

气体放电对 SO_2 和 SO_3^- 氧化的影响*

任家荣 刘霖欣 李瑞年¹ 赵璧英 谢有畅

(北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100871;

¹北京理工大学应用物理系, 北京 100081)

摘要 研究气体放电对 SO_2 和亚硫酸盐氧化的影响, 采用了直流电源和交直流叠加电源进行气体放电. 结果表明, 气体放电对于 SO_2 氧化促进作用很少; 但对溶液中的 SO_3^- 的氧化则有明显促进作用. 通过对两个反应过程的机理分析, 认为亚硫酸盐溶液氧化快是因为气体放电产生的 OH 等自由基和液相里的亚硫酸根起作用, 引发链反应, 促进了溶液中四价硫被空气中的 O_2 氧化为六价硫的过程. 而气相中的 SO_2 与 OH 等自由基作用不能形成链反应, 所以影响不明显. 实验表明, 选择交直流叠加电源进行气体放电比用纯粹直流电源放电效果更好.

关键词: 气体放电, 氧化, 非热等离子体, 交直流叠加电源

中图分类号: O646

非热等离子体是非平衡态体系, 具有体系温度低(室温附近), 而其电子温度很高(可以达到几个甚至十几个电子伏特)的特点. 它有足够高的能量以使反应物分子激发、离解和电离, 同时反应体系又得以保持低温, 所进行的反应具有非平衡态特色, 有非常广泛的应用. 获得非平衡态等离子体的办法主要有电子束法和气体放电法^[1]. 由于气体放电比起电子束法更容易实现, 设备简单, 能耗也低, 更加受到关注.

气体放电等离子体在污染治理方面的研究很多, 例如用于脱除空气中的 NO_x 、 SO_2 等常见污染气体, 或污水中有机污染物的治理等等^[1-9], 但是气体放电在其中的作用仍然不是很清楚. 对烟道气脱硫反应来说, Lowke 等人^[10]认为气体放电对脱硫反应没有什么效果; 在氨法脱硫中, Wu 等人^[11]以及 van Veldhuizen 等人^[4]认为靠热化学反应可以得到 60% ~ 70% 左右的脱硫率, 加上气体放电后, 脱硫率可以提高到 75% ~ 95%; Zhu 等人^[12]则认为对脱硫反应起主要作用的是气体放电. 不同作者所得结论差异颇大, 原因不十分清楚.

气体放电可以通过多种电源实现, 例如直流、交流、窄脉冲或者交直流叠加等. 不同的电源其特点各不相同. 本文采用直流电源和交直流叠加电源, 在一定的直流和交流电压下研究 SO_2 和亚硫酸

盐溶液在空气中的放电氧化规律, 探讨气体放电在脱硫中的作用.

1 实验与结果

1.1 实验装置

本实验装置如图 1 所示, 主要包括气体流量控制, 溶液流量控制, 放电反应器, 温控系统, 高压电源, 尾气分析以及尾液收集分析等部分.

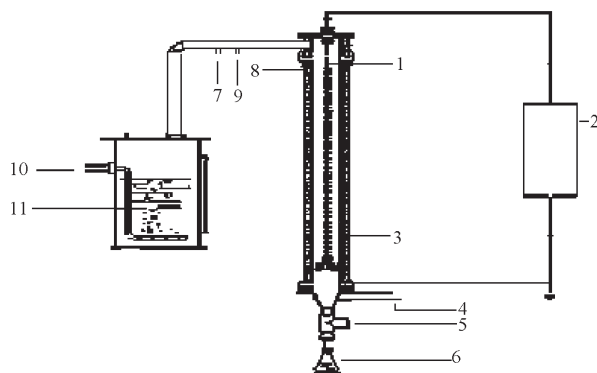


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Equipment of sulfite oxidation by gas discharge

- 1) positive electrode; 2) power of DC superimposed AC;
- 3) negative electrode (ground); 4) temperature measurement;
- 5) gas measurement; 6) solution collector; 7) NH_3 inlet;
- 8) sulfite inlet; 9) SO_2 inlet; 10) air inlet; 11) water

放电反应器采用线筒式结构, 内径为 100 mm, 电极采用锯齿线, 反应器和电极均由不锈钢制作. 交直流电源由北方交通大学提供, 直流电压可在 0~30 kV 调节, 交流电压频率可以在 (10~20) kHz 范围内调节. 电压和电流分别通过交直流高压分压器和电流表来测量.

本实验以压缩空气为主要气源, 通过一定温度下的水浴, 利用其产生饱和水汽加湿, 再加入适量的 SO₂ 和 NH₃ 等. 设定空气的流速为 50 L·min⁻¹, 先测量没有放电时空气中氧对 SO₂ 和亚硫酸盐的氧化效果, 然后测量气体放电条件下的氧化效果. SO₂ 的测量使用 Kane-May 9106 烟道气检测仪. 尾气中亚硫酸根离子采用碘量法测量, 即亚硫酸钠用碘氧化, 然后过量的碘用硫代硫酸钠滴定; 亚硫酸根和硫酸根离子的总量采用重量法测量, 即先用碘将亚硫酸钠氧化, 接着用乙酸钡溶液将其沉淀, 然后过滤称重, 计算出总量. 考虑到实验中蒸发和冷凝可能造成浓度的变化, 因此, 亚硫酸根的转化率采用下式计算:

$$\eta = \frac{\frac{C_{\text{sulfite, initial}}}{C_{\text{sulfite + sulfate, initial}}} - \frac{C_{\text{sulfite, final}}}{C_{\text{sulfite + sulfate, final}}}{\frac{C_{\text{sulfite, initial}}}{C_{\text{sulfite + sulfate, initial}}}}$$

其中 η 为转化率, $C_{\text{sulfite, initial}}$ 、 $C_{\text{sulfite, final}}$ 分别为初始和尾气中亚硫酸钠的浓度, $C_{\text{sulfite + sulfate, initial}}$ 、 $C_{\text{sulfite + sulfate, final}}$ 分别为初始和尾气中总的硫酸盐的浓度 (mol·L⁻¹).

1.2 SO₂ 氧化

图 2 是气体放电前后空气中 SO₂ 浓度 (φ , 体积分数) 的变化情况. 实验在室温条件下将空气通过水浴或者不通过水浴, 再注入一定量的 SO₂, 使用烟道气检测仪每隔 10 min 测量一次尾气中的 SO₂ 浓度, 待其值稳定后读出 SO₂ 浓度; 然后加上直流电,

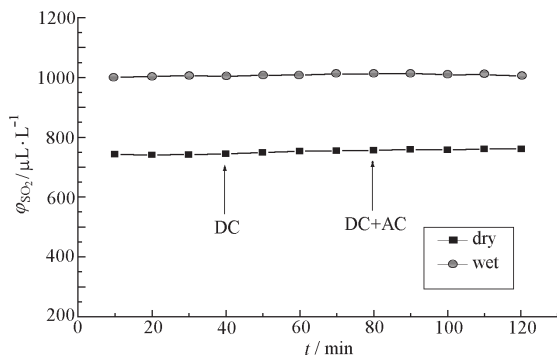


图 2 气体放电前后空气中 SO₂ 浓度的变化情况

Fig. 2 Variation of SO₂ concentrations before and after gas discharge

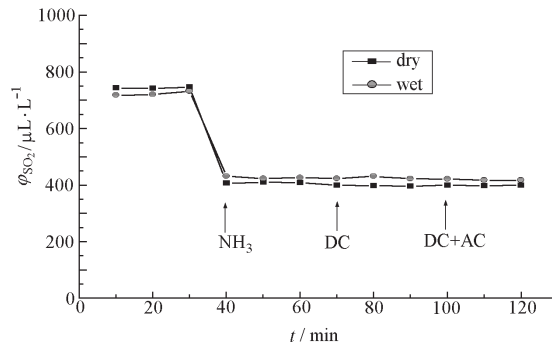


图 3 通氨条件下气体放电前后空气中 SO₂ 浓度的变化情况

Fig. 3 Variation of SO₂ concentrations before and after gas discharge with NH₃ injection

电压为 20 kV, 再测尾气中的 SO₂ 浓度; 接着改为交直流叠加电源, 其中直流电压为 16 kV, 交流电压峰值为 8 kV, 再测尾气中的 SO₂ 浓度. 从图 2 可以看出无论是干空气还是湿空气, 放电前后 SO₂ 浓度基本不变. 说明在该实验条件下, 气体放电对 SO₂ 氧化没有什么效果.

图 3 是通氨条件下气体放电前后 SO₂ 的浓度变化情况. 实验中先测量 SO₂ 的初始浓度, 40 min 后通入一定量的 NH₃, 测量通氨后的 SO₂ 浓度, 接着先加上直流电压 20 kV, 然后再加交直流叠加电源, 其中直流电压为 16 kV, 交流电压峰值为 8 kV, 测量其放电的效果. 结果显示无论是干空气, 还是湿空气, 加氨后, SO₂ 浓度降低, 但是放电前后 SO₂ 的浓度基本没有改变. 说明在该条件下, 即使有氨存在, 气体放电也不能促进 SO₂ 的氧化.

1.3 亚硫酸盐溶液的氧化

在亚硫酸盐溶液的氧化实验中, 用浓度为 0.538 mol·L⁻¹ 的亚硫酸钠溶液沿反应器壁以 500 mL·h⁻¹ 的速度流下, 同时以 50 L·min⁻¹ 的速度通入湿空气, 反应温度固定在 40 °C, 每两个小时收集一次样品. 实验中先测量了只通过空气进行氧化时的亚硫酸钠氧化率, 结果只有 18.7%; 然后在保持其它条件不变的条件下加上高压电, 同前两个实验一样, 先加 20 kV 直流电, 结果亚硫酸钠的氧化率提高到 29.9%; 然后换成交直流叠加电源, 直流电压 16 kV, 交流电压峰值为 8 kV, 亚硫酸钠的氧化

表 1 亚硫酸盐溶液在不同条件下的氧化率

Table 1	Conversion of sulfite under different oxidations		
	Air oxidation	V _{DC} = 20 kV	V _{DC} = 16 kV, V _{AC} = 8 kV
Conversion	18.7%	29.9%	51.9%

率又提高到 51.9%。实验结果列于表 1 中, 该实验结果显示气体放电对于亚硫酸钠的氧化有着非常明显的促进作用。

图 4 是不同浓度的亚硫酸钠溶液无放电时空气氧化和放电氧化的对比。放电条件选定为直流电压 16 kV, 交流电压峰峰值为 8 kV, 反应温度为 30 °C, 空气速率为 50 L · min⁻¹。可以看出在选定浓度范围内, 放电氧化都会比空气氧化高出一定数值; 图 5 则是不同的交流电压对亚硫酸钠转化率的影响。用浓度为 0.578 mol · L⁻¹ 的亚硫酸钠溶液, 反应温度固定在 30 °C, 空气流速为 50 L · min⁻¹, 先固定直流电压为 16 kV, 然后改变交流电压。从图中可以看出随着交流电压的升高, 亚硫酸钠转化率有着显著的增高。可见气体放电对于溶液中的四价硫的氧化有着明显的促进作用。用交直流叠加电源时, 提高交流电压可提高氧化效果。

2 讨论

气体放电对化学反应促进的原因在于气体放电时产生大量的富能电子, 这些富能电子可以与气体分子碰撞生成大量的化学性质极为活泼的自由基或者带电离子。以 OH 自由基为例, 日常空气中所含 OH 自由基约为 $0.4 \times 10^7 \sim 5.5 \times 10^7$ 个/cm³[13], 而在气体放电条件下却可以达到 7×10^{14} 个/cm³[14]; 这些化学活性很高的自由基易与反应物反应[14]。但是放电产生的自由基等活性粒子的浓度相对于反应物毕竟是很低的, 如果一个自由基和一个反应物

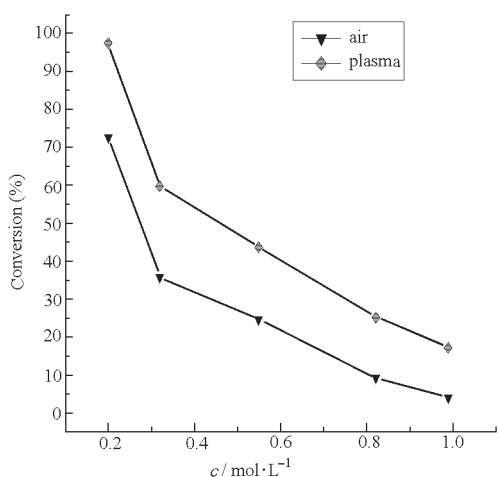


图 4 不同浓度的亚硫酸钠空气氧化和放电氧化的对比

Fig. 4 Comparison of sulfite conversion between air oxidation and plasma aided oxidation under different concentrations

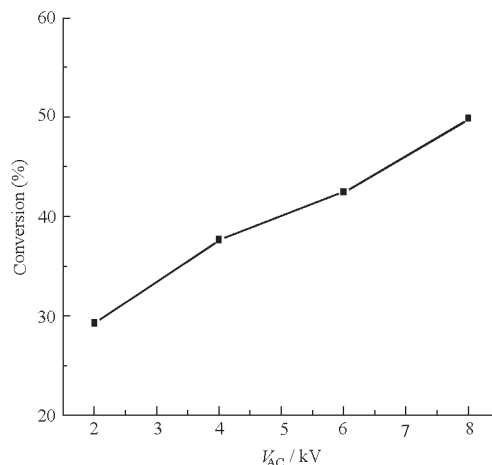


图 5 不同交流电压下亚硫酸钠的转化率

Fig. 5 Conversion of sulfite under different voltages

分子起作用, 其效果是不明显的; 但当自由基形成链反应时, 一个自由基连续产生大量自由基与反应物作用, 反应速率可大大提高。

根据文献[15], 在空气中放电时, 主要发生如表 2 所示的反应。表中 R3 的速率常数较小, 说明放电产生的 N 自由基很少。反应 R1、R2、R4 产生 O 和 OH 自由基, 由表中速率常数可见, 其数值比 N 自由基大很多, 它们是氧化性自由基, 可对 SO₂ 和 SO₃⁻ 起氧化作用。

从前述实验结果可以看出, 气相 SO₂ 氧化和液相亚硫酸盐氧化采用相同的反应器, 相同的空气流速, 相同的电压条件, 反应物中四价硫的摩尔数也基本相当, 气体放电气相氧化的效果比在液相中的效果差很多。其原因可由气相和液相里四价硫氧化的反应机理不同来解释。

根据文献[15-19], SO₂ 氧化所牵涉的一些主要自由基反应列于表 3 中, R5 到 R9 是在 SO₂ 氧化时与气体放电产生的自由基相关的反应。其中反应 R5、R7 和 R9 都使自由基消失, 只有 R6 和 R8 会产

表 2 气体放电在空气中产生自由基的主要反应

Table 2 The main reactions to generate radicals in air by gas discharge

Reaction	$k / \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R1 $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{e}^-$	$k_1 = 1.5 \times 10^{-9}$
R2 $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{D}) + \text{e}^-$	$k_2 = 5.25 \times 10^{-9}$
R3 $\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{e}^-$	$k_3 = 2.05 \times 10^{-11}$
R4 $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{e}^-$	$k_4 = 3.35 \times 10^{-10}$

表 3 与 SO₂ 氧化相关的主要反应Table 3 The main reactions related to SO₂ oxidation

	Reactions
R5	SO ₂ + O [•] → SO ₃
R6	SO ₂ + [•] OH → HSO ₃ [•]
R7	HSO ₃ [•] + [•] OH → H ₂ SO ₄
R8	HSO ₃ [•] + O ₂ → SO ₃ + HO ₂ [•]
R9	SO ₃ + H ₂ O → H ₂ SO ₃

生新的自由基,而且 R8 所产生的 HO₂ 自由基还是相当稳定,不能形成链反应,R6 虽然可以产生自由基 HSO₃[•],但是在 R7 中即已消失,也不能形成长的链反应.因此对于气体放电产生的自由基而言,纵然能够与 SO₂ 碰撞起反应,也只能是一个自由基氧化一个 SO₂ 分子,不能形成链反应.而气体放电产生的自由基与反应物相比浓度还是非常低的,因此在本实验中,气体放电对于 SO₂ 氧化没有明显作用.

根据文献[20-21],与亚硫酸根氧化相关的反应列于表 4 中.可以看出,R10 是气体放电产生的 OH 自由基与溶液中的亚硫酸根离子反应,它产生新的自由基 SO₃^{•-},接着和 O₂ 反应产生 SO₅^{•-} 自由基,是一个链引发的过程.从 R12 到 R18,每一个自由基反应后都生成了至少一个新的自由基,这些反应构成了一个链传递过程,并且在链传递的过程中产生了稳定离子 SO₄²⁻.这样就使得如果没有发生如 R19 那样的链中止反应,体系中会维持相当浓度的化学活性很高的自由基,从而使得气体放电氧化的效率大大提高,在本实验中就表现为气体放电对于亚硫酸钠的氧化有很明显的促进作用.

实验结果还显示交直流叠加电源取得了比纯直

表 4 亚硫酸根离子氧化的主要过程^[20-21]

Table 4 The main processes in sulfite oxidation

	Reactions
R10	OH + HSO ₃ ⁻ → SO ₃ ^{•-} + H ₂ O
R11	SO ₃ ^{•-} + O ₂ → SO ₅ ^{•-}
R12	SO ₅ ^{•-} + HSO ₃ ⁻ → HSO ₃ ^{•-} + SO ₃ ^{•-}
R13	SO ₅ ^{•-} + HSO ₃ ⁻ → SO ₄ ²⁻ + SO ₄ ^{•-} + H ⁺
R14	SO ₅ ^{•-} + SO ₃ ^{•-} → SO ₅ ²⁻ + SO ₃ ^{•-}
R15	SO ₅ ^{•-} + SO ₃ ^{•-} → SO ₄ ²⁻ + SO ₄ ^{•-}
R16	SO ₄ ^{•-} + HSO ₃ ⁻ → SO ₄ ²⁻ + SO ₃ ^{•-} + H ⁺
R17	SO ₄ ^{•-} + SO ₃ ²⁻ → SO ₄ ²⁻ + SO ₃ ^{•-} + H ⁺
R18	SO ₅ ^{•-} + SO ₅ ^{•-} → SO ₄ ^{•-} + SO ₄ ^{•-} + O ₂
R19	SO ₅ ^{•-} + SO ₅ ^{•-} → S ₂ O ₈ ²⁻ + O ₂

流电源放电更好的结果,这是因为交流成分的注入有助于改变放电机理,从而降低了放电电压,增强了放电效果.因此在 SO₃^{•-} 氧化的反应中,纯直流电源放电已经有促进作用,而交直流叠加电源放电则有了更好的促进效果.

3 结论

综上所述,气体放电对于反应的促进作用关键在于气体放电能够产生大量的富能电子,然后富能电子又和气体分子反应生成化学活性很高的自由基.由于实际上产生的自由基的相对数量较小,因此如果这些自由基在反应中形成新的自由基,从而形成链式反应,该反应将会被有效促进;反之,如果这些自由基在反应中容易被消耗,则气体放电对于化学反应的促进作用不明显.四价硫的氧化在液相中是以链反应过程进行的,而在气相中形不成链反应,所以在本实验中表现为,气体放电对于液相中亚硫酸盐的氧化有明显的促进作用,但是对于气相中的脱硫却没有明显效果.同时,选择交直流叠加电源进行气体放电会有比纯粹直流电源放电更好的效果.

References

- Hackam, R. ; Akiyama, H. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2000**, *7*(5): 654
- Penetrante, B. M. ; Brusasco, R. M. ; Merritt, B. T. ; Vogtlin, G. E. *Pure. Appl. Chem.*, **1999**, *71*(10): 1829
- Mirosław, D. ; Jerzy, M. ; Tadeusz, C. ; Massimo, R. *Journal of Electrostatics*, **1998**, *45*: 25
- van Veldhuizen, E. M. ; Zhou, L. M. ; Rutgers, W. R. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **1998**, *18*(1): 91
- Urashima, K. ; Chang, J. S. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2000**, *17*(5): 602
- Yan, K. ; van Heesch, E. J. M. ; Pemen, A. J. M. ; Huijbrechts, P. A. H. J. *Journal of Electrostatics*, **2001**, *51-52*: 218
- Miessner, H. ; Francke, K. P. ; Rudolph, R. *Applied Catalysis B: Environment*, **2002**, *36*: 53
- Yan, K. ; Hui, H. ; Cui, M. ; Miao, J. ; Wu, X. ; Bao, C. ; Li, R. *Journal of Electrostatics*, **1998**, *44*: 17
- Ren, J. R. ; Liu, J. X. ; Li, R. N. ; Wei, J. Y. ; Zhao, B. Y. ; Xie, Y. C. *Acta. Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(6): 656 [任家荣, 刘霁欣, 李瑞年, 尉继英, 赵璧英, 谢有畅. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(6): 656]
- Lowke, J. J. ; Morrow, R. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **1995**, *23*(4): 661
- Wu, Y. ; Wang, N. ; Zhu, Y. ; Zhang, Y. *Journal of Electrostatics*, **1998**, *44*: 11

- 12 Zhu, Y. ; Chae, J. O. ; Kim, K. Y. ; Kim, K. O. ; Park, Y. K. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **2002**, **22**(1): 187
- 13 Ren, X. R. ; Shao, K. S. ; Miao, G. F. ; Tang, X. Y. *China Environmental Science*, **2001**, **21**(2): 115 [任信荣, 邵可声, 缪国芳, 唐孝炎. *中国环境科学 (Zhongguo Huanjing Kexue)*, **2001**, **21**(2): 115]
- 14 Ryo, O. ; Tetsuji, O. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2002**, **35**: 2133
- 15 Kim, D. ; Choi, Y. ; Kim, K. S. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **2001**, **21**(4): 625
- 16 Li, R. ; Liu, X. *Chemical Engineering Science*, **2000**, **55**: 2491
- 17 Li, R. ; Yan, K. ; Miao, J. ; Wu, X. *Chemical Engineering Science*, **1998**, **53**(8): 1529
- 18 Eichwald, O. ; Guntoro, N. A. ; Yousfi, M. ; Benhenni, M. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2002**, **35**: 439
- 19 Mok, Y. S. ; Nam, I. S. *Chemical Engineering Journal*, **2002**, **85**: 87
- 20 Huie, R. H. ; Neta, P. *Atmospheric Environment*, **1987**, **21**(8): 1743
- 21 Ermakov, A. N. ; Purmal, A. P. *Kinetics and Catalysis*, **2001**, **42**(4): 531

Influences on Oxidation of SO₂ and SO₃²⁻ by Gas Discharge *

Ren Jia-Rong Liu Ji-Xin Li Rui-Nian¹ Zhao Bi-Ying Xie You-Chang

(State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871; ¹Department of Applied Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Oxidation effects of SO₂ and SO₃²⁻ by gas discharge were studied. Powers of both DC and DC superimposed AC were used to generate gas discharge. The results show that the gas discharge had no effect on SO₂ oxidation in gas phase and enhanced oxidation of SO₃²⁻ in solution evidently. The enhancement of SO₃²⁻ in solution is attributed to that gas discharge can generate free radical OH. The free radical can react with SO₃²⁻ in solution to induce a chain reaction, in which SO₃²⁻ is oxidized by O₂ in air. But the free radical can not induce a chain reaction in gas phase which contains SO₂. In the meanwhile, gas discharge by power of DC superimposed AC can have a better effect than by power of DC.

Keywords: Gas discharge, Oxidation, Non-thermal plasma, DC superimposed AC