非热等离子体强化碱液吸收脱除烟气中 NO 和 Hg[®]的研究

罗宏晶,朱天乐*,王美艳

(北京航空航天大学环境科学与工程系,北京 100191)

摘要:采用正电晕放电产生非热等离子体将模拟烟气中的 NO 和 Hg⁰氧化成更易吸收的 NO₂和 Hg²⁺,从而强化其碱液吸收脱除,并考察放电电压及入口 SO₂和 NO 浓度对氧化和脱除效果的影响.结果表明,随着电压升高,NO 和 Hg⁰ 的氧化和脱除量增加. 当 NO 浓度为 134 mg/m³,放电电压为 12.8kV 时,吸收塔出口 NO 和 NO₂ 浓度分别为 0 和 69 mg/m³. 当 Hg⁰ 浓度为 110 μ g/m³,放电电压为 13.1 kV 时,吸收塔出口 Hg⁰和 Hg²⁺浓度分别为 22 μ g/m³和 11 μ g/m³. SO₂ 对 Hg⁰ 的氧化和脱除具有一定 促进效应,且这种效应随 SO₂ 浓度提高而增强,但 SO₂ 对 NO 的氧化和脱除影响不大. NO 对 Hg⁰氧化有明显的抑制效应,随着 NO 浓度提高,Hg⁰氧化和脱除量显著降低. 当 800 mg/m³ SO₂、134 mg/m³ NO 和 110 μ g/m³ Hg⁰ 共存时,对应 77 J/L的能量输入,NO 和 Hg⁰ 的脱除率分别为 57%和 31%.

关键词:非热等离子体;碱液吸收;NO;Hg⁰;SO₂;脱除;烟气 中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-1682-06

Removal of NO and Hg⁰ in Flue Gas Using Alkaline Absorption Enhanced by Non-thermal Plasma

LUO Hong-jing, ZHU Tian-le, WANG Mei-yan

(Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China) **Abstract**: Non-thermal plasma (NTP) induced by positive corona discharge was utilized to oxidize NO and Hg⁰ to more water-soluble NO₂ and Hg²⁺ under the conditions of simulated flue gas. The effects of discharge voltage and inlet SO₂ and NO concentrations on NO and Hg⁰ oxidation and their removals by alkaline absorption were investigated. The results show that the oxidation and removal of NO and Hg⁰ are enhanced with the increase of discharge voltage. The concentrations of NO and NO₂ at the outlet of absorption tower are 0 and 69 mg/m³ with an inlet NO concentration of 134 mg/m³ and a discharge voltage of 12.8 kV while the outlet concentrations of Hg⁰ and Hg²⁺ are 22 µg/m³ and 11 µg/m³ with an inlet Hg⁰ concentration of 110 µg/m³ and a discharge voltage of 13.1 kV. The presence of SO₂ slightly improves the oxidation and removal of Hg⁰ while it has almost no effect on NO oxidation and its removal. The oxidation and removal of Hg⁰ are significantly inhibited with the increase of inlet NO concentration. In the coexistence of 800 mg/m³ SO₂, 134 mg/m³ NO and 110 µg/m³ Hg⁰, the removal efficiencies are 57% for NO and 31% for Hg⁰ with an energy input of 77 J/L. **Key words**:non-thermal plasma; alkaline absorption; NO; Hg⁰; SO₂; removal; flue gas

燃煤和焚烧烟气中含有烟尘、SO₂、NO 和 Hg 等 多种污染物. 传统的处理方法针对每一种污染物设 置一个独立的处理装置,主流技术方法包括除尘器 分离烟尘,石灰/石灰石浆液吸收脱除 SO₂,氨选择 性催化还原净化 NO,活性炭吸附焚烧烟气中的汞 等. 这种处理方式净化效率高,但流程长、设备数量 多而复杂,由此导致处理系统的投资和运行费用高、 占地面积大. 因此,开发新型技术,在较短的流程内, 利用尽可能少的处理设备,实现多种污染物的联合 脱除是烟气净化的努力方向.

碱液吸收能够高效脱除烟气中的 SO₂、NO₂ 和 Hg²⁺,对荷电细颗粒物的脱除效果也优于不带电颗 粒. 然而,这种方法对 NO 和 Hg⁰ 的脱除能力很差. 若要采用吸收净化,需要先对其进行氧化. 为此,人 们基于气相氧化和液相氧化 NO 和 Hg^{0} 两条技术路 线进行了一系列研究,包括电子束氧化^[1]、臭氧氧 化^[2]、等离子体氧化^[3]、Ag(I)/Ag(I)氧化^[4]和 NaClO 氧化^[5]等.其中,利用高能电子(电子束)、放 电等离子体和臭氧等物质氧化 NO 或 Hg^{0} 被认为是 具有应用前景的方案. Fujishima 等^[6]采用等离子体 氧化与亚硫酸钠和氢氧化钠的混合液吸收相结合脱 除烟气中的 NO_x,发现注入能量为(以 NO 计)56 eV/分子时,98% 的 NO 和 75% 的 NO_x 能被脱除,并

收稿日期:2009-08-21;修订日期:2009-09-26

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z300); 北京市科学基金项目(8072017)

作者简介:罗宏晶(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气 污染控制, E-mail:luohongjing@mse.buaa.edu.cn

^{*} 通讯联系人, E-mail:zhutl@buaa.edu.cn

指出采用等离子体与化学吸收结合的方式将是未来 降低烟气处理成本的发展方向.Yamamoto 等^[7]采用 等离子体氧化与化学吸收相结合脱除 NO,在达到 80%~85%的脱除率时,脱除 NO 的运行费用为 4010美元/t,是传统选择性催化还原技术的1/3~ 1/5.Chen 等^[8]研究表明,使用介质阻挡放电产生等 离子体对 Hg⁰ 的氧化效率高,但是能耗比较大.

到目前为此,对于非等离子体氧化协同吸收同 时脱除 NO 和 Hg⁰ 的研究报道还鲜见.本课题组前 期研究了在非热等离子体作用下,分别添加 CO₂、 NO、H₂O 和 HCl 等组分对空气气氛中元素汞氧化的 影响,结果表明, CO₂ 的和 NO 的存在会抑制元素汞 氧化;H₂O 和 HCl 存在会促进元素汞的氧化^[9].本 研究基于模拟烟气气氛,进一步考察非热等离子体 强化氧化和碱液吸收脱除 NO 和 Hg⁰ 的效果以及气 相组分间的影响作用,对开展等离子体技术与碱液 吸收联合脱除烟气中多种污染物的应用具有一定指 导意义.

1 材料与方法

1.1 实验装置



实验装置由配气、放电等离子体发生、气体吸收 和气体成分分析4个部分构成,如图1所示.

 标准气钢瓶;2. 空气压缩机;3. 质量流量计;4. 汞渗透装置;
 水蒸气鼓泡塔;6. 缓冲混合罐;7. 等离子体反应器;8. 高压电源;
 9. pH 控制器;10. 母液瓶;11. 碱液吸收瓶;12. 溢流液瓶;
 13. 气体分析仪;14. 大气采样仪;15. 采样管 图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematics of the experimental setup

模拟烟气的基本组成为 6% O_2 、12% CO_2 、3% H_2O ,平衡气为 N_2 . 汞渗透管置于控温油浴槽,通过

汞渗透管的 N₂ 将 Hg⁰ 引入反应混合气,通过鼓泡塔 的空气将 H₂O 引入反应混合气. SO₂ 和 NO 来自标 准气钢瓶,通过质量流量计控制各路气体的流量,总 气量为 6 L/min. 气体依次通过缓冲罐混合、放电等 离子体反应器和碱液吸收塔. 通过测量放电等离子 体反应器入口和出口,以及吸收塔出口的污染物浓 度,可确定氧化和脱除的效果.

1.2 等离子体反应器和碱液吸收塔

本研究采用线-管结构的正电晕放电等离子体 反应器^[9].管状接地极内径为42 mm,阳极为串接 30 个放电齿片的6 mm 不锈钢管,放电齿片间距为 5 mm,放电齿片厚1 mm,每个放电齿片上有4 个放 电尖端,放电尖端到阴极距离为16 mm,总放电区长 度为180 mm.

碱液吸收塔为鼓泡式,通过 pH 控制系统调节 新鲜吸收液(1 mol/L的 NaOH)进入吸收塔的流量, 继而维持吸收塔内溶液 pH 值为 6.0~6.5. 通过吸 收塔侧面的溢流口排出多余的吸收液,并维持吸收 塔内溶液成分基本恒定.

1.3 分析方法

气体中汞浓度采用吸收法采样结合双硫腙分光 光度法测定,其中 Hg^{2+} 由 0.5 mol/L 硫酸水溶液吸 收, Hg^{0} 由 0.1 mol/L高锰酸钾与 10% 硫酸的混合溶 液吸收.采用 Kane SGA94(Kane Co., Ltd., Britain) 和 Testo 335 (Testo Co., Ltd., Germany) 气体分析 仪测量 SO₂、NO 和 NO₂ 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 非热等离子体强化碱液吸收脱除 NO 或 Hg°

在气相模拟烟气含有 134 mg/m³ NO 或 110 μ g/m³ Hg⁰ 的情况下,即反应混合气组成分别为 6% O₂ + 12% CO₂ + 3% H₂O + 134 mg/m³ NO + N₂ 和 6% O₂ + 12% CO₂ + 3% H₂O + 110 μ g/m³ Hg⁰ + N₂ 时,考察非热等离子体对 NO 或 Hg⁰ 氧化和碱液吸收的影响,结果分别如图 2 和图 3 所示.

从图 2 可以看出,随着放电电压升高,等离子体 反应器出口 NO 或 Hg^0 浓度皆降低,而 NO₂ 或 Hg^{2+} 浓度皆上升.这是因为气氛中 O₂ 和 H_2O 的存在,使 得放电产生的非热等离子体中含有大量 O₃、O和 ·OH等氧化性自由基,能够氧化 NO 或 Hg^0 为 NO₂ 或 Hg^{2+} ,并且所产生氧化性自由基的量随放电电压 增大而升高,总汞的浓度下降是由于等离子体反应 器对 Hg^{2+} 具有一定捕集作用^[9].与 Hg^0 相比,NO 更



图 2 NO 或 Hg⁰存在下等离子体反应器出口污 染物浓度与放电电压的关系

Fig. 2 Relationships between discharge voltage and outlet concentrations of pollutants from plasma reactor







易氧化. 不仅表现在相同电压下, NO 氧化程度高于 Hg⁰, 也表现在对应稳定放电可达到的最大放电电 压下, NO 几乎全部氧化为 NO₂, 而 Hg⁰ 仍然有部分 残余. 这可能与 NO 和 Hg⁰ 的氧化速度差异有关. 实 际上,有研究已经表明^[10], 298 K 下 O₃ 与 Hg⁰ 反应 的速率常数约为 7.5×10^{-19} cm³·(mol·s)⁻¹, 而与 NO 反 应 的 速 率 常 数^[11] 为 1.8×10^{-14} cm³·(mol·s)⁻¹, 后者显著高于前者.

由图 3 可以看到 NO 由 12.8 kV 产生的非热等 离子体完全氧化后经过碱液吸收后有 69 mg/m^3 NO₂ 残留; Hg⁰ 由 13.1 kV 时产生的非热等离子体 大部分氧化后经过碱液吸收后有 22 $\mu g/m^3$ Hg⁰ 和 11 μg/m³ Hg²⁺残留. 同时比较图 2 与图 3 可以看 出,吸收塔出口 NO₂ 或 Hg²⁺的浓度远低于等离子体 反应器出口(即吸收塔入口),而吸收塔出口 NO 浓 度与等离子体反应器出口相比只略微下降,Hg⁰ 基 本相同,这进一步证明碱吸收只对 Hg²⁺和 NO₂ 有 效,而对 NO 和 Hg⁰ 的作用甚微. 另外,NO 的加入使 放电电压升至 12.8 kV 以上时,开始出现不稳定的 火花放电,因此确定最适合的放电电压为 12.8 kV. **2.2** 非热等离子体强化碱液同时吸收脱除 SO₂ 和 Hg⁰

在固定放电电压和混合气 Hg^{0} 浓度分别为 12.8 kV ±0.1 kV 和 110 $\mu g/m^{3}$ 的条件下,将不同量 的 SO₂ 加入反应混合气中,考察入口 SO₂ 浓度对非 热等离子体氧化 Hg^{0} 和强化碱液同时脱除 SO₂ 和 Hg^{0} 的影响,结果分别如图 4 和图 5 所示.





in the presence of both SO₂ and Hg⁰

由图 4 可以看出,等离子体反应器出口 SO₂ 浓 度稍低于入口,这表明少量 SO₂ 被氧化为 SO₃,这与 Dong 等^[12]的研究结果相类似. 随着 SO₂ 浓度上升, Hg⁰ 的浓度有所下降,Hg²⁺浓度有所上升,这可能是 由于 SO₂ 氧化为 SO₃ 后,与 HgO 反应消耗了部分 HgO,继而又促进 Hg⁰ 氧化所致.

由图 5 可以看到随着 SO_2 浓度的升高,吸收塔 出口的 Hg^0 浓度下降, SO_2 自身的脱除率保持在 90% 以上.这是因为吸收液吸收的主要是总汞当中 的氧化态汞, SO_2 的加入促进了 Hg^0 的氧化,从而提 高了 Hg^0 的总脱除量.因此 SO_2 对于烟气中汞的脱





Fig. 5 Relationships between inlet SO_2 concentration and outlet concentrations of pollutants from alkali absorption tower in the presence of both SO_2 and Hg^0

除具有一定的促进作用.

2.3 非热等离子体强化碱液同时吸收脱除 SO₂ 和 NO 在固定放电电压和混合气 NO 浓度分别为 12.8 kV ± 0.1 kV 和 134 mg/m³的条件下,将不同量的 SO₂ 加入反应混合气中,考察入口 SO₂ 浓度对非热等离子体氧化 NO 和强化碱液同时脱除 SO₂ 和 NO 的影响,结果分别如图 6 和图 7 所示.







由图 6 可以看出,随着 SO₂ 浓度增加,等离子体 反应器出口 NO₂ 浓度略有下降,NO 浓度略有上升. Wang 等^[2]在研究 SO₂ 对臭氧氧化 NO 的影响发现,



图 7 SO₂ 和 NO 共存下碱液吸收塔出口污染物浓度与 入口 SO₂ 浓度的关系

Fig. 7 Relationships between inlet SO_2 concentration and outlet concentrations of pollutants from alkali absorption tower in the presence of both SO_2 and NO

由于 SO₂ 与臭氧的反应比较微弱,SO₂ 并不会对 NO 的氧化有太大的影响.在本研究中,尽管等离子体放 电会产生除臭氧以外的其他自由基,但是,同样地, SO₂ 对等离子体氧化 NO 的影响比较小,说明氧化 中,臭氧起着主导作用.

当 SO₂ 浓度升高,吸收塔出口 NO 浓度略有上 升,NO₂ 浓度略有下降,从对 NO_x 整体处理效果来 看并没有太大影响,因此可以认为 SO₂ 浓度变化对 NO_x 脱除影响很小.

2.4 非热等离子体强化碱液同时吸收脱除 NO 和 Hg[°]

在固定放电电压和混合气 Hg^{0} 浓度分别为 12.8 kV ±0.1 kV 和 110 $\mu g/m^{3}$ 的条件下,将不同量 的 NO 加入反应混合气中,考察入口 NO 浓度对非 热等离子体氧化 Hg^{0} 和强化碱液同时脱除 NO 和 Hg^{0} 的影响,结果分别如图 8 和图 9 所示.

由图 8 可以看出随着 NO 的浓度升高, Hg^{0} 的浓 度迅速上升, Hg^{2+} 有所下降. 由于 NO 氧化为 NO₂ 会大量消耗·O和 O₃,并且 Hg^{0} 与臭氧反应的速率常 数要比 NO 与臭氧反应常数要小 5 个数量级,而 Hg^{0} 的浓度比 NO 又小 3 个数量级,因此 NO 的存在明显 抑制了 Hg^{0} 的氧化反应. Juyoung 等^[13] 也得到相类 似的研究结果.

从图 9 可以看出,由于 NO 使 Hg⁰ 的氧化受到 抑制,所以随着 NO 浓度增加,碱液吸收塔出口 Hg⁰ 的浓度上升.因此 NO 的存在不利于非热等离子体



图 8 NO 和 Hg⁰ 共存下等离子体反应器出口污染物浓度 与入口 NO 浓度的关系

Fig. 8 Relationships between inlet NO concentration and outlet concentrations of pollutants from plasma reactor in the presence of both NO and Hg⁰

强化碱液脱除烟气中的 Hg⁰.

2.5 非热等离子体强化碱液同时吸收脱除 SO_2 、 NO和 Hg^0

在放电电压为 12.8 kV ± 0.1 kV (对应 77 J/L 的能量输入)的条件下,考察 SO₂、NO 和 Hg⁰ 共存 时,对应不同 SO₂ 和 NO 浓度的污染物脱除率,结果 如表 1 所示.可以看出,固定 SO₂ 浓度时,汞的脱除



图 9 NO 和 Hg⁰ 共存下碱液吸收塔出口污染物浓度 与入口 NO 浓度的关系

Fig. 9 Relationships between inlet NO concentration and outlet concentrations of pollutants from alkali absorption tower in the presence of NO and Hg^0

率随 NO 浓度增加而显著降低;而固定 NO 浓度时, 汞的脱除率随 SO₂ 浓度增加略有上升. 当入口 SO₂、 NO 和 Hg⁰ 浓度分别为 800 mg/m³、134 mg/m³ 和 110 μ g/m³条件下, SO₂ 的氧化率和脱除率分别为 20% 和 92%, NO 的氧化率和脱除率分别为 88% 和 57%, Hg⁰ 的 的氧化率和脱除率分别为 35% 和 31%.

表1 3组分共存下等离子体氧化与碱液吸收效果

Table 1 Oxidation by plasma and removal by alkaline solution in the coexistence of SO_2 , NO and Hg^0								
等离子体反应器入口浓度/mg·m ⁻³			等离子体反应器出口氧化率/%			吸收塔出口脱除率/%		
SO ₂	NO	Hg	SO ₂	NO	Hg	SO_2	NO	Hg
800	33	110×10^{-3}	19	100	68	92	96	50
800	67	110×10^{-3}	15	100	55	92	93	45
800	134	110×10^{-3}	20	88	35	92	57	31
400	134	110×10^{-3}	41	90	23	94	58	20
200	134	110×10^{-3}	71	91	20	97	60	19

3 结论

(1)正直流电晕放电产生的非热等离子体对 NO和 Hg[°]都具有较好的氧化作用,碱液对 NO 和 Hg[°]的脱除率随氧化率的升高而增加.

(2)烟气中 SO₂ 浓度的提高对 Hg^{0} 氧化及其被 碱液吸收脱除具有一定的促进作用,而 NO 浓度的 提高对 Hg^{0} 氧化及其被碱液吸收脱除具有显著的抑 制作用.

(3) SO_2 、NO 和 Hg^0 共存的情况下, NO 对 Hg^0 氧化的抑制作用要明显大于 SO_2 的促进作用,能量 输入为 77 J/L的时候 SO_2 脱除率达到 92%, NO 脱

除率达到 57%, Hg^0 的脱除率达到 31%.

参考文献:

- [1] Chang J S, Looy P C, Kazutoshi N, et al. Preliminary pilot plant tests of a corona discharge-electron beam hybrid combustion flue gas cleaning system [J]. IEEE Trans Ind Appl, 1996, 32(1): 131-137.
- [2] Wang Z H, Zhou J H, Zhu Y Q, et al. Simultaneous removal of NO_x, SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results [J]. Fuel Process Technol, 2007, 88(8): 817-823.
- [3] Ko K B, Byun Y, Cho M, et al. Pulsed corona discharge for oxidation of gaseous elemental mercury [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(25): 1-3.
- [4] Raju T, Chung S, Moon I S. Novel process for simultaneous

removal of NO_x and SO₂ from simulated flue gas by using a sutainable Ag(I)/Ag(II) redox mediator[J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**(19): 7464-7469.

- [5] Hutson N D, Krzyzynska R, Srivastava R K. Simultaneous removal of SO₂, NO, and Hg from coal flue gas using a NaClO-Enhanced wet scrubber [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47 (16); 5825-5831.
- [6] Fujishima H, Kuroki T, Okubo M, et al. Simultaneous NO_x, SO_x and diesel particulate removal using single-stage wet-type plasma and chemical hybrid process [J]. J Jpn Soc Mech Eng, 2004, **70**(691): 817-822.
- [7] Yamamoto T, Rajanikanth B S, Okubo M, et al. Performance evaluation of nonthermal plasma reactors for NO oxidation in diesel engine exhaust gas treatment [J]. IEEE Trans Ind Appl, 2003, 39(6): 1608-1613.
- [8] Chen Z Y, Mannava D P, Mathur V K. Mercury oxidization in dielectric barrier discharge plasma system [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(17): 6050-6055.

- [9] 唐萍,朱天乐,李焕,等. 气相组分对非热等离子体氧化元素汞的影响[J]. 环境科学, 2008, 6(29): 1749-1753.
- [10] Pal B, Ariya P. Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: kinetics, products studies, and atmospheric implications[J]. Phys Chem Chem Phys, 2004, 6(3): 572-579.
- [11] Dorai R, Kushner M J. Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NO_x using dielectric barrier discharges[J]. J Phys D: Appl Phys, 2001, 34(4): 574-583.
- [12] Dong L M, Lu W, Chi X C, et al. A new type of corona discharge reactor for simultaneous removal of NO and SO₂ from flue gas [A]. In: IEEE Industry Applications Society. 2004
 IEEE Industry Applications Conference: 39th IAS Annual Meeting [C]. Seattle: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 2004.234-237.
- [13] Juyoung J, Jongsoo J. Removal of gaseous elemental mercury by dielectric barrier discharge [J]. Chemosphere, 2007, 68 (10): 2007-2010.