

锰-巯基化二氧化钛吸附剂对烟气中单质汞的去除研究

姚可宁^{1,2}, 陈英健^{1,2}, 张笑^{1,2*}, 沈伯雄^{1,2}

(1. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401;

2. 天津市清洁能源利用与污染物控制重点实验室, 天津 300401)

摘要:为改善燃煤电厂排放的单质汞(Hg^0)引起的环境污染,采用水热法制备了二氧化钛载体,并利用锰氧化物和巯基对二氧化钛进行改性,研究了低温下($\leq 200^\circ\text{C}$)对烟气中单质汞的脱除性能。FT-IR、XRD以及SEM表征结果表明,3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)和锰基氧化物成功掺杂到二氧化钛载体上并分布均匀。Hg-TPD分析结果表明,反应后的汞主要以HgS和HgO形式存在。研究结果表明,当3-巯基丙基三甲氧基硅烷与钛的摩尔比为1:40、硝酸锰与总物质的质量比为1:100时,锰-巯基化二氧化钛吸附剂脱除单质汞的效率达到最大,为90.2%。

关键词: Hg^0 ; 锰氧化物; 巯基; 吸附

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0155-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.032

Removal of elemental mercury from flue gas by manganese-sulfhydryl titanium dioxide adsorbent

YAO Ke-ning^{1,2}, CHEN Ying-jian^{1,2}, ZHANG Xiao^{1,2*}, SHEN Bo-xiong^{1,2}

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Clean Energy Utilization and Pollutant Control, Tianjin 300401, China)

Abstract: To improve the environmental pollution caused by elemental mercury (Hg^0) emitted from coal-fired power plants, titanium dioxide carriers are prepared via hydrothermal method, and modified by loading with manganese oxides and grafting with sulfhydryl groups. The performance of the modified carriers in removing elemental mercury from flue gas at low temperature ($\leq 200^\circ\text{C}$) is investigated. It is verified by FTIR, XRD and SEM that 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and manganese oxide have successfully been adulterated onto the titanium dioxide carrier, and distribute uniformly. Hg-TPD analysis results indicate that the adsorbed Hg exists mainly in the forms of HgS and HgO. Experimental results show that the removal efficiency of elemental mercury by manganese-sulfhydryl titanium dioxide adsorbent reaches the maximum, 90.2% when the molar ratio of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane to titanium is 1:40 and the mass percentage of manganese nitrate to total substance is 1:100.

Key words: Hg^0 ; manganese oxides; sulfhydryl groups; adsorption

汞排放会对环境及人体造成严重损害^[1]。燃煤电厂、有色金属的冶炼和水泥制造被列为最大的人为汞排放源,其中燃煤电厂排在首位。燃煤电厂汞排放形式主要以氧化汞(Hg^{2+})、颗粒汞(Hg^p)及单质汞(Hg^0) 3种形态存在^[2-3], Hg^0 占了汞排放的绝大部分。氧化汞(Hg^{2+})和颗粒汞(Hg^p)可以采用静电除尘或湿法烟气脱硫装置将其去除^[4]。然而, Hg^0 具有高挥发性以及低溶解性,在燃煤电厂中去除较为困难,所以减少 Hg^0 排放是控制汞污染的首要任务。

目前已开发多种方法减少 Hg^0 排放,如吸附

法^[5-6]、催化氧化法^[7-8]、光催化氧化法等^[9]。其中,吸附法具有低成本、操作简单和容易设计等优点,被认为是高效、经济的方法^[10]。而且可用的吸附剂种类繁多,如采用活性炭注入技术去除 Hg^0 。然而,活性炭注入技术高成本使其使用受到限制^[11-12],所以,有待开发一种高效去除 Hg^0 的新型材料。研究学者发现巯基与 Hg^0 存在强相互作用,巯基为软碱类, Hg 为软酸类。巯基与软酸类可以形成稳定的配合物^[13]。除此以外,锰基氧化物具有成本低、环境友好和高的氧化还原性等优点,已被开发用于 Hg^0 的去除^[5]。Li等^[14]采用超声波辅助浸渍法合成的

收稿日期: 2022-10-19; 修回日期: 2023-06-30

基金项目: 河北省自然科学基金青年项目(E2020202097)。

作者简介: 姚可宁(1996-),女,硕士研究生,研究方向为烟气中污染物控制,1831208867@qq.com;张笑(1990-),女,博士,副教授,研究方向为烟气中污染物控制,通讯联系人,zhangxiao@hebut.edu.cn。

$\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂,在 200°C 的低烟气温度下, MnTi 催化剂能够有效地同时还原 NO 和氧化 Hg^0 。虽然巯基或锰基氧化物对烟气中 Hg^0 的去除比较普遍,但是二者结合制备的吸附剂对 Hg^0 的去除鲜有报道。相比于巯基或锰氧化物改性吸附剂,同时具备巯基和锰氧化物的新型吸附剂可基于两者的协同作用,具有高效脱除燃煤烟气中 Hg^0 的能力。笔者以 TiO_2 为载体,同时负载巯基与锰基氧化物的吸附剂制备方法。研究了巯基改性剂 MPTMS 与钛的摩尔比、锰氧化物与吸附剂的质量比以及烟气条件对 Hg^0 去除效率的影响。

1 实验部分

1.1 材料

聚醚 P123 ($M_n=5\ 800$),上海麦克林生化科技有限公司生产;无水乙醇 ($\geq 99.7\%$,分析纯),天津市康科德科技有限公司生产;硝酸锰溶液(分析纯,50%),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;钛酸丁酯 ($\geq 99.0\%$,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS, $\geq 97.0\%$),上海易恩化学技术有限公司生产。

1.2 锰掺杂 TiO_2 复合材料的合成

将 1 g P123 加入到 20 mL 无水乙醇中使其完全溶解。再加入 5 mL 钛酸丁酯并搅拌至透明,最后加入 1.1 mL 去离子水。制备好的样品倒入 50 mL 的反应釜中,在 100°C 的烘箱中水热反应 24 h。冷却后,用无水乙醇和去离子水将样品洗涤离心 3 次,然后在 80°C 烘箱中干燥 8 h。干燥后的样品用以无水乙醇为溶剂的索氏回流 24 h 去除 P123,再在 80°C 烘箱中干燥。回流干燥后,样品加入到 20 mL 的去离子水中,再加入不同质量比的硝酸锰溶液,磁力搅拌 3 h。然后在 100°C 烘箱中干燥,最后在 200°C 马弗炉中煅烧 3 h。煅烧好的样品加入 200 mL 的去离子水中超声 2 h,在 60°C 水浴锅中磁力搅拌 1 h,最后在 -50°C 下冷冻干燥 48 h,即为所得样品,样品命名为 $a\% \text{Mn-TiO}_2$,其中 a (a 分别为 0.5、1、3) 为硝酸锰占总物质的质量分数。

1.3 锰-巯基化 TiO_2 复合材料的合成

回流干燥前的步骤不变。回流干燥后,样品加入到 20 mL 的去离子水中,再加入 0.254 8 g 的硝酸锰溶液,磁力搅拌 3 h。然后在 100°C 烘箱中干燥,最后在 200°C 马弗炉中煅烧 3 h。煅烧好的样品加入 200 mL 的去离子水中超声 2 h,在 60°C 水浴锅中磁力搅拌 1 h,搅拌过程中加入不同量的 MPTMS,最

后在 -50°C 下冷冻干燥 48 h,即为所得样品,样品命名为 $b\% \text{SH-1\% Mn-TiO}_2$,其中 b (b 分别为 0、1.67、2.5、5、10) 为 MPTMS 与钛的摩尔比。

1.4 材料表征

利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,美国赛默飞世尔科技生产)测试样品的化学键和官能团;利用 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司生产)分析样品结晶度;利用 N_2 吸附脱附(美国麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司生产)分析样品的孔隙结构,通过 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法和 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)模型获得样品的比表面积、孔体积和孔径;利用扫描电子显微镜(SEM,泰斯肯(中国)有限公司生产)观察样品形貌;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技生产)测试元素的存在形式以及价态;利用程序升温脱附技术(Hg-TPD)对吸附剂中汞的存在形式进行分析。

1.5 脱汞实验

脱汞实验的装置流程图如图 1 所示,装置由气体发生装置、气体混合气、恒温水浴槽、温度控制器、汞蒸气检测仪和计算机等系统组成。模拟烟气中 Hg^0 质量浓度为 $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$,6% O_2 、 N_2 为载气,总进口流量为 1 L/min。通过对恒温水浴槽(SC-15,宁波新芝生物科技股份有限公司生产)加热使 Hg^0 被 N_2 携带出来,然后在气体混合室处与 O_2 、 N_2 进行混合。将模拟烟气引入装有 0.5 mL 样品(40~60 目)的石英反应器中(体积空速为 $120\ 000 \text{h}^{-1}$),反应温度为 $100\sim 200^\circ\text{C}$,采用汞蒸气监测仪(VM-3000,北京诚驿恒仪科技有限公司生产)获得连续汞浓度(只能检测 Hg^0)。每次测试前,装置先运行大约 1 h,使得 Hg^0 浓度保持恒定。通过测试获得反应前后 Hg^0 浓度计算其去除效率:

$$R = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为除汞效率; C_0 为汞初始浓度; C_1 为反应后汞的浓度。

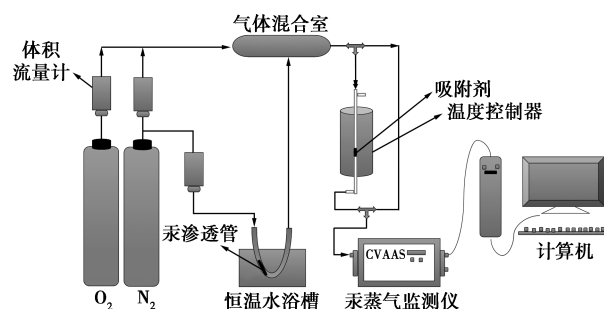


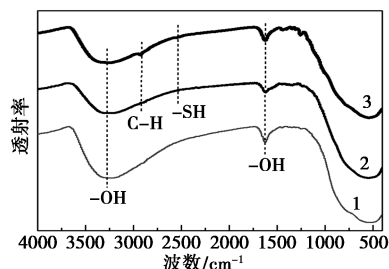
图 1 实验装置流程图示意图

2 结果与讨论

2.1 材料表征研究

2.1.1 FT-IR 分析

利用 FT-IR 光谱仪对 TiO_2 、2.5% SH-1% Mn- TiO_2 和 10% SH-1% Mn- TiO_2 进行表面官能团的检测,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 3276.5 cm^{-1} 和 1620.5 cm^{-1} 处出现明显的—OH 特征峰^[15]。改性后的样品在 2927.6 cm^{-1} 出现 C—H 的特征峰^[16],在 2545.4 cm^{-1} 附近出现微弱的—SH 特征峰^[13],但由于巯基含量较少,所以吸收峰较弱。红外分析结果说明 MPTMS 已成功接入 TiO_2 中。

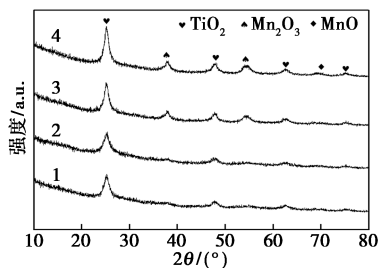


1— TiO_2 ; 2—2.5% SH-1% Mn- TiO_2 ; 3—10% SH-1% Mn- TiO_2

图 2 样品的傅里叶红外光谱图

2.1.2 XRD 分析

为了确定样品的金属氧化物的晶型,利用 XRD 对 TiO_2 、2.5% SH- TiO_2 、1% Mn- TiO_2 和 2.5% SH-1% Mn- TiO_2 样品进行表征分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,4 种样品都观察到锐钛矿相的 TiO_2 特征峰 (2θ 分别为 25.2° 、 47.9° , JCPDS no.46-1237)^[17],说明巯基和锰氧化物的引入不会破坏原始材料的晶体结构。在 1% Mn- TiO_2 和 2.5% SH-1% Mn- TiO_2 样品中发现, 2θ 分别在 37.9° 和 54.5° 处观察到 Mn_2O_3 的特征峰 (JCPDS no.41-1442) 以及 2θ 分别为 70.2° 处观察到 MnO 的特征峰 (JCPDS no.78-0424),表明金属氧化物成功负载在 TiO_2 上。



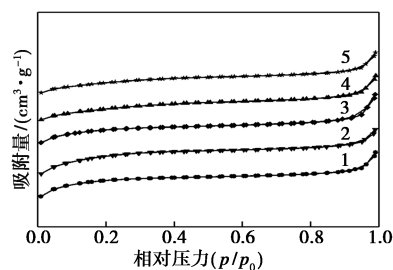
1— TiO_2 ; 2—2.5% SH- TiO_2 ; 3—1% Mn- TiO_2 ;

4—2.5% SH-1% Mn- TiO_2

图 3 样品的 XRD 图谱

2.1.3 孔性质分析

对比测试了 5 种样品的 N_2 吸附/解吸等温曲线,如图 4 所示。从图 4 中可以看出,5 种样品均显示 IV 型等温线。5 种样品的比表面积、孔容以及孔径如表 1 所示。从表 1 中可以看出,原始样品 TiO_2 的比表面积为 $343.31\text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 。巯基和锰氧化物的改性使得 TiO_2 孔容及比表面积都减小,特别是二者同时改性时,比表面积降低至 $225.85\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $208.32\text{ m}^2/\text{g}$ 。这是因为随着巯基负载量的增多导致样品的孔被堵塞。当二者同时加入时,锰氧化物存在于样品表面导致孔被覆盖以及部分孔被堵塞,使得比表面积有较大幅度下降^[18]。



1— TiO_2 ; 2—2.5% SH- TiO_2 ; 3—5% SH- TiO_2 ;

4—2.5% SH-1% Mn- TiO_2 ; 5—2.5% SH-3% Mn- TiO_2

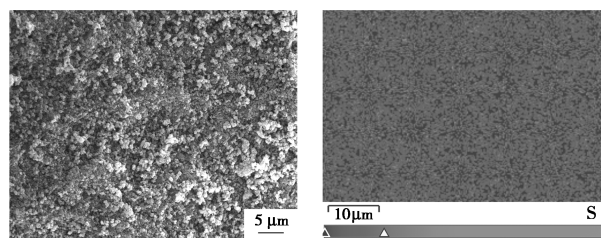
图 4 N_2 吸附/解吸等温曲线和孔径分布

表 1 样品的比表面积、孔容及孔径

材料	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
TiO_2	343.31	0.20	2.32
2.5% SH- TiO_2	338.56	0.20	2.39
5% SH- TiO_2	267.07	0.19	2.92
2.5% SH-1% Mn- TiO_2	225.85	0.17	2.99
2.5% SH-3% Mn- TiO_2	208.32	0.15	2.99

2.1.4 材料的形貌特征

2.5% SH-1% Mn- TiO_2 的 SEM-EDS 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,硫、锰元素在材料表面分布均匀。说明巯基和锰氧化物成功负载在 TiO_2 表面,并且在载体上均匀分布^[19]。



(a) 2.5% SH-1% Mn- TiO_2

(b) 2.5% SH-1% Mn- TiO_2

(S Kα1)

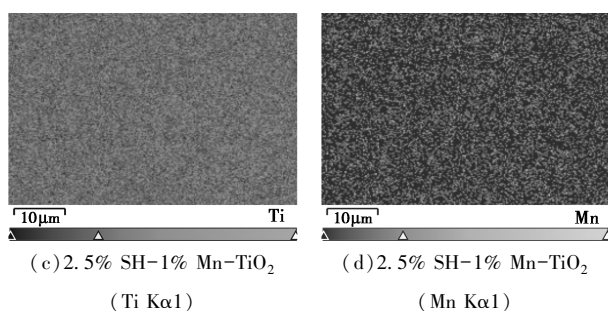
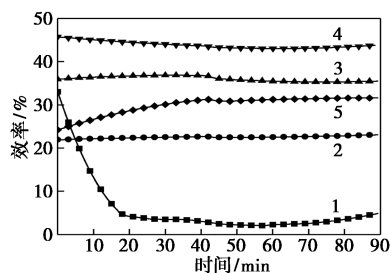


图 5 2.5% SH-1% Mn-TiO₂ 的 EDS 图像

2.2 脱汞测试

2.2.1 不同巯基摩尔分数的吸附剂对 Hg⁰ 去除效率的影响

巯基摩尔分数不同的吸附剂对 Hg⁰ 的去除具有显著差异,如图 6 所示。从图 6 中可以看出,TiO₂ 对 Hg⁰ 表现出较低的去除效率,仅为 5%。虽然 TiO₂ 具有较高的比表面积,但是较少的活性位点使 Hg⁰ 的去除效率较低。随着 MPTMS 摩尔分数的增加,Hg⁰ 去除效率呈现先增加后下降的趋势,巯基摩尔分数为 2.5% 时 Hg⁰ 去除效率最好。这是由于 MPTMS 摩尔分数低于 2.5% 时,活性位点太少导致 Hg⁰ 的去除效率较低;而 MPTMS 的摩尔分数高于 2.5% 时,过量的 MPTMS 会发生自聚生成低聚物,导致吸附剂之间产生团聚,从而使得 Hg⁰ 去除效率下降^[20]。



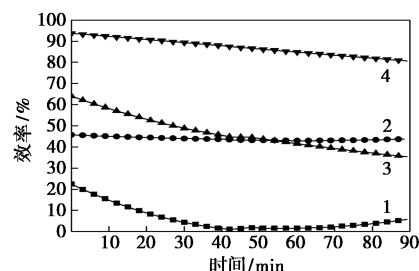
1—TiO₂; 2—10% SH-TiO₂; 3—5% SH-TiO₂; 4—2.5% SH-TiO₂; 5—1.67% SH-TiO₂

图 6 不同摩尔分数的巯基化 TiO₂ 在 150℃ 时脱汞效率

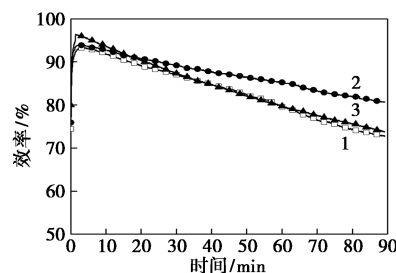
2.2.2 不同锰质量分数对 Hg⁰ 去除效率的影响

不同改性样品在 150℃ 下对 H 脱汞效率及巯基化 TiO₂ 的脱汞效率如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出,在巯基或锰氧化物的单一改性条件下,吸附剂对 Hg⁰ 的去除效率会显著提高,分别达到 43.11% 和 35.48%,说明巯基和锰氧化物分别对 Hg⁰ 的去除具有有利影响。从图 7(b) 中可以看出,同时含有巯基和锰氧化物的改性样品对 Hg⁰ 的去除效率远高于单一改性样品,说明巯基与锰氧化物之间存在协

同作用,使吸附剂具有高脱汞活性。但是,随着锰质量分数的增多,Hg⁰ 去除效率呈先升高后下降趋势。锰质量分数从 0.5% 到 1% 时会存在更多的活性位点使得效率提高;但是增加到 3% 时,Hg⁰ 的去除效率反而下降。原因是过多的负载量会导致材料比表面积降低以及活性成分的聚集,导致与 Hg⁰ 与活性位点接触减少^[21]。



1—TiO₂; 2—2.5% SH-TiO₂; 3—1% SH-TiO₂; 4—2.5% SH-1% Mn-TiO₂ (a) 不同改性样品对 H 脱汞效率



1—2.5% SH-0.5% Mn-TiO₂; 2—2.5% SH-1% Mn-TiO₂; 3—2.5% SH-3% Mn-TiO₂ (b) 不同锰质量分数的巯基化 TiO₂ 的脱汞效率

图 7 不同改性样品在 150℃ 下对 H 脱汞效率及巯基化 TiO₂ 的脱汞效率

2.2.3 反应温度对 Hg⁰ 去除效率的影响

TiO₂、2.5% SH-TiO₂、1% Mn-TiO₂ 和 2.5% SH-1% Mn-TiO₂ 脱汞效率随温度的变化情况如表 2 所示。从表 2 中可以看出,在 100~200℃ 温度范围内,2.5% SH-1% Mn-TiO₂ 对 Hg⁰ 去除效率一直高于单一改性吸附剂并呈先升高后下降的趋势,在 175℃ 时效率达到最大,为 90.2%。这是因为随着温度的升高,反应的活化能增加,提高了样品对 Hg⁰ 的催化氧化活性^[22]。当温度达到 200℃ 时,Hg⁰ 的

表 2 不同吸附剂在不同温度下脱汞效率

温度/℃	100	125	150	175	200
TiO ₂	6.0%	6.2%	4.3%	2.2%	6.8%
2.5% H-TiO ₂	15.1%	25.0%	44.2%	66.0%	57.0%
1% Mn-TiO ₂	49.0%	47.0%	37.1%	51.3%	32.7%
2.5% SH-1% Mn-TiO ₂	60.3%	77.5%	80.4%	90.2%	76.6%

去除效率反而降低,这是由于较高的温度加速 Hg^0 从材料表面脱附,从而使得 Hg^0 去除效率降低。

2.3 X 射线光电子能谱分析

利用 XPS 对吸附剂中元素的存在形式以及价态进行分析,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, Mn 2p 高分辨率光谱可分为 640.18、641.87 eV 和 646.10 eV,分别对应于 Mn^{3+} 离子、 Mn^{2+} 离子以及卫星峰^[15,23-24]。多种价态的锰物种存在有利于电子的转移,促进 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 的过程,提高 Hg^0 的去除效率。O 1s 光谱中 529.34 eV 和 530.89 eV 处的 2 个峰分别对应晶格氧 (O_{lat}) 和化学吸附氧 (O_{ads})。据报道,样品表面的氧特别是化学吸附的氧对 Hg^0 的氧化具有很高的活性^[25]。S 2p 光谱可分为 162.72、163.66 eV 以及 167.6 eV 3 个峰。其中,结合能为 162.72 eV 和 163.66 eV 的峰值均为巯基^[26-27],结合能为 167.6 eV 则是硫酸盐^[28],这是由于存在表面 O_2 导致硫酸盐的生成。与 Hg^0 反应后的 Hg 4f 光谱中,结合能为 101.22 eV 特征峰归属于 Si 2p,在结合能为 102.86 eV 的特征峰归属于 Hg 4f。结果说明 Hg^0 被吸附在样品表面。

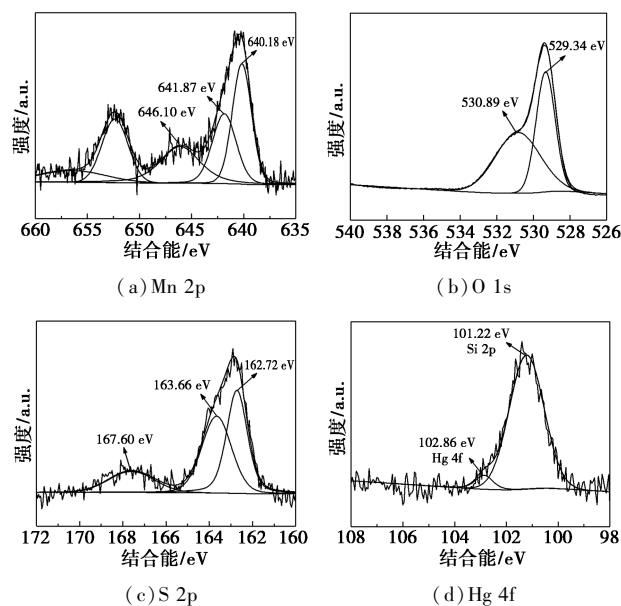
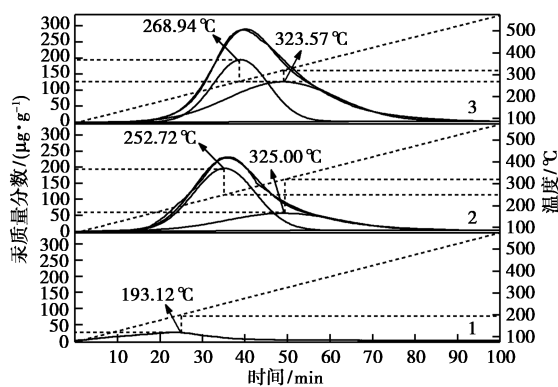


图 8 2.5% SH-1% Mn-TiO₂ 吸附 Hg⁰ 前后的 XPS 光谱图

2.4 Hg-TPD 分析

利用 Hg-TPD 对反应后吸附剂中汞的存在形式进行分析,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,汞大约在 100℃ 开始从 TiO₂ 样品表面进行脱附,200℃ 左右达到峰值。2.5% SH-TiO₂ 以及 2.5% SH-1% Mn-TiO₂ 样品则表现出完全不同的解吸性能。汞大约在 150℃ 开始从 2.5% SH-TiO₂ 和 2.5%

SH-1% Mn-TiO₂ 样品表面进行脱附,分别在 252.3℃ 和 269.3℃ 达到峰值,大约在 500℃ 时曲线平坦,几乎所有的汞从样品表面脱附下来。低温峰是由于物理吸附所致,高温峰是由于化学吸附引起的^[29]。由于 HgS 的热稳定性低于 HgO,所以 2.5% SH-TiO₂ 和 2.5% SH-1% Mn-TiO₂ 分别对应的 252.72℃ 和 268.94℃ 峰为 HgS; 325.00℃ 和 323.57℃ 峰为 HgO^[30]。表明样品与 Hg^0 反应后既存在 HgS 也存在 HgO,证明巯基和锰氧化物都参与了反应。此外,从图 9 中还可以看出,改性样品对 Hg^0 的吸附量远高于纯 TiO₂,并且 2.5% SH-1% Mn-TiO₂ 对汞的吸附量远高于 2.5% SH-TiO₂ 的汞吸附量,再次证明了巯基与锰氧化物的协同作用。



1—TiO₂; 2—2.5% SH-TiO₂; 3—2.5% SH-1% Mn-TiO₂

图 9 在 5℃/min 下不同样品的 Hg-TPD 曲线

3 结论

研究了制备的锰-巯基化 TiO₂ 吸附剂对 Hg^0 的去除性能。结果表明,巯基或锰氧化物改性吸附剂能够显著提高对 Hg^0 的去除效率,与单一改性相比,巯基与锰氧化物的协同作用使得 Hg^0 的去除效率进一步提高,温度为 175℃,脱汞效率可以达到 90.2%。FT-IR 以及 XRD 结果表明,巯基和锰氧化物成功掺杂到吸附剂上;SEM 表征结果表明,巯基和锰氧化物均匀分布。XPS 以及 Hg-TPD 表征结果表明,反应后的吸附剂表面汞主要以 HgS 和 HgO 的形式存在。锰-巯基化二氧化钛吸附剂表现出较高的 Hg^0 吸附能力,该吸附剂是燃煤烟气 Hg^0 脱除的一种有潜力的吸附剂。

参考文献

- [1] Zheng Z, Kai C, Qiang Z, et al. Comparative adsorption of heavy metal ions in wastewater on monolayer molybdenum disulfide[J]. Green Energy & Environment, 2021, 6(5): 751-758.

- [2] Zhang L, Wang S, Wang L, *et al.* Updated emission inventories for speciated atmospheric mercury from anthropogenic sources in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (5): 3185–3194.
- [3] Krabbenhoft D P, Sunderland E M. Global change and mercury [J]. *Science*, 2013, 341 (6153): 1457–1458.
- [4] Wang Z, Liu J, Yang Y, *et al.* Heterogeneous reaction mechanism of elemental mercury oxidation by oxygen species over MnO_2 catalyst [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37 (3): 2967–2975.
- [5] Xu H, Qu Z, Zong C, *et al.* Catalytic oxidation and adsorption of Hg^0 over low-temperature NH_3 -SCR LaMnO_3 perovskite oxide from flue gas [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 186: 30–40.
- [6] Wang C, Hong Q, Ma C, *et al.* Novel promotion of sulfuration for Hg^0 conversion over V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 with HCl at low temperatures; Hg^0 adsorption, Hg^0 oxidation, and Hg^{2+} Adsorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (10): 7072–7081.
- [7] Wang P, Su S, Xiang J, *et al.* Catalytic oxidation of Hg^0 by CuO - MnO_2 - Fe_2O_3 / γ - Al_2O_3 catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 68–75.
- [8] Wang P, Su S, Xiang J, *et al.* Catalytic oxidation of Hg^0 by MnO_x - CeO_2 / γ - Al_2O_3 catalyst at low temperatures [J]. *Chemosphere*, 2014, 101: 49–54.
- [9] Wu J, Li C, Zhao X, *et al.* Photocatalytic oxidation of gas-phase Hg^0 by CuO / TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176: 559–569.
- [10] Huang Y, Gong Y, Tang J, *et al.* Effective removal of inorganic mercury and methylmercury from aqueous solution using novel thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 130–139.
- [11] Yang W, Li Y, Shi S, *et al.* Mercury removal from flue gas by magnetic iron-copper oxide modified porous char derived from biomass materials [J]. *Fuel*, 2019, 256: 115977.
- [12] Shen Z, Ma J, Mei Z, *et al.* Metal chlorides loaded on activated carbon to capture elemental mercury [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22 (11): 1814–1819.
- [13] Huang L, Peng C, Cheng Q, *et al.* Thiol-functionalized magnetic porous organic polymers for highly efficient removal of mercury [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56 (46): 13696–13703.
- [14] Li H, Zhao J, Zhang W, *et al.* NH_3 inhibits mercury oxidation over low-temperature MnO_x / TiO_2 SCR catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 176: 124–130.
- [15] Zhang A, Zhang Z, Chen J, *et al.* Effect of calcination temperature on the activity and structure of MnO_x / TiO_2 adsorbent for Hg^0 removal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 135: 25–33.
- [16] Yining W, Xin G, Jinhui L, *et al.* Synergistic effects of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane and citric acid on the improvement of water vapor barrier performance of polyvinyl alcohol/xylan packaging films [J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 171: 113822.
- [17] Zhang A, Zheng W, Song J, *et al.* Cobalt manganese oxides modified titania catalysts for oxidation of elemental mercury at low flue gas temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 29–38.
- [18] Tao S, Li C, Fan X, *et al.* Activated coke impregnated with cerium chloride used for elemental mercury removal from simulated flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 547–556.
- [19] Mondal S, Chatterjee S, Mondal S, *et al.* Thioether-functionalized covalent triazine nanospheres: A robust adsorbent for mercury removal [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (7): 7353–7361.
- [20] Zhao L, Zhang Y, Wang L, *et al.* Effective removal of $\text{Hg}(\text{II})$ and MeHg from aqueous environment by ball milling aided thiol-modification of biochars: Effect of different pyrolysis temperatures [J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133820.
- [21] Lu D, Hai W, Yaji H, *et al.* Elemental mercury removal from coal-fired flue gas using recyclable magnetic Mn-Fe based attapulgite sorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127182.
- [22] Wen X, Li C, Fan X, *et al.* Experimental study of gaseous elemental mercury removal with CeO_2 / γ - Al_2O_3 [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25 (7): 2939–2944.
- [23] Zhang Z, Wu J, Li B, *et al.* Removal of elemental mercury from simulated flue gas by ZSM-5 modified with Mn-Fe mixed oxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121946.
- [24] Jampaiah D, Chalkidis A, Sabri Y M, *et al.* Low-temperature elemental mercury removal over TiO_2 nanorods-supported MnO_x - FeO_x - CrO_x [J]. *Catalysis Today*, 2019, 324: 174–182.
- [25] Yang L, Bing L, He Y, *et al.* Removal of elemental mercury (Hg^0) from simulated flue gas over MnO_x - TiO_2 sorbents [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48 (5): 513–524.
- [26] He H, Meng X, Yue Q, *et al.* Thiol-ene click chemistry synthesis of a novel magnetic mesoporous silica/chitosan composite for selective $\text{Hg}(\text{II})$ capture and high catalytic activity of spent $\text{Hg}(\text{II})$ adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126743.
- [27] Xinghua Z, Jing L, Shuyong M, *et al.* Efficient removal of mercury ions with MoS_2 -nanosheet-decorated PVDF composite adsorption membrane [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115705.
- [28] Chadha R, Das A, Debnath A K, *et al.* 2-thiazoline-2-thiol functionalized gold nanoparticles for detection of heavy metals, $\text{Hg}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ and probing their competitive surface reactivity: A colorimetric, surface enhanced Raman scattering (SERS) and x-ray photoelectron spectroscopic (XPS) study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 615: 126279.
- [29] Xu H, Jia J, Guo Y, *et al.* Design of 3D MnO_2 /Carbon sphere composite for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 69–76.
- [30] Zhao S, Luo H, Ma A, *et al.* Influence of pyrolysis conditions on the mercury removal characteristics and physicochemical properties of biomass coke [J]. *Fuel*, 2022, 313: 122979. ■