气相组分对非热等离子体氧化气相元素汞的影响

唐萍，朱天乐*，李焕，罗宏晶，李靖
（北京航空航天大学环境工程系，北京 100083）

摘要：采用线串齿轮-管式正极性流光放电反应器产生非热等离子体，考察了放电等离子体参与下烟气中各组分对元素汞氧化的影响．结果表明，CO_2 的加入和高浓度的 NO 导致作用于汞的活性粒子减少，从而阻碍元素汞的氧化．在等离子体作用下，部分 CO_2 会与活性粒子作用而转化为 CO．加入 NO 浓度为670 mg/m^3，电压升高到 9.5 kV 时，仅有 37% 的元素汞被氧化．SO_2 的加入能促进元素汞的氧化，而且伴随 SO_2 的氧化和白色 $HgSO_4$ 和 Hg_2SO_4 的生成，电压升高到 10 kV 时，反应器出口基本检测不到元素汞．H_2O 和 HCl 也具有促进元素汞氧化的作用，这可能是因为氧化性·OH 形成得到促进和反应气氛中存在 Cl^- 离子．部分元素汞和氧化态汞在荷电后会被等离子体反应器捕集，因此等离子体作用后，气相总汞浓度显著降低．

关键词：等离子体；汞；烟气；氧化
中图分类号：X701.7 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2008)06-1749-05

Effects of Gas Compositions on the Oxidation of Gas Phase Elementary Mercury by Non-thermal Plasma

TANG Ping, ZHU Tian-le, LI Huan, LUO Hong-jing, LI Jing
(Department of Environmental Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of flue gas compositions such as NO, SO_2, CO, H_2O on elementary mercury oxidation by non-thermal plasma induced by positive streamer discharge were experimentally investigated by using a link tooth wheel-cylinder reactor. The results showed that the oxidation of elementary mercury decreased in the presence of CO_2 and NO, which was attributed to the reduction of number of the active radicals reacted with elementary mercury. Adding 670 mg/m^3 NO, only 37% elementary mercury was oxidized when the voltage was 9.5 kV. And CO was produced because of the reaction between CO_2 and active radicals. The presence of SO_2 resulted in an increase of elementary mercury oxidation, and white $HgSO_4$ and Hg_2SO_4 were formed, little elementary mercury was detected at the outlet of the reactor when the voltage was 10 kV. Similarly, H_2O and HCl promoted the oxidation of elementary mercury, which may be due to the formation of oxidative ·OH and the presence of Cl^- ions. The total mercury concentration dramatically decreased after the discharge reactor because the charging mercury was collected.

Key words: plasma; mercury; flue gas; oxidation

汞及其化合物作为具有生理毒性的化学物质，在大气中停留时间长，具有生物累积作用，因而危害严重．20 世纪 90 年代以来，环境中汞浓度有所升高，2003 年联合国环境规划署在内罗毕发表的《全球汞状况评估》(Global Mercury Assessment)指出，目前全球各种人为污染源每年向大气环境排放汞 1 900～2 200 t，其中，1 500 t来自燃煤电厂和垃圾焚烧，占人类向大气排放汞总量的 70%．我国是煤炭消费大国，燃煤造成的汞排放不容忽视．统计表明[1]，2003 年中国各种排放源共向大气中排放汞 650 t，其中燃煤的大气汞排放量最高，占总排放量的 39%．

针对燃煤烟气汞的排放控制，国内外学者已开展大量研究．结果表明，汞的脱除效率主要取决于燃煤烟气中汞的形态，固态颗粒汞能被电除尘器或袋式除尘器有效捕集．二价汞由于具有较强的水溶性，借助湿法脱硫装置(WFGD)可有效脱除，脱除率可达 90%以上[2]，而对于及易挥发且难溶于水的元素汞，其脱除效果不明显．目前，活性炭吸附和除尘器捕集相结合的方法被认为是有效的脱汞方法[3,4]，但由于吸附剂再生困难，使此法成本高，广泛应用受到限制．

近年来，放电等离子体应用于烟气污染物净化备受关注．大量研究表明，等离子体能有效脱除烟气中的 SO_2 和 NO[5~7]．等离子体对于挥发性有机物(VOCs)的降解也有较好的效果．Helfritch 等[8,9]对等离子体脱汞进行了尝试性研究．本课题组基于等离

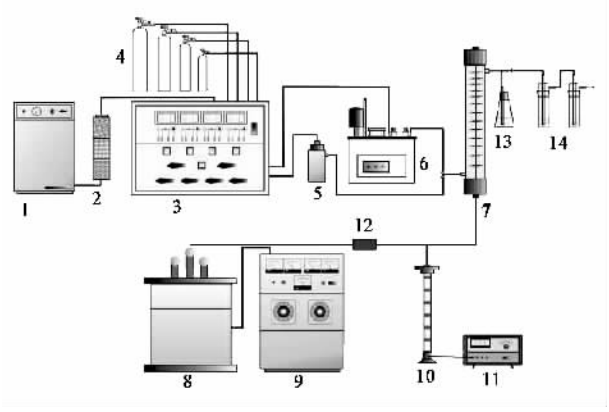
收稿日期：2007-07-11；**修订日期**：2007-09-07
基金项目：国家自然科学基金项目(20677004)；北京市自然科学基金项目(8072017)
作者简介：唐萍(1983～)，女，硕士研究生，主要研究方向为大气污染控制技术，E-mail: apple_0426@163.com
* 通讯联系人，E-mail: zhutl@buaa.edu.cn

子体氧化协同碱液吸收联合脱除烟气中多种污染物的思路，开展了 SO_2、NO 和 VOCs 脱除的研究[10~12]. 在此基础上，本研究将分析气相组分对等离子体氧化汞的影响.

1 材料与方法

1.1 实验装置介绍

实验装置主要包括配气系统、等离子体反应器、高压电源以及气体采样系统，实验装置如图 1 所示.



1. 空气泵；2. 空气干燥过滤器；3. 质量流量控制器；4. 气瓶；5. 鼓泡塔；6. 汞渗透装置；7. 等离子体反应器；8. 高压电源；9. 电源控制柜；10. 分压器；11. 示波器；12. 保护电阻；13. 氨吸收瓶；14. 采样管

图 1 实验装置示意

Fig.1 Experiment setup

模拟烟气的基本组分为空气和汞，其中，元素汞借助定量空气从恒温汞渗透管带出，并在进入反应器之前与其它反应气体充分混合. 在基本组分基础上，再根据需要，分别添加 NO、CO_2、SO_2、H_2O 和 HCl，其中，H_2O 和 HCl 通过控温鼓泡塔引入反应混合气. 本研究中，元素汞的起始浓度控制在(100 ± 5) ng/L. 汞渗透装置之后的管路以及反应器外壁均缠有加热保温带，将气体温度控制在 80℃ 左右，以减少汞蒸气的凝结以及吸附于管内壁而引起的损失. 采样口分别设在反应器入口和出口处，排气经活性炭吸附后排空. 实验中处理总气量为3 L/min.

1.2 等离子体反应器

实验采用的放电等离子体反应器如图 2 所示，反应器为线-管结构，不锈钢材料制作，管状接地极外径 45 mm，内径 42 mm. 带放电尖端的锯齿片(图 3)串接在外径为 3 mm 的不锈钢丝上，锯齿片间距 10 mm.

1.3 分析方法

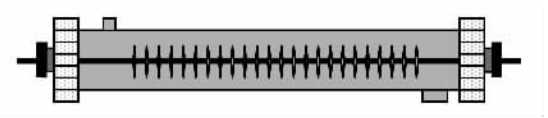


图 2 等离子体反应器

Fig.2 Schematic diagram of plasma reactor

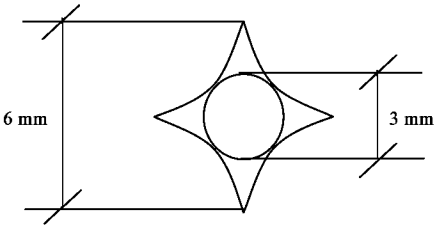


图 3 放电锯齿片

Fig.3 Discharge tooth wheel

汞的测定采用双硫腙分光光度法，氧化态汞用 0.5 mol/L 的硫酸溶液采集，元素汞吸收液由 0.1 mol/L高锰酸钾溶液和 1 + 9 硫酸溶液在反应前等体积配制而成. 样品气体以1 L/min的流量先后通过 2 个吸收管，采样时间 15 min.

2 结果及讨论

本研究模拟常规烟气组分，分别考察了 CO_2、NO、SO_2、H_2O、HCl 等组分对放电等离子体氧化元素汞的影响.

2.1 空气气氛中等离子体氧化元素汞

空气气氛中等离子体氧化元素汞的效果如图 4 所示. 可以看出，当电极两端电压低于 8 kV 时，元素汞浓度基本不变，此时，也未检测到电晕电流，这表明反应器内气体电离度很低[13].

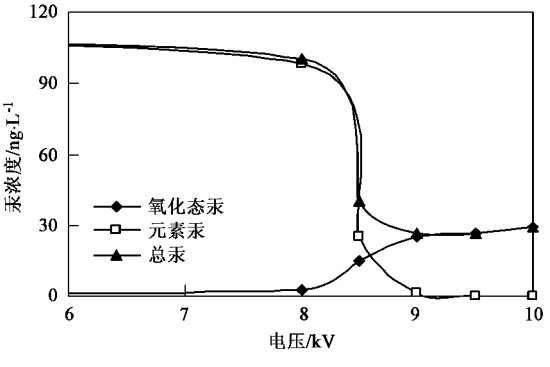


图 4 空气气氛中元素汞的氧化

Fig.4 Oxidation of elementary mercury in air

电极两端电压上升到 8 kV 以后，元素汞和总汞浓度皆随电压升高而显著降低，同时伴随氧化态汞

浓度升高.当电压升高到 9 kV 时,元素汞和总汞浓度由100 ng/L分别降为1.46 ng/L和26.6 ng/L,氧化态汞的浓度由 0 ng/L增至25.14 ng/L.

元素汞发生氧化是因为放电产生大量的·O 或 O_3 等氧化性活性粒子,它们作用于元素汞,使后者氧化为氧化态汞,如式(1)~(6)所示[14]:

$$O_2 + e \rightarrow \cdot O + \cdot O + e \quad (1)$$

$$O_2 + e \rightarrow O^+ + \cdot O + 2e \quad (2)$$

$$O_2 + e \rightarrow O^- + \cdot O \quad (3)$$

$$\cdot O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M\ (M\ 为\ O_2\ 或\ N_2) \quad (4)$$

$$Hg + \cdot O \rightarrow HgO \quad (5)$$

$$Hg + O_3 \rightarrow HgO + O_2 \quad (6)$$

2.2　CO_2 对等离子体氧化元素汞的影响

在空气中掺混 7%的 CO_2,考察 CO_2 对等离子体氧化元素汞的影响,建立汞形态与电压之间的关系,结果如图 5 所示.

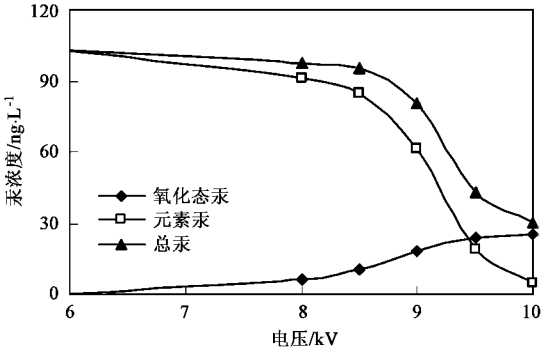


图 5　存在 CO_2 时元素汞的氧化

Fig.5　Oxidation of elementary mercury in the presence of CO_2

比较图 4 与图 5 可以看出,在空气中掺混 CO_2 后,元素汞氧化速率有所降低.从理论上分析,CO_2 在放电条件下可以与电子及·N 发生反应,生成 CO[15].

$$CO_2 + e \rightarrow CO + O^- \quad (7)$$

$$CO_2 + \cdot N \rightarrow NO + CO \quad (8)$$

这意味着气相中存在的 CO_2 会降低电场空间氧化性粒子的数量.实际上,本研究中,已检测到掺混 CO_2 时,反应器出口 CO 浓度随电压升高而增加,如图 6 所示.

2.3　NO 对等离子体氧化元素汞的影响

图 7 分别给出了 NO 浓度为 134 mg/m^3 和 670 mg/m^{3}时,汞形态与电压之间的关系.可以看出,提高 NO 浓度会导致元素汞氧化效果显著降低.这可能是因为反应气中存在 NO 时,部分活性粒子与

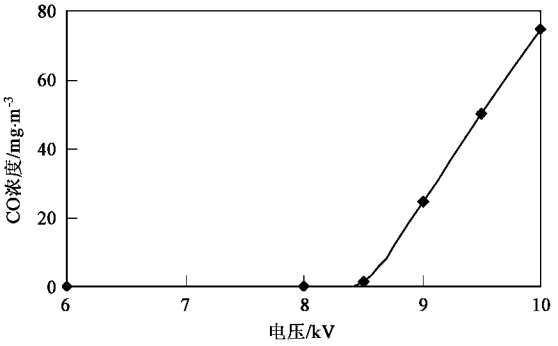


图 6　存在 CO_2 时等离子体作用下的 CO 形成

Fig.6　CO formation by discharge in the presence of CO_2

NO 作用,使得作用于元素汞的活性粒子减少,这种作用随 NO 浓度升高而增强.

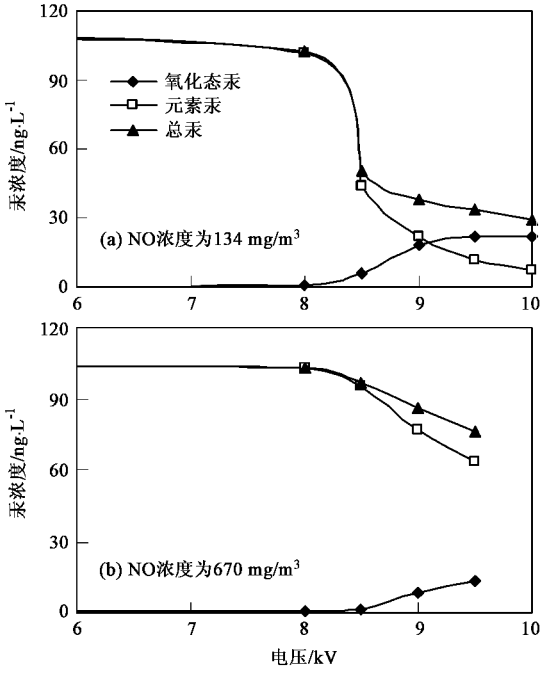


图 7　存在 NO 时元素汞的氧化

Fig.7　Oxidation of elemental mercury in the presence of NO

实验中还发现,当 NO 浓度为670 mg/m^{3}时,电压升高过程中反应器中电流迅速增大,电压到 9.6 kV 左右,反应器内出现频繁打火现象,可施加的最大电压比低 NO 浓度情况要低.

2.4　SO_2 对等离子体氧化元素汞的影响

SO_2 对等离子体氧化元素汞的影响如图 8 所示.

可以看出,当掺混1 430 mg/m^3 SO_2 后,电压上升到 8.5 kV 时,元素汞浓度显著下降.当电压达到 10 kV 时,反应器出口基本检测不到元素汞.氧化态汞

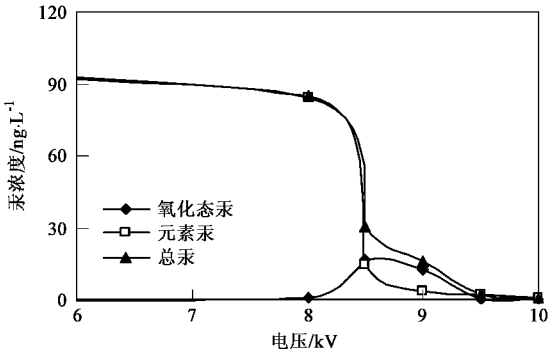


图 8 存在 SO_2 时元素汞的氧化

Fig.8 Oxidation of elemental mercury in the presence of SO_2

浓度出现先上升后下降的趋势，最后与元素汞浓度达到相同水平.

显然，掺混 SO_2 对元素汞氧化有促进作用，这是由于部分 SO_2 被活性粒子氧化为 SO_3，如下所示：

$$SO_2 + \cdot O \rightarrow SO_3 \quad (9)$$

元素汞被氧化为 HgO 后，通过反应(10)与 SO_3 反应生成 $HgSO_4$，还可通过反应(11)继续与元素汞反应，生成 Hg_2SO_4.

$$HgO + SO_3 \rightarrow HgSO_4 \quad (10)$$

$$Hg + HgSO_4 \rightarrow Hg_2SO_4 \quad (11)$$

实验中，注意到在反应器出口连接的硅胶管内壁有白色结晶状硫酸汞存在.

此外，随着电压上升，在反应器出口检测到 SO_2 浓度逐渐下降，如图 9 所示，这表明在活性粒子作用下产生了 SO_2 氧化效应.

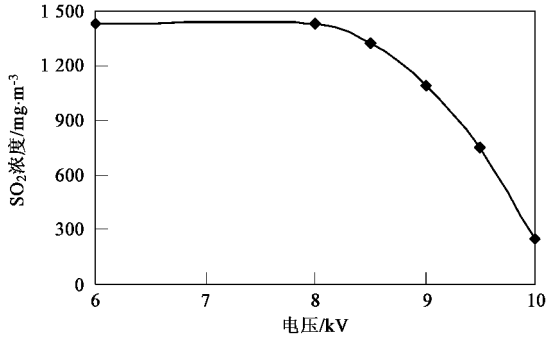


图 9 反应器出口 SO_2 浓度与电极电压的关系

Fig.9 Relationship between applied voltage and outlet SO_2 concentration

2.5 H_2O 对等离子体氧化元素汞的影响

为研究 H_2O 对等离子体氧化元素汞的影响，实验通过鼓泡塔向反应器中鼓入一定量的 H_2O，保持气体中含湿量约为 2.5%，检测得到出口不同形态汞与电压的关系如图 10 所示.

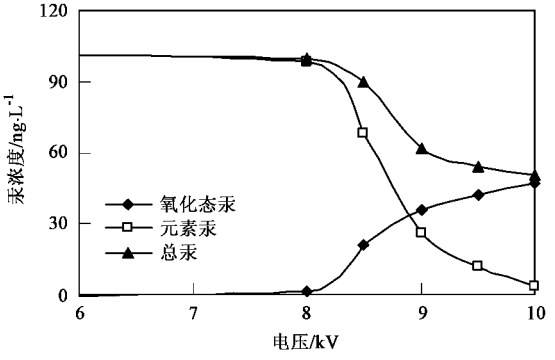


图 10 存在 H_2O 时元素汞的氧化

Fig.10 Oxidation of elemental mercury in the presence of H_2O

与空气气氛相比，水的存在一定程度提高了反应器出口检测到的氧化态汞浓度.这是由于体系中存在 H_2O，因此在放电条件下有·H 和·OH 生成.

$$H_2O + e \rightarrow \cdot OH + \cdot H + e \quad (12)$$

体系中同时还存在 O_2，反应(2)产生的·O 与 H_2O 分子反应也产生部分·OH[16].

$$\cdot O + H_2O \rightarrow \cdot OH + \cdot OH \quad (13)$$

Hg 和·OH 会发生如下反应[14].

$$Hg + 2 \cdot OH \rightarrow Hg(OH)_2 \quad (14)$$

可以推断，当有 H_2O 存在时，产生的·OH 促进了元素汞的氧化，一部分元素汞被氧化生成 $Hg(OH)_2$.

2.6 HCl 对等离子体氧化元素汞的影响

与此入 H_2O 一样，通过控温鼓泡塔可将 HCl 引入反应器内，检测得到此情况下，反应器出口汞形态与电压的关系如图 11 所示.

加入 HCl 后，汞的氧化效果与加入 H_2O 具有相同的趋势，反应器出口能检测到的氧化汞浓度也较

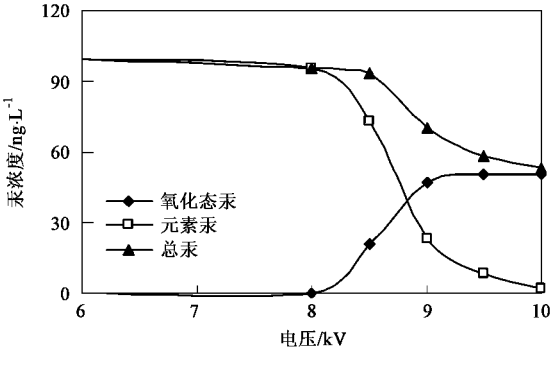


图 11 存在 HCl 时元素汞的氧化

Fig.11 Oxidation of elemental mercury in the presence of HCl

高.这可能是因为，HCl 气体在放电过程中产生 H^+ 和 Cl^- 离子，与 Hg 发生如下的反应，从而促进元素汞的氧化[17].

$$Hg + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 \quad (15)$$

2.7　反应器对汞的捕集

反应过程中发现，等离子体作用后，气相总汞浓度显著降低，这是因为部分元素汞和氧化态汞在反应器荷电后，被放电等离子体反应器所捕集.反应后用氧化态汞和元素汞吸收液分别冲洗反应器壁，检测到了高浓度的氧化态汞和元素汞.

3　结论

(1)等离子体放电产生大量的·O 或 O_3 等具有氧化性的活性粒子，对元素汞的氧化有重要作用.

(2)与空气气氛相比，CO_2 和 NO 的加入会导致作用于汞的活性粒子减少，从而阻碍元素汞的氧化.

(3)加入 SO_2 会生成 $HgSO_4$ 或 Hg_2SO_4，从而促进 Hg 转化，并从气相中分离出来.

(4)H_2O 和 HCl 对汞的氧化效果具有相类似的影响.放电条件下，二者能分别产生·OH 和 Cl^- 离子，促进汞的氧化.

(5)部分元素汞和氧化态汞在反应器荷电后，被放电等离子体反应器所捕获集，因此经等离子体作用后气相总汞浓度显著降低.

参考文献：

[1] 王书肖，刘敏，蒋靖坤，等.中国非燃煤大气汞排放量估算[J].环境科学，2006，**27**(12)：2401-2406.

[2] 张杰，潘卫国，魏敦崧.燃煤电站汞的排放及控制[J].锅炉技术，2007，**38**(1)：32-35.

[3] 周劲松，骆仲泱，任建莉，等.燃煤汞排放的测量及控制技术[J].动力工程，2002，**22**(6)：2099-2105.

[4] EPA US. Mercury study report to congress[R]. Washington DC: Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, U.S. Government Printing Office, 1997.

[5] Chang J S, Urashima K, Tong Y X, *et al*. Simultaneous removal of NO_x and SO_2 from coal boiler flue gas by DC corona discharge ammonia radical shower systems: pilot plant tests[J]. Journal of Electrostatics, 2003, **57**: 313-323.

[6] 王承智，胡筱敏，石荣，等.等离子体技术应用于气相污染物治理综述[J].环境污染与防治，2006，**28**(3)：205-209.

[7] 赵君科，任先文，王保健，等.脉冲电晕等离子体法烟气脱硫脱硝技术进展[J].四川环境，2000，**19**(4)：6-15.

[8] Helfritch D, Feldman P. Coal Combustion Mercury Control by Means of Corona Discharge[A]. In: Proceedings of IEEE International Conference on Plasma Science[C]. Monterey, CA: IEEE, 1999. 56-60.

[9] Liang X H, Looy P C, Jayaram S, *et al*. Mercury and Other Trace Elements Removal Characteristics of DC and Pulse-Energized Electrostatic Precipitator[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2002, **38**(1): 69-76.

[10] 胡小吐，王毅，姜学东，等.流光放电等离子体烟气脱硫脱硝的化学效应研究[A].见：第四届全国脱硫工程技术研讨会论文集[C].北京：2006.276-282.

[11] He W, Zhu T L, Li J. NO Conversion by Positive Streamer Discharge-Effects of Gas Compositions and Reaction Conditions[J]. Frontier Environment Science Engineering, 2007, **1**(2): 153-158.

[12] Li J, Zhu T L, Fan X, *et al*. Product Analysis of VOCs Decomposition by Streamer Discharge[A]. In: Bai M, Chang J S, Zhang Z, *et al*. Progress of Green Oxidation/Reduction Technologies[C]. Dalian, China: Jilin Science Technology Publication House, 2006. 231-234.

[13] 中野义映，张乔根.高压电技术[M].北京：科学出版社，2004. 4-29.

[14] Chen Z Y, Mannava D P, Mathur V K. Mercury Oxidization in Dielectric Barrier Discharge Plasma System[J]. Industry Engineering Chemistry Research, 2006, **45**(17): 6050-6055.

[15] Chang J S, Lawless P A, Yamamoto T. Corona Discharge Processes[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1991, **19**(6): 1152-1166.

[16] 曾葆青，王荣毅，李学初.高压脉冲放电脱除 NO_x 的反应机理研究[J].科学通报，1996，**41**(16)：1476-1480.

[17] 吴彦，占部武生.脉冲放电消除汞蒸气的实验研究[J].环境科学学报，1996，**16**(2)：221-225.