



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101816922 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 01

(21) 申请号 201010150351. 2

(22) 申请日 2010. 04. 20

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037 号

(72) 发明人 向军 胡松 张安超 孙路石
苏胜 周英彪

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 朱仁玲

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

B01D 53/02 (2006. 01)

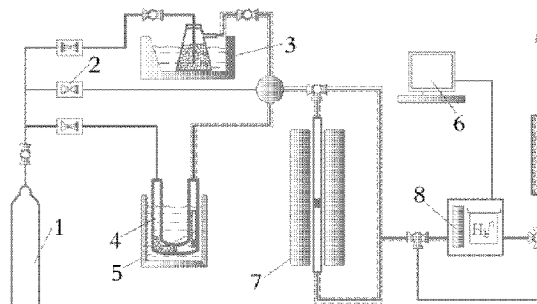
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

化学改性壳聚糖吸附脱汞剂及其制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种用于脱除燃煤烟气中元素汞 (Hg^0) 的吸附剂及其制备工艺, 包括壳聚糖和卤族元素 (溴和碘), 作为改进, 还添加了硫酸, 其中壳聚糖、碘 (溴) 的化合物、硫酸的质量比为 (1 ~ 15) : 1 : (0.5 ~ 5)。本工艺利用卤族元素 (溴和碘) 的钾盐与硫酸反应和在酸性情况下壳聚糖对活性碘和溴有较好吸附特性而制得。本发明吸附剂脱除 Hg^0 效率高, 成本较低廉, 产物不产生二次污染, 可达到工业化应用要求。



1. 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂, 包括壳聚糖、硫酸、以及碘化钾或溴化钾, 其中所述壳聚糖、硫酸与碘化钾或溴化钾的质量比为 $(1 \sim 15) : 1 : (0.5 \sim 5)$ 。

2. 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂的制备工艺, 包括如下步骤:

首先, 称取 4-15 重量份的壳聚糖, 加入 0.42-4 重量份的浓硫酸和适量的去离子水, 搅拌 1 ~ 3h 后, 再加入 1 重量份的碘化钾或溴化钾, 不断搅拌 4 ~ 6h, 静置 10 ~ 15h 后抽滤, 烘箱中 80 ~ 100°C 烘干, 即制得所述的吸附剂。

3. 根据权利要求 2 所述的制备工艺, 其特征在于, 所述的浓硫酸浓度为 98%。

4. 根据权利要求 2 和 3 所述的制备工艺, 其特征在于, 在加入上述去离子水的同时还加入适量的无水乙醇。

化学改性壳聚糖吸附脱汞剂及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除燃煤电站烟气中 Hg^0 的吸附剂及其制备工艺。

背景技术

[0002] 电力工业污染物的排放已使环境日趋恶化。煤炭大量燃烧所释放的重金属、 CO_2 和酸雨等问题正严重危害着人类的健康生活。重金属汞 (Hg^0 、 Hg^{2+} 和 Hg^{p}) 的污染尤为严重；据报道，全世界每年向大气中排放的总汞量为 4400 ~ 7500 吨，其中很大一部分是由煤燃烧所排放的。存在于环境或生产中的汞及其化合物可经呼吸而由肺、经溶解而由皮肤、经饮食而由消化道等途径进入人体，还可由母体胎盘进入胎儿体内。汞中毒引起肾功能衰竭，并损害神经系统，是人体运动失调，听觉损害，语言障碍等，对其研究已成为环境问题的前沿问题。

[0003] 目前研究的脱 Hg^0 吸附剂主要为活性炭、飞灰和其他矿石类（沸石、蛭石和膨润土）物质，但脱除效率不高；而这些吸附剂经 ZnCl_2 、 CuCl_2 、 KBr 、 KI 和渗 S 等改性后能够大幅度提高其对汞的吸附量，但经济成本偏高。开发成本廉价且能有效脱除单质汞的吸附剂是目前研究的热点和难题。

[0004] 壳聚糖 (Chitosan, CTS) 是一种储量极为丰富的天然碱性高分子多糖，多为虾、蟹甲壳提取物，是由甲壳素部分脱乙酰化衍生物。它无毒、无味、耐热、耐碱、耐腐蚀，兼容性宽，具有优良的生物亲和性，它由生物合成也可以被生物降解，是一种高科技绿色新材料，其分子中含有大量的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 官能团，是重金属离子的良好吸附剂，被广泛的应用环保领域，尤其是水处理领域；另外壳聚糖还可以吸附硫酸、盐酸、 I_2/KI 溶液中的碘和 Br_2/KBr 溶液中溴离子。本发明中研制的碘（溴）和硫酸改性的壳聚糖吸附剂，脱 Hg^0 能力强，价格低廉，是一种新型的环保型吸附剂。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂，脱汞效率高，成本低廉，产物不产生二次污染，达到工业化应用要求。

[0006] 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂，包括壳聚糖、硫酸、以及碘化钾或溴化钾，其中壳聚糖、硫酸与碘化钾或溴化钾的质量比为 (1 ~ 15) : 1 : (0.5 ~ 5)。

[0007] 一种用于脱除燃煤烟气中 Hg^0 的吸附剂的制备工艺，包括如下步骤：

[0008] 首先，称取 4-15 重量份的壳聚糖，加入 0.42-4 重量份的浓硫酸和适量的去离子水，搅拌 1 ~ 3h 后，再加入 1 重量份的碘化钾或溴化钾，不断搅拌 4 ~ 6h，静置 10 ~ 15h 后抽滤，烘箱中 80 ~ 100℃ 烘干，即制得所述的吸附剂。

[0009] 本发明所述的浓硫酸浓度为 98%。

[0010] 本发明在加入上述去离子水的同时还加入适量的无水乙醇。

[0011] 本发明以改性膨润土和高分子化合物壳聚糖及其复合物为吸附剂，在模拟烟气 (N_2+Hg^0) 氛围下研究对 Hg^0 的吸附能力。实验结果显示，本发明吸附剂是一种高效、经济的脱汞吸附剂，具体体现在：

- [0012] 1. 原料易购买, 吸附剂易制备, 成本低, 性价比高;
- [0013] 2. 吸附剂比表面面积小, 但是其脱汞效率较高, 说明进行的是一种化学反应;
- [0014] 3. 脱汞吸附剂稳定性好;
- [0015] 4. 脱汞吸附剂脱汞效率高, 其中实施例 CTS-I-S-412 型吸附剂最大脱汞效率可达到 100%;
- [0016] 5. 脱汞吸附剂为干态粉末, 不使用水溶液, 无二次污染。

发明内容

- [0017] 图 1 为 N₂ 氛围汞吸附实验台架示意图;
- [0018] 图 2 为不同含量硫酸的溴改性 CTS 吸附剂的 Hg⁰ 脱汞效率;
- [0019] 图 3 为不同含量硫酸的碘改性 CTS 吸附剂的 Hg⁰ 脱汞效率。

具体实施方式

[0020] 以下结合附图和具体实施例对本发明做进一步说明。

[0021] 实施例 1

[0022] CTS-Br-S 系列吸附剂制备: 称取 4g 壳聚糖, 放入 100mL 的烧杯中, 再加入 30mL 去离子水 (适量的无水乙醇) 和 0.42g 浓硫酸 (浓度为 98%), 搅拌 1~3h 后, 加入 1gKBr, 不断搅拌 4~6h, 静置 10~15h 后抽滤, 烘箱中 80~100℃ 烘干, 置于干燥皿中备用, 记为 CTS-Br-S-410。用 2g 硫酸代替 CTS-Br-S-410 制备中硫酸的用量, 制备出吸附剂 CTS-Br-S-412 (其中 S 表示吸附剂制备过程中有硫酸添加, 410 和 412 分别表示壳聚糖、改性剂和硫酸按以上制备方法的质量比)。

[0023] CTS-I-S 系列吸附剂制备: 称取 4g 壳聚糖, 放入 100mL 的烧杯中, 再加入 30mL 去离子水 (适量的无水乙醇) 和 0.59g 浓硫酸 (浓度为 98%), 搅拌 1~3h 后, 加入 1gKI, 不断搅拌 4~6h, 静置 10~15h 后抽滤, 烘箱中 80~100℃ 烘干, 置于干燥皿中备用, 记为 CTS-I-S-410。用 2g 硫酸代替 CTS-Br-S-410 制备中硫酸的用量, 制备出吸附剂 CTS-I-S-412。

[0024] 实施例 2

[0025] CTS-Br-S-813 吸附剂: 称取 8g 壳聚糖, 放入 100mL 的烧杯中, 再加入 30mL 去离子水 (适量的无水乙醇) 和 3g 硫酸 (浓度为 98%), 搅拌 1~3h 后, 加入 1gKBr, 不断搅拌 4~6h, 静置 10~15h 后抽滤, 烘箱中 80~100℃ 烘干, 置于干燥皿中备用, 记为 CTS-Br-S-813。

[0026] CTS-I-S-813 吸附剂: 称取 8g 壳聚糖, 放入 100mL 的烧杯中, 再加入 30mL 去离子水 (适量的无水乙醇) 和 3g 硫酸 (浓度为 98%), 搅拌 1~3h 后, 加入 1gKI, 不断搅拌 4~6h, 静置 10~15h 后抽滤, 烘箱中 80~100℃ 烘干, 置于干燥皿中备用, 记为 CTS-I-S-813。

[0027] 实施例 3

[0028] CTS-Br-S-1514 吸附剂: 称取 15g 壳聚糖, 放入 600mL 的烧杯中, 再加入 100mL 去离子水 (适量的无水乙醇) 和 4g 浓硫酸 (浓度为 98%), 搅拌 1~3h 后, 加入 1gKBr, 不断搅拌 4h, 静置 10h 后抽滤, 烘箱中 80~100℃ 烘干, 置于干燥皿中备用, 记为 CTS-Br-S-1513。

[0029] CTS-I-S-1514 吸附剂: 称取 15g 壳聚糖, 放入 600mL 的烧杯中, 再加入 100mL 去离子水 (适量的无水乙醇) 和 4g 浓硫酸 (浓度为 98%), 搅拌 1~3h 后, 加入 1gKI, 不断搅

拌 4h, 静置 10h 后抽滤, 烘箱中 80 ~ 100℃ 烘干, 置于干燥皿中备用, 记为 CTS-I-S-1513。

[0030] 为了解本发明吸附剂的性能, 特在氮气 (N_2) 氛围下研究其对 Hg^0 的吸附能力。汞吸附实验台架如图 1 所示, 它由气源 1 (如 N_2)、流量计 2、水蒸气发生器 3、U 形管 4、汞发生器 5、数据自动采集仪 6、立式管式炉 7、汞浓度测试仪 8 组成。其中吸附床为立式固定床, 其内径为 7mm, 为避免吸附剂流化, 采用烟气向下流动式。温控炉为吸附床提供恒定的床温。实验中吸附剂用量为 30mg; 进入汞在线的气体总流量为 1000mL/min, 其中通过汞渗透管的气流为 200mL/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, 图中虚线为裹有加热带的保温管路; 实验中汞浓度为 $30 \mu g/m^3$ 。汞浓度检测采用德国 Mercury Instruments 公司的 VM3000 汞在线分析仪, 它基于冷原子吸收测量采样气体中的单质汞, 可实时方便的了解吸附剂对汞 (Hg^0) 的脱除效果。

[0031] 对实施例 1 中两种化学改性壳聚糖吸附剂吸附实验表明, 壳聚糖经溴、碘和硫酸改性后相对于壳聚糖原样来说可以提高吸附剂的脱汞效率 (如图 2 和 3 所示)。壳聚糖吸附除汞的反应是化学反应占主导, 可以高效的脱除单质汞, 且 CTS-I-S-412 可以长时间具有 100% 的脱汞效率。采用本系列吸附除汞剂, 能够达到工业应用的要求。

[0032] 利用图 1 的台架对实施 2 和 3 的吸附剂进行脱汞实验, 结果表明: 该吸附剂脱除 Hg^0 的反应是化学反应占主导, 可以高效的脱除单质汞; 在相同的制备条件下, 适量硫酸的加入, 可以极大的提高壳聚糖吸附剂脱汞效率。壳聚糖类型吸附剂的制备中, 硫酸含量增加, 可以大幅地提高其脱汞效率, 但硫酸的加入量并不是越多越好。因含有硫酸根、碘 (溴) 和氨基等官能团, 水蒸气的加入可以提高吸附剂表面的酸性氛围, 更有利于 Hg^0 的脱除。

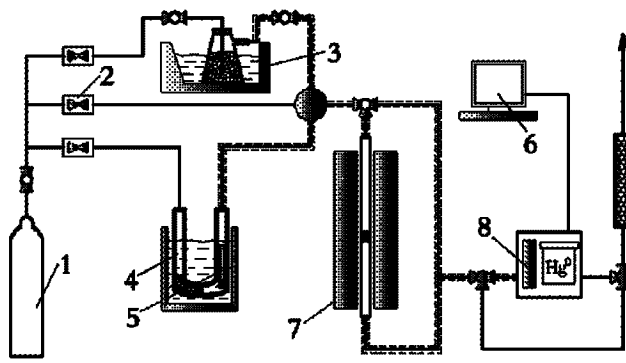


图 1

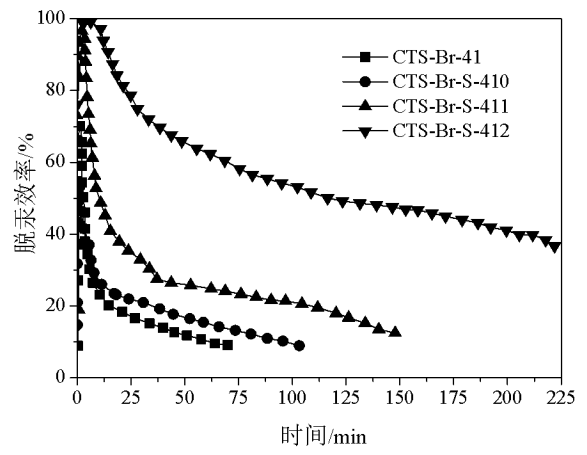


图 2

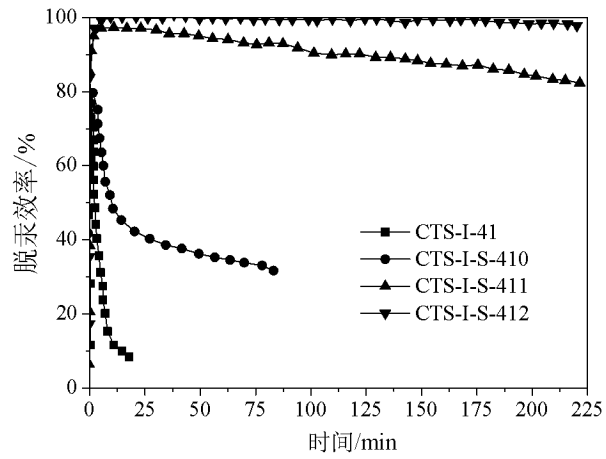


图 3