气浓度约为 2 000 ppm，在反应电流为 1 A、2 A、3 A、4 A 下分别运行一段时间，此时相对应的电流密度为 0.01 A/cm<sup>2</sup>、0.02 A/cm<sup>2</sup>、0.04 A/cm<sup>2</sup>、0.05 A/cm<sup>2</sup>，待运行稳定后，采集反应器进出口气体，测定苯乙烯浓度。考察不同电流下的苯乙烯去除率（如图 4.7）。

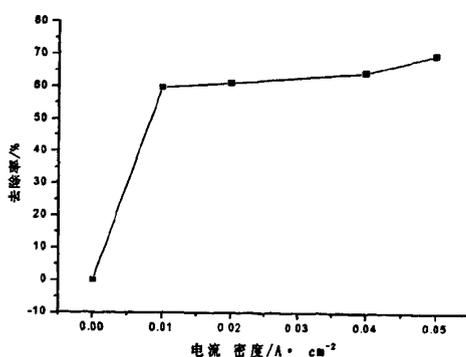


图 4.7 不同电流密度下苯乙烯去除率

Fig. 4.7 The influence of current density on styrene removal

可见去除效果随着电流密度的增加而逐渐增加，电流密度变化对去除率的影响明显。根据法拉第定律，在电极表面发生反应的物质的量与通过电极的电量成正比，在电化学处理废气的过程中，随着电流密度的增加，在阳极上产生的强氧化性的活性物质的量增多，直接和间接的氧化作用使更多的废气被氧化。

但是，随着电流密度的增大会使电能消耗也随之增大，而且电流密度较大时也很容易引起水体中其他成分的电解反应。综合上述分析，电流密度不易选太大。

#### 4.2.2 废气进气浓度对去除率影响

以去离子水为电解质，电流密度为  $0.05 \text{ A/cm}^2$ ，进气总量控制在  $2000 \text{ mL/min}$ ，调节氮气进气量使得苯乙烯的进气浓度为  $1000 \text{ ppm}$ 、 $1500 \text{ ppm}$ 、 $2000 \text{ ppm}$ 、 $2500 \text{ ppm}$ ，分别在以上的条件下运行一段时间，等到稳定后，在反应器进出口采样，测定苯乙烯浓度。考察不同废气进气浓度时的苯乙烯去除率（如图 4.8）。

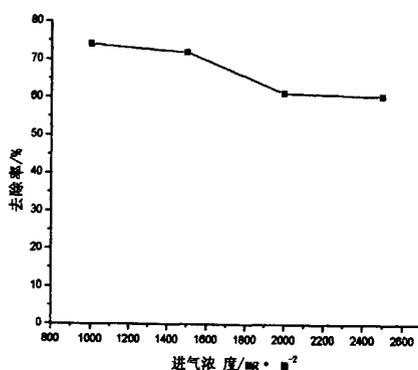


图 4.8 不同废气进气浓度下的去除率

Fig. 4.8 The influence of gas concentration on styrene removal

由图 4.8 可以看出，随着废气进气浓度的增大，去除率随之降低。这是因为在输入能量一定的情况下，初始浓度较低时，苯乙烯分子数目相对较少，自由电子数量远多于有机物分子数量，因而能获得较高的去除率，而浓度较高时，自由电子在粒子总量中所占的比例减少，所以表现为去除率下降。但是去除率只是一个相对值，入口浓度高时去除的绝对量要高于入口浓度低时，这是因为在输入能量一定的条件下，自由粒子的数目一定，但有机物浓度高时有机物分子跟自由电子碰撞的机会更大，所以表现为去除量逐渐增加，但增加幅度会逐渐减小。

#### 4.2.3 停留时间变化对去除率影响

以去离子水为电解质，电流密度为  $0.05 \text{ A/cm}^2$ ，钢瓶 1 的氮气与钢瓶 2 的氮气流量控制为 1: 3，即废气进气浓度控制在  $2000 \text{ ppm}$ ，总的进气量分别为  $1500 \text{ mL/min}$ 、 $2000 \text{ mL/min}$ 、 $2500 \text{ mL/min}$ 、 $3000 \text{ mL/min}$ ，相对应的停留时间为  $4 \text{ min}$ 、 $3 \text{ min}$ 、 $2.5 \text{ min}$ 、 $2 \text{ min}$ ，分别在以上的条件下运行一段时间，

待反应稳定后，分别在反应器进出口采样，测定苯乙烯浓度。考察不同废气停留时间时的苯乙烯去除率（如图 4.9）

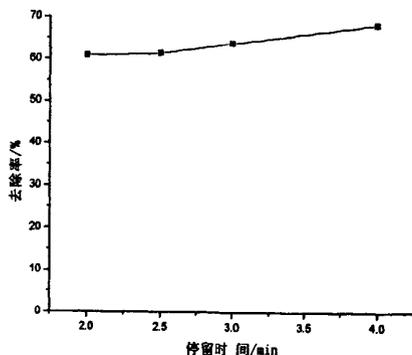


图 4.9 不同停留时间下的去除率

Fig. 4.9 The influence of gas resident time on styrene removal

由图可见，三维电极对有机物的降解效果随反应物在反应器中的停留时间的延长而增加，趋势逐渐加快，这是由于气体在反应器内停留时间越长，有机物分子与分子、自由基等活性分子之间接触碰撞的机会越多，参与反应的机会也越多，其降解效果自然增加了；另外一个原因是，放电条件一定时，注入反应器的能量一定，反应器中产生的活性粒子量基本保持不变，当气体停留时间延长时(减少气体流量，有机物浓度维持不变)，单位时间内流过反应器的有机物分子数量减少，活性粒子与有机物分子之比增大，分解的有机物分子在总量中所占的比例自然也就增加了，所以去除率升高。。

#### 4.2.4 不同电解质对去除率的影响

废气进气浓度为 2000 ppm，进气总量为 2 000 mL/min，分别用 0.5 %氢氧化钠和 1 %的氯化钠溶液作为电解质，调节直流电流密度为 0.02 A/cm<sup>2</sup>、0.05 A/cm<sup>2</sup>、0.07 A/cm<sup>2</sup>、0.10 A/cm<sup>2</sup>、0.14 A/cm<sup>2</sup>，在上述情况下分别运行一段时间，待稳定后，在进出口采集气体样品，测定苯乙烯浓度。考察不同电解质时苯乙烯去除率（如图 4.10）。

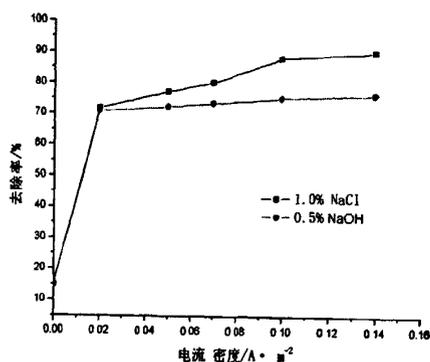


图 4.10 不同电解质的去除率比较

Fig. 4.10 A comparison of styrene removal with different electrolytes

由图可见，当电解质溶液换成 0.5% 氢氧化钠和 1% 的氯化钠溶液时，其去除效率在高电流密度下明显比用水高。这是因为以 0.5% 氢氧化钠和 1% 的氯化钠溶液作为电解液后，电解质的导电能力增强了。氯化钠在 pH 大于 4 时几乎电解变成了 HOCl 和 OCl<sup>-</sup>，其具有很强的氧化性使得电解质中的氧化还原能力大大增加，所以去除率随之上升。。

#### 4.2.5 通电与不通电情况下对去除率影响

以去离子水作为电解质，保持废气进气浓度为 2000 ppm，进气总量为 2000 mL/min。在通电与不通电的情况下分别运行一段时间，然后抽取进出口气体，测定苯乙烯浓度。考察通电与不通电情况下的苯乙烯去除率（如图 4.11）。

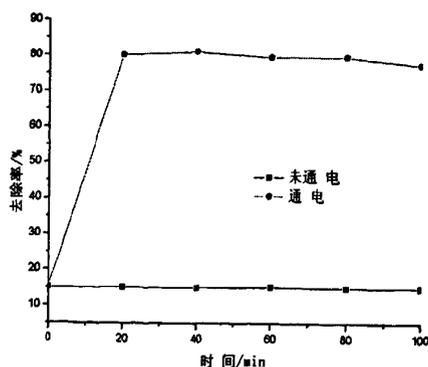


图 4.11 通电与不通电情况下对去除率影响

Fig. 4.11 A comparison of styrene removal with and without electrolysis

由图可见，在不通电情况下去除率有 15% 左右，这是由于苯乙烯微溶于水。

通电后去除率在 80 %左右, 说明苯乙烯被氧化, 去除率随之上升。

#### 4.2.6 活性炭的存在性对去除率影响

以去离子水作为电解质, 保持废气进气浓度为 2000 ppm, 进气总量为 2000 mL/min。在有活性炭和无活性炭的情况下分别运行一段时间(活性炭为粉末状, 加入量为 20g), 然后抽取进出口气体, 测定苯乙烯浓度。考察有无活性炭情况下的苯乙烯去除率(如图 4.12)

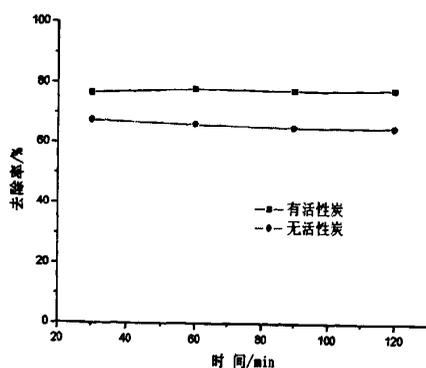


图 4.12 活性炭的存在性对去除率影响

Fig. 4.12 The influence of carbon on styrene removal

由于三维电极是在传统二维电解槽电极间装填粒状或其他碎屑状工作电极材料并使装填工作电极材料表面带电, 成为新的一极(第三极), 在工作电极材料表面能发生电化学反应。与二维电极相比具有电极面积大、面/体比高、传质速度快等优点。由图可以看出实验数据符合理论猜想。

## 第五章 产物分析

本实验采用目前普遍使用的 RuO<sub>2</sub>/Ti 电极。RuO<sub>2</sub>/Ti 是 DSA (Dimensionally Stable Anodes) 类阳极, 因此具有强烈的亲水性。根据 Ch.Comninellis<sup>[81]</sup>等人对不同电极材料处理有机污染物的效果进行的研究。电解时会发生如下电化学反应<sup>[82]</sup>:



生成的 HO·, O<sub>2</sub>· 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化能力都很强, 容易进攻电子云密度较高的部位, 因而能氧化有机物。

当以氯化钠为电解质时, 三维电极反应器内含有 Cl<sup>-</sup>, 发生如下反应:



生成的物质具有强氧化性, 从而增加了反应的氧化效果。

### 5.1 硫化氢废气处理产物分析

#### 5.1.1. 气态产物分析

透过玻璃主体, 可以观察到: 在以氯化钠为电解质的电化学反应器内, 当电化学反应进行时, 阴极极板和阳极极板表面都有气泡产生, 阴极表面的气泡小而密, 阳极表面的气泡相对大且少。结合反应物分析得, 由于氯的电解电位小于氧, 所以阳极产生的气体大部分是氯气。实验用润湿的 pH 试纸监测反应器出口气体, 得 pH 值在 4~5, 为酸性。实验过程中生成的次氯酸具有强氧化性, 有利于硫化氢的氧化。

#### 5.1.2. 液相产物分析

在分别以去离子水、1.0 %NaCl 溶液、0.5 %NaOH 溶液作为电解质通电运行结束后, 分别取反应器内的电解液过滤, 量取 1 mL 上清液稀释 50 倍, 用离

子色谱仪进行分析。(见附录):

以水作为电解质, 主要离子为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 其浓度:  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度为  $1.249 \times 50 = 62.45 \text{ mg/L}$ 。

以  $\text{NaCl}$  作为电解质, 主要离子为  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 其浓度:  $\text{Cl}^-$  离子的浓度为  $107.690 \times 50 = 5384.5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度为  $1.555 \times 50 = 77.75 \text{ mg/L}$ 。

以  $\text{NaOH}$  作为电解质, 主要离子为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 其浓度:  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度为  $1.421 \times 50 = 71.05 \text{ mg/L}$ 。

表 5.1 不同电解质情况下的硫酸根离子浓度

Fig. 5.1 The concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  in different electrolyte

电解质	$\text{SO}_4^{2-}$ 离子浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{O}$	62.45
$\text{NaCl}$	77.75
$\text{NaOH}$	71.05

由上述表格可以看出, 在氯化钠作为电解质的时候生成的硫酸根离子浓度最大, 说明同样条件下硫化氢被氧化主要生成硫酸根, 且在以氯化钠作为电解质的时候硫化氢去除率最高。

### 5.1.3. 固体产物分析

在未放活性炭的情况下以去离子水为电解质: 实验完成后, 把电解液放入水桶中, 静置一天。第二天, 发现有黄色固体颗粒沉淀, 经测定为单质硫。

综上所述, 三维电极处理硫化氢后主要产生单质硫和硫酸根离子。

## 5.2 苯乙烯废气处理产物分析

### 5.2.1. 液相产物分析

对反应完成后的液相进行分析, 取一定量的电解质通过紫外分光光度计, 再与标准苯甲酸的紫外分光光度计谱图作比较, 由图 5.1, 比较结果得到电解质中确实存在苯甲酸, 苯乙烯经过电化学处理后确实被氧化生成了其它物质。

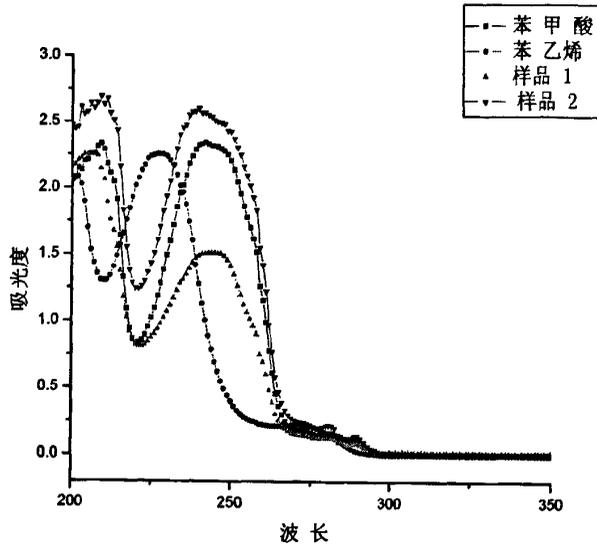


图 5.1 产物紫外分光光度计谱图

### 5.2.2. 气态产物分析

对排出的气体用红外进行分析，图 5.2 是苯乙烯处理后的红外光谱图，查阅文献苯乙烯经三维电极处理以后的产物主要是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}$ <sup>[83]</sup>。在  $3050\text{cm}^{-1}$  处出现了强吸收峰，该处为苯环的吸收峰， $\text{CO}_2$  的吸收峰为  $2250\text{cm}^{-1}\sim 2500\text{cm}^{-1}$  处。此处峰面积明显变大，说明经三维电极处理后产物中有  $\text{CO}_2$  生成。

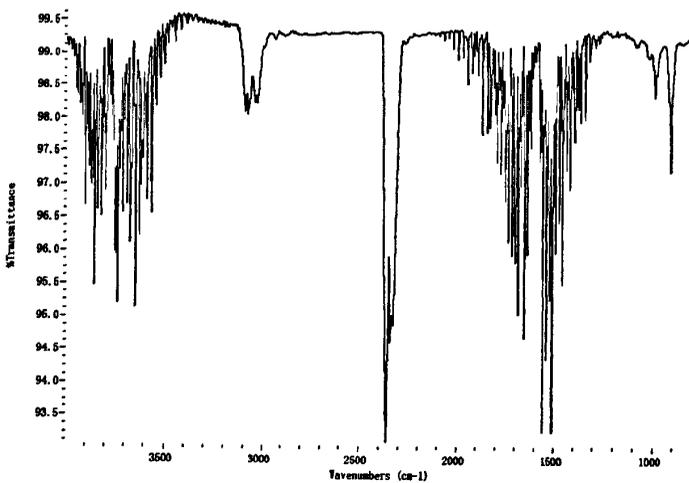


图 5.2 苯乙烯处理后的红外光谱图

Fig.5-2 Infrared spectrograms of styrene

## 第六章 结论与建议

根据实验所得出的数据, 得出了该电化学反应器对有害废气的去除率随电流密度和停留时间的增加而增加, 而随废气的进气浓度增加而降低。而加入粉末活性炭成为三维电极以后其去除效果明显比不加时的二维电极效果要好。

### 6.1 电化学反应器处理硫化氢废气结论

根据实验, 在 1% 氯化钠作为电解质情况下, 当电流密度为  $0.14 \text{ A/cm}^2$ 、气体流量为  $2000 \text{ mL/min}$  时, 硫化氢废气的效率最佳可达 70% 左右。实验发现增加气体停留时间, 有利于提高硫化氢的去除率。选用合适的电解质对硫化氢的去除率也有很大的影响。经过对反应后的成分分析, 液相产物为硫酸根离子。硫化氢的最终转化产物主要有单质硫和硫酸根离子。

### 6.2 电化学反应器处理苯乙烯废气结论

根据以上的实验研究, 可以看出此反应器对处理苯乙烯废气的效果较好。当所用的电解质为 1% 氯化钠溶液, 电流密度为  $0.14 \text{ A/cm}^2$ 、气体流量为  $2000 \text{ mL/min}$  时, 反应器对浓度为  $1500 \text{ ppm}$  的苯乙烯废气的去除率可达 90% 以上。实验还发现增加气体停留时间, 有利于提高苯乙烯的去除率。选用合适的电解质对苯乙烯的去除率也有很大的影响。经过对反应后的成分分析, 苯乙烯的最终转化产物主要有苯甲酸, 还有一氧化碳和二氧化碳。

### 6.3 本实验存在不足点及今后工作建议

- 1、在硫化氢的监测方法中选用了碘量法, 碘量法对于操作要求很高。本实验是在大量的重复性实验后取平均值得出的结果, 但是还是存在着误差, 在今后的进一步实验中可以考虑换成气相色谱法代替碘量法检测硫化氢的浓度, 以便进一步减少人为带来的误差。
- 2、三维电极反应器在刚开始制作中没有考虑仔细中间钛板相接的地方用了不锈钢连接, 这样时间一长就会导致生锈而消耗不锈钢。目前已经注意

到该问题，已经想出办法解决这个问题。

- 3、查阅相关文献中发现不同材料做的极板对于反应器的去除率也有一定的影响，但是具体有多大的影响本次实验并没有深入探讨，在今后的工作中可以做一下不同材质的极板对废气去除率的影响。

## 参考文献:

- [1] 蒋文举.大气污染控制工程[M].四川大学出版社,2001.
- [2] 吕唤春,潘洪明.低浓度挥发性有机废气的处理进展[J].化工环保,2001,21(6): 324~327.
- [3] EDWARD D, DAVID L. Optimized Design and Operation Parameters for Minimizing Emission during VOCs Thermal Oxidation[J]. Metal Finishing, 2000, (98): 446~458.
- [4] 刘鹏.VOC 的回收与处理技术简介[J].石油化工环境保护,2001,(3):39~42.
- [5] 吴忠标.大气污染控制技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [6] 陈清,余刚.室内空气中挥发性有机物的污染及其控制[J].上海环境科学,2001,20 (12): 616~620.
- [7] 冯春杨.脉冲电晕技术处理挥发性有机化合物的应用研究[A]. 中国工程物理研究院硕士学位论文.2003.
- [8] 《中华人民共和国国家标准环境空气质量标准》, GB3095~1996.
- [9] 《工业企业设计卫生标准》, TJ36~79.
- [10] 前苏联工作环境空气和居民区大气中有害有机物的最大允许浓度.
- [11] 谭隆春,顾润南.烟尘和有机废气治理[M].成都:四川科学技术出版社,1987:122~129.
- [12] 《三废治理与利用》编委会.三废治理与利用[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:60~61,70~72.
- [13] 郝吉明,马广大.大气污染控制工程[M].高等教育出版社.
- [14] 赵海明,赵志刚,边金花.室内环境空气质量监测与污染治理技术现状[J].中国科技信息,2005, (19): 181~189.
- [15] 田森林,宁平.有机废气治理技术及其新进展[J].环境科学动态,2001,1:23~28.
- [16] ENGLEMAN V S. Updates on Choices of Appropriate Technology for Control of VOC Emissions[J]. Metal Finishing, 2000, 98(6): 433~450.
- [17] PIRES J, CARVALHO A, CARVALHO M B. Adsorption of volatile organic compounds in zeolites and pillared clays [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 43(3):277~280.
- [18] 闫勇.有机废气中 VOCs 的回收方法[J].化工环保,1997,17:332~335.
- [19] 阎勇.膜分离技术在有机废气处理中的应用[J].现代化工,1998,11:19~22.

- [20] 孙学习,孙珮石,等.生物法净化低浓度有机废气技术研究应用进展[J].昆明理工大学学报,2004.10,29(5):115~119.
- [21] 郝吉明,马广大.大气污染控制工程(第二版)[M].北京:高等教育出版社,2002.
- [22] KIM H J, NAH S S, MIN B R. A new technique for preparation of PDMS pervaporation membrane for VOC removal[J]. *Advances in Environmental Research* ,2002, 6(1): 255~264.
- [23] 李国文.挥发性有机废气(VOCs)的污染控制技术[J].西安建筑科技大学学报,1998,30(4):399~402.
- [24] 段晓东,孙德智,胡松涛.光催化氧化法处理挥发性有机物研究进展[J].哈尔滨建筑大学学报,2002, 35 (5):55~59.
- [25] 孙德智.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [26] 谭天恩,聂勇,晏乃强.第十一届全国化学工程科技报告会论文集[C].湘潭:中国化工学会化学工程专业委员会, 2002.
- [27] YAN K, HEESCH E J M, PEMEM A J M. Elements of pulsed corona induced non-thermal plasmas for pollution control and sustainable development[J]. *Journal of Electrostatics*, 2001, 51(3):218~224.
- [28] F Coeuret. *J. App l. Electrochem.* , 1980 (10) : 687~ 696.
- [29] 草壁克己,等.工业用水[J], 1983 (298) : 25~ 33.
- [30] 覃奇贤,等.电镀与环保[J], 1990, 14 (2) : 23~ 25.
- [31] Evans J W 1 P roc. *Electrochem.*, 1988 (18) : 504~ 507.
- [32] K Rajeshwar et al. *J. App l. Electrochem.* ,1994 (24) : 1077~1091.
- [33] Bickhurst J R et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116, 1600.
- [34] 陈武,李凡修,梅平.三维电极方法降解模拟废水COD机理研究[ J ].*环境科学与技术*, 2002, 25 (1) : 11~12.
- [35] YA XIONG, HANS T K. An Experimental Investigation of Chemical Oxygen Demand Removal from the Wastewater Containing Oxalic Acid using Three - phase Three - dimensional Electrode Reactor .[ J ]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 7: 139~145.
- [36] YA XIONG, PETER J, STRUNK, etc. Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three – phase three - dimensional electrode[ J ]. *Water Research*, 2001, 35 ( 7) : 4226~4230.

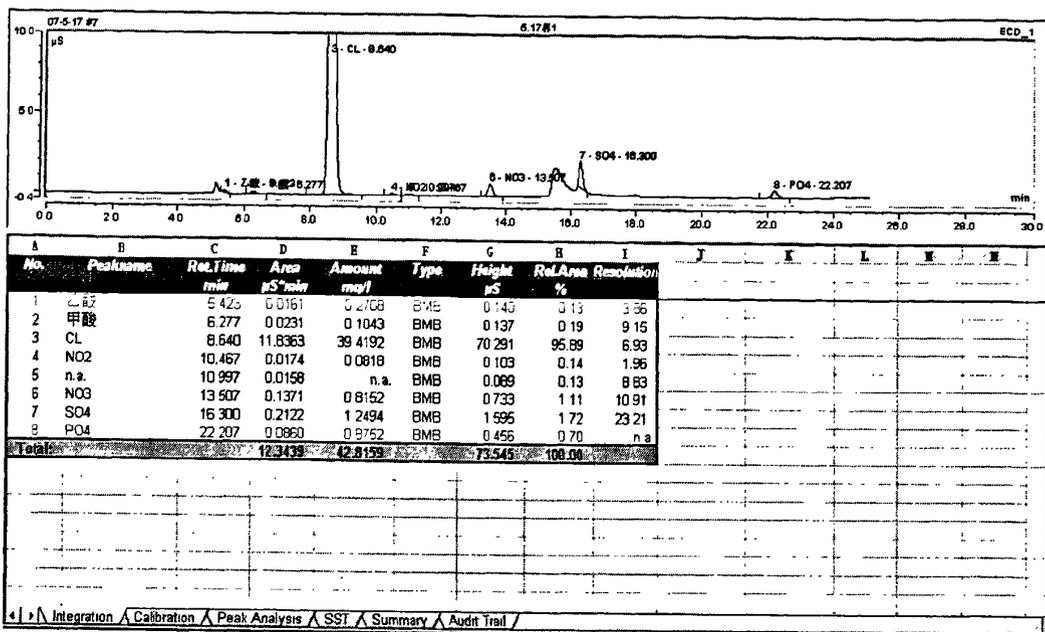
- [37] 宋卫锋,倪亚明,何德文.电解法水处理技术的研究进展[J].化工环保,2001,21(10): 11~15.
- [38] 熊英健,范娟,朱锡海.三维电极电化学水处理技术研究现状及方向[J].工业水处理,1998,18(8):5~8.
- [39] 董献堆,陈平安,陆君涛,等.电解用三维电极体系的研究与发展[J].化学通报,1997,60(5): 12~150.
- [40] 李敏,郭玉凤,庞会从.三维电极电解法在有机废水处理中的应用[J].河北化工,2004,6,6: 63~65.
- [41] 李良红,梅平,李绍文,等.三维电极电助光催化在有机废水处理中的应用研究进展[J].化学工程师,2005,116 (5) :45~47.
- [42] 汪群慧,张海霞,马军,等.三维电极处理生物难降解有机废水[J].现代化工,2004,24 (10) :56~59.
- [43] 蒋萌阳,朱建荣,戴静波.复极性三维电极处理印染废水的能耗分析[J].宁波工程学院学, 2005,17 (2) :21~23.
- [44] 刘晓波,何国建.活性炭三维电极法对印染废水的处理研究[J].环境污染治理技术与技术, 2004,5 (3) :59~62.
- [45] 陈武,杨昌柱,梅平,等.三维电极电化学方法处理印染废水实验研究[J].工业水处理, 2004, 24 (8) :43~45.
- [46] 张斌,刘井军,车玉泉.三维电极法处理印染废水的实验研究[J].吉林化工学院学报,2005,22 (4) :19~21.
- [47] 薛松宇,孙宝盛,于冰.三维电极反应器处理染料废水的研究[J].天津工业大学学报,2005,24 (3) :24~27.
- [48] 崔艳萍,杨昌柱.复极性三维电极处理含酚废水的研究[J].能源环境保护,2004,18 (1) :23~26.
- [49] 孙秀丽,凤颀,张洪林.复极性三维电极处理硝基苯废水中各影响因子分析[J].辽宁化工,2006,35 (5) :266~268.
- [50] 陈武,梅平.三维电极电化学方法处理含锌废水的试验研究[J].长江大学学报(自科版),2006,3 (3) :35~38.
- [51] 陈武,李凡修,梅平.三维电极方法降解模拟废水 COD 机理研究[J].环境科学与技术,2002,25 (1) :11~14.
- [52] JIANG L M, LIU Z F, TANG J, etc. Three-dimensional micro-fabrication on copper and

- nickel[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005 (581) :153~158.
- [53] YA XIONG, HE CHUN, HANS T. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol.[J]. *Chemosphere*, 2003 (50) :131~136.
- [54] CARLOS, YU TONG, Development of an automation system to evaluate the three-dimensional oxygen distribution in wastewater biofilms using microsensors[J]. *Sensors and Actuators*, 2006 (113) :47~54.
- [55] YOON S L, SEIK P, YONG H K, etc. Three-dimensional analysis of electrode behavior in a human cochlear model[J]. *Medical Engineering & Physics*, 2005 (27) :695~703.
- [56] VANDEVIVERE P C, BIANCHI R, VERSTRAETE W. Treatment and reuse of waste-water from the textile wetprocessing industry[J]. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 1998, 72:289~302.
- [57] MARCO P, CARLO S, GIACOMO C. Electrochemical remediation of copper (II) from an industrial effluent Part II: three-dimensional foam electrodes, *Resources [J], Conservation and Recycling*, 1999 (27):299~307.
- [58] 周抗寒. 复极性固定床电解槽内电极电位的分布[J]. *化学环境*, 1994, 13(4):318~322.
- [59] 朱锡海, 陈卫国. 三维电极反应器. 中国发明专利, 2004.
- [60] PLETCHER D, WHYTE L. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams [J]. *Appl Electrochem*, 1991, 21:659~665.
- [61] LEROUX F. Flow-by electrodes of ordered sheets of expanded metal [J]. *Electrochem. Acta*, 1985, 30:167~172.
- [62] GOODRIDGE F, VANCE C J. The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode[J]. *Electrochem. Acta*, 1977, 22:1073~1077.
- [63] SCOTT K. A consideration of circulating bed electrodes for the recovery of metal from dilute solutions[J]. *Appl. Electrochem*, 1988, 18:504~510.
- [64] STANKOVIC V D, STANKOVIC S. An investigation of the spouted bed electrode cell for the electrowinning of metal from dilute solutions[J]. *Appl electrochem*, 1991, 21:124~131.
- [65] VILAR E O, COEURET F. Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow [J]. *Electrochem acta*, 1995, 40:585~592.
- [66] MATLOSZ M. Electrochemical engineering analysis of multisectioned porous electrodes[J]. *Electrochem. Soc*, 1995, 142:1915~1922.

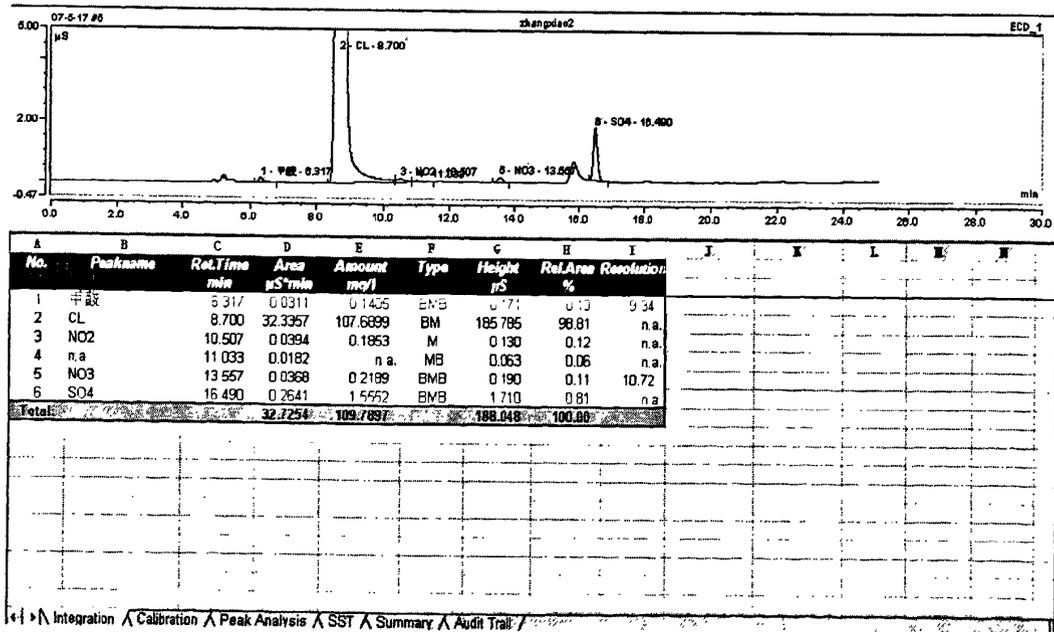
- [67] 陈卫国,朱锡海,等.三维电极催化氧化法连续处理有机废水装置[J].实用新型装置,2003
- [68] 陈卫国,朱锡海,等.合成洗涤剂废水处理的一种新工艺[J].环境工程,1997,15 (6):17.
- [69] 陈卫国,朱锡海.电催化产生 $H_2O_2$ 和 $\cdot OH$ 及去除废水中有机污染物的应用[J].中国环境科学,1998,18(2):148~150.
- [70] 朱锡海,陈卫国,等.氧化絮凝复合床水处理新技术的研究[J].中山大学学报,1998,37(4): 80
- [71] 陈卫国,朱锡海,等.鱼类加工废水絮凝床-SBR 处理技术的应用[J].环境污染与防治,1999,21(4):8.
- [72] 张剑辉,陈卫国,等.氧化絮凝复合床水处理新技术的基础研究[J].中山大学学报,1999,38(5):54.
- [73] 彭玉凡,陈卫国,等.油漆废水处理技术的试验—混凝沉淀和氧化絮凝复合床的应用[J].工业水处理,2000,20(1):13.
- [74] 彭玉凡,陈卫国,等.OFR—SBR 联合工艺处理医药废水的研究[J].水处理技术,2000,26(1):56.
- [75] 张成光,缪娟,符德学.三维电极电化学技术处理废水的研究进展[J].焦作大学学报,2006,3:61~62.
- [76] 熊英健,范娟,朱锡海.三维电极电化学水处理技术研究现状及方向[J].工业水处理,1998,18 (1) :5~9.
- [77] 谢建治,李博文,张书廷,等.三维电极体系工作机理探讨[J].河北农业大学学报,2005,28 (2) :108~111.
- [78] 汪涵.电化学技术在环保领域的应用[J].化工环保,2005,25(5):361~363.
- [79] 黄成吉.电化学脱硫技术综述[J].华中电力,2004,5(17):52~55.
- [80] 黄成吉.几种电化学脱硫技术的介绍[J].广西电力,2004,5:63~65.
- [81] COMINELI C H, NERINI A. A oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment[J]. Appl Electrochem, 1995,25:23~29.
- [82] BRILLAS E, MUR E, CASADO J. Iron catalysis of mineralization of aniline using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode[J]. Electrochem.Soc,1996,143:L49~52.
- [83] 张敏.双氧水氧化苯乙烯制苯甲酸的机理研究[J].合成化学,2006,14 (2) :143~146.

## 附录:

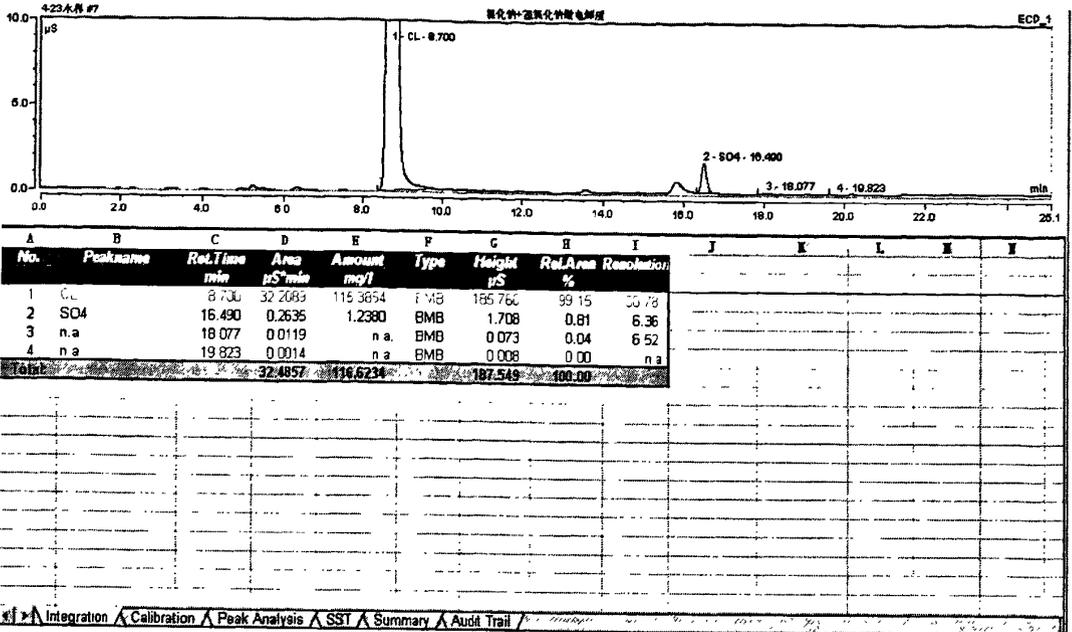
以水作为电解质的离子色谱图:



以NaCl作为电解质的离子色谱图:



以NaOH作为电解质的离子色谱图:



## 研究生阶段发表的论文

- [1] 张晓, 崔凯军, 黄立维, 等. 电化学反应器去除硫化氢废气实验研究[J]. 工大学报, 2008.5.
- [2] 曹惠云, 黄立维, 张晓, 等. 电化学反应器去除甲苯废气实验研究[J]. 工大学报, 2008.2, 36(1):26~29

5

## 致 谢

在论文的完成过程中，得到了许多人的帮助和支持，首先非常感谢我的导师黄立维老师，在三年的研究生学习生活中，他不仅在学业和科研方面不断给予我指点和帮助，在日常生活中也给我以细致入微的关怀。他严谨认真的学术态度、精益求精的作风、渊博的知识和孜孜不倦的精神，是我在以后的学习工作中，永远学习的榜样。

同时还要感谢我的同门潘利红，师弟高林和师妹张永霞，感谢他们在实验中给我的诸多帮助和支持，使我得以顺利的完成我的毕业实验。

感谢母校浙江工业大学在我的成长过程中给予我的帮助和关怀，也感谢三年来教导我的众多老师。最后，衷心感谢多年来默默关怀和支持我的家人。

张 晓

2008.5