

# 利用鎂鋁碳酸鹽類移除微量氣態汞 之研究

鄭涵文

核能研究所化學組助理研究員

余慶聰

核能研究所化學組副研究員

## 摘 要

以能源安全及環境永續角度，移除燃煤電廠排放出的微量有害元素如汞、砷對於空氣污染控制將是重要的議題。燃煤電廠除汞的方法主要是利用於粉狀活性炭吸附劑注入煙道氣當中，然而，活性炭的物理吸附作用是一個會受到溫度影響的吸附作用，本文介紹了一種新型鎂鋁碳酸鹽類利用化學吸附之汞移除劑的開發與測試過程。

本研究目的擬在結合鎂鋁及銅、鋅金屬離子以共沈法合成除汞劑 Mg-Al-Cu、Mg-Al-Zn，探討較高溫環境捕捉汞之效能。研究中將利用元素汞滲透管產生微量汞蒸氣，將鎂鋁碳酸鹽類吸附劑填於高溫爐，搭配尾端汞線上分析系統，可獲得即時汞穿透曲線。實驗結果顯示，Mg-Al-Cu 吸附劑最佳吸附溫度為 200°C、Mg-Al-Zn 吸附劑最佳吸附溫度為 300°C，在最佳吸附溫度下吸附當量分別為 12.93  $\mu\text{g/g}$ 、7.2  $\mu\text{g/g}$ ，在進口汞濃度為 30.1  $\mu\text{g/m}^3$ 、溫度 200°C 條件下，Mg-Al-Cu 吸附劑可維持六個小時以上 90% 汞移除率，此項研究有助於建立中高溫除汞技術。

關鍵字：鎂鋁碳酸鹽、汞、銅、鋅、移除



## 一、前 言

近年來人為排放有毒元素的排放量日益增高，環境中潛在風險上升，造成社會大眾重視，其中，汞最為人特別關注，因為其在食物鏈中的生物累積程度不斷提高，對人類健康造成的危害也越大。聯合國統計全球燃煤產生汞排放占總體約 26%，其他的工業程序也會釋出汞，全世界每年約有 43 噸的汞經由燃燒煤而排放至大氣環境中，總計約有 46%汞因為燃燒石化燃料釋出<sup>(1)</sup>。根據 IEA 及英國石油公司 BP 等資料顯示，燃煤產生的電力供應佔全世界電力來源 36%，尤其在美國、德國、大陸、印度、南非、澳洲及許多中歐國家，仍以煤做為主要之發電燃料，亞洲地區各人為排放源之汞排放百分比占總排放量之 41%，為環境中的最大來源之一，因此，在未來可能即將實行的燃煤電廠排放汞量管制之前，有必要制定具體的汞排放限值與開發具成本效益的汞移除技術。

管制燃煤發電廠排放有害空氣污染物(HAPs)是目前最重要的環保議題之一，世界上重要立法沿革如：綜合歐盟法規導則(EC-Directive 2000/76/EC、2001/80/EC)、聯合國公約(UN-ECE)明訂汞、砷、鎘等三大類屬於有毒金屬，美國環境保護署(EPA)自 1970 年積極研議空氣清淨法(CAA)中，有關燃煤電廠汞排放管制立法工作，1990 年美國國會 40 CFR § 60.45a 正式將汞、砷、鎘等污染物列於電廠 HAPs 管制名單，並於 2005 年公告燃煤電廠汞管制標準 Clean Air Mercury Rule (CAMR) (USEPA, 1997)，有關管制環境中有毒污染物的法規自 1970 年後逐年呈倍數成長。2011 年 12 月，美國環境保護署(EPA)簽署了汞和空氣有毒物質標準(MATS)，具體而言，此標準將減少現有的或新成立之煤電廠空氣有毒物質排放<sup>(2)</sup>。

## 二、文獻回顧

已有相當多樣的汞吸附劑相繼被開發，包括以（碘、溴、硫）改質及活化的碳基材料<sup>(3-4)</sup>，金屬（包括金屬：銅、鉛、錳，或貴金屬：金、銀、鈀）和它們的氧化物及硫化物<sup>(5-6)</sup>，另外有鈣基材料與沸石等，然而，大多數吸附劑大多會有溫度限制，很容易失活；或具有較低的比表面積，導致較低的吸附量。因此，有必要開發一種新型之的吸附劑，可使用於高溫或其他操作條件下，具有高的汞污染物捕獲量，可重複使用，但不需要頻繁的進行再生，並具環境友善、價格便

宜等優點。

### (一)活性炭

使用管道噴射活性炭吸附法淨化焚燒尾氣中的顆粒物已經是目前對於汞捕獲最成熟的技術，然而，使用活性炭管道噴射吸附法有幾個缺點：(1) 因活性炭無法再生，在進行吸附程序直到飽和後所有活性炭必須完全移除；(2) 只能在較低的溫度 ( $<150^{\circ}\text{C}$ ) 進行吸附，此溫度限制導致在燃燒條件下的熱效率降低至幾乎無法讓人接受，除汞成本也因此增加<sup>(7)</sup>。

### (二)金屬氧化物

貴金屬和過渡金屬氧化物已被提議作為活性炭吸附劑的可能替代方案，它可以克服上述的侷限性，曾被用來捕獲汞的許多金屬氧化物如  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  等<sup>(8-11)</sup>。Granite 認為，金屬氧化物中晶格氧可作為汞的氧化劑，元素汞的氧化速率是增加吸附效率的關鍵因素<sup>(8-11)</sup>。此外，金屬氧化物的成本相對於貴金屬便宜許多，這些吸附劑的顯著優點是能在較高溫度下 ( $200-400^{\circ}\text{C}$ ) 捕捉汞，並具有再生的可能性，可進行循環捕獲以降低運行成本，這些優點是非常具有吸引力的。

## 三、研究方法

### (一)鎂鋁碳酸鹽吸附劑合成

本研究分別使用自製  $\text{Mg-Al-Zn}$ 、 $\text{Mg-Al-Cu}$  吸附劑作為兩種捕汞材料。首先配製酸性的鎂、鋁離子前驅物，其中鎂鋁離子莫耳比為 3:1，再加入銅或鋅離子溶液，使其中銅、鋅離子前驅物：鎂鋁離子前驅物重量比來到 10%；另行配置鹼液，鹼液成分為  $\text{NaOH}$  與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，將鹼液倒入酸液中快速攪拌後，靜置一段時間後將溶液進行過濾，利用去離子水洗滌後烘乾，並於溫度  $100^{\circ}\text{C}$  以上烘箱進行烘乾，以獲得自製  $\text{Mg-Al-Zn}$ 、 $\text{Mg-Al-Cu}$  汞吸附劑，利用不銹鋼研砵將吸附劑研細，倒入篩網以得均一粒徑範圍之吸附劑。



## (二) 吸附劑物性測試

本實驗使用 NOVA4000 表面積/孔體積分析儀(Quantachrome Instruments Corp. USA)，量測各吸附劑之 BET/Langmuir 比表面積、微孔表面積、孔洞體積及孔洞大小分佈，在作此項量測分析時是利用 N<sub>2</sub> 於 77K 之等溫吸附及脫附而得。

對於吸附劑表面構造本實驗使用 Hitachi S-4800 SEM (Hitachi High Technologies America) 掃描式電子顯微鏡作吸附劑表面特性觀察鑑定，掃描式電子顯微鏡利用高電壓產生電子束，釋出電子照射到樣品表面上的某個點，感測器會接收樣品表面各式光電訊號，經過訊號放大器之後再傳至陰極射線顯像器上面成像。

在分析吸附劑元素組成，本實驗採用 Ultima 2 感應耦合電漿光譜儀 (HORIBA, Japan) 加以定量，感應耦合電漿光譜儀原理是以高能量感應耦合電漿將樣品加熱、氣化分解成原子甚至離子，被激發之原子或離子會放出許多特定波長之光譜線，經由光學轉換與分光後，由偵測器予以偵測。

## (三) 溫控汞移除反應系統

為了模擬在中高溫環境下汞移除反應，本研究設計溫控汞移除反應系統進行中高溫下汞移除測試實驗，以了解在不同溫度下的除汞效果，裝置如圖 1 所示，分為三個部份：稀釋氣體產生器、高溫反應爐體、元素汞線上分析儀。

(1) 稀釋氣體產生器：本實驗稀釋氣體產生器使用瑞士 LNI 公司 SONIMIX 6000C1 機型，汞源則是使用美國 VICI 公司所生產之元素汞滲透管，出廠即經原廠校驗標準值，在 70°C 條件下濃度為 422.92 ng/min，通入氮氣作為稀釋氣體，汞氣體和稀釋用氮氣混合生成不同濃度元素汞氣體，濃度範圍為 10-100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，本實驗測試汞濃度為 30.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，總流量為 1L/min。

(2) 高溫固定床反應爐：此系統包含美國 Lindberg 公司製造 1kW 垂直式高溫爐體及直徑 1 吋石英管反應管，熱源主要是由單段爐膛所提供，在加熱過程中能提供穩定且均勻的熱源，在石英管中央部分有一 200 mesh 石英床為承載樣品之用，測試溫度範圍為常溫-300°C。

(3) 元素汞線上分析儀：元素汞氣體通過吸附劑後經降溫進入元素汞線上分析儀(EMP-2, NIC, Japan)進行分析，此儀器利用雙

光束冷蒸氣原子吸收法進行分析，最低偵測極限為  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在靜態模式下，分析間隔可達到每秒一筆數據，在儀器螢幕上可將剩餘汞濃度即時呈現。

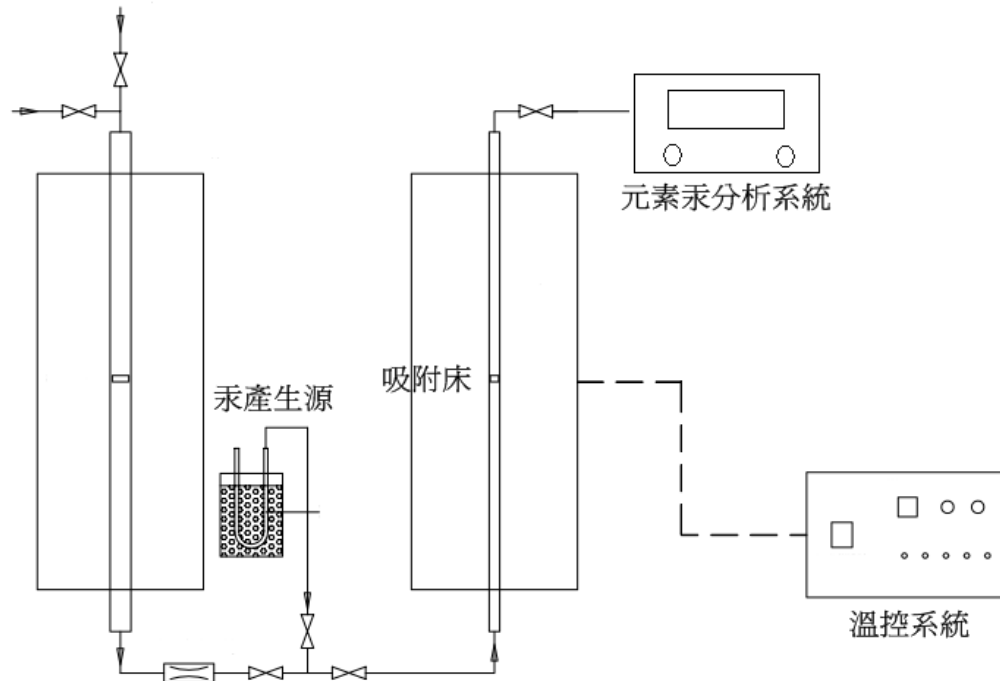


圖 1 溫控汞移除系統配置圖

#### (四)汞移除實驗流程

將自製鎂鋁碳酸鹽吸附劑填入吸附床，吸附劑填充量為  $6\text{g}$  左右，使之有一  $5\text{-}10\text{cm}$  床高，為了避免吸附劑顆粒阻塞篩網上的細孔，同時避免漏出，於篩網上鋪放一層石英棉，再將吸附劑填放在石英棉上。實驗開始前需先將稀釋氣體產生器開機一段時間使溫度達到並維持在  $70^\circ\text{C}$ ，如此可確保滲透管穩定的提供所需的元素氣體濃度。將固定吸附床體溫度調整至測試溫度，並開啟所有的加熱裝置溫度維持在  $110^\circ\text{C}$ ，以避免煙道氣成份冷凝於管線中。在還未填入吸附劑前需執行空白測試，通入設定之汞氣體偵測未進，固定床前之汞初始濃度( $C_0$ )。再將氣體通入固定床進行吸附實驗，測得通過固定床後尾端汞濃度( $C_i$ )，當測得之終端( $C_i$ )與初始濃度( $C_0$ )相等或吸附時間長達約  $8$  小時時，即停止吸附實驗。利用所得貫穿曲線進行數據整理，求得吸附率、吸附當量與吸附總量，詳細吸附實驗操作流程如圖 2 所示。

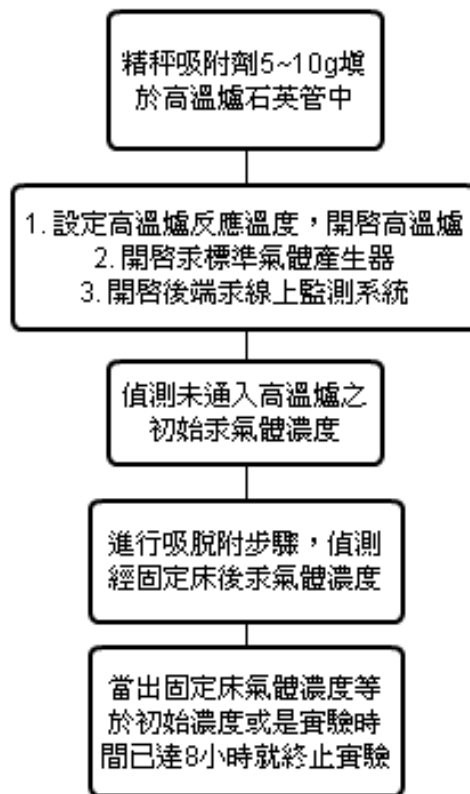


圖 2 汞移除實驗操作流程圖

## 四、結果與討論

### (一)物性分析

表 1 為 Mg-Al-Cu、Mg-Al-Zn 鎂鋁碳酸鹽類吸附劑之孔洞特性量測數據，包括比表面積 BET 多點測定、孔體積 BJH 法測定、孔半徑 BJH 法測定等，由此表之結果，可獲得各類吸附劑之孔洞特徵。中孔洞(mesoporous) 材料是指孔洞尺寸介於 2~50 nm 之間，由表 1 可看出鎂鋁銅碳酸鹽類吸附劑比表面積為 50 m<sup>2</sup>/g，鎂鋁鋅碳酸鹽類吸附劑比表面積為 25 m<sup>2</sup>/g，平均孔半徑約在 15 Å 左右，表示由共沈法合成之捕碳劑，其孔洞特性為中孔洞分佈。



表 1 鎂鋁碳酸鹽類吸附劑比表面積與孔體積、孔半徑一覽表

樣品名	Surface area (m <sup>2</sup> /g) (Multi-BET)	Pore volume (c.c/g) (BJH)	Pore radius Dv(r) (BJH)
Mg-Al-Cu	50.112	0.035	13.841 Å
Mg-Al-Zn	24.864	0.039	19.235 Å

下圖 3 為各吸附劑以掃描式電子顯微鏡拍攝獲得之表面影像，放大倍率均為 10000 倍，可發現兩種吸附劑外觀形狀上有些微的的差異性，均有明顯片狀構造形成，而 Mg-Al-Zn 層裡比 Mg-Al-Cu 來的細緻。

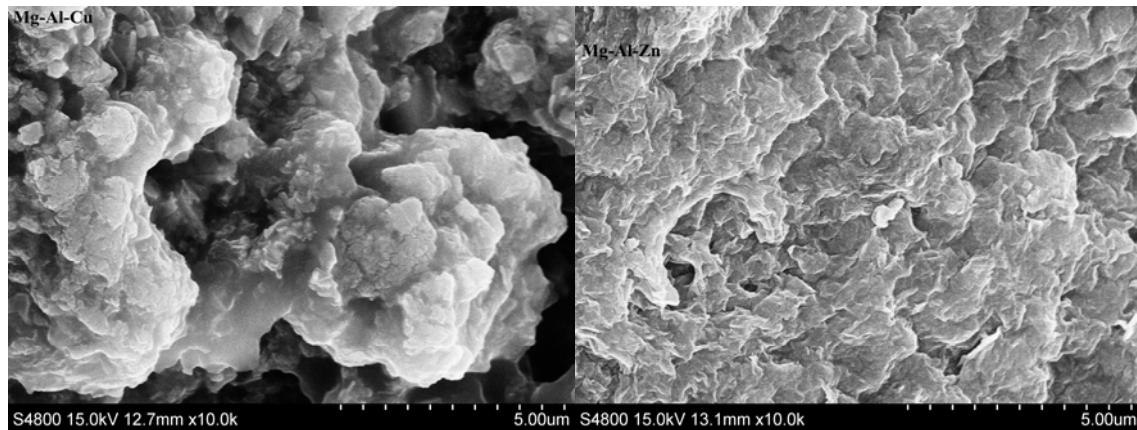


圖 3 掃描式電子顯微鏡表面影像圖，左為 Mg-Al-Cu，右為 Mg-Al-Zn

在 ICP 分析前，前處理步驟為取 Mg-Al-Cu 與 Mg-Al-Zn 材料各 0.2g 溶於 10ml 硝酸中，材料可完全溶解，再取 0.5ml 稀釋一百倍成為待測溶液，利用 ICP-AES 分析得到下列表 2 各成分，其中 Cu 占 34%，Zn 占 29%，為吸附劑中主要成分。



表 2 鎂鋁碳酸鹽類吸附劑比元素比例一覽表

	Mg	Al	Na	Cu	Zn
Mg-Al-Cu	25.81	20.24	15.59	34.21	-
Mg-Al-Zn	26.24	20.60	23.07	-	29.27

(二) Mg-Al-Cu 最佳吸附溫度測試

本實驗嘗試以不同吸附溫度 (30-300 °C) 進行分析, 以研究溫度對吸附的影響, 其結果表示於圖 4 和圖 5, 圖 4 以時間為橫軸, 移除率為縱軸, 顯示在不同溫度下從實驗開始到吸附飽和之時間, 當吸附溫度為 200°C 時, Mg-Al-Cu 吸附劑有最長的穿透時間, 可長達超過 7 個小時, 而 100°C 及 250°C 相對也能維持 5 小時以上長時間良好的吸附效果。

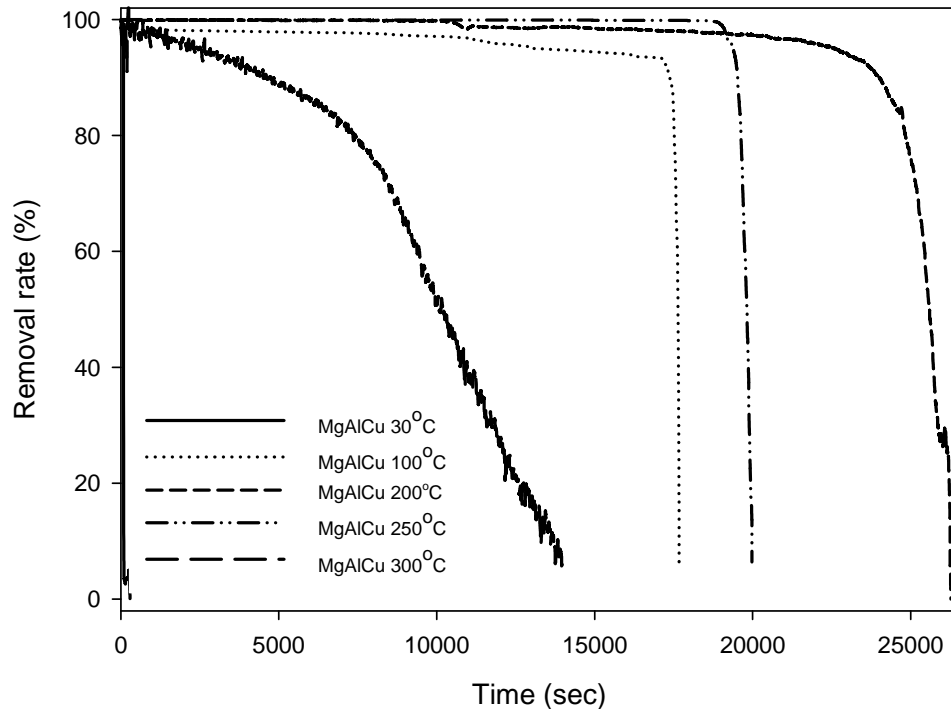


圖 4 Mg-Al-Cu 吸附溫度與穿透時間圖



在穿透時間內，將吸附劑吸附汞總量使用如下列(1)公式積分得到，再將吸附總量與放置吸附劑克數相除，可得到吸附當量( $\mu\text{g/g}$ )，以吸附溫度與吸附當量作圖得圖 5，從圖中明顯可知，當達到吸附平衡時每克吸附劑之吸附效率，其中在  $200^{\circ}\text{C}$  時有一最高吸附當量為  $12.93 \mu\text{g/g}$ 。

$$A_{\text{Hg}} = \int_0^t (C_0 - C_i) \times V \times dt \quad (1)$$

式中  $A_{\text{Hg}}$ ：吸附 Hg 的總量 ( $\mu\text{g}$ )

$t$ ：捕獲時間 (sec)

$V$ ：捕獲流量 (L/min)

$C_0$ ：Hg 進流濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$C_i$ ：在  $t$  時間時剩餘之 Hg 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

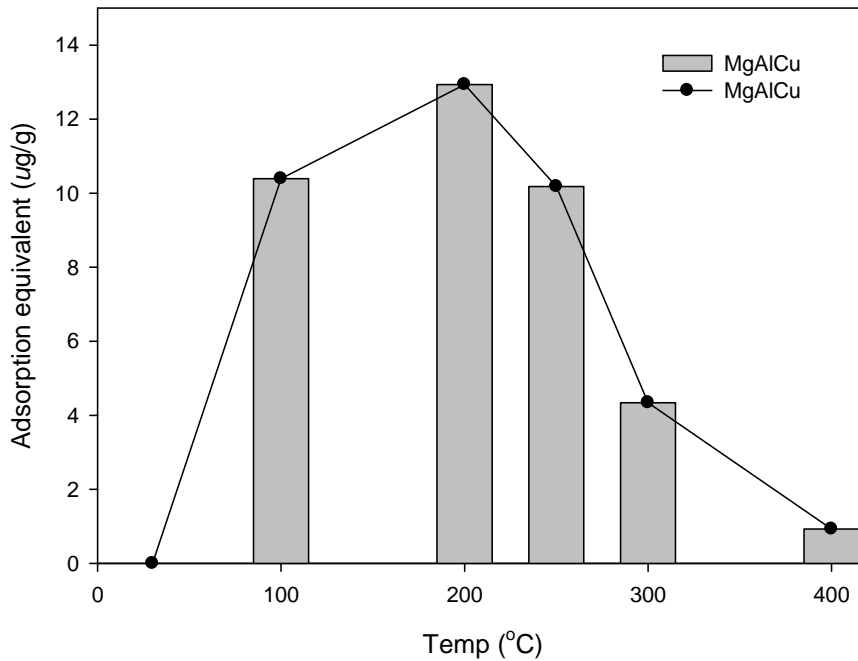


圖 5 Mg-Al-Cu 吸附劑吸附溫度對吸附當量圖



### (三) Mg-Al-Zn 最佳吸附溫度測試

實驗嘗試以不同吸附溫度（100-400 °C）進行分析，以研究溫度對 Mg-Al-Zn 吸附劑之影響，其結果表示於圖 6 和圖 7，從圖 6 可看出當吸附溫度為 300°C 時，Mg-Al-Zn 吸附劑在吸附 3 小時後，移除效率才降至小於 10% 達到吸附飽和，我們將 300°C 視為 Mg-Al-Zn 最佳吸附溫度，而 200°C 也能維持將近 3 小時良好的吸附效果，故 Mg-Al-Zn 在吸附元素汞的最適溫度落在 200-300°C 之間。

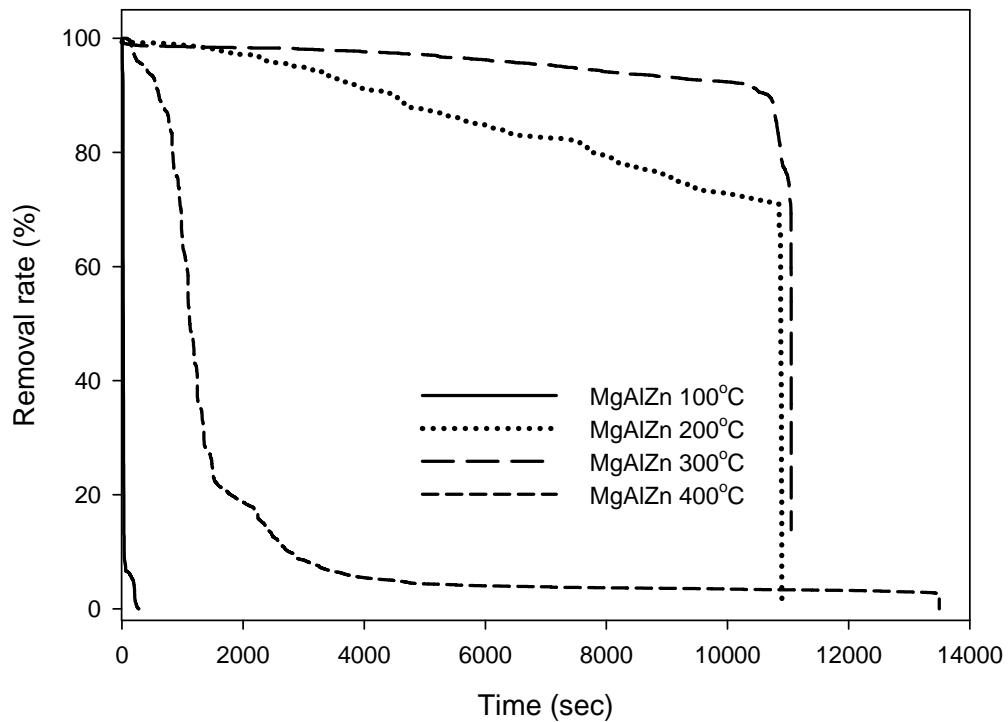


圖 6 Mg-Al-Zn 吸附溫度與穿透時間圖

同 Mg-Al-Cu 吸附當量計算方式如上述公式(1)積分得到，再將吸附總量與放置吸附劑克數相除，可得到吸附當量，以吸附溫度與吸附當量作圖得圖 7，從圖中明顯可知，當達到吸附平衡時每克吸附劑之吸附效率，其中在 300°C 時有一最高吸附當量為 7.2  $\mu\text{g/g}$ 。

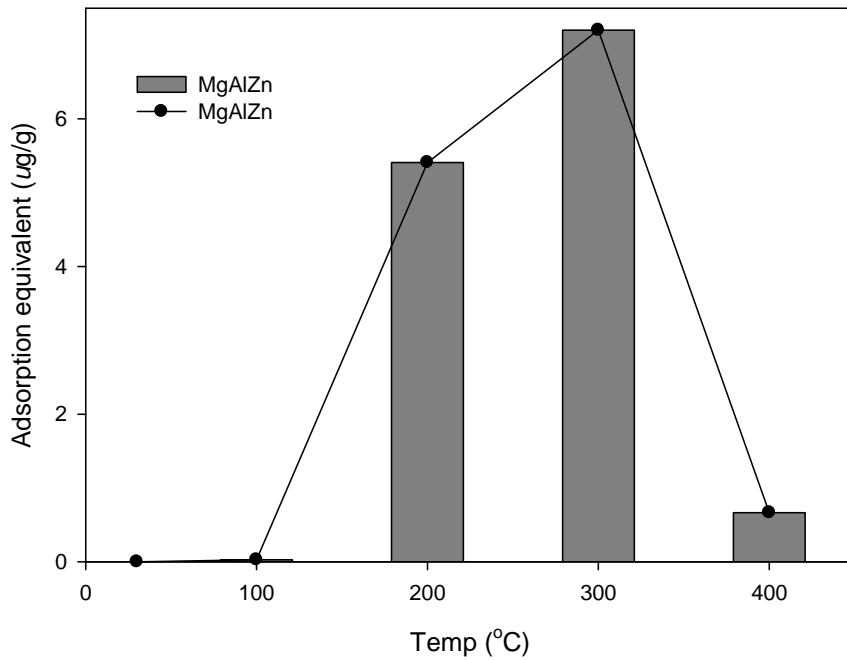


圖 7 Mg-Al-Zn 吸附劑吸附溫度對吸附當量圖

## 五、結論與建議

本研究已成功建置中高溫除汞系統含有稀釋氣體產生器、高溫反應爐體、元素汞線上分析儀，並針對自製鎂鋁碳酸鹽吸附劑進行除汞測試。將自製吸附劑進行固定床反應器進行捕捉驗證測試，Mg-Al-Cu 吸附劑最佳吸附溫度為 200°C、吸附當量為 12.93  $\mu\text{g/g}$ ；Mg-Al-Zn 吸附劑最佳吸附溫度為 300°C，吸附當量為 7.2  $\mu\text{g/g}$ 。在進口汞濃度為 30.1  $\mu\text{g/m}^3$ 、溫度 200°C 條件下，Mg-Al-Cu 吸附劑可維持六個小時以上 90% 汞移除率；綜合上述結果可得此鎂鋁碳酸鹽材料適用於中高溫除汞，又因在中高溫捕汞可避免有害氣體稀釋，增進移除效率，且降低捕捉成本，具有環保意義。



## 致謝

本研究承蒙國科會研究計畫編號：NSC 102-3113-P-008-007 經費補助，以及核能研究所設備與技術支援，特此感謝。

## 參考文獻

1. Pirrone, N., Keeler, G. J. And Nriagu, J. O., Regional Difference in worldwide Emission of mercury to the atmosphere, *Atmosphere Environment*, 30, 17, 2981-2987, 1996.
2. An Assessment of the Feasibility of Retrofits for the Mercury and Air Toxics Standards Rule, USEPA, 2011.
3. Hutson ND, Attwood BC, Scheckel KG. XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon. *Environ Sci Technol* 41:1747–52, 2007.
4. Lee S-S, Lee J-Y, Khang S-J, Keener TC. Modeling of mercury oxidation and adsorption by cupric chloride-impregnated carbon sorbents. *Indust Eng Chem Res.* 48:9049–53, 2009.
5. Granite EJ, Pennline HW, Hargis RA. Novel sorbents for mercury removal from flue gas. *Indust Eng Chem Res*, 39:1020–9, 2000.
6. Granite EJ, Pennline HW, Hargis RA. Sorbents for mercury removal from flue gas. DOE/FETC/TR-98-01, 1987
7. Choi et al., HK Choi, SH Lee, SS Kim, The effect of activated carbon injection rate on the removal of elemental mercury in a particulate collector with fabric filters, *Fuel Process Technology*, 90 (1), pp. 107–112, 2009
8. E.J. Granite, H.W. Pennline, R.A. Hargis, Novel sorbents for mercury removal from flue gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, pp. 1020–1029, 2000
9. J.W. Portzer, J.R. Albritton, C.C. Allen, R.P. Gupta, Development of novel sorbents for mercury control at elevated temperatures in coal-derived syngas: results of initial screening of candidate materials, *Fuel Proc. Technol.*, 85, pp. 621–630, 2004
10. A.A. Presto, E.J. Granite, Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas, *Environ. Sci. Technol.*, 40, pp. 5601–5609, 2006
11. Y. Zhao, M.D. Mann, J.H. Pavlish, B.A.F. Mibeck, G.E. Dunham, E.S. Olson, Application of gold catalyst for mercury oxidation by chlorine, *Environ. Sci. Technol.*, 40, pp. 1603–1608, 2006.