

脉冲电晕放电下焦化废水脱硫的研究

邵瑰玮¹, 李劲¹, 王万林², 李胜利²

(1. 华中科技大学电气与电子工程学院, 武汉 430074; 2. 华中科技大学环境工程系, 武汉 430074)

摘要:在脉冲电晕放电条件下用武汉钢铁厂的炼焦废水进行了烟气脱硫实验. 研究表明, 焦化废水具有良好的脱硫能力, 在实验温度范围内, 其脱硫能力随烟气温度升高而增加. 在烟气流量 $428 \text{ m}^3/\text{h}$, 烟气温度 65°C , 废水流量 107 L/h 时, 脱硫率为 85% ; 引入脉冲电晕进一步提高了脱硫率, 在电压 52 kV 时脱硫率提高到 90% . 在脱除烟气中 SO_2 的同时, 脉冲电晕放电使焦化废水中的油和酚的含量分别降低了 39.26% 和 68.75% , 并使 99.98% 的氰化物被除去, 这对解决焦化废水生化处理中好氧微生物失活问题有重要意义.

关键词:脉冲电晕放电; 烟气脱硫; 焦化废水

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0077-04

Research on Desulfurization Using Coke oven Wastewater with Pulsed Corona Discharge

SHAO Gui-wei¹, LI Jin¹, WANG Wan-lin², LI Sheng-li²

(1. School of Electrical & Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Department of Environmental Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A recent investigation into the application of pulsed corona discharge process, in which simultaneous SO_2 removal from simulated flue gas and coke oven wastewater degradation, was conducted at Wuhan Integrated Steel Plant. The outcome indicates that coke oven wastewater had good desulfurization ability, and SO_2 removal efficiency increased gradually as the simulated flue gas temperature increasing in the temperature range used during the experiment. When the flow of simulated flue gas was $428 \text{ m}^3/\text{h}$, the temperature of simulated flue gas was 65°C and coke oven wastewater flow was 107 L/h , the desulfurization rate was 85% . Introducing pulsed corona discharge to the reactor enhanced the removal efficiencies of SO_2 , the desulfurization rate increased to 90% when high voltage was 52 kV . When SO_2 was removed from simulated flue gas by pulsed corona discharge, oil and phenols content in coke oven wastewater decreased 39.26% and 68.75% respectively, and 99.98% content of cyanide was degraded, which is of important value in solving the inactivation problem of aerobic bacteria in biological treatment of coke oven wastewater.

Key words: pulsed corona discharge; desulfurization; coke oven wastewater

近年来, 脉冲电晕加氨烟气脱硫作为最有前途的一种脱硫技术而得到广泛地研究^[1]. 研究结果显示, 当以氨作为添加剂时, SO_2 是容易被脱除的^[2, 3]. 但是, 该方法消耗大量氨, 要求在脱硫现场附近建立氨厂或提供稳定安全的氨输送渠道, 这极大地提高了脱硫成本; 此外, 加入的氨必须被完全消耗, 否则将引起新的大气污染^[1, 2, 4, 5]. 国内外研究者在减少非平衡等离子体烟气脱硫过程中氨的消耗和氨泄漏量方面作了大量工作, 但这些都未能从根本上解决上面提到的问题^[2, 6].

另一方面, 资料表明钢铁厂炼焦工艺中产生的焦化废水中含有大量的挥发氨、氰化物、酚类化合物等有毒物质, 且氰化物和酚(特别是前者)的浓度过高时会引起生化处理中的好氧微生物休克甚至死亡, 因而影响废水的处理效果并且增加处理的难度^[7-9]. 由于焦化废水中含有大量可挥发性氨, 因而可用于脉冲电晕放电烟气脱硫的添加剂以避免建

立稳定的氨供应源而花费的巨大投资. 另一方面, 由于脉冲电晕放电可降解废水中有机物和灭活细菌^[10-13], 当使用焦化废水作为添加剂时, 在脱硫的同时焦化废水中的某些污染物也可能被降解, 使焦化废水的环境毒性降低.

本研究用脉冲电晕放电对武汉钢铁厂炼焦废水和模拟烟气进行了综合处理, 在获得超过 85% 脱硫率的同时, 极大地降低了焦化废水中氰化物和酚的含量, 提高了焦化废水的可生化降解性. 该方法可能为钢铁企业的烟气脱硫和焦化废水处理提供一种新思路.

1 实验装置

试验装置见图 1. 电极结构为不锈钢线-线

收稿日期: 2003-04-25; 修订日期: 2003-07-16

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50237010)

作者简介: 邵瑰玮(1974-), 男, 博士生, 主要研究高电压新技术在环境领域中的应用.

(0.5 mm 直径) 电极, 通过绝缘支架固定在反应器内. 电极尺寸为 $900\text{ mm} \times 700\text{ mm} \times 850\text{ mm}$.

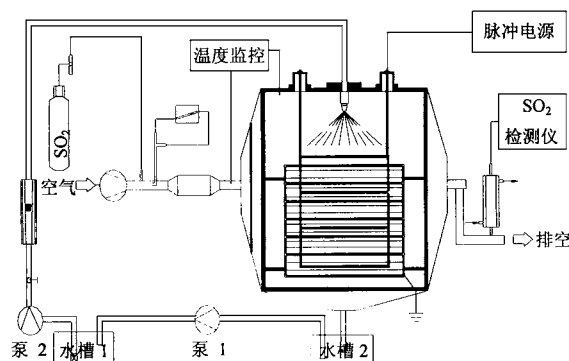


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental equipment

焦化废水从反应器顶部的喷头喷入反应器中, 在经过放电脱硫区后由水槽收集. 模拟烟气(由空气和 SO_2 组成) 在混和均匀并加热到所需温度后进入反应器. 烟气流量由微压测量计(武汉分析仪器厂, QY-200) 测量, 实验中流量范围控制在 $430\text{ m}^3/\text{h}$ 左右. 此流量下气体停留时间约为 6.8 s . 根据武钢烟气中实际 SO_2 含量, 实验中 SO_2 的含量控制在 $(510 \pm 20)\text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右.

电压波形由数字示波器(Tektronix, TDS 340) 和分压器(分压比 5143.46) 测量. 脉冲电压波形见图 2. 脉冲电压上升时间大约为 20 ns , 脉冲重复频率 50 Hz .

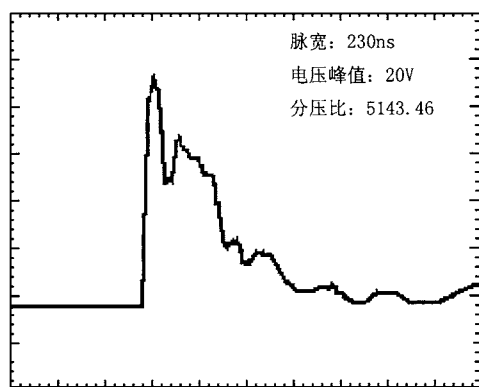


图 2 电压波形

Fig.2 Discharge waveform on voltage

由于水雾的存在, 间隙的击穿电压比干燥空气下的降低较多. 为避免击穿次数过多而影响处理效率, 试验中将所加电压控制在使击穿发生次数约在 $7\text{ 次}/\text{min}$ 左右.

在试验中, 反应器被加热到所需温度并保持恒温. 焦化废水从水槽 1 中经泵 2 喷入反应器中, 并由

水槽 2 收集; 当水槽 1 中的焦化废水喷完后, 停止泵 2, 启动泵 1, 将焦化废水从水槽 2 中转移至水槽 1 中, 完成一个循环, 这个过程称为焦化废水被循环处理了一次. 每次循环中, 焦化废水在放电区停留时间约为 0.7 s .

2 实验结果与讨论

2.1 出口处 SO_2 含量与水流量关系

在模拟烟气流量 $436\text{ m}^3/\text{h}$, 温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$; 焦化废水初始氨氮含量 1118 mg/L ; 自来水和焦化废水的温度分别为 $6.3\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $9.8\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应器出口处 SO_2 含量分别与焦化废水流量和自来水流量的关系见图 3.

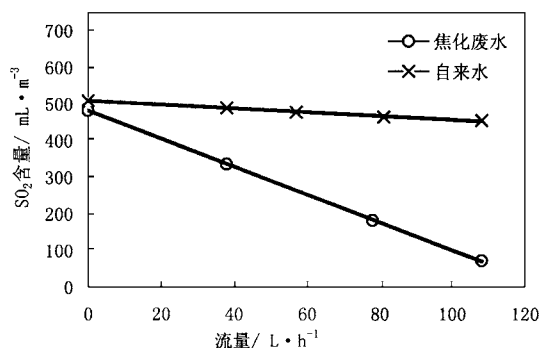


图 3 出口处 SO_2 含量与水流量关系

Fig.3 SO_2 content at the reactor outlet as the function of flow

由图 3 可看出: 在使用自来水时, 由于自来水的溶解和吸收作用, 反应器出口处 SO_2 含量只是略有降低. 但在使用焦化废水时, 类似于传统的石灰石湿法烟气脱硫, SO_2 被碱性的焦化废水吸收而被脱除, 且随着水流量的增加, 出口处 SO_2 含量线性下降.

由图 4 可见, 由于焦化废水吸收烟气中 SO_2 发生酸碱中和反应而使其 pH 值不断下降, 当 SO_2 含量 $481\text{ mL}/\text{m}^3$, 焦化废水流量为 $107\text{ L}/\text{h}$, 在经过 4 次循环后, 焦化废水的 pH 值从 9.4 降到 5.3 . 而单独的脉冲电晕放电对焦化废水的 pH 值变化影响很小.

2.2 脉冲电晕放电和模拟烟气温度对焦化废水脱硫效率的影响

表 1 是反应器出口处 SO_2 含量与模拟烟气温度和所加电压的关系. 表 2 是反应器出口处焦化废水的温度. 焦化废水的流量为 $107\text{ L}/\text{h}$, 模拟烟气流量为 $428\text{ m}^3/\text{h}$. 表 1 中焦化废水循环次数为 0 表示 SO_2 的初始浓度. 在表 1 与表 2 中, t 表示模拟烟气

的温度.

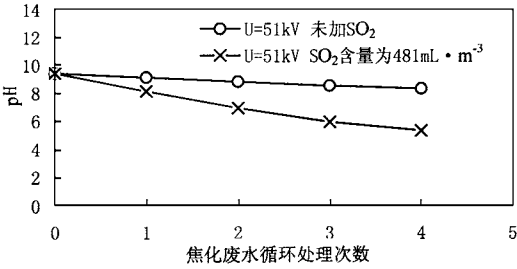


图 4 pH值与焦化废水循环处理次数关系

Fig.4 pH value versus the circulation number of coke-oven wastewater

表 1 反应器出口处 SO₂ 浓度/ mL·m⁻³

Table 1 SO₂ content at outlet/ mL·m⁻³

焦化废水循环次数		0	1	2	3	4
$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	U = 0k V	496	71	113	145	176
	U = 52k V	496	63	109	141	167
$t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	U = 0k V	460	100	124	130	141
	U = 52k V	460	93	117	94	126
$t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$	U = 0k V	457	68	86	99	113
	U = 52k V	457	46	75	91	104

表 2 每次循环处理结束后焦化废水的温度/ $^{\circ}\text{C}$

Table 2 Temperature of coke-oven wastewater after each circulation/ $^{\circ}\text{C}$

焦化废水循环次数	0	1	2	3	4
$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	10.1	11.2	11.5	11.7	11.9
$t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	10.1	16.4	21.7	24.3	25.5
$t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$	10.2	17.3	23.0	26.1	28.0

由表 1, 2 可见, SO_2 脱除效率随着焦化废水循环处理次数增加而降低, 随着模拟烟气温度的增加而明显升高. 由于热交换的原因, 模拟烟气温度越高, 则在每次循环处理后, 焦化废水的温度增加值也随之升高, 这样焦化废水中含有的可挥发氨氮更容易挥发至空气中导致 SO_2 的脱除率提高. 这说明气相反应对 SO_2 的脱除也有重要贡献. 实验中, 在烟气温度 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 用大气采样器(武汉天虹智能仪表厂, TH-110B)和氨测量仪(Drager, Pac II NH_3) 对反应器出口处氨含量进行了测量, 结果在排出烟气中未检出氨(氨测量仪灵敏度 $\leq \pm 5\%$ 测量值, 交叉灵敏度 $\leq 5\text{ mL/ m}^3\text{ NH}_3$). 该结果说明, 在实验范围内从废水中挥发到气相中的氨都被反应完全, 不会随烟气排出引起新的大气污染.

图 5 是在自来水温度为 $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 模拟烟气温度 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 烟气流量 $429\text{ m}^3/\text{h}$ 下得到的反应器出口处 SO_2 含量与脉冲电压和自来水流量的关系.

表 1 还表明, 脉冲电晕的引入使出口处 SO_2 的含量进一步降低, 结合图 5 可看出, 这是因为脉冲电晕放电产生的高能电子与一些背景分子(如挥发出来的氨氮等)相碰撞产生不同的离子和自由基, 这导致反应体系中化学反应的途径增多, 所以 SO_2 的脱除效率有所增加. 这些反应可能发生在气相和(或)焦化废水的表面. 与一些文献结论不同^[2, 14], 本实验中水在脉冲电晕条件下对脱除 SO_2 没有明显促进作用, 这是因为实验中水是以喷雾的形式引入, 且其加入量远大于脉冲电晕加氨干法脱硫所需的水量.

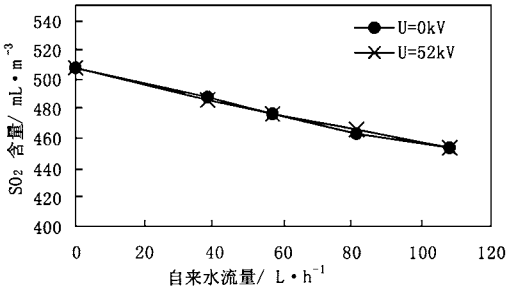


图 5 出口处 SO₂ 含量与自来水流量关系

Fig.5 SO₂ content at the reactor outlet as the function of municipal water flow

2.3 脱硫过程中焦化废水的油、酚和氰化物含量的变化

在入口 SO_2 含量(510 ± 20) $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$, 模拟烟气流量为(437 ± 5) $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 温度为 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焦化废水流量(107 ± 2) $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, 温度均为室温的条件下, 11 次实验中油、酚和氰化物随焦化废水每次循环处理下的平均脱除率见表 3.

表 3 每次循环处理后油、酚和氰化物的平均脱除率/ %

Table 3 Removal rate of oil, phenol and cyanide after each circulation/ %

循环处理次数		1	2	3	4
油	$U=0\text{ kV}$	3.15	8.05	14.61	16.05
	$U=50\text{ kV}$	14.82	20.06	34.38	39.26
酚	$U=0\text{ kV}$	4.73	10.9	14.2	27.27
	$U=50\text{ kV}$	54.36	56.06	62.16	68.75
氰化物	$U=0\text{ kV}$	2.22	5.93	8.28	11.99
	$U=50\text{ kV}$	99.95	99.98	99.99	99.98

实际上, 由于实验装置的限制, 焦化废水经过脉冲电晕放电脱硫区的时间极短. 如前所述: 在每个单次循环过程中, 焦化废水经过电晕区的时间约为 0.7 s , 经过 4 次循环后, 其时间也只有 2.8 s . 由表 3 可见, 在经过短时间的放电处理后, 油和酚的含量下

降极为明显,而氰化物的脱除率则高达 99 % 以上,这对解决氰化物和酚引起的活性污泥中好氧菌的失活和中毒问题有重要的意义.在 SO_2 引入前后,脉冲电晕放电对焦化废水中各污染物的降解作用还有待进一步研究.

3 结论

(1) 焦化废水具有良好的脱硫能力.在实验中,超过 85 % 的 SO_2 被脱除.脉冲电晕放电的引入提高了 SO_2 的脱除率.在试验范围内,随着模拟烟气温度的增加, SO_2 的脱除效率提高.

(2) 在脱硫的同时,脉冲电晕放电使焦化废水中的油和酚的含量极大地减少,并使超过 99 % 的氰化物被除去,这有利于降低焦化废水的生化处理的难度.

(3) 在脉冲电晕放电条件下用焦化废水进行烟气脱硫是可行的.在钢铁企业使用该方法可省去脉冲电晕加氨脱硫法所需的建立氨厂或提供氨输送渠道的投资,并可达到以废治废的目的.该研究可能为钢铁企业的烟气脱硫和焦化废水处理提供一种新思路.

参考文献:

- [1] Young Sun Mok, In-Sik Nam. Positive pulsed corona discharge process for simultaneous removal of SO_2 and NO_x from iron-ore sintering flue gas[J]. IEEE Trans. Plasma Sci., 1999, 27(4): 1188 ~ 1196.
- [2] Dong Limin, Chen Chuntian, Sheng Shouguo, *et al.* The influence of interface phenomenon on removal of NO and SO_2 in corona discharge reactor with water film[J]. Industry Applications Conference, 2002, 3: 2194 ~ 2197.
- [3] Dinelli G, Civitano L, Rea M. Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO_2 from flue gas[J]. Conference Record of the 1988 IEEE, 1988, 2: 1620 ~ 1627.
- [4] Chang J S, Looy P C, Nagai K, *et al.* Pilot plant tests of a corona discharge-electron beam hybrid combustion flue gas cleaning system[J]. Conference Record of the 1994 IEEE, 1994, 3: 1575 ~ 1582.
- [5] Hackam P, Akiyama H. Air pollution control by electrical discharges[J]. IEEE Trans. DEI, 2000, 7(5): 654 ~ 683.
- [6] Chang Jen-Shin, Paul C Looy, Kazutoshi Nagai, *et al.* Preliminary pilot plant tests of a corona discharge-electron beam hybrid combustion flue gas cleaning system[J]. IEEE Trans. Ind. Applicat., 1996, 32(1): 131 ~ 137.
- [7] Toh S K, Ashbolt N J. Adaptation of anaerobic ammonia-oxidising consortium to synthetic coke-ovens wastewater[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(2-3): 344 ~ 352.
- [8] Li Yongmei, Gu Guowei, Zhao Jianfu, *et al.* Anoxic degradation of nitrogenous heterocyclic compounds by acclimated activated sludge[J]. Process Biochemistry, 2001, 37(1): 81 ~ 86.
- [9] Lim Byung-Ran, Hu Hong-Ying, Huang Xia, *et al.* Effect of seawater on treatment performance and microbial population in a biofilter treating coke-oven wastewater[J]. Process Biochemistry, 2002, 37(9): 943 ~ 948.
- [10] Van Heesch E J M, Lemmens R H P, Franken B. Pulsed corona for breaking up air bubbles in water[J]. IEEE Trans. DEI, 1994, 1(3): 426 ~ 431.
- [11] David R Grymonpre, Wright C Finney, Bruce R Locke. Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation: model-data comparison[J]. Chem. Eng. Sci., 1999, 54: 3095 ~ 3105.
- [12] Lukes P, Appleton A T, Locke B R. Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor[J]. Conference Record of the IEEE, 2002, 37: 1816 ~ 1821.
- [13] Abour Ghazala A, Katsuki S, Schoenbach K H, *et al.* Bacterial decontamination of water by means of pulsed corona discharges[J]. Plasma Sci., 2002, 30(4): 1449 ~ 1453.
- [14] Wu Yan, Li Jie, Wang Ninghui, *et al.* Experimental research about the role of activating water-vapor in the DeSO_2 technology from flue gas with PPCP[J]. IAS Conference, 2000, 1: 704 ~ 708.