

# 载硫活性炭对模拟天然气中单质汞的吸附研究

甘小英<sup>1\*</sup>, 王庆远<sup>1</sup>, 杨婧<sup>1</sup>, 龚燕川<sup>2</sup>

<sup>1</sup>达州市质量技术监督检验检测中心, 四川 达州

<sup>2</sup>四川文理学院化学化工学院, 四川 达州

收稿日期: 2023年11月1日; 录用日期: 2024年1月5日; 发布日期: 2024年1月12日

## 摘要

为明晰活性炭对天然气中气态单质汞的吸附效果, 从气流流量、初始汞蒸汽浓度、吸附温度和吸附动力学等入手, 研究了载硫活性炭对汞的吸附性能。结果表明气流流量对AC<sub>S</sub>吸附汞的影响较小, 且提高初始汞蒸汽浓度, 可以促进AC<sub>S</sub>对Hg的吸附和单位吸附容量。吸附温度升高可以促进AC<sub>S</sub>对汞的吸附率, AC<sub>S</sub>吸附汞的最佳温度介于60°C~80°C之间。采用准二级动力学过程对AC<sub>S</sub>吸附汞过程进行了拟合, 相关系数R<sup>2</sup>为0.995, 表明AC<sub>S</sub>吸附汞过程遵循Langmuir吸附等温方程。

## 关键词

天然气, 汞, 活性炭, 吸附

# Study on Adsorption of Elemental Mercury from Simulated Natural Gas by Sulfur-Impregnated Activated Carbon

Xiaoying Gan<sup>1\*</sup>, Qinyuan Wang<sup>1</sup>, Jing Yang<sup>1</sup>, Yanchuan Gong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Administrator of Quality and Technology Supervision Inspection and Measurement Centre of Dazhou, Dazhou Sichuan

<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

Received: Nov. 1<sup>st</sup>, 2023; accepted: Jan. 5<sup>th</sup>, 2024; published: Jan. 12<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In order to investigate the adsorption effect of activated carbon on gaseous elemental mercury in

\*通讯作者。

文章引用: 甘小英, 王庆远, 杨婧, 龚燕川. 载硫活性炭对模拟天然气中单质汞的吸附研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(1): 20-25. DOI: 10.12677/hjct.2024.141003

natural gas, the adsorption performance of sulfur-loaded activated carbon on mercury was studied based on the flow rate, initial concentration of mercury vapor, adsorption temperature and adsorption kinetics. The results showed that flow rate has little effect on Hg adsorption by AC<sub>s</sub>, and increasing the initial concentration of mercury vapor can promote the adsorption and unit adsorption capacity of Hg by AC<sub>s</sub>. The increase of adsorption temperature can promote the adsorption rate of mercury by AC<sub>s</sub>, and the optimal temperature of mercury adsorption by AC<sub>s</sub> is between 60°C~80°C. The quasi-second-order kinetic process was used to fit the mercury adsorption process of AC<sub>s</sub>, and the correlation coefficient R<sup>2</sup> was 0.995, indicating that the mercury adsorption process of AC<sub>s</sub> followed the Langmuir adsorption isothermal equation.

## Keywords

Natural Gas, Mercury, Activated Carbon, Adsorption

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

天然气是地质体内烃类气体和非烃类气体的总称, 包括 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 烃类气体和 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、He 和 Ar 等。天然气还含有众多的微量元素, 这些元素主要由生物有机体在形成天然气阶段所带入呈纳米级微粒游离于天然气中, 研究报道有 50 余种[1] [2] [3]。有些微量元素在天然气运输储藏中存在许多不安全因素, 当它们沉降附着或渗透在管道输送和下游燃气工业所使用的各种高温设备、元件和材料表面时, 会导致金属高温腐蚀、材料衰老和管道堵塞等危害, 缩短设备使用寿命, 甚至进一步引发安全事故[4] [5] [6]。特别是天然气中的 Hg 及其化合物具有高毒性和腐蚀性, 能与金属发生汞齐反应使管道金属脆裂, 在天然气加工的系列过程中, Hg 也可使催化剂中毒[7]。天然气中的 Hg 主要以单质汞形态存在, 单质 Hg 的高挥发性且难溶性的特点致使天然气中 Hg 的控制依然面临较大的挑战。目前, 一般认为吸附是控制天然气 Hg 污染最为可行的方法。改性活性炭吸附天然气脱 Hg 已被证实是切实有效的, 且表现出了较好的脱汞性能[8] [9] [10]。

本文活性炭为购买的载硫活性炭, 模拟脱除天然气中单质 Hg 的性能。研究了活性炭对汞的吸附特性及规律, 考察了气体流量、吸附温度、汞蒸汽浓度对天然气中汞脱除的影响效果, 为天然气脱 Hg 及安全使用提供基础数据。

## 2. 实验部分

商业载硫活性炭记为 AC<sub>s</sub>。对 AC<sub>s</sub> 过筛, 40~50 目粒径范围内 ACS 作为脱汞吸附剂。吸附装置主要由模拟天然气(主要成分为 CH<sub>4</sub>)、汞渗透管(QWG-6-6)、温控系统、吸附管(HBDYG)、尾气净化装置等组成。实验开始前, 用高纯度氮气置换装置中空气 10 min, 汞蒸气由置于 U 型石英管内的汞渗透管产生, 并通入模拟天然气, 整个吸附装置采用保温材料保持恒温, 模拟天然气和汞蒸气混合后通过吸附管, 尾气经尾气吸收液后排入大气。吸附管直径为 20 mm, 长为 100 mm, AC<sub>s</sub> 均匀铺放于内, 实验所用 AC<sub>s</sub> 量均为 50 mg。尾气吸收液为酸性高锰酸钾溶液。

AC<sub>s</sub> 的脱汞性能用吸附效率  $\eta$  和单位吸附量表示  $q$  表示。

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{\left[ C_{in} \int_0^t Q \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \right]}{m} \quad (2)$$

式中,  $C_{out}$  为出口汞浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $C_{in}$  为入口汞浓度  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $q$  为单位质量活性炭汞吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $Q$  为模拟气体体积流量,  $\text{m}^3/\text{min}$ ;  $t$  为吸附时间,  $\text{min}$ ;  $m$  为活性炭质量,  $\text{g}$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 气流流量对汞吸附的影响

图 1 为不同气流流量下对吸附效率的影响, 实验共设置了 4 组不同的气流流量, 分别为 1 L/min、1.5 L/min、2 L/min、2.5 L/min, 吸附管温度保持常温, 初始汞蒸汽浓度设置为  $19.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。图 1 中可以看出,  $\text{AC}_5$  用量为 50 mg 的条件下, 当气流流量从 1 L/min 提高到 2.5 L/min 时, 其初始吸附汞效率从 88.1% 下降至 79.5%, 表明气流流量对  $\text{AC}_5$  吸附汞的性能有一定程度影响。有研究认为[11], 气流流量增加, 意味着单位时间内反应物分子数的减少, 也进一步降低了反应分子之间的碰撞机率, 从而导致  $\text{AC}_5$  吸附汞效率的降低。而且图 1 也可以发现随着吸附时间的增加,  $\text{AC}_5$  对气态单质汞的吸附效率也会降低, 例如, 在 1 L/min 的气流流量下, 在吸附时间为 90 min 内, 其吸附效率从 88.1% 下降到了 80.2%。从总体上看,  $\text{AC}_5$  对单质汞的吸附效率随气流流量增加而降低的幅度不大, 此现象可能与  $\text{AC}_5$  吸附过程的内扩散有关[11]。

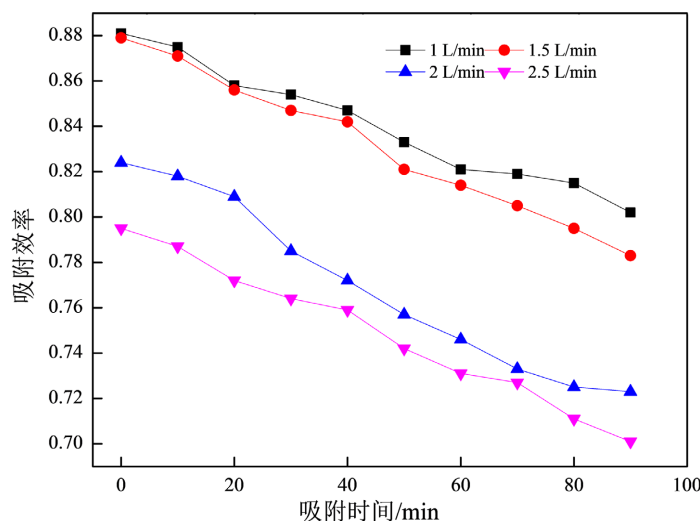
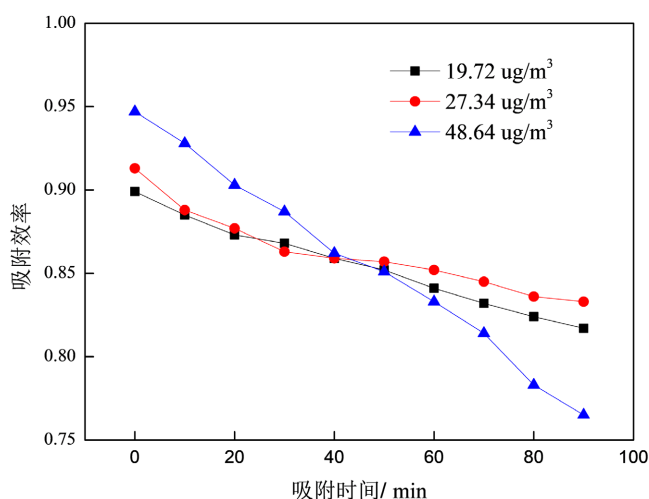


Figure 1. Effect of gas flow on mercury adsorption by  $\text{AC}_5$   
图 1. 气体流量对  $\text{AC}_5$  吸附汞的影响

#### 3.2. Hg 浓度对 $\text{AC}_5$ 吸附效率的影响

图 2 为不同初始单质汞蒸汽浓度对  $\text{AC}_5$  吸附汞效率的影响, 前期研究表明我国天然气中的汞含量在  $0\sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 因此本实验设置了 3 组汞蒸气初始浓度, 分别为: 19.72、27.35 和  $48.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。吸附管温度为常温, 气体流量为 1 L/min。从图 2 可以看出, 在吸附初始阶段, 随着汞蒸气的初始浓度增加,  $\text{AC}_5$  对汞的吸附效率逐步增加, 但在吸附时间达到 40 min 以后,  $\text{AC}_5$  对汞的吸附效率明显下降。而且随着吸附管入口汞蒸汽浓度越高, 其下降的程度越明显。这可能是因为高浓度的汞蒸汽为汞分子向  $\text{AC}_5$  内部活性

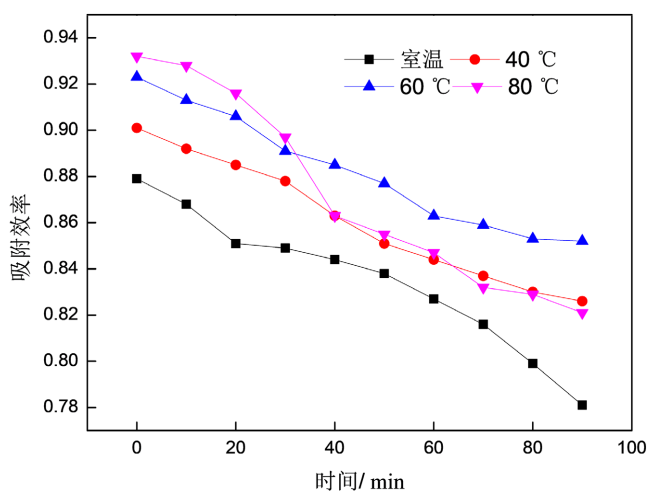
点位扩散提供了驱动力，从而提高了  $AC_S$  对汞的吸附效率。但随着吸附进一步的进行，汞分子对活性点位的覆盖，致使  $AC_S$  对汞的吸附效率会随反应进行而明显下降。



**Figure 2.** Effect of Hg concentration on mercury adsorption by  $AC_S$   
**图 2.** Hg 浓度对  $AC_S$  吸附汞的影响

### 3.3. 温度对 $AC_S$ 吸附效率的影响

图 3 为不同吸附管温度对  $AC_S$  吸附 Hg 效率的影响，初始汞蒸汽浓度为  $19.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，流量为  $1 \text{ L}/\text{min}$ ，吸附管温度分别设为室温， $40^\circ\text{C}$ ， $60^\circ\text{C}$ ， $80^\circ\text{C}$ 。从图 3 可以看出，随吸附管温度由室温升高至  $80^\circ\text{C}$ ， $AC_S$  吸附 Hg 效率呈上升趋势，当吸附温度由室温升至  $80^\circ\text{C}$  时，初始吸附效率由  $87.9\%$  增加至  $93.2\%$ 。但随吸附时间的延长， $AC_S$  吸附 Hg 效率呈下降趋势，特别是在  $80^\circ\text{C}$  时，当吸附时间超过  $30 \text{ min}$  后，其吸附效率明显下降。同时，本研究也表明在室温下， $AC_S$  对汞也具有较高的吸附效果，有研究表明[11]这与硫和汞反应所需的吉布斯自由能以及具有化学吸附活化能的分子数相关。温度升高，促进了吸附区域内的分子活化，进而产生大量具有化学吸附活化能的分子。同时，分子运动速率加快，硫与汞分子有效碰撞增多，吸附反应速率提高。



**Figure 3.** Effect of temperature on adsorption efficiency of Hg by  $AC_S$   
**图 3.** 温度对  $AC_S$  吸附 Hg 效率的影响

### 3.4. AC<sub>S</sub> 吸附动力学

吸附动力学用于描述 AC<sub>S</sub> 对 Hg 的吸附反应快慢, Hg 在时刻  $t$  的吸附量可由式(3)计算:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (3)$$

式中,  $Q_e$  为  $t$  时刻下 Hg 的吸附量, mg/g;  $C_i$  为 Hg 的初始浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $C_e$  为  $t$  时刻下 Hg 的浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $V$  为气体流量, L/min;  $M$  为 AC<sub>S</sub> 用量, mg。

本实验中, 采用准二级动力学模型对 Hg 在 AC<sub>S</sub> 的吸附数据进行了拟合。准二级动力学模型是基于 Langmuir 吸附等温方程, 以化学吸附为主[12], 准二级动力学方程如式(4)所示[13]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_1 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

式中,  $Q_t$  为  $t$  时刻下 Hg 的吸附量, mg/g;  $Q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $k_1$  为准二级动力学吸附常数, g/(mg·min)。

表 1 给出了 AC<sub>S</sub> 吸附汞的准二级动力学拟合结果。从表 1 可以看出, 准二级动力学对 AC<sub>S</sub> 吸附汞过程拟合性好,  $Q_e$  为 0.437 mg/g, 吸附常数  $k_1$  为  $1.54 \times 10^{-6}$ , 相关系数  $R^2$  为 0.995。说明化学吸附是整个汞吸附过程的控制步骤[14]。同时也表明 AC<sub>S</sub> 吸附汞过程遵循 Langmuir 吸附等温方程。

**Table 1.** Quasi-second-order kinetic model fitting results

**表 1.** 准二级动力学模型拟合结果

$Q_e$ (mg/g)	$k_1$ (g/mg·min)	$R^2$
0.43	1.54E-06	0.995

## 4. 结论

本文对 AC<sub>S</sub> 吸附气态单质汞进行了详细的研究, 分别考察了初始汞蒸气浓度、吸附温度、气体流量和吸附发动力学。实验得出以下结论:

(1) 结果发现气流流量对 AC<sub>S</sub> 吸附汞的影响较小, 且初始汞蒸汽浓度越高, 可以促进 AC<sub>S</sub> 对 Hg 的吸附和单位吸附容量。

(2) 吸附温度升高可以提高吸附区域内的分子的活化, 提高 AC<sub>S</sub> 对汞的吸附率, 且实验得出, AC<sub>S</sub> 吸附汞的最佳温度介于 60℃~80℃之间。

(3) 采用准二级动力学过程对 AC<sub>S</sub> 吸附汞过程进行了拟合, 拟合相关系数  $R^2$  为 0.995。说明化学吸附是整个汞吸附过程的控制步骤。同时也表明 AC<sub>S</sub> 吸附汞过程遵循 Langmuir 吸附等温方程。

## 基金项目

达州市科技计划项目, 项目编号: 20ZDYF0015。

## 参考文献

- [1] 王多义, 邓美洲, 刘应汉, 等. 天然气中金属微量元素的发现及其生态环境意义[J]. 地学前缘, 2008, 15(6): 124-132.
- [2] 杨新周, 刘汗青, 李秀林. 天然气中微量元素分析检测研究进展 [J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2019, 44(3): 122-126.
- [3] 陈莹. 天然气行业汞污染调查及预防技术研究[D]: [硕士学位论文]. 保定: 华北电力大学, 2013.
- [4] 陈浦, 荣少杰, 董飞跃, 等. 天然气中汞的危害及脱汞方法探讨[J]. 化学工程与装备, 2014(7): 205-208.

- 
- [5] 蒋洪, 刘支强, 朱聪. 天然气中汞的腐蚀机理及防护措施[J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2011, 36(1): 70-74.
- [6] 吴坚, 宋薇, 丁辉. 天然气以及大气中微量汞的监测方法的研究[J]. 计量学报, 2001, 22(2): 156-160.
- [7] 刘支强, 蒋洪, 朱聪, 等. 天然气中的汞腐蚀[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(6): 533-537.
- [8] 戴金星, 胡国艺, 倪云燕, 等. 中国东部天然气分布特征[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(4): 471-486.
- [9] 夏静森, 王遇东, 王立超. 海南福山油田天然气脱汞技术[J]. 天然气工业, 2007, 27(7): 127-128.
- [10] 张安超, 向军, 路好, 等. 酸一碘改性壳聚膨润土脱除单质汞特性及机理分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(10): 1758-1764.
- [11] 吕维阳, 刘盛余, 能子礼超, 等. 载硫活性炭脱除天然气中单质汞的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(2): 382-389.
- [12] 赵鹏飞, 郭欣, 郑楚光. 载银稻壳基吸附剂的制备与表征及其脱除 Hg<sup>0</sup> 的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(5): 61-67.
- [13] 高洪亮, 周劲松, 骆仲泱. 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.
- [14] Serre, S.D., Gullett, B.K., Ghorishi, S.B., *et al.* (2001) Entrained-Flow Adsorption of Mercury Using Activated Carbon. *Air & Waste Management Association*, **51**, 733-741. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464302>