

# 低温等离子体促进烟气中单质汞氧化的特性分析

林文锋, 张斌, 侯文慧, 周强, 杨宏旻

(南京师范大学动力工程学院, 江苏省南京市 210042)

## Enhanced Oxidation of Elemental Mercury in Simulated Flue gas by Non-Thermal Plasma

LIN Wen-feng, ZHANG Bin, HOU Wen-hui, ZHOU Qiang, YANG Hong-min

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, Jiangsu Province, China)

**ABSTRACT:** A laboratory-scale system to measure the oxidation performance of the elemental mercury by non-thermal plasma (NTP) was set up and the effect of main gas constituents on the oxidation of elemental mercury under NTP atmosphere was investigated experimentally. The results indicate that the non-thermal plasma is a prospective approach to oxidize elemental mercury. The oxygen and water vapor promote the oxidation of elemental mercury significantly and 1.5% oxygen and 4% water vapor can achieve 97.4% and 92.5% of the mercury oxidation efficiency respectively. Active radicals generated by ionization, such as O, O<sub>3</sub> and OH, play the crucial roles in oxidation process. The presence of carbon dioxide will increase the reductive atmosphere in flue gas and has a detrimental impact on the oxidation of elemental mercury. Under Hg/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O complex atmosphere, due to the mutual interference between the active groups, the average oxidation efficiency is around 75%. Additive of HCl enhances the oxidation of elemental mercury and the mechanism of HCl dissociation under NTP atmosphere was also proposed here.

**KEY WORDS:** elemental mercury; non-thermal plasma; enhanced oxidation; flue gas atmosphere

**摘要:** 建立了实验室规模的低温等离子体氧化单质汞效能测定系统。实验研究了在介质阻挡放电所产生的低温等离子体条件下, 烟气中主要成分对单质汞氧化的影响规律。实验结果表明: 低温等离子体对烟气中单质汞均可达到较高的氧化效率; O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O单组分可显著促进单质汞的氧化, 1.5%的O<sub>2</sub>和 4%的H<sub>2</sub>O分别可以获得 97.4%和 92.5%以上的单质汞氧化效率, 电离产生的O、O<sub>3</sub>、OH等具有氧化性的活性粒子起到了重要作用; CO<sub>2</sub>的存在会增加烟气的还原性氛围,

对单质汞的氧化具有不利影响; 在Hg/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O复杂烟气氛围下, 由于活性基团相互之间的制约, 单质汞的氧化率平均为 75%, 在烟气中添加少量的HCl会明显提高单质汞的氧化率。提出了在等离子体条件下HCl离解并氧化单质汞的机制。

**关键词:** 单质汞; 低温等离子体; 氧化增强; 烟气氛围

## 0 引言

鉴于汞对人类健康和环境带来的威胁, 汞污染目前已引起了世界广泛关注<sup>[1-3]</sup>。据统计, 化石类燃料燃烧已成为最主要的汞污染排放来源之一。我国原煤汞含量较高(0.1~5.5 μg/g), 且燃煤消费量巨大, 燃煤汞排放及污染更为严重<sup>[4-5]</sup>。

煤燃烧产生的汞的赋存方式分 3 种形态<sup>[6-7]</sup>: 单质汞、氧化汞和颗粒汞。气相单质汞具有极高的挥发性和极低的水溶性。相比较而言, 大多数氧化态的汞以二价汞的形式存在, 具有较高的水溶性, 易于被吸收或吸附, 可以有效地被诸如湿式烟气脱硫装置、除尘器及活性炭喷射系统等污染物控制装置脱除<sup>[8-11]</sup>; 因此寻找能够有效增强烟气中单质汞氧化的新方法是提高汞脱除效率的重要环节。

近年来等离子体烟气净化新技术已广泛被用于氮氧化物和二氧化硫的净化过程, 并取得了良好效果<sup>[12-13]</sup>, 以美国Powerspan公司为代表的电催化氧化方法在SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>净化方面也取得了一定的进展<sup>[14-15]</sup>; 但目前其在促进烟气中重金属污染物的氧化方面的报道还很少。本文的研究目的在于明确不同烟气成分对低温等离子体条件下气相单质汞氧化的影响规律, 实验研究单一及复杂烟气条件下低温等离子体对单质汞的氧化效果, 并对其反应机制进行探讨。

**基金项目:** 国家重点基础研究发展规划项目(973 计划)(2006cb200302); 国家自然科学基金项目(50976049); 江苏省自然科学基金项目(BK2007224); 教育部留学回国人员科研启动基金项目。

The National Basic Research Program of China (973 Program)(2006cb200302); Project Supported by National Natural Science Foundation of China(50976049)。

### 1 实验

本文的实验系统如图 1 所示，主要包括：高压脉冲电源、低温等离子体反应器、模拟烟气发生器、汞源气体发生装置、汞浓度在线分析仪和烟气分析仪。低温等离子体反应器采用CTP-2 000 K型高压脉冲电源。反应器采用面板式双介质阻挡放电，包含高压电极、介质和接地电极，介质为石英玻璃。

模拟烟气发生器通过质量流量控制器调节N<sub>2</sub>、HCl、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>等流量，进行配比。采用自行研制的汞源发生器，利用汞渗透管原理<sup>[16]</sup>，以高纯N<sub>2</sub>作为载气，置于精密水浴恒温器中，通过质量流量计调节汞蒸气发生器的载气和稀释气的流量，可以定量控制模拟烟气中的汞浓度。烟气分析采用

Testo-360 烟气分析仪。汞浓度分析采用德国 VM3 000 汞浓度分析仪，该分析仪基于原子吸收光谱检测方法，精度可以达到 10 ng·m<sup>-3</sup>(标准状态)。为了避免酸性气体对分析仪的腐蚀和影响，采样气体先进入一定浓度的NaOH和KCl的混合溶液，然后通过冷凝除湿器。由于臭氧的吸收光谱波长为 253.7 nm，与单质汞的吸收谱线重叠，因此臭氧的存在对汞分析仪的测量结果产生很大的影响<sup>[17-18]</sup>，为此本文采用热分解方法来去除烟气中的臭氧，将经过等离子体反应器的烟气通入温度为 350 °C 的 GWG-1/1400 型高温管式炉，臭氧可以分解为氧气。因为在温度高于 400 °C 时，HgO会分解为单质汞，所以炉内温度严格控制在(350±1) °C。

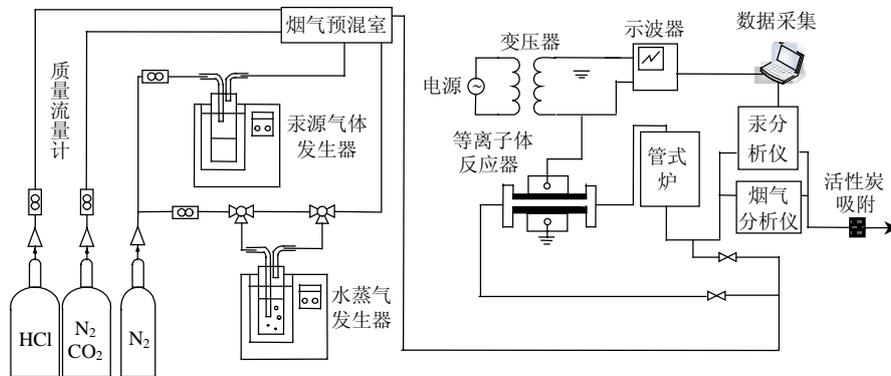


图 1 低温等离子体单质汞氧化特性实验系统

Fig. 1 Schematic of experimental setup for oxidation of elemental mercury with non-thermal plasma

### 2 结果与讨论

#### 2.1 氧化率的定义

为了较好地评价低温等离子体条件下各种烟气组分对单质汞氧化的效果，本文单质汞氧化率定义为

$$\eta = \frac{\rho_{\text{off}} - \rho_{\text{on}}}{\rho_{\text{off}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $\rho_{\text{off}}$ 、 $\rho_{\text{on}}$  分别为未开启电源时和开启电源时反应器出口单质汞浓度， $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

#### 2.2 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg等离子体体系作用下单质汞的氧化

氧气在 100 °C 以下是不与单质汞发生反应的，本文实验研究了基础模拟气体O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg氛围下单质汞等离子体氧化特性。实验气体中氧气的体积浓度调节为 1.5%、4.5% 和 10%，总模拟烟气流量设定为 2 L·min<sup>-1</sup>。图 2 为氧浓度为 1.5%，电压为 6 kV 条件下，典型的单质汞浓度动态变化曲线。单质汞初始浓度保持在 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，反应器被通电后，单质汞的浓度迅速下降到 0.4~0.6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，并稳定在这

一低浓度水平；当电源关闭后，烟气中单质汞的浓度又迅速回升到初始的浓度水平。

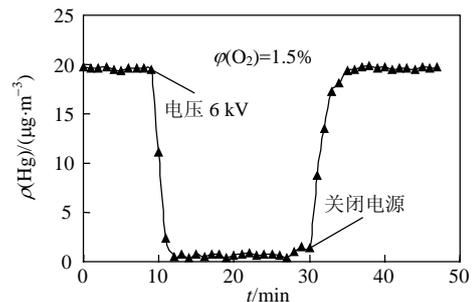


图 2 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg等离子体体系单质汞浓度的实时变化

Fig. 2 Real-time concentration of elemental mercury under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg plasma system

图 3 所示为基础模拟气体O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg氛围条件下，单质汞的氧化率与电压和烟气中O<sub>2</sub>浓度之间的依变关系。当电压小于 3 kV 时，单质汞基本没有氧化，随着电压逐步提高，反应器内的部分气体出现击穿放电，当电压提高到 5 kV 时，出现均匀放电，单质汞的氧化率明显提高，达到 97.4%；继续提高电压，单质汞的氧化率提高有限；因此为了获得较

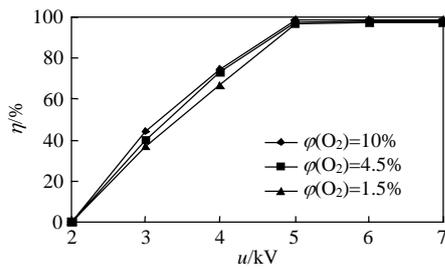
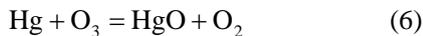


图3 电压及氧气浓度对O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg等离子体系单质汞氧化的影响

Fig. 3 Effect of voltage and oxygen on oxidation of elemental under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg plasma system

高的汞氧化率并尽可能降低能耗,没有必要输入过高的能量密度,只要施加的电压足以保持烟气稳定放电,就可以获得较高的氧化率。

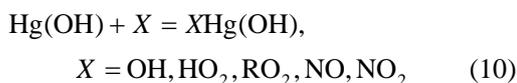
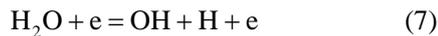
基础模拟气体O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Hg氛围下单质汞的氧化反应可以归结为以下2个过程:氧气的电离(反应(2)~(3))以及O与O<sub>3</sub>活性基团的生成及氧化(反应(4)~(6)):



在保持能量密度不变的前提下,可以发现:O<sub>2</sub>浓度的提高,对单质汞的氧化有促进作用,但由于氧气的浓度较之单质汞的浓度高很多,少量的氧气的电离所产生的活性基团已足以将绝大部分(97%以上)单质汞氧化,因此进一步提高O<sub>2</sub>的浓度,单质汞的氧化效率提高有限。

### 2.3 H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>/Hg等离子体体系下单质汞的氧化

在等离子体放电条件下, Li<sup>[19]</sup>提出了水了电离反应(7)及羟基OH的生成途径(8),而在汞的反应动力学研究中, Jack<sup>[20]</sup>系统研究了OH与单质汞可能的反应机制,如反应(9)和(10)所示,因此在等离子体放电条件下,水的介入完全有可能对汞的形态转化产生作用:



实验的总气体流量为2 L·min<sup>-1</sup>。图4所示为水蒸气体积浓度为1%和4%,电压为6 kV,烟气中汞初始浓度为22.3 μg·m<sup>-3</sup>条件下,典型的单质汞浓

度的实时变化曲线。可见随着烟气中H<sub>2</sub>O浓度的增加,通过等离子体放电激发出更多的OH羟基自由基,进而单质汞的转化率从75.4%上升到92.5%。从图中还可以发现,初始加电压后,单质汞浓度降低到最低点,但随着时间的增加,出现了小幅回升的趋势。

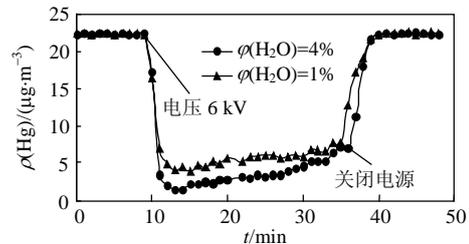


图4 H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>/Hg等离子体系单质汞浓度的实时变化  
Fig. 4 Real-time concentration of elemental mercury under H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>/Hg plasma system

Goodsite<sup>[21]</sup>通过理论分析发现, Hg—OH之间的键能比较弱,仅有39 kJ·mol<sup>-1</sup>,可能会导致生成的Hg(OH)会在常压条件下分解为单质汞,此反应如(11)所示;因此,汞与羟基自由基的氧化受到反应(9)和(11)的竞争过程的影响:



### 2.4 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Hg等离子体体系下单质汞的氧化

实验的总气体流量为2 L·min<sup>-1</sup>。图5所示为在氧气浓度为1.5%, CO<sub>2</sub>浓度分别为4.5%和7.5%,电压为6 kV,烟气中汞初始浓度为23.4 μg·m<sup>-3</sup>条件下,典型的单质汞浓度实时变化曲线,可见反应器通电后单质汞的浓度迅速下降到0.9~2.1 μg·m<sup>-3</sup>,单质汞的氧化率分别可以达到95.6%和89.7%,较之N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Hg等离子体体系,单质汞的氧化率有明显降低;这主要是因为CO<sub>2</sub>在等离子体放电条件下主要通过反应(12)被转化为CO,从而增加了等离子体反应体系的还原性:

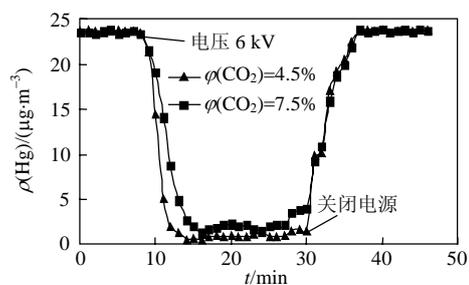


图5 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Hg等离子体系单质汞浓度的实时变化  
Fig. 5 Real-time concentration of elemental mercury under CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Hg plasma system

## 2.5 HCl/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Hg复杂烟气氛围下等离子体对单质汞的氧化

此组实验模拟真实烟气条件下等离子体对单质汞的氧化作用，总气体流量为 3.5 L·min<sup>-1</sup>。图 6 所示为单质汞的浓度随时间的变化。可见，复杂烟气条件下汞的氧化率平均为 75.4%，与单组分烟气氛围相比，降低了 20%左右。可能的原因是由于活性基团的增多，相互之间发生制约作用，大量消耗 OH、O 及 O<sub>3</sub>，阻碍了单质汞的氧化，其中反应机制包括：

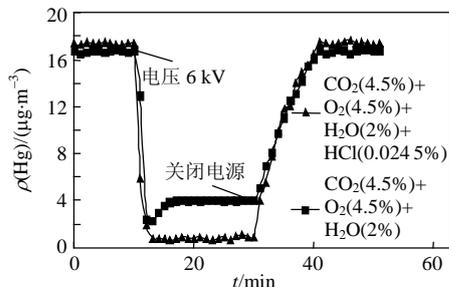
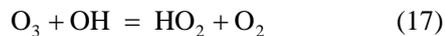
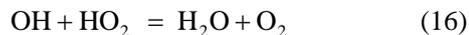
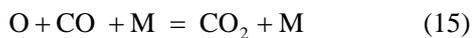
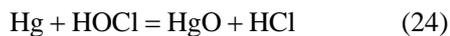
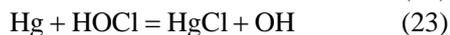
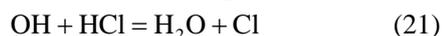
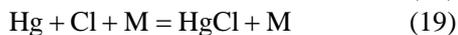


图 6 HCl/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Hg等离子体系单质汞浓度实时变化

Fig. 6 Real-time concentration of elemental mercury under HCl/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Hg plasma system

在此基础上，添加 0.024 5%的HCl，可见随着HCl的加入，单质汞的氧化效率有明显的升高。与 200~300 °C均相汞氯化氧化反应机制不同的是，除了HCl气体电离产生的Cl离子外，反应(21)羟基的参与同样产生了Cl离子，另外OH与Cl反应生成的HOCl直接参与了氧化反应：



## 3 结论

1) O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O单组分对促进低温等离子体氧化单质汞的效果非常显著，1.5%的O<sub>2</sub>和 4%的H<sub>2</sub>O分别可以获得 97.4%和 92.5%以上的单质汞氧化效率，CO<sub>2</sub>的存在会增加烟气的还原性氛围，对单质汞的

氧化具有不利的影响；但是进一步提高O<sub>2</sub>的浓度，单质汞的氧化效率提高有限。

2) 介质阻挡放电等离子体电离产生的O、O<sub>3</sub>、OH等具有氧化性的活性粒子对氧化单质汞起到了重要的促进作用。

3) 在Hg/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O复杂烟气体系中，活性基团之间相互制约，阻碍了单质汞的氧化，单质汞的氧化率平均为 75%。

4) HCl 对单质汞的氧化效率有明显的促进作用，与中温范围的均相汞氯化氧化反应机制不同的是，低温电离条件下羟基的参与同样产生了大量Cl离子，OH与Cl反应生成的HOCl直接参与了氧化反应。

## 参考文献

- [1] US Environmental Protection Agency. Clean Air Mercury Rules[EB/OL]. (2008-02-27). <http://www.Epa.gov/camr/basic.htm>.
- [2] Quick J C, Brill T C, Tabet D E. Mercury in US coal: Observations using the COALQUAL and ICR data[J]. Environmental Geology, 2003, 43(3): 247-259.
- [3] 陈进生, 袁东星, 李权龙, 等. 燃煤烟气净化设施对汞排放特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(2): 72-76. Chen Jinsheng, Yuan Dongxing, Li Quanlong, et al. Effect of flue-gas cleaning devices on mercury emission from coal-fired boiler [J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(2): 72-76(in Chinese).
- [4] Wang Q C, Shen W G, Ma Z W. Estimation of mercury from coal combustion in China[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(13): 2711-2713.
- [5] 任建莉, 周劲松, 骆仲泐, 等. 新型吸附剂去除烟气中气态汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 48-53. Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. The application of novel sorbents for mercury vapor removal from simulated flue gases [J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 48-53(in Chinese).
- [6] Fugiwara N, Fugita Y, Tomura K, et al. Mercury transformations in the exhaust from lab-scale coal flames[J]. Fuel, 2002, 81(16): 2045-2052.
- [7] Guo X, Zheng C G, Xu M H. Characterization of mercury emissions from a coal-fired power plant[J]. Energy and Fuels, 2007, 21(2): 898-902.
- [8] 高洪亮, 周劲松, 骆仲泐, 等. 改性活性炭对模拟燃煤烟气中汞吸附的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(8): 26-30. Gao Hongliang, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Experimental study on hg vapor adsorption of modified activated carbons in simulated flue gas[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(8): 26-30(in Chinese).
- [9] Srivastava R K, Hutson N, Martin B, et al. Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers[J]. Environmental Science Technology, 2006, 40(5): 1385-1393.
- [10] 杨宏旻, 刘坤磊, 曹晏, 等. 电站烟气脱硫装置的脱汞特性试验[J]. 动力工程, 2006, 26(4): 554-557. Yang Hongmin, Liu Kunlei, Cao Yan, et al. Demercurization property of flue gas desulfurization installations in power plants[J]. Journal of

- Power Engineering, 2006, 26(4): 554-557(in Chinese).
- [11] 王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 湿法烟气脱硫装置和静电除尘器联合脱除烟气中汞的试验研究[J]. 中国电机工学报, 2008, 28(29): 64-69.  
Wang Yunjun, Duan Yufeng, Yang Ligu, et al. Experimental study on mercury removal by combined wet flue gas desulphurization with electrostatic precipitator[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(29): 64-69(in Chinese).
- [12] Yu Qi, Yang Hongmin, Zeng Kesi, et al. Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from dry gas stream using non-thermal plasma [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(11): 1393-1397.
- [13] Kim H, Han J, Sakaguchi Y, et al. Simultaneous oxidization of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> by a new non-thermal plasma reactor enhanced by catalyst and additive[J]. Plasma Science and Technology, 2008, 10(1): 53-56.
- [14] Boyle P D. 50 MW commercial demonstration of a multi-pollutant control technology[C]. Proceedings of the Air and Waste Management Association's Annual Meeting and Exhibition, Indianapolis, U.S.A. 2004.
- [15] Joanna D. A tale of two processes[J]. Power, 2004, 148(8): 50-53.
- [16] Larsson T, Frech W. Species-specific isotope dilution with permeation tubes for determination of gaseous mercury species[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(20): 5584-5591.
- [17] Galbreath K C, Zygarlicke C J. Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(8): 2421-2426.
- [18] Ko K B, Byun Y C, Cho M Y, et al. Pulsed corona discharge for oxidation of gaseous elemental mercury[J]. Applied Physics, Letters, 2008, 92(25): 1501-1503.
- [19] Li J, Sun W M, Bijan P, et al. Streamer discharge simulation in flue gas[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1995, 23(4): 672-678.
- [20] Jack G G, Steve E L. Mechanisms of mercury removal by O<sub>3</sub> and OH in the atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(18): 3355-3367.
- [21] Goodsite M E, Plane J M C, Skov H. A theoretical study of the oxidation of Hg<sup>0</sup> to HgBr<sub>2</sub> in the troposphere[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(6): 1772-1776.



林文锋

收稿日期: 2009-08-14。

作者简介:

林文锋(1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为等离子体燃煤烟气净化, booboo.ai@163.com;

杨宏旻(1972—), 男, 博士, 教授, 研究方向为燃煤污染防治, 本文通信作者, yanghongmin@njnu.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)