

改性壳聚糖性能表征及脱除烟气中 Hg^0 的实验研究

张安超, 孙路石, 殷庆栋, 向军, 胡松, 井娟丽, 周英彪

(煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省 武汉市 430074)

Characterization and Application of Modified Chitosan for Elemental Mercury Removal From Simulated Flue Gases

ZHANG An-chao, SUN Lu-shi, YIN Qing-dong, XIANG Jun, HU Song, JING Juan-li, ZHOU Ying-biao
(State Key Laboratory of Coal Combustion(Huazhong University of Science and Technology), Wuhan 430074, Hubei Province, China)

ABSTRACT: Adsorption experiments of vapor-phase elemental mercury (Hg^0) were carried out using commercially available chitosan (CTS) and modified chitosan (MCTS) in a laboratory-scale fixed-bed reactor. VM3000 online mercury analyzer (CEMS) and Ontario Hydro method (OH) were applied to detect the inlet and outlet Hg^0 concentrations and to determine the mercury speciation during adsorption process respectively. Simultaneously, the characterization of the sorbents was analyzed using accelerated surface area porosity (ASAP2020), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR). It was observed that CTS hydrochloride and Cu-CTS chelate complex could be formed mainly through the reactions of the amino group and the hydroxyl group in the CTS polymer chain with the hydrochloric acid and copper sulfate solution. C-Cl bond was formed through modifying process. The copper-templated CTS, which has memory function for Cu^{2+} vacancy, can adsorb the metal ion or vapor-phase metal which has similar radius as copper ion. These changes greatly improve the Hg^0 and Hg^{2+} capture efficiency. The results show that the parent CTS has no effect on Hg^0 removal, while modified CTS not only can oxidize Hg^0 to Hg^{2+} but also have ability to adsorb Hg^0 and Hg^{2+} , especially when the copper-templated CTS are swelled by Hydrochloric acid.

KEY WORDS: modified chitosan; adsorption; mercury capture; copper-templated; memory function

摘要: 采用 VM3000 在线测汞仪(CEMS)和 Ontario Hydro (OH)方法作为检测手段, 在固定床实验台架上, 以壳聚糖

(chitosan, CTS)和改性壳聚糖(modified chitosan, MCTS)为吸附剂, 进行脱 Hg^0 实验研究。同时采用比表面积分析仪(ASAP2020)、热重分析仪(TG)、X射线衍射仪(XRD)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)等分析仪对吸附剂进行了详细表征。发现氨基和羟基可能与HCl分子和Cu离子发生反应, 形成了壳聚糖盐酸盐和铜模板壳聚糖螯合物。改性后的吸附剂上形成了C—Cl键, 而且铜模板型壳聚糖(Cu-CTS)因铜离子空缺而拥有记忆功能, 可吸附与铜离子半径大小相当金属离子或分子, 大大提高了其对 Hg^0 和 Hg^{2+} 的吸附效率。实验结果表明: 未经任何处理的CTS原粉不吸附 Hg^0 , 经过改性后的CTS能够氧化 Hg^0 并吸附 Hg^0 和 Hg^{2+} , 盐酸溶胀型铜模板CTS吸附剂脱汞效果尤为明显。

关键词: 改性壳聚糖; 吸附; 脱汞; 铜模板; 记忆功能

0 引言

汞是一种在生物体内和食物链中具有永久性累积的有毒物质, 对人类的生存健康威胁较大^[1]。燃煤过程中汞排放, 尤其是大型燃煤电站汞排在局部循环中具有相当的危害。Lipfert等^[2]对燃煤电站汞排放对人类的危害性进行评估后认为: 1 000 MW电站锅炉汞排放可使附近居民食用鱼中甲基汞水平增加一倍。王起超等^[3]通过分析表明: 我国煤炭的平均含汞量为 0.22 mg/kg。自 1975—1995 年, 我国燃煤工业累计向大气排放汞达 2 493.8 t, 汞排放量年均增长速度为 4.8%。就电力生产看, 2006 年我国发电量达到 28 344 亿kW·h, 同比增长 13.5%。其中火电发电量 23 573 亿kW·h, 约占全部发电量的 83.17%, 同比增长 15.3%, 随着我国经济的飞速发展, 这一数字还将增长, 汞年排放量也将增长, 汞排放的污染问题也在逐步显现出来, 应加强控制。

燃煤烟气中汞的存在形式主要为颗粒态汞

基金项目: 国家自然科学基金项目(50776037, 50721005); 国家 863 高技术研究发展计划项目(2007AA05Z308)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50776037, 50721005); Project Supported by the National High Technology Research and Development of China (2007AA05Z308).

(Hg^{P})、二价汞(Hg^{2+})和单质汞(Hg^0)^[4]。 Hg^0 熔点低、易挥发且难溶于水,与 Hg^{2+} 相比更难从烟气中除去,是当今汞脱除的一大难题。烟气汞排放控制的方法有多种:利用现有的污染物控制装置如电除尘器和湿式脱硫装置将汞(主要为 Hg^{P} 和 Hg^{2+})除去;利用活性炭、钙基类物质^[5]、沸石、蛭石、膨润土^[6]以及通过 ZnCl_2 ^[7]、 CuCl_2 ^[8]、 KBr 、 KI ^[9]和浸渍 $\text{S}^{[10]}$ 等新型改性吸附剂脱汞(主要为 Hg^0)。直接采用活性炭脱汞成本很高,燃煤电站难以承受。据美国EPA和DOE估算:选用活性炭喷入方式,每脱除1磅汞需耗资14 200~70 000美元;采用活性炭固定床方式,每脱除1磅汞需耗资17 400~38 600美元^[11]。鉴于活性炭如此昂贵及资源的有限性,研究人员正开发新型、价格低廉且能达到有效控制汞排放的吸附剂。

壳聚糖(CTS)是一种储量极为丰富的天然高分子化合物,它无毒、无味、耐酸碱,具有优良的生物亲和性,可由生物合成也可由生物降解,是一种高科技绿色新材料,其分子中含有大量的氨基和羟基,是重金属离子的好吸附剂,被广泛应用于环保领域,尤其是废水处理领域^[12-16],但其在烟气脱除重金属领域的应用还未见报道。

本文应用热重(TG)、X射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外(FTIR)等先进手段对壳聚糖和改性壳聚糖(modified chitosan, MCTS)进行了性能表征,揭示其结构特性;应用该吸附剂在固定床上进行了脱汞实验,揭示CTS和MCTS吸附剂脱除汞的性能与机理。

1 实验部分

1.1 吸附剂的制备

本文共制备了4种吸附剂,分别为壳聚糖原粉、盐酸浸渍型壳聚糖、醋酸溶胀型铜模板壳聚糖和盐酸溶胀型铜模板壳聚糖。其中壳聚糖原粉为未经任何处理的壳聚糖,记为CTS;其他吸附剂的制备方法为:

1) 盐酸浸渍型壳聚糖:称取5克CTS置于600 mL烧杯中,加入200 mL 5%的盐酸溶液,浸渍8 h,抽滤后60℃烘干,磨碎待用,记为HCl-CTS。

2) 醋酸溶胀型铜模板壳聚糖:本样品采用模板法^[15]制备,即取5 gCTS置于600 mL烧杯中,加入200 mL 2%的醋酸溶液,溶胀6 h,再加入10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,振摇使之溶解,之后把烧杯置于沸水中,反应3 min,冷却。往混合物中慢慢加入适量

的4 mol/L的稀氨水,使pH约为6,再用蒸馏水洗涤至中性,抽滤,60℃烘干,磨碎得到铜模板壳聚糖络合物。将所得络合物加入盛有200 mL 5%盐酸溶液的烧杯中,浸渍10 h。抽滤后60℃烘干,磨碎待用,记为Cu-CTS-A(Cu表示铜模板,A表示醋酸溶胀)。

3) 盐酸溶胀型铜模板壳聚糖:此吸附剂与Cu-CTS-A的制备方法类似,只是用2%的盐酸溶液代替醋酸溶胀CTS。此吸附剂记为Cu-CTS-H(H表示盐酸溶胀)。

1.2 吸附剂表征

吸附剂的比表面积(Brunauer-Emmett-Teller, BET)和孔径结构采用比表面和孔径分布测定仪(美国麦克公司ASAP2020型)进行测定;热稳定性和晶体结构分别采用热重分析仪(德国NETZSCH公司STA-409型)和X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司PANalytical B.V)进行测定;吸附剂改性前后结构和官能团变化用傅里叶变换红外(德国Bruker公司VERTEX70型,KBr压片法)测试仪进行测定。汞进出口浓度应用VM3000汞在线分析仪(德国Mercury Instruments)进行检测。汞吸收液采用冷原子荧光测汞仪(苏州市青安QM201型)测定。

1.3 实验台架

为了解该新型吸附剂的性能,特在模拟烟气($\text{N}_2 + \text{Hg}^0$)下研究CTS和MCTS对 Hg^0 的吸附。汞吸附实验台架如图1,吸附床为立式固定床,其内径为15 mm,设定床温为110℃,吸附剂用量约为0.60 g;进入汞在线的气体总流量为1 000 mL/min,其中通过汞渗透管的气流为200 mL/min,氮气为平衡气;汞蒸气由高纯氮气通过恒温水浴锅加热汞渗透管提供,图中虚线为加热带保温管路。本实验初始 Hg^0 浓度约为21.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

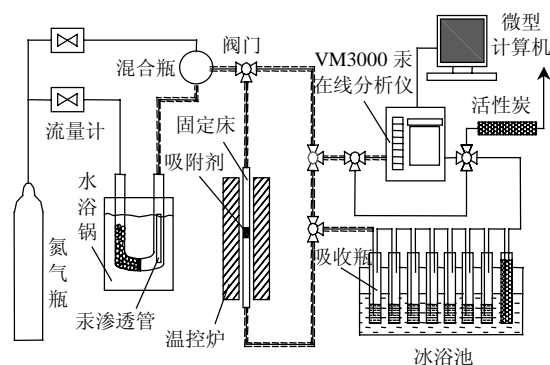


图1 N_2 氛围汞吸附实验台架示意图
Fig. 1 Schematic of bench-scale mercury adsorption mainly using purity nitrogen

汞浓度检测采用德国Mercury Instruments公司的VM3000汞在线分析仪(CEMS),该设备可测量 Hg^0 ,可实时方便地了解吸附剂对汞的脱除效果。另外,为验证CEMS法的可靠性和研究吸附剂是吸附了 Hg^0 还是将其转化为 Hg^{2+} ,实验还应用EPA推荐的Ontario Hydro(OH)方法^[4,17]来考察吸附剂对汞形态的影响。采样结束后,将吸收液和样品进行恢复和消解,用冷原子荧光光谱法(CVAFs)测量其含量。对比添加吸附剂前后 Hg^0 和 Hg^{2+} 含量,了解吸附剂对 Hg^0 的吸附与形态转化规律,达到有效控制汞排放的目的。

2 结果与讨论

2.1 穿透率和脱汞效率计算

实验所得数据通常用某时刻的穿透率^[5]、吸附量和某段时间内的吸附效率^[18],来表征吸附剂脱汞的能力。本文用某时刻的穿透率($C/C_0 \times 100\%$)和某段时间内吸附剂脱汞效率 θ 表征吸附剂的性能:

$$\theta = \frac{q}{Q} \times 100\% \quad (1)$$

式中: q 为由吸附剂的穿透率曲线计算得到或为吸附剂消解后由CVAFs法测得的实验值, μg ; Q 为 t 时间内进入固定床的 Hg^0 量, μg 。而 q 和 Q 分别定义为:

$$q = V \int_0^t (1 - C/C_0) dt \times C_0 \quad (2)$$

$$Q = VC_0 t \quad (3)$$

式中: C 为出口气体的汞浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; C_0 为入口处汞的初始浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; t 为吸附剂的脱汞时间, min ; V 为气体流量, m^3/min 。

2.2 比表面积和孔结构分析

一般而言,吸附剂比表面积(BET)越大,微孔越多越有利于吸附,尤其是物理吸附,同样化学吸附中大比表面积亦有利于反应活性位的裸露^[14]。BET测试结果见表1。由表知4种吸附剂均不存在较大的比表面积,且孔容积较小,不存在有利的物理吸附条件,因此可以断定:CTS、HCl-CTS、Cu-CTS-A和Cu-CTS-H脱除痕量汞应是化学吸附占主导。与CTS相比,MCTS的BET和孔容积分别减少了100和50多倍,很明显这些变化均是由改性引起的,即CTS的微孔被盐酸溶液中的HCl分子填充,生成了壳聚糖盐酸盐。铜模板的制备中加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,引入 Cu^{2+} ,与CTS中的氨基或羟基螯合,暂时将氨基和羟基保护起来,当再用5%盐酸溶液将 Cu^{2+} 脱附出来时,螯合的壳聚糖聚合

表1 吸附剂的孔结构参数

Tab. 1 Pore structure parameters of the sorbents

吸附剂类型	比表面积(m^2/g)	孔容积(cm^3/g)	孔径/nm
CTS	2.789 4	0.014 295	10.505 5
HCl-CTS	0.025 8	0.000 258	12.093 0
Cu-CTS-A	0.015 5	0.000 369	13.787 6
Cu-CTS-H	0.016 7	0.000 504	14.441 7

物就会因 Cu^{2+} 的空缺而使其对某些离子或分子有更好的选择性^[15]或“记忆性”。表1中Cu-CTS-A和Cu-CTS-H吸附剂的孔容积较HCl-CTS的孔容积增加1~2倍左右,孔径也有相应的增加,表明铜模板型壳聚糖具有“记忆功能”,利于与 Cu^{2+} 半径大小相当的 Hg^0 和 Hg^{2+} 的吸附,增加了吸附剂的脱汞能力。

2.3 热稳定性及结晶结构分析

燃煤烟气的实际温度很高,为保证吸附剂正常吸附,确定吸附剂的工作上限温度是很必要的^[19]。图2为4种吸附剂的热重分析(TG)曲线,其实验工况为从常温升至 800°C ,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,高纯氮气为载气。由图2知,CTS的差分热重分析(DTG)在约 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 之间有一个稍微向下的峰,此峰为吸附剂物理吸附水脱去所致;CTS原粉在 250°C 左右,质量开始有损失,约 320°C 时CTS的DTG低至最低峰,此时CTS达到最大降解速率,失重率为25%。3种MCTS具有相同的最大降解速率,均在 220°C 左右,较CTS原粉的最大降低速率提前了近 100°C ,这可能与改性后分子内的配位及由此而导致结构上的变化如结晶度降低等因素有关。MCTS分子内的配位使得其热降解的机理发生了变化^[16]。MCTS的DTG曲线与CTS的DTG曲线相比较,在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 之间没有出现向下的峰,是因为改性吸附剂在制备时已经过较长时间的干燥,没有物理吸附水分的存在。比较4种吸附剂的TG曲线可以看出,Cu-CTS-A的热稳定性最差, 120°C 以

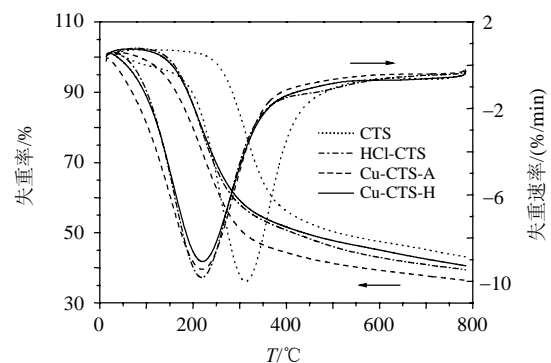


图2 吸附剂的TG与DTG热重曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of various sorbents
后开始出现失重现象,HCl-CTS和Cu-CTS-H的热稳

定性次之, 160 °C后才开始失重现象, 它们的热稳定性均没有CTS好, 说明改性破坏了分子结构。故为防止吸附剂碳化, 固定床的温度不宜过高。本文将固定床的温度设定为 110 °C, 既保证吸附剂的良好运行, 又为将来真实烟气在该温度段脱汞提供依据。

CTS与MCTS的X射线衍射谱图(XRD)见图 3, CTS分别在 11°、20°和 30°附近处显示出 3 个主要特征结晶峰。与CTS相比, HCl-CTS在 20°和 30°附近的衍射峰消失, 说明高浓度HCl溶液的浸渍破坏了CTS分子链的规则性, 从而导致CTS高聚物的结晶能力降低^[12,16]。与HCl-CTS的改性相比, Cu-CTS-A和Cu-CTS-H吸附剂在主要的特征结晶峰都存在, 但位移都发生了变化, 且无定性面积减小, 说明经 Cu^{2+} 配位和析出, 不仅发生在CTS的非晶区, 同时也渗透到晶区, 使其晶体区结构发生破坏。其原因可能是 Cu^{2+} 与分子链上的氨基和羟基配位从而破坏了分子间(或分子内)的氢键^[16], 致使CTS的结晶能力下降。

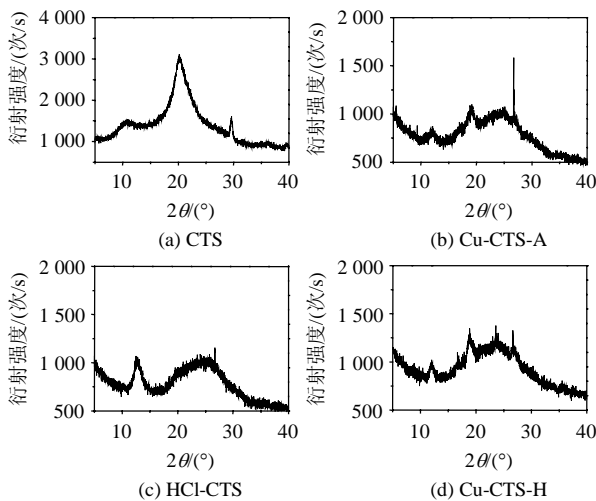


图 3 吸附剂的 XRD 曲线

Fig. 3 XRD curves of various sorbents

2.4 红外光谱分析

图 4 给出了CTS、HCl-CTS、Cu-CTS-A和Cu-CTS-H的红外光谱图, 对红外光谱进行分析发现: 与CTS相比, MCTS中位于 3403.00 cm^{-1} 处的N—H和O—H的伸缩振动重叠而形成的多重吸收峰均向高频方向分别移动 $31.61(\text{HCl-CTS})$ 、 $20.10(\text{Cu-CTS-A})$ 和 $31.95\text{ cm}^{-1}(\text{Cu-CTS-H})$, 说明— NH_2 上的N原子可能参与了与HCl分子和Cu离子发生的配位, 形成了壳聚糖盐酸盐和铜模板壳聚糖^[12,15], 进一步证实了XRD的结论。CTS位于 1596.53 cm^{-1} 处

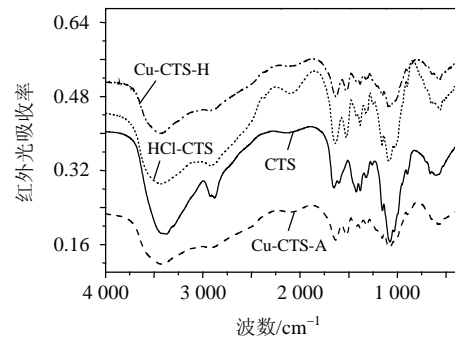


图 4 吸附剂的 FTIR 曲线

Fig. 4 FTIR curves of various sorbents

的N—H变形振动吸收峰较MCTS有所减弱, 这也说明N确实参与了配位。MCTS中 660 cm^{-1} 处的OH面外弯曲向低频方向分别移动了 $20.04(\text{HCl-CTS})$ 、 $17.48(\text{Cu-CTS-A})$ 和 $20.83\text{ cm}^{-1}(\text{Cu-CTS-H})$, 可能是CTS上的一OH与盐酸溶液中的HCl发生反应, 形成的C—Cl键, 此键的存在更有利于 Hg^0 的吸附^[7]。

2.5 脱汞效率分析

在氮气气氛下, 利用图 1 台架进行吸附剂的脱汞性能实验。图 5、6 和 7 分别为以CTS、HCl-CTS、Cu-CTS-A和Cu-CTS-H为吸附剂时的汞穿透曲线。图中数据每隔 1 h有个突起现象为VM3000 汞在线检测仪自身整零(Auto Zero)所致。图 5 表明, CTS对 Hg^0 没有吸附效果, CTS吸附剂进入固定床, 出口汞浓度有一个增大的现象。为弄清楚此现象, 反复试验, 皆有此现象, 认为是阻力的影响, 这和Eswaran等^[20]人观察的现象一致。HCl-CTS较CTS有显著的脱 Hg^0 效果, 但在约 1 h后基本达到饱和, 其效率为 35%左右, 说明尽管在 110 °C的低温状况下, 含Cl官能团的存在对 Hg^0 的吸附起了关键作用^[6-9]。比较图 6 和图 7 知, Cu-CTS-H的吸附效果比Cu-CTS-A好, 在相同的进口 Hg^0 浓度下, Cu-CTS-A使出口 Hg^0 浓度最低降至约 $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 即 C/C_0

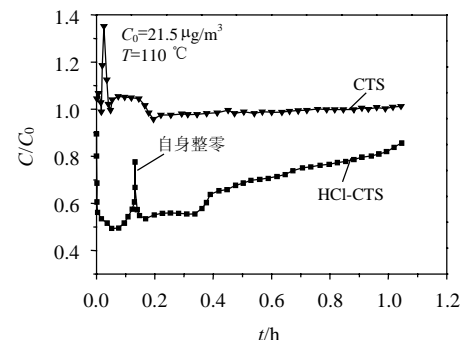
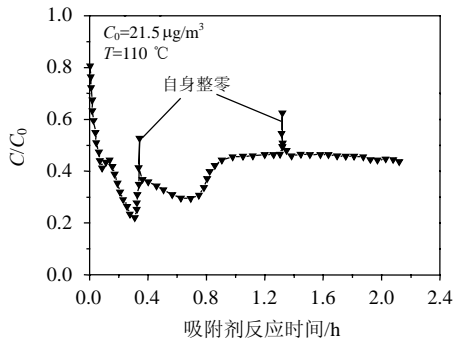
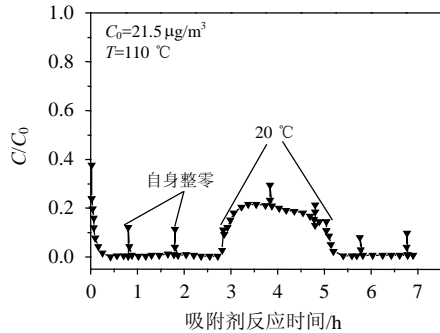


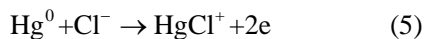
图 5 CTS与HCl-CTS对 Hg^0 的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of Hg^0 sorption for CTS and HCl-CTS

图6 Cu-CTS-A对Hg⁰的穿透曲线Fig. 6 Breakthrough curve of Hg⁰ sorption for Cu-CTS-A图7 Cu-CTS-H对Hg⁰的穿透曲线Fig. 7 Breakthrough curve of Hg⁰ sorption for Cu-CTS-H

为23%，之后 C/C_0 有所回升，2h后穿透率仍有50%；而Cu-CTS-H在吸附近3h时，穿透率在零附近。为考察温度对该吸附剂的影响，在吸附近3h时，停止加热，使床温自然恢复至室温约20℃，可以看出，穿透率快速升至约20%，在吸附反应5h后，继续开启固定床温控，使之升至设定温度，出口Hg⁰浓度又快速降低，由此知，适当升高温度有利于Hg⁰的脱除。

因MCTS吸附剂BET较小，认为吸附剂对汞的吸附以化学吸附为主，物理吸附为辅，尤其在较高温度下。分析其原因，可能是活性氯原子与吸附剂本身的特定结构和单质汞发生了化学反应，其机理可推知为^[6-7,13]：



另外，也可能同时存在这样的假设：即壳聚糖中的氨基吸附了被转化的Hg²⁺^[12]。化学吸附是被吸附分子与固体表面分子之间的化学作用，在吸附过程中发生电子转移或共有原子重排以及化学键断裂与形成等过程，包括在吸附剂固体与第1层吸附物质之间形成化合物，这些过程和化合物的形成需

要一定的活化能，因而在较高的温度下更容易进行，验证了升高温度有利于汞的吸附。

2.6 脱汞效果验证

应用荧光测汞仪测试前，需对样品和吸收液进行消解，样品的消解过程见文献[21]，吸收液的消解方法见文献[17]。消解后的澄清溶液，即可用CVAFs测出汞的含量。

为验证CEMS法的准确性，本文应用EPA推荐的OH法进行了验证。经计算，在标准工况下，1h内通过固定床的汞含量分别为：CEMS法的Hg⁰量为63.3 μg/m³(标况下，下同)，OH法的Hg⁰量为59.8 μg/m³，它们在标准立方米下的浓度相差较小，可以断定用CEMS法来研究吸附剂对Hg⁰的吸附是准确的。

图8为单位吸附剂吸收汞的柱状图，其中灰色柱状表示根据图5、6得到的预算值，也即由CEMS法得到的计算值，白色柱状为吸附剂消解后由CVAFs测得的实验值。可以看出CEMS法所测得吸附剂脱汞量与样品消解由CVAFs测得的汞含量基本一致。壳聚糖原粉和壳聚糖吸附后的预算值和实际值应均为零，而事实上因消解所用试剂或样品本身等影响，测得样品中汞的含量并不为零，但其含量很小，可以忽略。HCl-CTS和Cu-CTS-A的实验值比预测值小，可能是吸附剂本身较弱的C—Cl键或Cl—Hg键或C—Cl与Cl—Hg均较弱^[8]的缘故，致使生成的部分HgCl或HgCl₂以气态的形式随N₂气流进入尾气，此图说明Cu-CTS-A的脱汞效果较HCl-Cl好。

OH法分析汞的形态变化^[11]被公认为是非常精确的。图9为进口Hg⁰浓度约为63 μg/m³，Cu-CTS-H为吸附剂时，用OH法在1h内测得的汞形态及含量的柱状图。未添加吸附剂时，吸收液中的汞主要

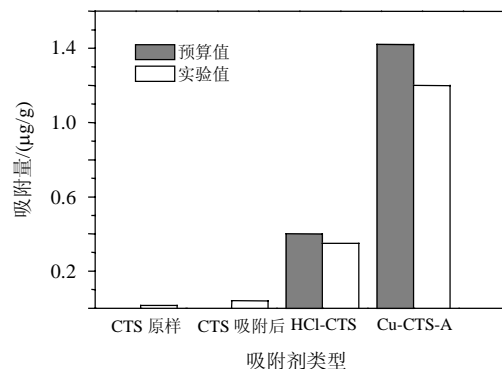


图8 吸附后汞含量预测与实验值对比

Fig. 8 Comparison of predicted and experimental value after adsorption

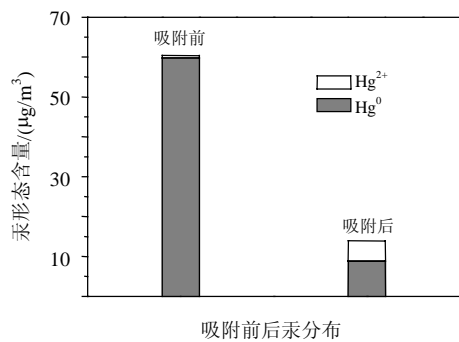


图 9 Cu-CTS-H 吸附前后汞形态及含量对比

Fig. 9 Comparison of mercury speciation and content before and after adsorption for Cu-CTS-H

为 Hg^0 , 而经 Cu-CTS-H 吸附后 Hg^0 含量降至 $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 同时 Hg^{2+} 增加至 $5.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 证实了 Cu-CTS-H 不但能够吸附 Hg^0 而且还能够氧化 Hg^0 为 Hg^{2+} 。总汞中有一部分 Hg^{2+} 逃逸了吸附剂, 且未被 VM3000 检测到, 进一步证实了图 8 有关实验值小于预算值的解释。由图 9 知 Cu-CTS-H 脱除 Hg^0 的效率约为 85%。因吸附键能较弱而逃逸的 Hg^{2+} 可在 WFGD 中脱除, 达到有效脱汞的目的。

3 结论

1) 未改性 CTS 对气体中的单质汞没有吸附效果, 表明在干态下壳聚糖中的氨基对 Hg^0 不起作用。

2) 改性吸附剂 (HCl-CTS、Cu-CTS-A 和 Cu-CTS-H) 比表面积较小, 认为 MCTS 对汞的吸附以化学吸附为主。Cu-CTS-A 和 Cu-CTS-H 吸附剂因空缺 Cu^{2+} 而具有“记忆功能”, 能够吸附与 Cu^{2+} 半径大小相当的 Hg^0 和 Hg^{2+} , 增加了该类吸附剂的脱汞能力。未来研究的重点是制备多孔微球改性 CTS 吸附剂, 增加其物理和化学吸附能力。

3) 铜模板吸附剂吸附效果表明: Cu-CTS-H 吸附效果良好, 是未来很有潜力的吸附剂之一, 但 TG 结果显示, Cu-CTS-H 吸附剂不易在较高温度下工作, 易造成吸附剂碳化。

4) FTIR 分析表明: MCTS 吸附汞的化学反应中, 壳聚糖中的 C—Cl 键(含 Cl 官能团) 和氨基对汞的吸附起了重要作用。

参考文献

[1] 任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 等. 汞吸附过程的试验研究和数学模型[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(11): 1-6.
Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Fixed-bed experiments and mathematical modeling for adsorption of mercury vapors[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(11): 1-6(in Chinese).

[2] Lipfert F W, Moskowitz P D, Ftherakis V, et al. Assessment of adult risks of paresthesia due to mercury from coal combustion[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 80(1-4): 1139-1148.

[3] 王起超, 沈文国, 麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 318-321.
Wang Qichao, Shen Wenguo, Ma Zhuangwei. The estimation of mercury emission from coal combustion in China[J]. China Environmental Science, 1999, 19(4): 318-321(in Chinese).

[4] 郭欣, 郑楚光, 贾小红, 等. 300MW 煤粉锅炉烟气中汞形态分析的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(6): 185-188.
Guo Xin, Zheng Chuguang, Jia Xiaohong, et al. Study on mercury speciation in pulverized coal fired flue gas[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(6): 185-188(in Chinese).

[5] 任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 等. 钙基类吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(5): 557-561.
Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Ca-based sorbents for mercury vapor removal form flue gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(5): 557-561(in Chinese).

[6] 任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 等. 新型吸附剂脱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 form simulated flue gases[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 48-53(in Chinese).

[7] Zeng Hancui, Jin Feng, Guo Jia. Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by choride-impregnated activated carbon [J]. Fuel, 2004, 83(1): 143-146.

[8] Vidic R D, Siler D P. Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents[J]. Carbon, 2001, 39(1): 3-14.

[9] Lee S J, Seo Y C, Jung J S, et al. Removal of gas-phase elemental mercury by iodine- and choride-impregnated activated carbon [J]. Atmosphere Environment, 2004, 38(29): 4887-4893.

[10] Liu Wei, Vidic R D. Optimization of sulfur impregnation protocol for fixed-bed application of activated carbon-based sorbents for gas-phase mercury removal[J]. Environ. Sci. Technol, 1998, 32(4): 531-538.

[11] 周劲松, 骆仲泱, 任建莉, 等. 燃煤汞排放的测量及其控制技术 [J]. 动力工程, 2002, 22(6): 2099-2105.
Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, Ren Jianli, et al. Measurement and control of mercury emissions form coal-fired boilers[J]. Power Engineering, 2002, 22(6): 2099-2105(in Chinese).

[12] 朱再盛, 袁彦超, 陈炳焮. Hg^{2+} -交联壳聚糖配合物的合成与表征 [J]. 化学通报, 2007(5): 388-391.
Zhu Zaisheng, Yuan Yanchao, Chen Bingnian. Synthesis and characterization of the chelate compound of crosslinked chitosan with Hg^{2+} [J]. Chemistry, 2007(5): 388-391(in Chinese).

[13] Jung J S, Lee T G, Lee G W, et al. Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents [J]. Chemosphere, 2002, 47(9): 907-913.

[14] 高鹏, 向军, 毛金波, 等. 高分子化合物壳聚糖脱除燃煤烟气中汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(24): 88-93.
Gao Peng, Xiang Jun, Mao Jinbo, et al. Experiment of the macromolecular chitosan to remove mercury in the flue gas of coal

- combustion [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(24): 88-93(in Chinese).
- [15] 赖声礼, 曹佐英, 葛华才. 微波辐射下模板交联壳聚糖的制备及其对 Cu^{2+} 吸附性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 2000, 28(8): 88-92.
Lai Shengli, Cao Zuoying, Ge Huacai. Studies on synthesis of crosslinked chitosan templated by Cu^{2+} ion under microwave irradiation and its properties of adsorbing for $\text{Cu}(2+)$ [J]. Journal of South China University of Technology, 2000, 28(8): 88-92(in Chinese).
- [16] 袁彦超, 石光, 陈炳焮, 等. 交联壳聚糖-Co 配聚物结构与性能初步研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(3): 148-150.
Yuan Yanchao, Shi Guang, Chen Bingnian, et al. Primary study of structure and properties of the complex AECTS-Co[J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(3): 148-150(in Chinese).
- [17] EPA U S. Standard test method for mercury from coal-fired stationary sources(ontario hydro method)[R]. Washington, DC, US: Government Printing Office, 1999.
- [18] Mei Zhijian, Shen Zhemin, Yuan Tao, et al. Removal of vapor-phase elemental mercury by N-doped CuCoO_4 on activated carbon[J]. Fuel Proceeding Technology, 2007, 88(6): 623-629.
- [19] Abu-Daibes M A, Pinto N G. Synthesis and characterization of a nano-structured sorbent for the direct removal of mercury vapor from flue gases by chelation[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(7): 1901-1910.
- [20] Eswaran S, Stenger H G, Fan Zhen. Gas-phase mercury adsorption rate studies[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(2): 852-857.
- [21] 翁棣. 冷原子荧光法测定甲壳素中的痕量汞[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(8): 66-68.
Weng Di. Determination of trace mercury in chitin by cold atom fluorescence spectrometry[J]. Guang Dong Trace Element Science, 2003, 10(8): 66-68(in Chinese).



张安超

收稿日期: 2008-04-09。

作者简介:

张安超(1981—), 男, 河南开封人, 博士研究生, 从事电站锅炉燃烧及重金属污染物控制方面的研究, anchao.zhang@yahoo.com.cn;

孙路石(1969—), 男, 博士, 副教授, 主要从事煤燃烧理论与污染物控制方面研究, 本文通讯作者, sunlushi@mail.hust.edu.cn;

向军(1968—), 男, 山东威海人, 教授, 博士生导师, 主要从事煤燃烧理论与污染物控制研究。

(责任编辑 车德竞)