

电晕放电脱除硫化氢的研究

刘万波, 马懿星*, 孙鑫, 张然, 李坤林

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093)

摘要:利用直流电晕放电法脱除 H₂S 气体, 并对电极形状、电极间距、温度和气氛进行了考察, 结合不同输入能量比 (specific input energy, SIE) 条件下 H₂S 的转化率、总能量产率等进行综合分析。结果表明, 电晕区较为均匀的圆钢型电极和较小的电极间距有利于 H₂S 气体转化反应的进行; 电压相同时, 温度越高 H₂S 的转化率越高, 但是 SIE 相同时, 温度越高 H₂S 的转化率反而越低, 所以电晕放电脱除 H₂S 气体时温度的选择应根据实际需求而定; 即使较高浓度的 CO 的存在, 也不影响 H₂S 的转化, 输入能量较高时微量的 CO 转化为 CO₂。

关键词:电晕放电; 硫化氢; 低温等离子体

中图分类号: X512

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0117-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.026

Study on removing hydrogen sulfide by corona discharge

LIU Wan-bo, MA Yi-xing*, SUN Xin, ZHANG Ran, LI Kun-lin

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: It is an essential process in many industries to remove hydrogen sulfide gas by DC corona discharge. The effect of electrode shape, electrode spacing, temperature and atmospheric conditions on the conversion rate and total energy yield of H₂S are investigated. In conclusion, round steel electrode with a more uniform corona area and smaller electrode spacing are favorable for the H₂S conversion by corona discharge. Hydrogen sulfide conversion efficiency increases with temperature in the same voltage, however, the conversion efficiency decreases as the temperature increases in the same specific input energy (SIE). So, the reaction temperature must be determined by actual needs. Even if there is a higher concentration of CO, it does not affect the conversion efficiency of H₂S. Some CO can be converted into CO₂ with a higher SIE.

Key words: corona discharge; hydrogen sulfide; low temperature plasma

硫化氢(H₂S)气体主要来源于石油加工、天然气加工、煤气制造、化工生产和污水处理等过程, 具有较强的毒性、酸性和腐蚀性, 不仅危害人体健康, 还会对工业设备及管路造成严重的腐蚀, 而且极微量的硫化氢的存在就会导致催化剂的失活。如果存在于燃料中燃烧后硫化氢会转化成二氧化硫排放到大气中, 成为最重要的大气污染物之一, 也是酸雨形成的罪魁祸首^[1-2]。如果存在于黄磷尾气中, 则会限制 CO 的再次利用。H₂S 的去除主要有物理化学吸收法、湿式氧化法、膜分离法、分子筛法等。采用物理化学法需高温、高压和昂贵的催化剂等条件, 投资和运行成本高、效率低; 湿式氧化法一般需要比较高的溶液循环量和大的再生器, 而且单套处理能力偏小, 同时也不适合处理 CO₂ 含量较高的原料气, 并且还存在着废料处理等问题, 这在一定程度上限制了其应用; 而提高膜的选择性、降低膜的制造成本、延长膜的使用寿命等是膜分离法不得不克服的问

题; 分子筛法方便灵活, 能适应各种操作条件的变化, 但因为复杂的造膜工艺使得膜系统造价昂贵, 以及在工业条件下膜的性能不够稳定, 所以至今尚未在工业上广泛应用^[3]。目前开发的低温等离子体技术也应用广泛。

等离子体是高能电子、自由基等活性粒子组成的一种高反应活性流体, 理论上可以引发许多用常规方法难以发生的化学反应。等离子体的产生方法有很多, 其中电晕放电是应用较为广泛的一种方法。Yan^[4]用直流电晕放电法将对氯苯酚分解成为容易生物降解的物质; An^[5]利用电晕放电技术将苯酚分解为小分子有机酸; Preis^[6]提出电晕放电处理食品行业挥发性有机气体。电晕放电可以引发许多用常规方法难以发生的化学反应, 所以电晕放电在气体净化领域具有无可比拟的优势。

电晕放电过程中, 电子雪崩后产生大量的高能电子, 在电场力的作用下向正极运动, 在运动过程中

收稿日期: 2018-06-29; 修回日期: 2019-01-09

基金项目: 云南省高新技术产业发展项目

作者简介: 刘万波(1995-), 女, 本科生, 主要从事大气污染及控制的研究, liuwambo333@163.com; 马懿星(1988-), 女, 博士, 讲师, 从事大气污染及控制的研究, 通讯联系人, mayixing99@163.com。

高速电子与不同气体分子碰撞,使得气体分子得到激发生成大量自由基和活性粒子,高能电子撞击使硫化氢气体发生解离和转化^[7]。所以笔者采用负电晕放电法对 H₂S 进行转化脱除,并对电极形状、电极间距、温度以及气氛的转化率、能量产率进行考察分析,进而得出负电晕放电脱除 H₂S 时的最优条件。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。

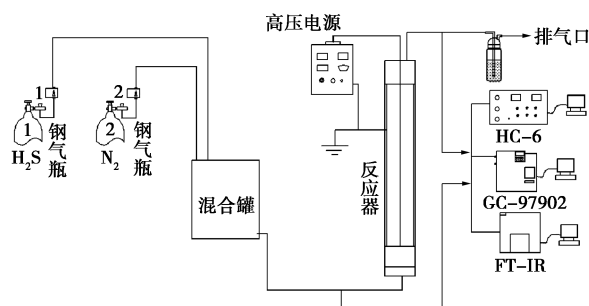


图 1 实验装置图

实验装置主要分配气系统、高压电源供电系统、线-筒式电晕放电反应器及烟气测量系统等。H₂S 的初始体积分数为 1 140 μL/L, 气体流量为 300 mL/min, 直流高压电源电压范围为 0~120 kV, 电流为 0~5 mA。反应器处理后的气体由烟气测量系统中的微量磷硫分析仪、GC-97902 色谱分析仪、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 等分别进行检测^[8-9]。

1.2 评价方法

通过对硫化氢 (H₂S) 进行电晕放电处理, 考察转化效果和能量消耗情况。其中, 转化效果由转化率来体现。而能量的消耗则由引入的输入能量比 (specific input energy, *SIE*) 和能量产率 (energy yield, *EY*) 进行分析衡量^[10-11]。*SIE* 是处理 1 L 气体需要消耗的电能, J/L; *EY* 表示每消耗 1 kW 的能量

可以转化多少污染物, g/kW·h。H₂S 的转化率、输入能量比及 H₂S 的能量产率计算式分别为:

$$\text{Conv}(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$[(\text{H}_2\text{S})_{\text{in}} - (\text{H}_2\text{S})_{\text{out}}] / (\text{H}_2\text{S})_{\text{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SIE} = \text{功率}(\text{W}) / \text{气体流量}(\text{L/s}) \quad (2)$$

$$\text{EY}(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$[(3.6 \times 34) / 22.4] \times [(\text{H}_2\text{S})_{\text{in}} - (\text{H}_2\text{S})_{\text{out}}] / \text{SIE} \quad (3)$$

其中: $(\text{H}_2\text{S})_{\text{in}}$ 为硫化氢初始浓度; $(\text{H}_2\text{S})_{\text{out}}$ 为硫化氢处理后浓度。式 (2) 中: 消耗的能量与加载的电压和电流有关, 等于电流、电压的乘积再乘以加载的时间, 气体流量为实验中的实际流量; 式 (3) 中: 3.6 为时间关系转化因子, 22.4 为标准状况下 1 mol 气体的体积, 34 为 H₂S 的摩尔质量^[10]。

2 实验结果与讨论

2.1 电极形状对 H₂S 转化的影响

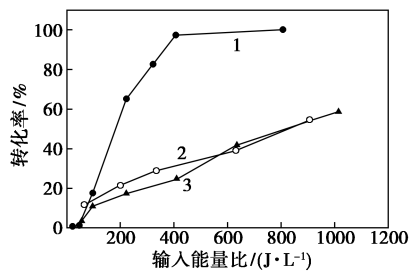
不同电极形状对气体的转化效果有一定的影响^[11-13]。实验中考察了圆钢、锯齿和狼牙棒电极对 H₂S 去除效果的影响。

不同电极对 H₂S 的转化效果如图 2 所示。由图 2 可以看出, *SIE* 相同时, 圆钢型极线对 H₂S 的转化效果优于锯齿和狼牙棒型电极, 其在 *SIE* 值为 21.77 J/L 时就对 H₂S 有了一定的转化效果, 而用锯齿和狼牙棒型极线 *SIE* 则需分别达到 64.51 J/L 和 56.45 J/L 时才有转化效果。当 *SIE* 大于 96.77 J/L 时, 使用圆钢型极线时, H₂S 的转化率明显高于另外 2 种极线, 并且最高转化率可达到 100%, 而使用锯齿和狼牙棒电极时, H₂S 的最高转化率只能达到 45.26% 和 41.14%。另外, 锯齿型和狼牙棒型极线的转化效果比较相近, 但从整体上来看, 锯齿型极线对 H₂S 的转化效率要略高于狼牙棒型极线。无论哪种极线, H₂S 的转化率都是随着 *SIE* 值的升高而升高。电晕放电是在曲率半径很小的尖端电极附近产生电晕区, 电晕区内有大量高能电子产生, 激发

(上接第 116 页)

- [8] Temizkan K, Kaya I. Synthesis, characterization, electrochemical and surface morphology properties of poly(azomethine-ester)s [J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(7): 2575-2592.
- [9] Sun X T, Dong W, Liu M, et al. Validation of a QuEChERS-based gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for analysis of phthalate esters in grain sorghum [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(4): 892-901.
- [10] Liu R Q, Liu Y, Cheng C S, et al. Ionic liquid enhanced magnetic solid-phase extraction of phthalate esters in food samples with oleic acid coated-Fe₃O₄ nanoparticles prior to HPLC [J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(11): 1787-1795.

- [11] Lee Y H, Lee C K, Tan B R, et al. Using the langmuir-schaefer technique to fabricate large-area dense SERS-active Au nanoprism monolayer films [J]. Nanoscale, 2013, 5(14): 6404-6412.
- [12] CañAmores M V, Chenal C, Birke R L, et al. DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20295-20300.
- [13] Tourwe, Baert, Kitty, et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of phthalic acid and 4-methyl phthalic acid on silver colloids as a function of pH [J]. Vibrational Spectroscopy, 2006, 40(1): 25-32.
- [14] Nyquist R A. Raman group frequency correlations: Phthalate esters [J]. Applied Spectroscopy, 1972, 26(1): 81-85. ■

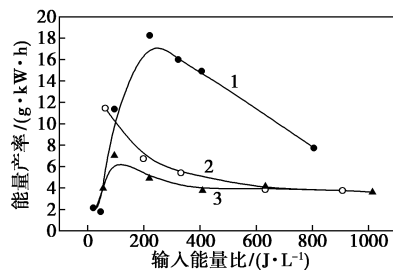


1—圆钢型电极;2—锯齿型电极;3—狼牙棒型电极

图2 不同电极的SIE

气体分子生成大量自由基和活性粒子,部分自由基和活性粒子进行复合形成各种反应物而达到去除和转化 H_2S 气体的效果^[14]。因为锯齿型和狼牙棒型极线的电晕区主要集中在尖端附近,圆钢型极线的电晕区则较为均匀地分布在极线周围,电晕区较广,所以使用圆钢型极线时 H_2S 气体的转化率远远高于使用锯齿和狼牙棒2种极线时的转化率。

不同电极时 H_2S 的能量产率如图3所示。由图3可以看出,从开始有能量产率时开始考虑,随着SIE的增大,使用圆钢型电极和狼牙棒型电极的能量产率先升高到一定值再降低。虽然两者之间有相似的变化趋势,但是在变化幅度上却有着较大的差异,使用圆钢型极线时能量产率一直随着SIE的增大而增大,直到SIE值大于222.77 J/L时才开始下降,最高能量产率为18.24 g/kW·h;使用狼牙棒型极线时SIE大于199.58 J/L后能量产率开始下降,最高能量产率为7.02 g/kW·h。这是因为圆钢型极线本身较适合 H_2S 的转化,当能量输入增加时,在一定程度上利于 H_2S 的转化,但是当能量的输入值超过最合适值后,更多的能量作用在其他气体上(如 H_2S 的转化产物等),所以导致能量产率降低^[15]。而使用锯齿型极线时,能量产率没有上升的趋势,直接随着SIE的升高而降低。这是因为使用锯齿型极线时,有一定的能量产率时SIE的值就已经比较高,达到了较高的 H_2S 转化率时的能量输



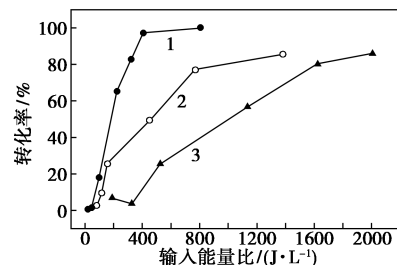
1—圆钢型电极;2—锯齿型电极;3—狼牙棒型电极

图3 不同电极的能量产率

入,所以当能量输入增加时也不会再作用于 H_2S 的转化率提高上,能量产率也就逐渐降低。

2.2 电极间距对 H_2S 转化的影响

电极间距是电晕放电反应器的主要参数之一,不同的电极间距对电晕放电有着重要的影响^[8,14]。使用的反应器直径为37、73 mm和160 mm的圆筒极板,极线是半径为2 mm的圆钢型极线,不同的电极间距下 H_2S 的转化率如图4所示。从图4中可以看出,无论电极间距为多少, H_2S 转化率都随着SIE的升高而升高,但是随着SIE的增加,转化率的增幅逐渐降低。当SIE相同时,极间距越大, H_2S 的转化效果越差。原因是能量注入增加使得电场强度增加,单位时间内电离产生的离子也随之增加,分子与离子碰撞的概率增大,所以 H_2S 的去除率升高^[16]。电晕放电的电离过程主要是集中在电场很强的电极附近,而在其他地方因为场强弱,很少发生或不发生电离, H_2S 气体通入反应器时,在靠近电极的地方发生的反应最为强烈,以电极为中心,越往外扩展反应效果越弱。所以,当电极间距增大时,就会有更多的 H_2S 气体处于远离电极的区域而无法充分发生作用就流出反应器,所以随着电极间距的增大 H_2S 的转化率降低。

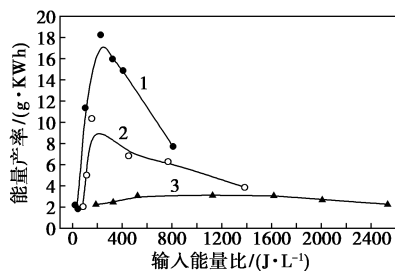


1—内径为37 mm;2—内径为73 mm;3—内径为160 mm

图4 不同极间距放电对 H_2S 的转化效果

不同极间距时 H_2S 的能量产率如图5所示。由图5可以看出,随着SIE的增加,能量产率的整体变化趋势都是先升高后降低,但在SIE相同时,极间距越大能量产率越低。极间距为37 mm时,当SIE为222.77 J/L时能量产率达到最大值18.24 g/kW·h;极间距为73 mm时,能量产率最高为10.34 g/kW·h,此时SIE为153.6 J/L;极间距增大到160 mm时,SIE需要达到1128.96 J/L能量产率才能达到最高产率,而且只能达到3.12 g/kW·h。这是因为能量输入增加时,会使 H_2S 转化效率增大,也会有一部分能量作用于其他物质和气体的加热上,当极间距增大时,单位时间内反应器内的气体就多,会消耗更多

的能量,导致 H₂S 的能量产率降低。除此之外,随着极间距的增大,需要更多的能量输入才开始有一定的能量产率。这是因为电晕放电过程存在起晕电压,只有当电压到一定值时,才会产生放电现象而作用于 H₂S 气体上^[17],所以在有能量输入但是未达到起晕电压时,就没有能量产率。

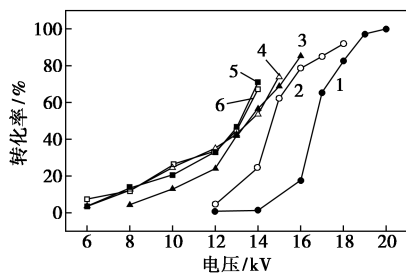


1—内径为 37 mm;2—内径为 73 mm;3—内径为 160 mm

图 5 不同电极间距的总能量产率

2.3 温度对 H₂S 转化的影响

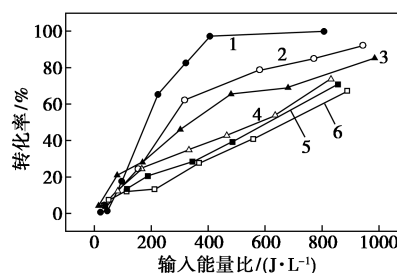
将直径为 39 mm 圆筒极板和直径为 2 mm 的圆钢电极组合为反应器,此时不同温度、电压条件下 H₂S 的转化效果如图 6 所示。由图 6 可以看出,所有温度条件下 H₂S 的转化率都随着电压的升高而升高,因为随着电压的增加,电场强度也随之增加,大量电子就会获得更多能量转变成高能电子^[18],与 H₂S 气体分子发生撞击,所以 H₂S 转化率升高。温度较高时,在较低的电压条件下就会有一定的转化率,而低温时需要较高的电压才能发生转化,并且在相同的电压条件下,温度越高转化率越高。如 250℃ 条件下,电压为 6 kV 就有了 7.37% 的转化率,而室温条件下,电压需要达到 12 kV 才达到 0.75% 的转化率;当电压为 14 kV 时,温度为室温、50、100、150、200、250℃ 时的转化率分别为 1.32%、24.39%、56.48%、53.89%、70.98%、67.19%。出现这种现象的原因是在一定范围内升高温度可以使分子的运动加剧,加大了气体分子与高能电子碰撞的几率,所以,升高温度会使 H₂S 的转化率升高。



1—室温;2—50℃;3—100℃;4—150℃;5—200℃;6—250℃

图 6 不同温度、电压条件下 H₂S 的转化效果

单独以电压为评判标准无法直观地体现出能量的影响,对不同温度、SIE 条件下 H₂S 的转化效果进行了考察,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,无论温度为多少, H₂S 的转化率都随着 SIE 的增大而增大。当 SIE 相等时,温度越高 H₂S 的转化率反而越低。这是因为温度升高虽然会使 H₂S 转化率增大,但是也会使电子密度增大而导致 SIE 增大^[19],而 H₂S 的转化率增大的程度赶不上 SIE 增大的程度,所以当输入能量比相同时,温度升高 H₂S 的转化率反而降低了。



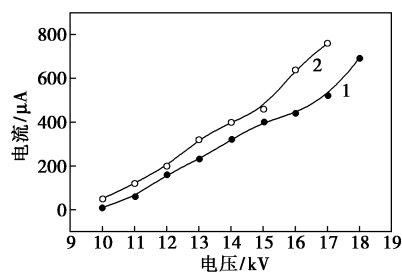
1—室温;2—50℃;3—100℃;4—150℃;5—200℃;6—250℃

图 7 不同温度、SIE 条件下 H₂S 转化效果

2.4 气氛条件对 H₂S 转化的影响

不同气氛会对电晕放电的效果产生一定的影响^[18-21]。H₂S 往往是伴随着其他气体一起产生,所以在研究电晕放电脱除 H₂S 气体的过程中,应考虑气氛条件。黄磷尾气中 CO 是主要气体,所以研究了 CO 为主要气体时,电晕放电对 CO 和 H₂S 混合气体的处理效果。实验所用反应器的电极为圆钢型电极(直径为 2 mm、内径为 39 mm);混合气体以 N₂ 为平衡气体, H₂S 的初始体积分数为 1 100 μL/L, 气体流量为 300 mL/min, CO 的体积分数约 86%, 氧气的体积分数为 0.1%。

不同气氛条件下的伏安特性曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,CO 的体积分数为 86% 时和没有 CO 时的伏安特性曲线存在着一定的差异:当加以相同的电压时,不含 CO 时的电晕电流更高,而且

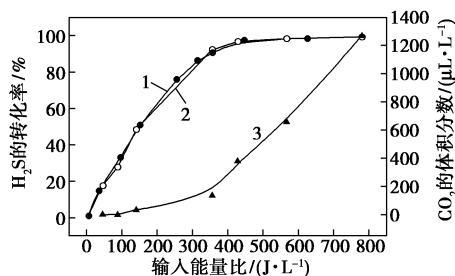


1—86% CO;2—N₂ 平衡气体

图 8 不同气氛的伏安特性曲线

随着电压的升高,差距逐渐增大;无论有无 CO 气体存在,起晕电压都没有差别,但是 CO 的体积分数为 86% 时击穿电压比不含 CO 气体时高。

不同气氛下的 H₂S 的转化效果和 CO 体积分数为 86% 时 CO₂ 的生成情况如图 9 所示。由图 9 可以看出,当 SIE 相同时,单独以 N₂ 为平衡气体和体积分数为 86% 的 CO 气体时 H₂S 的转化率没有明显区别。以 CO 体积分数为 86% 为前提条件, SIE 为 781.2 J/L 时, H₂S 气体的转化率达到最高值 99.02%, 而此时 CO₂ 的体积分数能够达到 1 272 μL/L。所以 CO 的存在不会对 H₂S 的转化效果造成影响。对于 CO 体积分数为 86% 的氛围,当输入能量较小时,CO 没有转化成 CO₂,直到 SIE 值增加到 141.12 J/L 时,才检测到 CO₂ 的体积分数为 34 μL/L,随着 SIE 值的升高 CO₂ 的体积分数也逐渐升高。这是因为 CO 的电离势能为 14 eV, C—O 键的键能为 257.26 kcal/mol, 所以其性质较为稳定,在输入能量较低的情况下不易转化为 CO₂。



1—N₂ 作为平衡气时 H₂S 的转化率;2—CO 体积分数为 86% 时 H₂S 的转化率;3—CO 体积分数为 86% 时的 CO₂ 的体积分数

图 9 CO 氛围中 H₂S 的转化效果

3 结论

(1) 在电极形状的选择上,无论是从转化率还是能量利用率方面考虑,圆钢型电极的效果都要远远优于锯齿型电极和狼牙棒型电极。无论哪种电极,转化率都是随着能量输入的增加而增加,但是能量产率却有一个最佳的能量输入,所以选择合适的能量输入量可以提高能量产率。

(2) 当电极间距较小时,转化率和能量产率都比较高,所以在实际应用中,建议在满足使用要求的条件下,尽可能地选择极间距小的反应器,使所有的反应物尽可能地靠近电极,充分作用。

(3) 电压一定时,高温有利于反应的进行,但是 SIE 一定时,高温时 H₂S 的转化率反而更低。所以对于电晕放电转化脱除 H₂S 反应温度的选择,要综

合考虑电压和能量产率来选择实际需求所适合的反应温度。

(4) CO 的体积分数不同时,虽然伏安特性曲线有一定差异,但是两者气氛条件下 H₂S 的转化效果没有明显差异,CO 的存在不仅不影响电晕放电 H₂S 的去除,在 SIE 达到一定值时,还可以在去除 H₂S 的同时将 CO 转化为 CO₂。

参考文献

- [1] 宋子煜,吴丹,董健,等.气体生物脱硫及硫回收研究进展[J].石油学报(石油加工),2015,31(2):265-274.
- [2] 刘新鹏.用于硫化氢脱除与硫资源回收的绿色脱硫新体系性能研究[D].济南:山东大学,2017.
- [3] Wiheeb A D, Shamsudin I K, Ahmad M A, et al. Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2013, 29(6): 449-470.
- [4] Yan X, Sun Y F, Zhu T L, et al. Conversion of carbon disulfide in air by non-thermal plasma [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 669-674.
- [5] An G J, Sun Y F, Zhu T L, et al. Degradation of phenol in mists by a non-thermal plasma reactor [J]. Chemosphere, 2011, 84: 1296-1300.
- [6] Preis S, Klauson D, Gregor A. Potential of electric discharge plasma methods in abatement of volatile organic compounds originating from the food industry [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 114: 125-138.
- [7] 马懿星.电晕放电协同分离转化黄磷炉气中粉尘和磷硫杂质[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [8] 董淑玲,钟秦.反应器参数对低温等离子体脱除 NO 的影响研究[J].苏州科技学院学报(自然科学版),2010,27(1):36-40.
- [9] 李济吾,唐志鹏.电晕放电与络合催化联合同时去除烟气中 SO₂、NO 实验研究[J].环境科学学报,2015,35(1):95-100.
- [10] Yan X, Sun Y F, Zhu T L, et al. Conversion of carbon disulfide in air by non-thermal plasma [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 669-674.
- [11] Ma Y, Wang X, Ning P, et al. Conversion of COS by corona plasma and the effect of simultaneous removal of COS and dust [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290(3): 328-334.
- [12] 张春阳.筒式电晕放电反应器结构优化及供电方式研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [13] 孙万启,宋华,韩素玲,等.废气治理低温等离子体反应器的研究进展[J].化工进展,2011,30(5):930-935.
- [14] 徐明铭.空气湿度对直流电晕放电影响的研究[D].济南:山东大学,2014.
- [15] 徐可.直流电晕放电分离转化含尘气体中的 H₂S [D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [16] 吕俊翔,刘军恒,孙平,等.荷电反应器状态对柴油机颗粒荷质比的影响[J].浙江大学学报:工学版,2017,(12):2414-2419.
- [17] 张永霞.脉冲电晕等离子体甲烷氯化反应实验研究[D].杭州:浙江工业大学,2009.
- [18] 李蕊.有机污染土壤的低温等离子体修复方法及机理研究[D].上海:东华大学,2017.
- [19] 徐跃,邓小军.不同频率和温度的电晕放电对聚酰亚胺薄膜的损伤特性研究[J].绝缘材料,2014,(1):85-88.
- [20] 江建平.细颗粒物脉冲荷电机理及凝并脱除方法研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [21] 金圣.脉冲电晕结合现场吸收法处理 CS₂ 和 TCE 模拟废气的实验研究[D].杭州:浙江工业大学,2013. ■