

DBD 技术脱除恶臭气体 H_2S 和 CS_2 的可行性

侯健, 郑光云, 蒋洁敏, 刘先年, 侯惠奇* (复旦大学环境科学研究所, 上海 200433, E-mail: jzhou@fudan.edu.cn)

摘要: 采用 DBD 技术脱除工业废气中的 H_2S 和 CS_2 。12 kV 的电压下, 分压为 4 kPa 的 H_2S , 放电 5 s, 去除率接近 100%; 分压为 1.33 kPa 的 CS_2 , 放电 15 s, 其去除率可达 80%。 H_2S 和 CS_2 的去除率都随其浓度的增加而下降。在实验室研究的基础上, 设计了废气处理量为 $420 \text{ m}^3/\text{h}$ 、流速为 10 m/s 的 DBD 净化装置, 进行了实际含 H_2S 和 CS_2 的工业废气净化研究, H_2S 去除率可达 89%, 能量消耗为 $5.2 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。结果表明 DBD 技术对于处理含硫恶臭工业废气, 具有实际应用价值。

关键词: DBD; 恶臭气体; H_2S ; CS_2

中图分类号: X512 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)05-05-0012

Purification Feasibility of Malodorous Waste Gas Contained H_2S and CS_2 by DBD Technique

Hou Jian, Zheng Guangyun, Jiang Jie min, Liu Xiannian, Hou Huiqi (Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433, China E-mail: jzhou@fudan.edu.cn)

Abstract: Dielectric barrier discharge (DBD) technique was applied to remove H_2S and CS_2 in industrial waste gas. In the research of laboratory, when the voltage between two electrodes was 12 kV, $4 \times 10^3 \text{ Pa}$ H_2S was discharged in air for 5 seconds, about 100% of H_2S was transformed into H_2O and SO_2 ; $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ CS_2 was discharged in air for 15 seconds, about 80% of CS_2 was transformed into CO_2 , CO and SO_2 . When the concentration of H_2S and CS_2 increased, the decomposition of them decreased. Based on the results, a DBD purification apparatus which can dispose $420 \text{ m}^3/\text{h}$ 10 m/s waste gas was designed and manufactured, the removal rate of H_2S can reach 89% and the energy consumption was $5.2 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$. It was concluded that the DBD technique is worth disposing malodorous industrial waste gases contained H_2S and CS_2 .

Key words: DBD; malodorous gases; H_2S ; CS_2

目前, 恶臭物质的处理方法已有燃烧法、氧化法、吸收法、吸附法和最近发展起来的生物除臭技术等^[1], 这些方法都具有一定的优点和局限。本文致力于开发一种更为有效的恶臭气体治理方法。

介质阻挡放电 (Dielectric Barrier Discharge, DBD) 低温等离子体技术, 具有能耗低、操作简单、适用性广等优点, 已经成为环境保护领域的研究热点之一^[2]。目前已经有烟气脱硫脱硝^[3]、降解氟利昂类物质^[4,5]、治理 VOC 废气等方面的研究报道^[6]。但用低温等离子体技术治理恶臭气体的研究, 在国内还尚未展开。本文采用双介质阻挡放电 (DBD) 技术分别研究

了 H_2S 和 CS_2 的脱除过程, 并采用该方法在上海市化纤一厂对 H_2S 和 CS_2 工业废气的治理进行了可行性研究, 结果表明, DBD 技术处理 H_2S 和 CS_2 废气具有实际应用的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂和装置

实验所用 H_2S 气体采用 FeS 和 63 mol/L

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29577271)

作者简介: 侯健 (1972~), 男, 江苏省邳县人, 硕士, 讲师, 主要从事大气污染控制研究。

收稿日期: 2000-10-09

* 通讯联系人

的 H_2SO_4 由启普发生器制备,经液氮冷却纯化. CS_2 气体由分析纯试剂气化而成. 反应器为自制静态 DBD 发生器,参见文献[4]. 配气系统及进样系统各一套,均为不锈钢真空系统,采用苏州阀门厂生产的不锈钢阀门.自制 DBD 电源一套(0~12kV 连续可调).

1.2 分析方法及仪器

H_2S 和 CS_2 的分析采用上海分析仪器厂生产的 102G 型气相色谱仪,热导池检测器,色谱柱为 3 m 长,内充 80~100 目 GDX-105 担体的不锈钢柱. 由于热导池信号较弱,检测时采用自制的 LF-357 宽带 JFET 信号放大器,将热导池输出信号放大 15 倍以提高检测灵敏度.

2 结果及讨论

2.1 CS_2 (H_2S) 去除率与放电时间的关系

在 DBD 等离子体反应器中,充入 1.33kPa CS_2 (或 4kPa 的 H_2S) 气体,再充入空气至 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,接等离子体电源,在 12kV 的电压下,以不同时间放电,得出 CS_2 (H_2S) 去除率随放电时间的关系曲线,如图 1. 随放电时间的增加, CS_2 (H_2S) 的去除率呈上升趋势,当放电时间长于 15s 时, CS_2 达到最高去除率为 85 % 左右, H_2S 则接近去除完全.

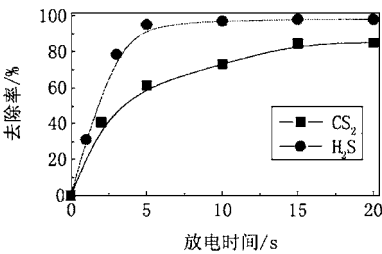


图 1 CS_2 (H_2S) 去除率与放电时间的关系

Fig.1 The effect of discharge time on decomposition rate of CS_2 (H_2S)

2.2 H_2S 去除率与初始浓度的关系

在 DBD 等离子体反应器中,充入不同分压的 H_2S 气体后,再充入空气,使其总压强达到 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,在 12kV 下放电,维持放电时间 1s 不变,得到不同初始浓度下, H_2S 的去除率变化如图 2. 由图 2 可知,在空气存在条件下,低

浓度 H_2S 的 DBD 去除很容易,含 H_2S 浓度为 18 g/m^3 的空气,经过 1s 放电,其中的 H_2S 几乎完全被去除,随 H_2S 浓度的增高,其去除的效率呈下降趋势.这是由于电场作用提供的携能电子数不足以分解逐渐增加的 H_2S 分子所致.

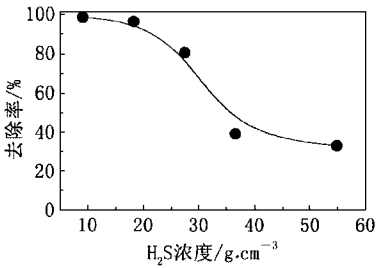


图 2 H_2S 去除率与初始浓度的关系

Fig.2 The effect of concentration of H_2S on decomposition

2.3 CS_2 去除率与初始浓度的关系

含有不同浓度 CS_2 的空气,在 DBD 反应器中分别放电 10s,测得其去除率与 CS_2 浓度的关系,如图 3. CS_2 浓度在 $4.1 \sim 41 \text{ g/m}^3$ 时,其 DBD 去除率在 55 %~78 %之间,由于 CS_2 的氧化耗氧量较高,在 CS_2 浓度大于 20 g/m^3 时,放电发现 DBD 反应器壁上有凝聚态的物质生成,从而破坏 DBD 放电的稳定性,故本研究又进行了纯氧气氛下的 CS_2 的分解实验.

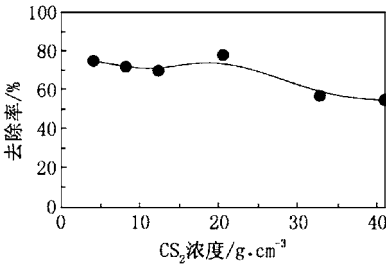


图 3 CS_2 去除率与初始浓度的关系

Fig.3 The effect of concentration of CS_2 on decomposition rate

2.4 纯氧气氛中 CS_2 去除率与初始浓度的关系

在 DBD 等离子体反应器中,充入不同浓度 CS_2 气体,再充入氧气至 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,接等离子体电源,在 12kV 电压下,以相同的时间(10s)放电,得出不同浓度下 CS_2 的去除率如图 4. 在纯氧的气氛中, CS_2 的浓度高达 61 g/m^3

时,其 DBD 去除率仍高达 75 %,而 CS_2 的浓度为 10.2 g/m^3 时,其去除接近完全,并且没有凝聚态的沉积物出现.这充分地说明了 CS_2 的非平衡态等离子体降解依赖于体系中氧的含量,氧的存在加速了 CS_2 的分解.结合 2.3 的结果,可知 CS_2 的去除率也随其浓度的增加而下降.

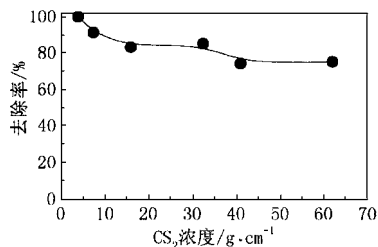


图 4 纯氧气氛中 CS_2 去除率与初始浓度的关系

Fig. 4 The effect of concentration of CS_2 on decomposition rate in pure oxygen

2.5 产物分析

1.33kPa 的 CS_2 与 100kPa 的空气在 12kV 电压的交变电场下,进行 10s 的 DBD 放电,将放电后的气体转移入红外检测池,该检测池 2 端用 NaCl 单晶片作为透红外窗口,NaCl 单晶片用 Torr-Seal 密封胶与检测池体相粘结并密封;充有放电后气体样品的检测池在富里叶红外光谱仪上测得红外光谱图(见图 5).从图中可看到波长为 $1506 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$, $2163 \sim 2196 \text{ cm}^{-1}$ 峰为 CS_2 ,波长为 1378.1 cm^{-1} , 1359.4 cm^{-1} , 1346.9 cm^{-1} , 1165.6 cm^{-1} , 1137.5 cm^{-1} , 531.3 cm^{-1} , 503.1 cm^{-1} 为 SO_2 ,除此之外产物中还有很少量的 CO (2180.1 cm^{-1} , 2122.6 cm^{-1}) 和 COS (2073.4 cm^{-1} , 850.0 cm^{-1}).

由于 H_2S 在红外区的吸光系数较小,红外灵敏度很低,故需使用较大浓度的气体进行测试.13.3kPa 的 H_2S 与 88.0 kPa 的空气在 12kV 电压下进行放电 5s 的 DBD 放电,将放电后的气体转移至红外检测池,在富里叶红外光谱仪上测得红外光谱图(见图 6),从放电前后的红外光谱图的比较,可以看出:反应体系在放电后新出现的物质主要为 SO_2 (1371.9 cm^{-1} , 1359.4 cm^{-1} , 346.9 cm^{-1} , 1165.6 cm^{-1} , 1137.5 cm^{-1} , 531.3 cm^{-1} , 503.1 cm^{-1}) 和 H_2O

($3650 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$, 1600 cm^{-1} 附近).

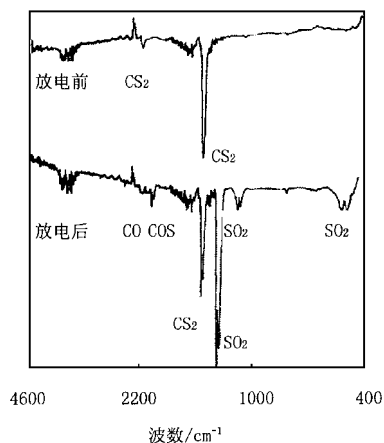


图 5 CS_2 放电前后的红外光谱图

Fig. 5 The FT-IR figure of CS_2 before and after discharge

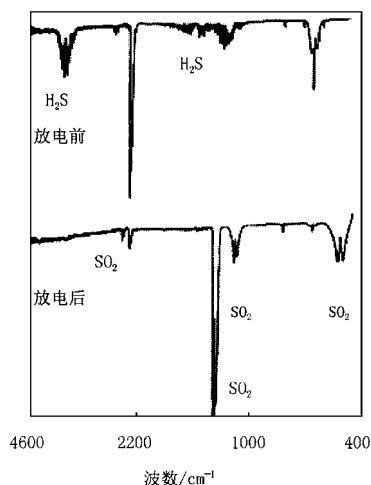


图 6 H_2S 放电前后的红外光谱图

Fig. 6 The FT-IR figure of H_2S before and after discharge

关于低温等离子体去除气态污染物的有关反应机理,已经在文献[4~6]中讨论过.从以上的静态研究中可以看出,象 H_2S 这样具有极性的化合物也可以用 DBD 来分解.在氧存在的条件下,去除反应的本质是电子在电场加速获得能量后,激发、电离污染物分子,使之活化,再通过与氧作用使污染物分子发生氧化的反应.实

验中得出,在静态反应中,要使 H_2S 或 CS_2 分解,其 DBD 时间应不短于 1 s.但实际工业废气的流速往往可以达到 10 m/s,即使把流速降至 1 m/s,DBD 反应器也要 1 m 长,这在设备制造上存在很大的困难.工业废气比实验室模拟研究的气体组分要复杂,特别是工业排放的废气中往往含有 Na_2SO_4 、 Na_2S 等离子化合物,另外,还要考察废气处理过程中的能量消耗以及设备运行寿命等问题,在实验室条件下难以模拟,因此,有必要对实际排放的含 H_2S 和 CS_2 废气进行 DBD 去除研究.

3 工业废气中 H_2S 和 CS_2 的去除

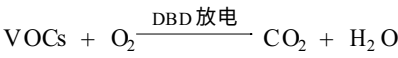
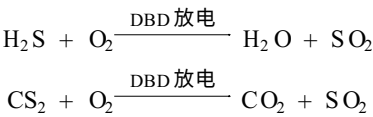
3.1 应用背景

上海市第一化纤厂在合成黏胶纤维过程中,产生含有 H_2S 和 CS_2 的工业废气.废气中 H_2S 的浓度为 10 ~ 110 mg/m³, CS_2 的浓度小于 1 mg/m³,还含有微量 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 Na_2S 、黏胶、VOCs 和水蒸气.废气流速达到 10 m/s,具有高流速、低浓度的特点.该厂采用废气集气装置,通过 50 m 高的排气筒直接排入大气,在逆温层气象条件下, H_2S 和 CS_2 下沉而无法扩散,有明显的恶臭气味.由于尚无可行的成熟治理方案,该厂决定采用 DBD 等离子体方法治理.

3.2 设计思想

用 DBD 方法把具有恶臭气味且有毒的 H_2S 和 CS_2 转化成为无臭低毒的 SO_2 ,若转化后产生的 SO_2 低于国家规定的排放标准,则通过 50 m 高的排气筒直接排入大气;若 H_2S 和 CS_2 浓度较高,转化后的 SO_2 高于国家规定的排放标准,则需增加一级 SO_2 的脱除装置,达标后排放.由于此时产生的 SO_2 与燃煤烟道气不同,基本上不含烟尘,从脱除 SO_2 的技术上考虑,要容易一些.

主要发生以下反应:



3.3 设备结构

该 DBD 去除 H_2S 和 CS_2 工业废气的设备由水气分离器、电源控制器和 DBD 反应器 3 部分组成,见图 7.

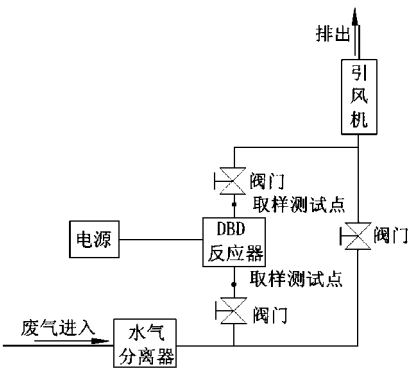


图 7 DBD 等离子体去除工业废气中的 H_2S 和 CS_2 工艺流程

Fig.7 The technological process of treatment of industrial waste gases contained H_2S and CS_2 by dielectric barrier discharge plasma

采用了拦截式水气分离技术,防止放电区有水滴存在.电源控制器由高频发生器和高压变压器 2 部分构成,采用 220 V,50 Hz 的市电作为工作电源,产生连续高频的高压交流电场,而不是通常的脉冲高压电场.反应器由 10 组 DBD 放电管组成,每组放电管由 2 根同轴的石英管构成,外管 $\phi = 40\text{ mm}$,内管 $\phi = 10\text{ mm}$,长为 300 mm,管壁厚 2 mm.内外管之间为气体流过区间,即反应区间.内外电极材料为 1 Cr18 Ni9 Ti 的不锈钢材料.有效放电区长为 80 mm.

该 DBD 反应器的废气处理量为 420 Nm³/h,流速 10 m/s,气阻小于 100 Pa,废气在反应区停留时间为 0.01 s.

3.4 实验结果

开启引风机 4,关闭闸阀 7,开启闸阀 5、6,接通等离子体电源 2,则 DBD 反应器 3 工作.由测试点 A、B 同时采样测定 H_2S 和 CS_2 的浓度,可得出 H_2S 和 CS_2 的去除效率. H_2S 的分析采用亚甲基兰比色法, CS_2 的分析采用二乙

胺比色法测定.该装置正常连续运行 1000h,测试结果如表 1.

表 1 含较低浓度恶臭物质的工业废气 DBD 去除结果

Table 1 The results of decomposition of industrial waste gases contained lower concentration of H₂S and CS₂ by dielectric barrier discharge plasma

功率/k W	H ₂ S/ mg• m ⁻³			CS ₂ / mg• m ⁻³			温度/ °C	
	进气	出气	去除率/ %	进气	出气	去除率/ %	进气	出气
1.3	79.61	32.51	59.16	0.56	0.33	41.07	24	28
1.6	105.77	34.67	67.22	0.79	0.63	20.25	24	29
2.2	104.95	11.45	89.09	0.73	0.45	38.37	24	30
2.5	103.31	30.46	70.52	0.62	0.34	45.16	24	32

从上述结果得出,当功率为 2.2kW 时,为了验证该 DBD 净化装置的对不同浓度恶臭 H₂S 去除率可达 89.1%,CS₂ 去除率为 38.4%,去除效果最佳.由于研究的是实际工业废气,其中的污染物 H₂S、CS₂ 含量难以恒定,可见,该 DBD 装置去除 H₂S 和 CS₂ 的效率

表 2 含较高浓度恶臭物质的工业废气 DBD 去除结果

Table 2 The results of decomposition of industrial waste gases contained higher concentration of H₂S and CS₂ by dielectric barrier discharge plasma

功率/k W	H ₂ S/ mg• m ⁻³			CS ₂ / mg• m ⁻³			温度/ °C	
	进气	出气	去除率/ %	进气	出气	去除率/ %	进气	出气
1.6	2920.29	1536.50	46.46	66.23	20.06	69.71	7.0	13.5
2.2	2337.20	808.89	65.39	56.91	16.79	70.50	7.0	15.0
2.5	3892.11	2089.70	46.31	82.73	26.01	68.56	7.0	17.0

随污染物浓度的增大,有下降趋势,这与静态实验结果是一致的.存在着最佳的输入功率为 2.2kW 左右,此时,污染物去除效率最佳.

4 小结

经多次重复实验,测试结果为:2.2kW 的输入功率下,H₂S 的去除率为 65%~89%,CS₂ 的去除率为 38%~70%;去除效率与废气中 H₂S 和 CS₂ 的含量有关.经计算,在最佳反应条件时,该 DBD 装置的能耗为 5.2W•h/m³左右;净化后的气体温度升高 100℃以内;并且废气中微量的杂质 Na₂SO₄、Na₂SO₃、Na₂S、黏胶、VOCs 和水蒸气对恶臭污染物的 DBD 去除无明显影响.

由此可知,采用 DBD 方法脱除恶臭气体中的 H₂S 和 CS₂ 是可行的,该方法还具有耐腐

蚀、投资小、操作简单等优点,本课题组在此基础上进行了放大,处理量达到 3600m³/h,目前正在调试中.

参考文献:

1 纪树满.恶臭污染的防治.重庆环境科学,1999,21(2):27~41.

2 Eliasson B, Kogelschatz U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. IEEE Transaction on Plasma Science, 1991, 19(6):1063~1077.

3 Li J, Sun WM, Pashaie B et al. Streamer discharge simulation in flue-gas. IEEE Transaction on Plasma Science, 1995, 23(4):672~678.

4 侯健,韩功元,张振满等.氟利昂-12 的常压 DBD 降解.复旦学报(自然科学版),1999,38(6):627~630.

5 于勇,王淑惠,潘循哲等.低温等离子体降解哈隆类物质中的竞争反应.环境科学,2000,21(3):60~63.

6 侯健,潘循哲,赵太杰等.常压非平衡态等离子体降解挥发性烃类污染物.中国环境科学,1999,19(3):277~280.