

計畫名稱：低價含硫微孔碳基吸附劑去除燃煤煙道氣中毒性金屬之技術研發

執行單位：

計畫編號：93-EPA-Z-327-002

國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系

子計畫主持人：席行正

總計畫主持人：張木彬

研究人員：蔣政昇、陳志宗、賴美君、蕭益林

中文摘要

固定燃燒污染源之毒性重金屬排放所衍生之環境議題一直為全球所關切，其中尤以汞(Hg)的排放於近年來倍受世界關注。若未經妥善處置，氣相汞的排放不但影響人體健康且對我們生活的環境造成重大衝擊。燃煤火力電廠所排放之氣態汞因其總量極高但濃度極低(ppb 級)，不論在技術面與成本考量上均迫切需要一有效對策加以控制。目前美國環保署已提案建議於2007年全面控制燃煤電廠汞蒸氣之排除(預計須達70%以上之去除效率)，但國內上無相關因應對策。

本計畫主要探討應用低價含硫吸附劑於控制燃煤電廠汞蒸氣排放之可行性。以一般商用活性碳與農業廢棄物製備微孔碳基吸附劑進行硫含浸處理，改變活性碳表面物化特性後進行汞吸附實驗，以評估利用此類微孔碳基吸附劑於低濃度毒性金屬去除之有效性。結果顯示利用不同廢棄生質(廢麥粕與稻殼)做為起始原料，配合適當之碳化(400 °C, 60 min, 100% N₂)、活化(800 °C, 10–90 min, 50% H₂O)及硫含浸(300–650 °C)程序可生成具不同比表面積與硫含量，且具有 0.8 nm 孔徑之含硫活性碳。含浸之硫分子可提供活化位址與Hg⁰結合，提升汞吸附量。活性碳之物理與化學性質同時影響汞吸附量，未進行表面改質前之商用活性碳與麥粕活性碳對汞蒸氣的吸附量相當接近，而經由表面改質後的活性碳對汞蒸氣的吸附能力以 400 °C 以上之硫含浸溫度最為有效。表面改質後之麥粕活性碳對汞蒸氣的吸附效果皆略優於商用活性碳(以中溫 400 °C 的吸附量最為明顯)。結果顯示廢棄生質合成微孔吸附劑之可行性極高。對比於商用活性碳，低價之廢棄生質活性碳極具市場競爭力。

研究中亦同時發展一套燃煤電廠模擬煙道氣汞蒸氣吸附裝置，可應用於未來配合不同燃煤鍋爐生成之真實煙道氣組成配製氣體，以測定不同吸附劑對於真實煙道氣狀態下Hg⁰或HgCl₂之吸附容量，並可進行後續之吸附動力學與平衡實驗。本研究具有新穎性、低成本、另具有廢棄物回收再利用等多項優點，並可藉以評估未來應用微孔碳基吸附劑於低濃度汞蒸氣吸附之可行性，此研究將有助於未來環保單位制定排放標準，有利空氣污染的整體改善，以達先進國家之水準。同時亦可提供本研究之結果，未來將成果移轉至國內活性碳製造廠家，以落實汞蒸氣吸附劑之開發與量產。

英文摘要

Toxic heavy metals, especially for mercury species emitted from stationary combustion sources, have been highly concerned. Uncontrolled emissions of pollution sources introduce mercury into the ambient environment and may have potentially adverse effects on the ecosystem. Because the emission of mercury from coal-fired utility boilers are in large quantity and extremely small concentration (ppb level), a feasible and cost-effective strategy is urgently needed to control the mercury emissions from coal combustion. The USEPA has proposed to regulate the mercury emissions from coal-fired power plants to achieve a $\geq 70\%$ removal efficiency in 2007; in Taiwan, however, no compliance strategies have yet been

proposed.

The main objective of this project is to evaluate the feasibility of developing low-cost sulfurized microporous adsorbents for removal of mercury from coal-combustion flue gases. Both commercial activated carbons and agricultural waste-derived microporous adsorbents were prepared, with subsequent sulfur-impregnated processes to modify the adsorbents' surface properties for removal of low-concentration mercury vapor. Results showed that with adequate carbonization (400 °C, 60 min, 100% N₂), steam activation (800 °C, 10–90 min, 50% H₂O), and sulfur impregnation (300–600 °C), microporous activated carbons with various physical and chemical properties as well as a 0.8-nm pore peak were developed. Sulfur impregnation enhanced the mercury adsorption of samples, except for the 300 °C treatment due to the pore blockage at that temperature. The sulfur impregnated at temperature ≥ 400 °C played as active sites, which reacted with mercury molecules and resulted in an increase in mercury adsorption capacity. Raw waste-derived microporous adsorbents had a comparable adsorption capacity with commercial activated carbon. After sulfur impregnation, however, the adsorption capacities of waste-derived microporous adsorbents were larger, especially for the samples treated at temperature ≥ 400 °C. These results suggest both physical and chemical characteristics of activated carbons affect the adsorption of mercury. Also, it is feasible to develop microporous, carbonaceous adsorbent from agricultural residues for mercury removal. These low-cost materials can be more economic precursors as compared to those for commercial products.

A simulated coal combustion flue gas generator accompanied with an automatic mercury adsorption/detection apparatus for mercury adsorption tests has also been developed in this project. This system can be used to test the effects of composition of flue gases generated from various types of coals and burners on Hg⁰ and HgCl removal. In addition, this system can be used to investigate the adsorption equilibrium and kinetics in subsequent studies. It is expected that the research is innovative, cost-effective, and with the advantage of waste recovery and reuse. Furthermore, the influences of physical/chemical properties of adsorbents and flue gas composition on mercury adsorption and detailed adsorption mechanism are better understood. Results from this project are valuable in the improvement of ambient air quality and in establishing suitable mercury emission regulations in Taiwan. The results can also be transferred to local activated carbon manufactory for producing mercury adsorbents in full scale.

結論與建議

結論

本研究探討農業廢棄物製備活性碳之可行性與物化特性，並使用硫含浸程序進行活性碳表面改質，探討其對煙道氣中汞蒸氣之吸附能力影響，並同時與一般市售活性碳進行比較，以探討應用低價含硫吸附劑於未來控制燃煤電廠低濃度汞蒸氣排放之可行性。本實驗結果與重要結論彙整歸納如下：

1. 利用不同廢棄生質(廢麥粕與稻殼)做為起始原料，配合碳化及活化程序(碳化溫度 400 °C，60 min，100% N₂；活化溫度 800 °C，10–90 min，50% H₂O/50% N₂)，可以生成 300–900 m²/g 比表面積，200~500 m²/g 微孔表面積，且具有 0.8 nm 尖峰孔徑之活性碳吸附劑。吸附劑之微孔表面積約佔比表面積之 50%，且孔徑集中分佈於 0.5–1.0 nm 間，顯示廢棄生質經由適當之碳化及活化程序，吸附劑之微孔分佈極窄，廢棄生質合成微孔吸附劑之可行性極高。對比於商用活性碳，低價之廢棄生質活性

碳極具市場競爭力。

2. 活化時間過長將導致活性碳之產率下降且造成活性碳孔隙結構受損，使得活性碳結構塌陷而造成比表面積下降，且產生擴孔作用，使活性碳之孔隙結構從微孔分佈轉變成以中孔分佈為主。
3. XPS 之表面元素分析結果發現，活性碳之碳含量隨著活化時間增加而降低，而氧的含量則不斷增加，而活性碳表面主要是以酸性含氧官能基為主。此類酸性含氧官能基對於汞分子與煙道氣中其他極性分子之競爭吸附有待後續研究探討。
4. 硫含浸處理(300–650°C)減低吸附劑之比表面積，主要由於硫分子進入吸附劑孔洞所致，且吸附劑經硫含浸處理後(300–650°C)，微孔表面積與體積隨著含浸溫度下降而下降，但中孔與大孔結構於含浸溫度 >400°C 時受到較少影響，顯示硫分子於中高溫時傾向進入吸附劑微孔結構且與活性碳表面發生反應，不至於完全堵塞微孔。
5. 未進行表面改質前之商用活性碳與麥粕活性碳對汞蒸氣的吸附量相當接近，而經由表面改質硫含浸處理後的麥粕活性碳對汞蒸氣的吸附能力依序為高溫硫含浸 > 中溫硫含浸 > 活性碳原樣 > 低溫硫含浸；商用活性碳對汞蒸氣的吸附能力依序是高溫硫含浸 > 活性碳原樣 > 中溫硫含浸 > 低溫硫含浸。表面改質後之麥粕活性碳對汞蒸氣的吸附效果皆略優於商用活性碳(以中溫 400 °C 的吸附量最為明顯)。結果顯示產氫廢麥粕具有生產開發的價值，可達到空氣污染防治與減廢再利用之雙重目的。
6. 燃煤電廠模擬煙道氣汞蒸氣吸附裝置之組裝已完成，可應用於未來配合不同燃煤鍋爐生成之真實煙道氣組成配製氣體，以測定不同吸附劑對於真實煙道氣狀態下 Hg^0 或 $HgCl_2$ 之吸附容量，並可進行後續之吸附動力學與平衡實驗。

建議

1. 以農業廢棄物製備之活性碳對於汞吸附能力效果較優於商用活性碳，其成本比商用活性碳較低廉，後續研究方向可朝模廠或實廠測試進行，以利於吸附劑之開發及達到廢棄物再利用之目的。
2. 目前硫官能基測定部份尚未進行，主要由於 XPS 硫元素微區掃描所得之峰形過於平緩，增加解析硫官能基之困難度。未來將使用 sulfur X-ray absorption near edge structure (S-XANES) 光譜，以較高之能量鑑定硫官能基，以期能更精準的進行定性與定量分析。
3. 有鑑於目前汞去除相關之研究，對於酸性與氧化性氣體對汞吸附於活性碳表面之影響結果分歧，有待後續研究補強。本研究團隊後續的目標將分別以農業廢棄物製備微孔碳基吸附劑與一般商用活性碳進行硫處理，改變活性碳表面物化特性後進行模擬燃煤煙道氣之汞吸附實驗，以評估酸性與氧化性氣體(包括 HCl 、 SO_2 、 NO 、及 O_2) 對硫含浸活性碳吸附汞蒸氣之影響。