

含汞排放物处理技术的研究进展

孙创¹, 宁平², 冯权莉^{1*}, 王学谦²

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500;

2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650500)

摘要:综述了对含汞气体、液体脱汞的处理方法,包括物理吸附法、催化氧化法以及化学沉积法的研究进展,并对含汞废弃物的治理做出了一些展望。

关键词:汞;物理吸附法;催化氧化法;化学沉积法;脱汞

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0049-04

Progress of treatment technologies of mercury-containing waste

SUN Chuang¹, NING Ping², FENG Quan-li^{1*}, WANG Xue-qian²

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Faculty of Environmental Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Tons of mercury-containing waste gas and wastewater produced in the process of industrial production are discharged into the natural environment, resulting in great harm to human living environment. The methods for treatment for mercury-containing waste gas and wastewater including physical adsorption, catalytic oxidation and chemical deposition method, are reviewed. The prospects for treatment of mercury-containing waste are also proposed.

Key words: mercury; physical adsorption; catalytic oxidation; chemical deposition; removal of elemental mercury

汞为有毒重金属元素,汞元素主要以甲基汞和二价汞离子的形式存在于自然界水体和生物体类。单质汞自身就具有一定毒性,而单质汞被转化为一价汞、二价汞和甲基汞后会显现更大的危害,其中有机汞毒性大于无机汞,二价汞的毒性大于一价汞,甲基汞是有机汞中毒性最强物质,而甲基汞占自然界汞总量 70% ~ 99%。无机汞的毒性表现为它可与细胞膜或酶蛋白内的巯基和二巯基结合,从而影响细胞的正常功能。汞是人体非必须元素,而它在体内生成的化合物如硫化汞会引起体内蛋白质变性以及细胞坏死等后果。甲基汞为脂溶性分子,易穿透生物膜,在人体胃肠道中有高达 95% 的吸收率。此外,甲基汞极易通过血脑屏障和胎盘屏障,蓄积于胎儿的脑部和其他组织,对胎儿脑部发育产生阻滞。研究还表明,甲基汞通过吸收进入体内,不仅会对人体的神经系统产生影响,引起诸如“水俣病”等严重后果,还可能使 DNA 甲基化遗传给后代产生持久的影响^[1]。

汞可以通过火山、地壳脱气和森林火灾,以及包括燃烧的煤炭能源、木材燃烧、氯碱电解、采矿以及

含汞生活用品的使用或丢弃等人类活动进入到大气和海洋等环境中^[2],继而通过氧化、甲基化形成毒性较高的含汞物质,经生物吸收、食物链积累对人类造成危害。

目前,包括大气和海洋中约 2/3 的汞通量直接或间接地源于人类活动,近 1 个世纪以来由于人类的活动,大气中的汞含量提高了近 2 倍,同时汞的排在海洋环境造成了深远的影响,即使停止一切人为的汞排放,这种影响也需要 15 ~ 20 年才能得以消除^[3]。人类活动产生的汞通过污水、废气等排放进入到大气、河流以及海洋等体系中,经水生生物吸收进入食物链循环,通过食物链对汞具有累积和生物放大作用,在水生食物链较高位置的鱼、贝类等体内富集了最多的汞。

汞污染的控制,主要需要在源头上进行治理,开发有效的除汞技术成为必要手段。研究报告表明,早在 2010 年全球人为汞排放量达到每年 2 319.7 t,我国所处的亚洲地区,汞排放量占全球汞排放量的一半以上,在我国汞的污染主要来源于煤的使用^[4]。

收稿日期:2014-06-17

基金项目:昆明理工大学人才科研启动项目(14118606);国家自然科学基金项目(51268021, U1137603);国家高技术研究发展计划 863 项目(2012AA062504)

作者简介:孙创(1988-),男,硕士生;冯权莉(1965-),女,博士,副教授,研究方向为环境化工,通讯联系人,0871-63303080, fengquanli0871@aliyun.com。

1 含汞气体的处理

煤燃烧后,汞通过烟气进入大气中不仅会造成空气的污染,还会通过雨水以及和地表水的平衡作用进入到水体中,同时煤燃烧产生的煤灰也含有汞,通过飞灰以及倾倒等方式排放到环境中同样会造成相应环境问题,这都会直接或间接地对人类的生存环境造成威胁^[5]。

测试表明,煤气中汞及其化合物浓度比煤燃烧后烟气中的汞高,其中单质汞占 93% ~ 99%,而诸如天然气等气体中的汞还会对管道等设备产生腐蚀危害,影响设备的使用寿命^[6]。通过检测发现,烟气中汞通常以单质汞颗粒以及汞的化合物存在,烟气以及煤灰中汞的残留量以及形态又和煤的燃烧程度息息相关^[7]。气体中汞的脱除方法包括吸附法和氧化脱除法等。

吸附法是一种比较传统的方法,但由于其操作简便、吸附效率高等优点,是一种久盛不衰的处理方法,在含汞废气和废液的处理方面得到了不少研究者的青睐和较为广泛的应用。吸附法中所用的吸附剂通常包括炭、钙基吸附剂以及矿物质吸附剂等。

烟气除尘过程中布袋除尘和静电除尘都对汞有一定的脱除作用,但由于烟气中汞多数以汞单质存在,脱除效果有限^[8]。研究发现,烟气的脱硫工艺可以在一定程度上脱除烟气中的汞,具备一定的脱汞性能,但脱汞效果一般,处理后烟气中还存在部分汞单质需要进一步地进行处理。煤燃烧后产生的飞灰对汞具备一定的吸附能力,它来源广、成本低,而且该过程还伴随着一定的氧化作用发生^[9]。但灰体的吸附能力有限,如若处理不当也会成为一种含汞污染物排放到环境中^[10]。

吸附法中通常使用的吸附剂为活性炭、钙基吸附剂以及一些吸附能力较强的矿物质。其中活性炭是一种历史悠久,应用最为广泛的吸附剂^[11],其主要优势为比表面积大、吸附容量大。谭增强等^[12]的研究表明,对竹炭进行氧化改性虽然一定程度上破坏了竹炭的物理结构,降低了比表面积,但改性后的竹炭活性炭对汞的吸附有较大的提高。钙基吸附剂包括 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 以及水合 CaSO_4 等,该类物质具有其独特的优点,其中包括来源广泛和耐高温。Lee 等^[13]制成 CaO 、 CaCO_3 以及 Al_2O_3 - SO_2 相混合的吸附剂用于吸附煤燃烧废气中的汞,该吸附剂耐高温且吸附效率还随温度上升而上升,在温度为 900 ~ 1 100℃ 时吸附效率达到 83% ~ 90%。

金属矿物质用于吸附汞,可以同时利用吸附剂的化学吸附和物理吸附性能,因此导致了吸附过程中影响吸附效果的因素较多,不仅有温度和吸附剂的形态等因素,吸附过程中的其他气体成分也对吸附具有较大影响。侯文慧等^[14]研究了 H_2S 预处理的氧化铁作为吸附剂吸附煤气中的单质汞,在氧化铁表面生成的单质 S 可促进单质汞的吸附脱除,由于化学吸附和物理吸附的共同存在可以有效地脱除气体中的单质汞。此外,他们还采用均匀沉淀法制备了纳米氧化锌作为吸附剂,研究了吸附剂对单质汞的吸附性能,分析气体各组分对吸附剂脱汞性能的影响,在纯 N_2 下,以物理吸附为主的脱汞效率较低;加入 H_2S 可以显著提高纳米氧化锌吸附汞,停止 H_2S 通入,脱汞效率可以维持较长时间; CO 和 H_2 可以促进纳米氧化锌脱硫进而间接促进脱汞^[15]。Nor Kamarudin 等^[16]运用多醇法在微波辐射条件下合成纳米金用于吸附气体中的汞,实验证明,多边形纳米金颗粒吸附汞量比球形纳米粒子多,但汞吸附量与粒子大小呈反比。

烟气中的汞单质还可以通过吸附附着在催化剂表面,经催化氧化后转化为挥发性低的化合物得以脱除。开发高性能的脱汞催化剂则是该工艺的决定性因素。研究表明, CeO_2 、 TiO_2 、 WO_3 以及 V_2O_5 等金属氧化物对烟气中的气态汞有较好的催化氧化脱除效果,催化过程中除了吸附剂本身的成分和形态,气体成分和反应温度都会对催化氧化的程度产生较大的影响。

Lee 等^[17]探究了用于除汞纳米 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备方法,同时还探究了温度对汞的吸附以及氧化脱除的影响。金属氧化物催化单质汞的过程中,催化剂表面吸附的汞通过与氧化剂相接触,然后置换出氧化物中的氧原子,将汞氧化成二价汞。实验证明,通常在此类催化剂中, HCl 或氯化物的存在可以增强催化剂催化氧化活性,但由于产物中 HgCl_2 和 HgO 难以分离和确定,该过程机理尚无定论。目前认同度较高的是 Mars-Maessen 机理^[18],该机理认为由催化剂中的晶格氧或氯结合气态汞形成 HgCl_2 和 HgO ,烟气中的氧源源不断作为氧化剂进行补充,以实现汞的催化氧化过程。Kamata 等^[19]考察了利用 TiO_2 混合金属氧化作为催化剂在氯化氢存在下对汞蒸气的催化氧化,考察了多种金属氧化物与催化效果之间的关系,同时发现 NO 浓度越高催化效果越差,该机理认为 NO 生成的 NH_3 与 HCl 反应抑制了催化反应的继续发生。

在催化剂研究过程中,含铈元素的催化剂得到了较多的关注。Li等^[20]通过实验探究了 CeO_2 - TiO_2 催化剂对模拟烟气中汞蒸气的催化氧化的温度以及物质浓度等影响因素,实验表明,在无HCl环境下,同时存在 SO_2 以及NO的情况也具备很好的催化效果,该催化剂在真实烟气环境下有较好的应用前景。Fan等^[21]准备了以沸石分子塞为载体的 CeO_2 催化剂,该催化剂在 300°C 以下具有较好的催化效果,在使用30 h内对汞的催化氧化脱除率可以维持在92%以上。Wan等^[22]探究了在实验室条件下 CeO_2 - WO_3/TiO_2 催化剂对含汞气体的催化氧化性能,在汞含量为 $80 \sim 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气体中同时存在一定量氧、氯化氢、二氧化硫以及水蒸汽等气体的条件下,汞的氧化脱出效果可达95%,此外实验证明,二氧化硫可以促进汞的催化氧化,而水蒸汽对催化氧化过程有轻微的抑制作用。Wen等^[23]报道了通过在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上负载 CeO_2 制成催化剂用于脱除气态汞,该催化剂在温度范围为 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 对气态汞具有较好的催化脱除效果,该研究也证明了水蒸汽以及二氧化硫气体都对该催化剂具有一定的负面影响。此外,通过掺杂稀土元素的 CeO_2 催化剂对于含汞烟气也具备较好的脱汞性能^[24]。

2 含汞废水处理

废水中存在的含汞物质类型要比废气中含汞物质复杂得多,其中主要包括以二价汞形式为主的无机汞盐和甲基汞为主的有机汞,含汞废水的处理方法主要包括吸附法和化学沉淀法。

吸附法由于是以物理过程为主,该方法运用过程中吸附剂和水可以通过常规的方法就能得以彻底分离,不会因水体中引入其他可溶性物质造成二次污染。

Chandra等^[25]探究了运用聚吡咯改性石墨烯运用于含汞废水的处理,实验证明,该方法对废水中的 Hg^{2+} 具有良好的吸收效果。Wade等^[26]运用聚乙烯亚胺对活性炭进行改性用于吸附含汞废水、废气中的汞,这种活性炭对单质汞和 Hg^{2+} 都具有良好的吸附效果,实验表明,对含汞废水中的 Hg^{2+} 吸附率可达99%,烟气中的汞吸附率可达78%。Wang等^[27]将4-氨基安替比林负载于膨润土上用于处理含金属离子废水,对 Hg^{2+} 等金属离子具有较好的吸附效果,在最优条件下发现,其对汞离子的吸附值可达 $52.9 \text{ mg}/\text{g}$,处理后水中汞含量低至 $0.09 \text{ ng}/\text{mL}$,同时该方法对二价铅、三价铬也具有较好的吸附效果,

是一种处理含重金属离子废水的有效方法。Guerra等^[28]探究了通过二甲亚砷(DS)和3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)改性高岭土,改变了其介电性能和比表面积等性质,可用于吸附 Hg^{2+} 。

传统的化学沉淀法除汞通常是加入 S^{2-} 与 Hg^{2+} 反应产生沉淀将汞沉积分离,但硫化物的引入量较难控制,硫化物过少会导致沉积不完全,硫化物过多则会引入新的污染。化学沉淀法还包括运用螯合或絮凝等技术将 Hg^{2+} 或其他含汞物质通过化学手段分离出来的一些方法。

Redko等^[29]运用H6Aza222、 α, α' -二氯-对二甲苯以及其他一些亲电试剂有效地处理了含 Hg^{2+} 废水,并运用HCl和 Na_2S 对试剂进行再生,建立一套完整含汞废水处理工艺。Henneberry等^[30]以氯化铁、硫酸铁以及聚氯化铝作为絮凝剂处理含汞废水,经过处理,有机汞和无机汞的去除率分别可达80%和97%。Zhang等^[31]通过调节适当的pH,以氯化铁或聚合硫酸铁作为絮凝剂,含汞量为 $0.005 \text{ mg}/\text{L}$ 的水经该方法处理后可达到饮用水标准(含汞量低于 $0.001 \text{ mg}/\text{L}$)。Fang等^[32]运用含亚酰胺集团的物质处理含 Hg^{2+} 废水,基团与 Hg^{2+} 形成环状的配合物,该配合物在pH较高的环境下也具有较好的稳定性。化学沉淀法对水体中所含汞处理较为彻底,但在处理过程中容易引入其他化学物质,可能会造成对水体的二次污染。

研究表明,采用蒸发结晶技术对含汞废水脱盐的同时对汞也有一定脱除效果,但尚需进一步地进行开发和研究才能达到理想的脱除汞的效果^[33]。

此外,金属还原法、离子交换法以及微生物法也可以用于含汞的工业废水的处理。

3 展望

随着环保意识的提高,大力发展各种行之有效的环保技术越来越成为一个重要的课题。对于含汞污染物的处理技术,物理方法和化学方法各有优势,但也都存在着一定的局限性。物理方法通常以吸附为主,加入的物质比较稳定,不改变物质的化学结构,通常不会在体系中引入其他的污染物,但吸附剂经过利用之后,如随意丢弃或若处理不当会产生固体废弃污染物;化学方法对汞的处理比较彻底,但容易在体系中引入其他物质,需要进一步开发其他工艺进行处理。而催化剂的使用方面,由于温度在实际生产中的可控性较低,开发出较广的温度范围内或在较低温度环境下有较好催化性能的催化剂也有

利于该方法的推广和运用。

汞污染的治理是一个长期的过程,在除汞方法的开发之外,还应提高个体的环保意识,减少含汞产品的使用,促进含汞废弃物的分类回收,减少人为的汞排放。在处理方法的开发方面,可以通过结合化学和物理方法扬长避短以得到较好的效果。通过处理后吸附剂以及沉淀物等可以通过开发一些后续处理技术进行回收利用,这样不仅可以将污染物固化还能达到节约资源的效果。此外,大多方法都还停留在实验室阶段,尚需大量的工作将其推广到工业化应用当中以实现其使用价值。

参考文献

- [1] Ceccatelli S, Bose R, Edoff K, *et al.* Long-lasting neurotoxic effects of exposure to methyl mercury during development [J]. *Journal of Internal Medicine*, 2013, 273(5): 490 - 497.
- [2] Huang J, Hopke P K, Choi H D, *et al.* Mercury (Hg) emissions from domestic biomass combustion for space heating [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(11): 1694 - 1699.
- [3] Mason R P, Choi A L, Fitzgerald W F, *et al.* Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications [J]. *Environmental Research*, 2012, 119: 101 - 117.
- [4] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, *et al.* Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(13): 5951 - 5964.
- [5] Jung J, Wilcox J, Jew A D, *et al.* Experimental and theoretical investigations of mercury adsorption on hematite (1-102) surfaces [C]. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 2013: 2336.
- [6] Dennis Y L, David LG, Donald J R. Study of mercury speciation from simulated coal gasification [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(17): 5400 - 5404.
- [7] López-Antón M A, Abad-Valle P, Díaz-Somoano M, *et al.* The influence of carbon particle type in fly ashes on mercury adsorption [J]. *Fuel*, 2009, 88(7): 1194 - 1200.
- [8] Zhao Y C, Zhang J Y, Liu J, *et al.* Study on mechanism of mercury oxidation by fly ash from coal combustion [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(2): 163 - 167.
- [9] Hower J C, Senior C L, Suuberg E M, *et al.* Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(4): 510 - 529.
- [10] Donatello S, Fernández-Jiménez A, Palomo A. An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213: 207 - 215.
- [11] Wall T, Stanger R, Liu Y. Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage [J]. *Fuel*, 2011, 108: 85 - 90.
- [12] 谭增强, 邱建荣, 向军, 等. 氧化改性活性炭脱除单质汞的特性与机理分析 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(10): 1625 - 1631.
- [13] Lee S J, Wendt J O L, Biermann J. High-temperature sequestration of elemental mercury by noncarbon based sorbents [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(2): 259 - 265.
- [14] 侯文慧, 周劲松, 张义, 等. H₂S 对氧化铁脱除煤气中单质汞的影响 [J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(23): 92 - 98.
- [15] 周劲松, 齐摇攀, 侯文慧, 等. 纳米氧化锌在模拟煤气下吸附单质汞的实验研究 [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(11): 1371 - 1377.
- [16] Nor Kamarudin K S, Mohamad M F. Synthesis of gold (Au) nanoparticles for mercury adsorption [J]. *American Journal of Applied Sciences*, 2010, 7(6): 835 - 839.
- [17] Lee W, Bae G N. Removal of elemental mercury (Hg(0)) by nanosized V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1522 - 1527.
- [18] Li X, Liu Z, Kim J, *et al.* Heterogeneous catalytic reaction of elemental mercury vapor over cupric chloride for mercury emissions control [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132: 401 - 407.
- [19] Kamata H, Ueno S, Sato N, *et al.* Mercury oxidation by hydrochloric acid over TiO₂ supported metal oxide catalysts in coal combustion fuel gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(7): 947 - 951.
- [20] Li H, Wu C, Li Y, *et al.* CeO₂-TiO₂ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7394 - 7400.
- [21] Fan X, Li C, Zeng G, *et al.* Hg⁰ removal from simulated flue gas over CeO₂/HZSM-5 [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2082 - 2089.
- [22] Wan Q, Duan L, He K, *et al.* Removal of gaseous elemental mercury over a CeO₂-WO₃/TiO₂ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2): 512 - 517.
- [23] Wen X, Li C, Fan X, *et al.* Experimental study of gaseous elemental mercury removal with CeO₂/γ-Al₂O₃ [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 2939 - 2944.
- [24] Jampaiah D, Tur K M, Ippolito S J, *et al.* Structural characterization and catalytic evaluation of transition and rare earth metal doped ceria-based solid solutions for elemental mercury oxidation [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(31): 12963 - 12974.
- [25] Chandra V, Kim K S. Highly selective adsorption of Hg²⁺ by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(13): 3942 - 3944.
- [26] Wade C B, Thurman C, Freas W, *et al.* Preparation and characterization of high efficiency modified activated carbon for the capture of mercury from flue gas in coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 97: 107 - 117.
- [27] Wang Q, Chang X, Li D, *et al.* Adsorption of chromium(Ⅲ), mercury(Ⅱ) and lead(Ⅱ) ions onto 4-aminoantipyrene immobilized bentonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2): 1076 - 1081.
- [28] Guerra D L, Oliveira S P, Silva R A S, *et al.* Dielectric properties of organofunctionalized kaolinite clay and application in adsorption mercury cation [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(2): 1687 - 1696.

1,4-糖苷键连接而成,其基本组成单位是纤维二糖;半纤维素是一类高度分支的杂多糖,糖残基有己糖(如 *D*-半乳糖、*L*-半乳糖等)、戊糖(如 *D*-木糖、*L*-阿拉伯糖)和糖醛酸,半纤维素的组成依原料的不同也有所差别。半纤维素和纤维素交杂在一起,只有纤维素被水解时半纤维素才能完全释放出来。木质素是由苯丙烷及其衍生物为基本组成单位形成的高分子芳香族化合物,对纤维素的水解起到屏障作用,阻碍了酶与纤维素接触,从而降低酶解反应速率^[5]。木质纤维素的抗降解屏障结构是目前制约生物能源产业大规模发展的最大限制因子,也决定了降解木质纤维素生物能源树种所采用的方法与步骤。

2 生物质能源树种生产生物丁醇技术

由于传统的丁醇发酵原料玉米和糖蜜成本较高,缺乏市场竞争力。因此,开发利用廉价的可再生生物质能源树种来生产丁醇更具有经济意义,是一条实现能源可持续发展的重要途径。生物质能源树种生产丁醇首先需要对原料进行预处理,然后通过酶解将纤维素和半纤维素降解为可发酵糖,在预处理过程中会产生一些发酵抑制物,因此发酵前需要对水解液进行脱毒处理,再利用丁醇发酵菌种将六碳糖和五碳糖转化为丁醇,最终分离提取得到终产品丁醇、丙酮、乙醇。图 1 是利用生物质能源树种生产丁醇的技术工艺。



图 1 生物质能源树种生产生物丁醇技术工艺

2.1 预处理

由于纤维素被木质素和半纤维素包裹以及纤维素本身的晶体结构,对木质纤维素类生物质直接进行酶水解,酶解率很低,一般只有 10% ~ 20%。另外不同生物质能源树种其纤维素、半纤维素、木质素的含量也有所不同,因此针对不同的生物质原料发酵丁醇的工艺条件也会相应地有所改变。预处理的

目的是脱除阻碍纤维素水解的木质素和半纤维素,降低纤维素的聚合度和结晶度,增大原料的比表面积,使纤维素能够更好地与酶接触并水解。评价预处理效果的标准:①促进糖的生成并利于后续酶解;②可发酵糖的损失和降解最小化;③尽量减少或避免发酵抑制物的生成;④避免使用污染环境或者对设备腐蚀性强的试剂;⑤减少固体残余物,尽量实现物质的全利用;⑥高效低成本。

目前预处理方法大致分为物理法、化学法、物理-化学法以及生物法 4 大类。物理法主要是机械粉碎、微波降解等,主要目的是破坏纤维素的晶体结构,增加原料的比表面积,以便于酶的水解。王振宇等^[6]提出采用低温冷冻结合超微粉碎对白桦木质纤维素进行预处理,然后用纤维素酶对超微粉体进行酶解,发现经过超微处理后的白桦木质纤维素的糖转化率提高了 28.68%。但是物理法能耗高、费用高、设备要求高,难以工业化。化学法主要是酸或碱水解、氧化处理、有机溶剂处理等来打破木质素与纤维素之间的连接,同时溶解半纤维素。其中稀酸预处理是较为成熟的方法,尤其是处理针叶木和阔叶木。稀酸预处理通常是在 140 ~ 190℃ 下采用质量分数为 0.1% ~ 1.0% 的酸处理,可溶解大部分半纤维素,改变纤维素的聚合度和结晶结构,但对木质素的去除能力有限。化学法也有很明显的局限性,如氧化处理虽然条件温和、操作简单,但是生产成本昂贵。物理-化学法包括蒸汽爆破法、氨纤维爆破法、二氧化碳爆破法等,其中研究最多的是蒸汽爆破后再进行稀酸处理,已应用于纤维质生产燃料乙醇的研究中。Schell 等^[7]先用硫酸预浸原料,再用蒸汽爆破处理,最后用氢氧化钠去除木质素,结果表明酶解率升高。蒸汽爆破预处理技术已经应用于商业化水解半纤维素。生物法目前研究最多的是白腐菌,具有较强的分解木质素的能力,能有效地和有选择性地降解植物纤维原料中的木质素。此方法能耗低、无污染、条件温和,然而由于目前存在的微生物种类较少,而且其酶活低,水解速度慢。因此目前有

(上接第 52 页)

[29] Redko M Y, Manes K M, Taurozzi J S, *et al.* Synthesis and characterization of Aza222-based polymers for the removal of mercury from aqueous solutions[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 74: 90 - 100.

[30] Henneberry Y K, Kraus T E C, Fleck J A, *et al.* Removal of inorganic mercury and methylmercury from surface waters following coagulation of dissolved organic matter with metal-based salts[J].

Science of the Total Environment, 2011, 409(3): 631 - 637.

[31] Zhang X, Xie H, Chen H, *et al.* Mercury removal in water by chemical sedimentation[J]. *Water Technology*, 2011, 2: 10.

[32] Fang C, Zhou J, Liu X, *et al.* Mercury(II)-mediated formation of imide-Hg-imide complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(4): 899 - 903.

[33] 杨超松, 李永霞, 陈建平. 采用蒸发结晶技术处理含汞废水[J]. *聚氯乙烯*, 2012, 40(6): 32 - 34. ■