

多针-水膜电极电晕放电脱硫研究

黄叙然 李国锋 李杰* 吴彦

(大连理工大学静电与特种电源研究所 大连 116024)

摘要 采用不锈钢多针作为高压电极系统,水膜为低压电极,负直流高压电源供电,含二氧化硫(SO_2)的污染气体从高压电极系统的轴向进入,沿着电晕放电电场从水膜上方通过,在电晕放电等离子体和水吸收共同作用下,生成硫酸使 SO_2 得到脱除.主要研究了放电电压、气体中 SO_2 初始浓度和气体在电极系统的停留时间对脱硫效果的影响,并测试了水中 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子浓度,分析 SO_2 脱除机制.结果表明,电晕放电和水吸收对 SO_2 脱除具有很好的协同作用,脱硫效果明显升高, SO_2 转变生成硫酸量的体积分数提高,脱硫效果随电压增加和停留时间的增加而增加,初始浓度对脱硫效果有影响.当 SO_2 初始浓度(体积分数)为 430×10^{-6} ,施加电压为 14.5 kV,停留时间为 7.5 s 时,脱硫效率达 90% 以上.

关键词 多针-水膜电极系统;负直流电晕放电;协同效应;脱硫

中图分类号: X701.3; TM89 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2649-05

Desulphurization with Multi-Needle-Water Film Electrodes by Corona Discharge

HUANG Xu-ran, LI Guo-feng, LI Jie, WU Yan

(Institute of Electrostatic and Special Generator Research, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract The study of this paper adopted stainless steel multi-needle as a high voltage electrode system, and water film as low voltage electrode. The electrodes were supplied with negative DC high voltage. Polluted gas containing sulfur dioxide (SO_2) flowed into the corona discharge field from the center of the high voltage electrode system in an axis direction, then get across the water surface. Under the effect of corona discharge plasma and water absorption, SO_2 was removed by converting it into sulfuric acid. The effect of the three factors which were the applied voltage, SO_2 inlet concentration and duration of the exposure to the corona discharge on desulphurization efficiency has been studied mostly. Moreover, the concentrations of SO_3^{2-} and SO_4^{2-} ions in the water were measured and the mechanism of desulphurization was analyzed. The results showed that there was a synergistic effect on the removal of SO_2 when combining corona discharge and water absorption, and both the desulphurization efficiency and the amount of sulfuric acid increased evidently. As the applied voltage and the duration increased, the desulphurization efficiency increased. Also, the SO_2 inlet concentration had effect on desulphurization efficiency. When the SO_2 inlet concentration was 430×10^{-6} , the voltage was 14.5 kV and the duration was 7.5 s, a desulphurization efficiency of more than 90% could be attained.

Key words multi-needle-water film electrodes; negative DC corona discharge; synergistic effect; desulphurization

脉冲放电等离子体烟气脱硫技术于 1986 年提出,之后该技术被广泛研究,在实验室里已得到一些较好的结果^[1,2],意大利^[3]、韩国^[4]等国家进行了小规模工业实验,大连理工大学静电研究所对烟气量为 $1\ 000 \sim 3\ 000 \text{ m}^3/\text{h}$ 脱硫进行了大量实验^[5],并与中国工程物理研究院联合进行了烟气流量 $20\ 000 \sim 50\ 000 \text{ m}^3/\text{h}$ 脱硫中试实验.脉冲电晕放电烟气脱硫原理和电子束脱硫原理^[6-8]基本相同,优点是不产生废水废渣,能同时脱硫脱硝,脱硫效率高,副产物可作农用化肥^[9].但该技术还存在一些问题需要研究解决,如反应机制不十分明确^[10,11],大功率、窄脉冲、长寿命的高压脉冲电源,放电反应器设计方法,电源与反应器的匹配等问题^[5,12]尚需解决.

直流电晕放电具有原理简单^[13-16],运行稳定,设备成本低,能量利用效率高等优点,被广泛应用于静电除尘和空气净化等领域,且利用直流电晕放电

和水膜电极结合用于脱除 NO_x 具有较好的效果^[17].本实验采用不锈钢多针作为高压电极系统,水膜为低压电极,负高压电源供电,含 SO_2 的污染气体从高压电极系统的轴向进入,沿着放电区从水膜上方通过,在放电和水吸收共同作用下,生成硫酸使 SO_2 得到脱除并回收硫酸,开展了脱硫效率与相关因素关系的研究.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验反应器为多针-水膜电极结构.烟气脱硫反

收稿日期 2007-09-05;修订日期 2007-11-26

基金项目 高等学校博士学科点专项科研项目(2005141002);辽宁省教育厅科研课题项目(20060118)

作者简介 黄叙然(1983~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制, E-mail: envigrahxr@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lijie@dlut.edu.cn

应系统如图 1 所示. 反应器外壳为圆柱形, 由聚乙烯材料制成, 其内部直径为 $D = 195 \text{ mm}$, 高 $H = 120 \text{ mm}$; 不锈钢针电极直径为 1 mm , 长度为 $L = 10 \text{ mm}$, 放电端磨成针状, 针电极数共 $n = 60$, 分布在直径为 $d = 170 \text{ mm}$ 的不锈钢板上, 相邻针电极距离 $P = 20 \text{ mm}$ (图 2), 针电极通过螺柱与高压连接. 水通过浸没在其中的铜环与地连接, 不锈钢环直径与反应器外壳内部直径相同. 水厚度为 $h = 19 \text{ mm}$, 水的体积 $V = 570 \text{ mL}$, 放电间隙 $S = 10 \text{ mm}$.

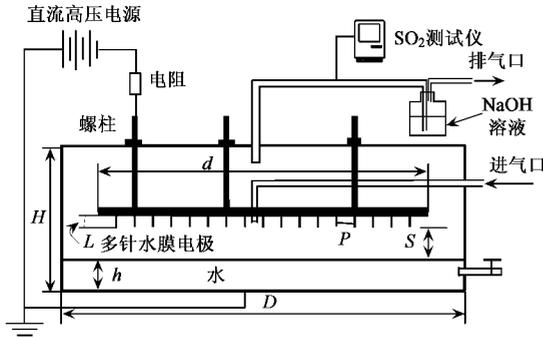


图 1 实验系统示意

Fig.1 Sketch of experimental system

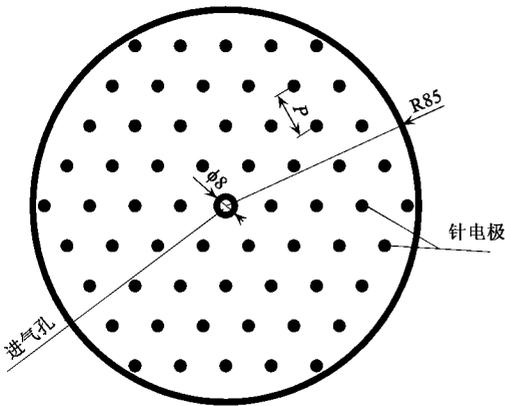


图 2 针电极分布示意

Fig.2 Distribution sketch of needle electrodes

1.2 实验方法

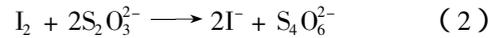
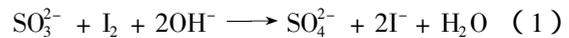
传统的烟气进出方式为从一端进入, 从另一端排出^[18-20], 而本实验的烟气进出方式与传统的不同, 实验过程中烟气由针板圆心处进入圆形电晕放电电场的中心, 电场中心的气体压力增大, 由于针电极在针板上分布均匀, 从而使得气体呈辐射状经过圆形放电区域, 通过放电处理后绕过针板电极, 向上进入反应器外壳上盖板圆心的出气口, 经检测 (检测器 SOA-7000, SHIMAZU, 日本) 和尾气吸收装置 (2

mol/L 氢氧化钠溶液) 排出. 烟气由高压电极轴向进入, 沿电晕区的轴心呈向外辐射状流出经过电晕区, 目的是为了确保所有烟气都被电晕放电等离子体区作用. 烟气在放电区停留的时间通过控制烟气流量的转子流量计控制. 实验过程中采用负直流高压电源, 电压的变化范围是 $0 \sim 20 \text{ kV}$.

为了考察该种脱硫方法的有效性, 本实验在不同的模拟烟气流量、 SO_2 的初始浓度和电压等条件下进行脱硫, 并且对放电过程中产生的臭氧、自由基在脱硫中起的作用进行探讨.

1.3 SO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的测定

SO_3^- 离子的浓度使用碘量法^[21]测定, 其测量范围为 0.2 mg/L 以上. 先用 0.01 mol/L 的硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液标定碘溶液的浓度 c_1 (mol/L), 接着在弱碱性条件下用 0.02 L 碘液氧化适量的样品溶液 V_1 (L), 过量的碘液用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液 (L) 滴定, 测定过程中主要发生的化学反应为:



根据滴定原理, 由下式可计算出 SO_3^- 离子的浓度:

$$c_{\text{SO}_3^-} (\text{mg/L}) = (20c_1 - 0.05 \times 0.01 V) \times 80 \times 1000 / V_1 \quad (3)$$

用 EDTA 法测定 SO_4^{2-} 离子的浓度^[21]. 先用过量的氯化钡溶液将样品溶液中的硫酸根离子沉淀完全, 过量的钡离子用 EDTA 二钠 (乙二氨四乙酸二钠) 盐溶液滴定. 根据滴定原理, SO_4^{2-} 离子的浓度计算式为:

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} (\text{mg/L}) = (V_2 - V_3) c \times 96.06 \times 1000 / V \quad (4)$$

式中, V_2 为滴定同样体积氯化钡所消耗的 EDTA 溶液的体积 (L); V_3 为滴定过量的氯化钡消耗的 EDTA 溶液的体积 (L); V_4 为样品的体积 (L); c 为 EDTA 溶液的浓度 (mol/L).

2 结果与分析

实验考察了在这种反应器的设计结构下, 电晕放电和水吸收对烟气脱硫的协同效应, 以及不同的实验条件对脱硫效率的影响.

为了弄清水和放电在 SO_2 脱除过程中的贡献大小, 将有电无水、有水无电以及水电共存 3 种情况下

的脱硫效率在同一图中表示出来(图3)。

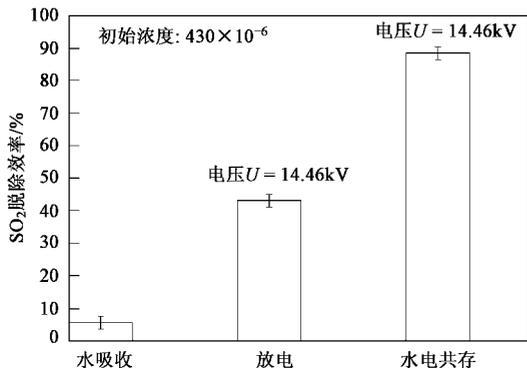


图3 脱硫效果比较

Fig.3 Comparison of desulphurization efficiency

由图3可见,SO₂的初始浓度(体积分数)为430 × 10⁻⁶,当单独用水吸收时,脱硫效率为5.6%左右;当施加14.5 kV电压,但不加水时,脱硫效率大约为42%,但当既施加14.5 kV电压又加水时,脱硫效率可达90%以上.所以放电和水共存条件下的脱硫效率大于单独水吸收与单独放电的脱硫效率之和.从而表明单独放电或单独水吸收时的脱硫效果都较小,而水电共存时,脱硫效果大大提高,水和放电对烟气脱硫具有协同效应.

当水和放电共存,其他条件不变时,随着烟气中的SO₂初始浓度逐渐升高,脱除效率基本呈线性下降(图4).图5为施加电压对SO₂脱除浓度及对应的效率影响曲线.从中可以看出,SO₂的脱除浓度及对应的效率随着电压的升高而增加.当电压固定为14.5 kV,把烟气中SO₂的初始浓度(体积分数)分别为315 × 10⁻⁶、430 × 10⁻⁶、530 × 10⁻⁶的条件下脱硫效率随烟气的停留时间的变化曲线在同一个图中表

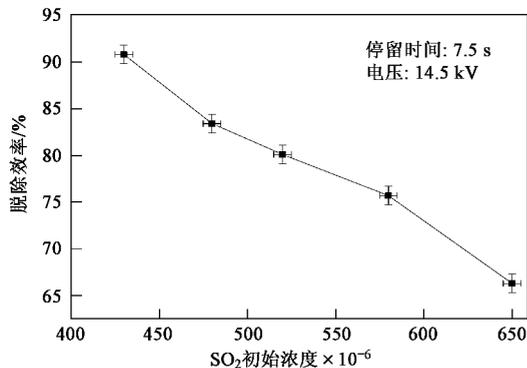


图4 脱硫效率与进气中SO₂初始浓度的关系

Fig.4 Relationship between desulphurization efficiency and SO₂ inlet concentration

示出来(图6),显然随着烟气停留时间逐渐增大,脱硫效率增大,但是SO₂初始浓度的增大对脱硫效率却有抑制作用.特别是当施加14.5 kV电压,烟气的停留时间为7.5 s时,SO₂初始浓度为430 × 10⁻⁶时,脱硫效率可达到90%以上.

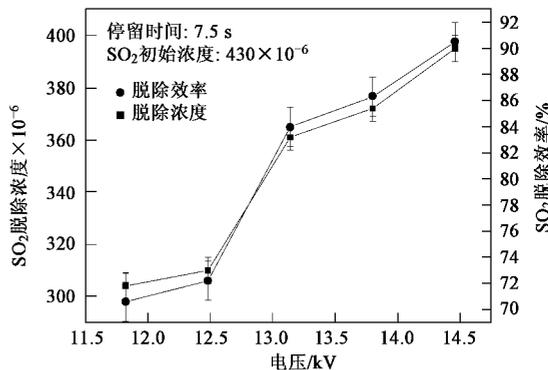


图5 电压对SO₂脱除浓度及对应的效率的影响曲线

Fig.5 Effects of applied voltage on SO₂ removal concentration and the corresponding removal efficiency

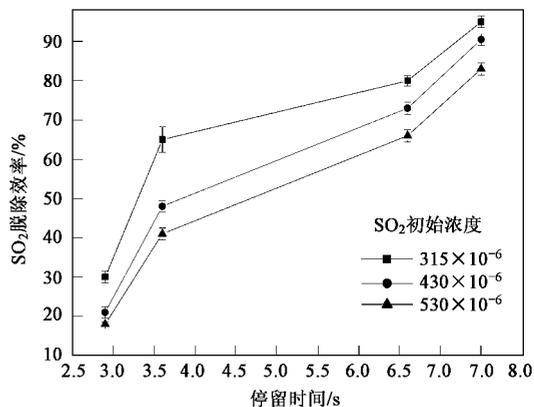


图6 停留时间与脱硫效率的关系曲线

Fig.6 Relationship between exposure duration and desulphurization efficiency

3 讨论

脱硫效率随电压升高而增大(图5),其主要原因有两方面:①电压升高,放电间隙电子浓度提高,从而使得SO₂与电子吸附的几率增大,在强电场力作用下,加快了SO₂被水吸收的速度^[20].②电压升高,电场强度增大,产生的氧化性粒子增多,因此SO₂被氧化的量也增多,从而促进了脱硫效率的提高.但烟气中SO₂初始浓度增大时,脱硫效率减小(图4),这主要是由于SO₂是极性分子,容易吸附电子形成负离子,当SO₂浓度增大时,其荷电的分子数

增多,但相对于电子在电场中的运动速度来说, SO_2^- 是静止的,从而大量的 SO_2^- 对电场产生削弱作用,导致脱硫效率的降低^[18].增加烟气在放电区的停留时间, SO_2 吸附电子以及与其它带电粒子碰撞的机会大大增加,脱硫效果也明显提高(图6).

为更好地解释 SO_2 脱除机制,对水中产物、pH

值以及电导率进行了测试.在气体停留时间 $t = 7.5$ s, SO_2 的初始浓度为 430×10^{-6} ,电压为14.5 kV的条件下,表1分别显示了在施加电压与否条件下脱硫运行不同时间后水的电导率和pH值,相应的水中的 SO_3^- 和 SO_4^- 离子浓度如图7所示.

显然不管放电与否,水的电导率随着运行时间

表1 处理不同时间后反应器中水的电导率和pH值

Table 1 Conductivity and pH value of water in the reactor before and after SO_2 treatment

项目	运行时间(不放电)/min						运行时间(放电)/min				
	0	10	20	30	40	60	10	20	30	40	60
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	133	156	190	733	826	904	245	373	636	890	1 042
pH	7.26	6.48	4.73	2.45	2.41	2.35	2.98	2.65	2.45	2.33	2.27

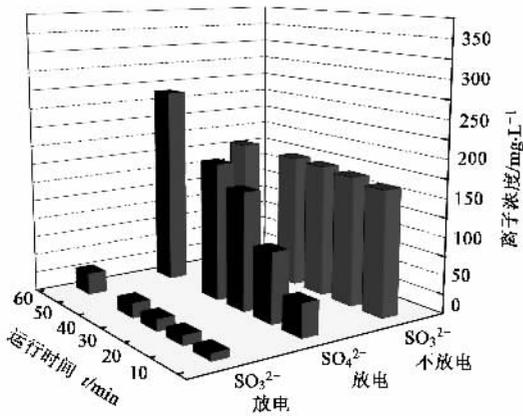


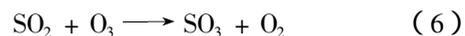
图7 反应器水中 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子浓度

Fig.7 Concentration of SO_3^{2-} and SO_4^{2-} ions in reactor's water

变长而增大,pH值减小,但运行的时间相同时,放电后的水的电导率比不放电的水的电导率更大,pH值更小(表1),从而说明放电与否都增加了水中离子浓度,且酸性增强,但放电条件下水中离子浓度以及酸性较不放电的增加更快.由图7可看出,施加电压的条件下,水中的 SO_4^{2-} 浓度比 SO_3^{2-} 大得多,且 SO_4^{2-} 的浓度逐渐增大.而当不施加电压时,水中离子主要是 SO_3^{2-} ,且其浓度很快增大,之后变化很小.由此说明单独放电对脱硫效率的贡献并不大,但当有水存在时,放电对 SO_2 的脱除贡献很大, SO_2 的氧化主要在水中完成.另外,当只用水吸收,运行10 min时,水中的 SO_3^{2-} 浓度已经达到150 mg/L,之后其浓度增长缓慢.主要是因为脱硫开始时,液面两侧形成较大的 SO_2 浓度差,从而加速了 SO_2 向水面扩散的速度, SO_2 溶入水中,与水反应生成 H_2SO_3 ,一方面,由于 H_2SO_3 不稳定,容易分解出 SO_2 分子,导致液面两侧 SO_2 浓度差变小,降低了 SO_2 溶入水中的

速度,另一方面,随着 SO_2 继续溶入水中,生成的 H_2SO_3 逐渐增多,使朝着分解出 SO_2 方向的反应速率增大,所以 SO_3^{2-} 浓度也逐渐增长缓慢.但当施加电压后,在运行到60 min时,水中 SO_3^{2-} 浓度只达到25 mg/L左右,而 SO_4^{2-} 的浓度达到了大约250 mg/L,这是因为在放电过程中产生了具有强氧化性的 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基溶入水中,使 SO_3^{2-} 被氧化成 SO_4^{2-} ,速度加快,而且 SO_4^{2-} 十分稳定,所以 SO_3^{2-} 的浓度较低,而 SO_4^{2-} 的浓度升高.根据图7水中的离子浓度可看出水中 SO_3^{2-} 浓度达到约150 mg/L后基本趋于平缓,不放电时水使用10 min后 SO_3^{2-} 就达到150 mg/L,所以需要每隔10 min换1次水,而放电时水使用1 h后 SO_3^{2-} 浓度只有25 mg/L,而 SO_4^{2-} 的存在对水的使用时间的影响可忽略,因此水电共存时水可以每隔6 h换1次,从而大大地延长了水的使用时间.

由以上分析可以推断出 SO_2 脱除的主要过程(图8):一部分 SO_2 分子直接扩散到水里;一部分 SO_2 与电子吸附或与粒子碰撞后在电场力作用下进入水中, SO_2 进入水中与水结合生成 H_2SO_3 ,然后被强氧化性粒子氧化.对于 H_2SO_3 的形成和 SO_2 被氧化过程,发生的主要化学反应有^[22]:



放电过程产生的臭氧(O_3)和 $\cdot\text{OH}$ 自由基对 SO_2

的氧化反应发挥主要作用.在有电无水的情况下,产生的主要是 O_3 ,主要发生的化学反应是式(6), O_3 对脱硫效率起主要的贡献,脱硫效率只有 5%左右(图 3);当只有水吸收时,发生的主要化学反应是式(5),对脱硫效率起主要贡献的是水吸收,脱硫效率能达到 45%左右(图 3);当水电共存时,脱硫效率可达到 90%左右(图 3),在这过程中既有水的吸收,也有 SO_2 荷电而被电场力加速溶入水中以及 SO_2 被氧化,因此效率大幅度升高.

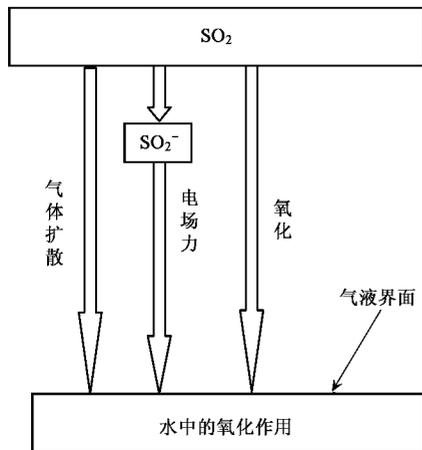


图 8 SO_2 的脱除过程

Fig. 8 Gas transfer process of SO_2

4 结论

(1) 采用负直流电晕放电和水吸收共同作用对烟气脱硫具有协同效应,脱硫效率较单独放电或水吸收有明显的提高.

(2) 在水和放电协同作用下,脱硫效率随着放电电压和停留时间的增加而提高,但是当 SO_2 初始浓度增加时,脱硫效率逐渐变小.

(3) 分别对放电和不放电条件下不同处理时间后水中 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子浓度分析,显示协同效应使 SO_2 转变生成硫酸量的体积分数大幅度提高,放电条件下更有利于 SO_2 被水吸收和生成硫酸.

参考文献:

[1] Onda K, Kasuga Y, Kato K, *et al.* Electric discharge removal of SO_2 and NO_x from combustion flue gas by pulsed corona discharge [J]. *Energy Convers Mgmt*, 1997, **38**(10-13): 1377-1387.

[2] Mizuno A, Clements J S, Davis R H. A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron excitation [J]. *IEEE Trans Ind Appl*, 1986, **IA-22**(3): 516-521.

[3] Lazaroiu G, Zissulescu E, Sandu M, *et al.* Electron beam non-thermal plasma hybrid system for reduction of NO_x and SO_x emissions

from power plants [J]. *Energy*, 2007, **32**(12): 2412-2419.

[4] Young S M, Ho W L, Young J H. Flue gas treatment using pulsed corona discharge generated by magnetic pulse compression modulator [J]. *J Electrostat*, 2001, **53**(3): 195-208.

[5] Wu Y, Li J, Wang N H, *et al.* Industrial experiments on desulfurization of flue gases by pulsed corona induced plasma chemical process [J]. *J Electrostat*, 2003, **57**(3-4): 233-241.

[6] Chmielewski A G. Industrial applications of electron beam flue gas treatment—from laboratory to the practice [J]. *Radiat Phys Chem*, 2007, **76**(8-9): 1480-1484.

[7] Masuda S, Hirano M, Akutsu K. Enhancement of electron beam denitritization process by means of electric field [J]. *Radiat Phys Chem*, 1981, **17**(4): 223-228.

[8] Tokumaga O, Suzuki N. Radiation chemical reaction in NO_x and SO_2 removals from flue gas [J]. *Radiat Phys Chem*, 1984, **24**(1): 145-165.

[9] Giorgio D, Civitano L. Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO_2 from flue gas [J]. *IEEE Trans Ind Appl*, 1990, **26**(3): 535-540.

[10] Jiang X D, Li R N, Qiu R C, *et al.* Kinetic model of non-thermal plasma flue gas desulfurization in a wet reactor [J]. *J Chem Eng*, 2006, **116**(2): 149-153.

[11] Li R N, Yan K P, Miao J S, *et al.* Heterogeneous reactions in non-thermal plasma flue gas desulfurization [J]. *Chem Eng Sci*, 1998, **53**(8): 1529-1540.

[12] Wu Y, Wang N H, Zhu Y M, *et al.* SO_2 removal from industrial flue gases using pulsed corona discharge [J]. *J Electrostat*, 1998, **44**(1-2): 11-16.

[13] Yan K P, Hui H X, Cui M, *et al.* Corona induced non-thermal plasmas: fundamental study and industrial applications [J]. *J Electrostat*, 1998, **44**(1-2): 17-39.

[14] Naidoo J, Goumri A, Marshall P. A kinetic of the reaction of atomic oxygen with SO_2 [J]. *Proc Combust Inst*, 2005, **30**(1): 1219-1225.

[15] Dagaonkar M V, Beenackers A A C M, Pangarkar V G. Absorption of sulfur dioxide into aqueous reactive slurries of calcium and magnesium hydroxide in a stirred cell [J]. *Chem Eng Sci*, 2001, **56**(3): 1095-1101.

[16] Chang J S, Urashima K, Tong Y X, *et al.* Simultaneous removal of NO_x and SO_2 from coal boiler flue gases by DC corona discharge ammonia radical shower systems: pilot plant tests [J]. *J Electrostat*, 2003, **57**(3-4): 313-323.

[17] Fujii T, Aoki Y, Yoshioka N, *et al.* Removal of NO_x by DC corona reactor with water [J]. *J Electrostat*, 2001, **51-52**(1): 8-14.

[18] Wang Z W, Guo J, Zeng H C, *et al.* Sulphur dioxide (SO_2) electro-transfer in electric field generated by corona discharge [J]. *Fue Process Technol*, 2007, **88**(9): 471-475.

[19] Miroslaw D, Jerzy M, Tadeusz C, *et al.* Removal of NO_x by DC and pulsed corona discharges in a wet electrostatic precipitator model [J]. *J Electrostat*, 1998, **45**(1): 25-36.

[20] Suaransan I, Ghizdavu L, Ghizdavu I, *et al.* Experimental characterization of multi-point corona discharge devices for direct ozonization of liquids [J]. *J Electrostat*, 2002, **54**(2): 207-214.

[21] 魏复盛. 水和废水分析检测方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 236-239.

[22] Wang Z W, Zeng H C, Guo J, *et al.* Sulfur dioxide (SO_2) gas transfer process enhanced by corona discharge [J]. *J Electrostat*, 2007, **63**(8): 485-489.