

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021042603

王钧伟, 魏坤, 陆克平, 等. MnO_x/PG 催化剂脱除气态 Hg^0 及其再生性能[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2516-2523.

WANG Junwei, WEI Kun, LU Keping, et al. Study of MnO_x/PG catalyst for Hg^0 removal and regeneration[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(8): 2516-2523.

MnO_x/PG 催化剂脱除气态 Hg^0 及其再生性能*

王钧伟¹ 魏坤¹ 陆克平² 石李明² 徐灿¹ 秦伟^{1**} 张建利^{3**}

(1. 安庆师范大学化学化工学院, 光电磁功能材料安徽省重点实验室, 安庆, 246011; 2. 中国石油化工股份有限公司安庆分公司, 安庆, 246002; 3. 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室(宁夏大学), 银川, 750021)

摘要 本文研究了 MnO_x/PG 催化剂脱除模拟烟气中 Hg^0 的性能及脱除 Hg^0 后 MnO_x/PG 催化剂的再生. 考察了 Hg^0 浓度、空速等操作条件及再生方法对 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的影响. 结果表明, MnO_x/PG 催化剂具有良好的脱除 Hg^0 的能力和稳定性, 在反应温度为 210 °C、空速为 6000 h^{-1} 、 Hg^0 浓度为 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的条件下 400 min 时的 Hg^0 脱除效率保持在 95% 以上, 50 h 时仍能保持在 80% 左右. 热再生后的 MnO_x/PG 催化剂仍具有良好的脱除 Hg^0 能力, 最佳再生温度为 400 °C, 水洗再生对 MnO_x/PG 催化剂的再生效果不明显. 热再生后的 MnO_x/PG 催化剂经空气预氧化处理有利于提高其对 Hg^0 的再次脱除能力.

关键词 MnO_x/PG , 汞, 再生, 烟气.

Study of MnO_x/PG catalyst for Hg^0 removal and regeneration

WANG Junwei¹ WEI Kun¹ LU Keping² SHI Liming² XU Can¹
QIN Wei^{1**} ZHANG Jianli^{3**}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Key Laboratory of Functional Coordination Compounds, Anqing Normal University, Anqing, 246011, China; 2. Anqing Petrochemical Company, SINOPEC, Anqing, 246002, China; 3. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, 750021, China)

Abstract Gas phase Hg^0 removal by MnO_x/PG catalyst was studied as well as the regeneration of the used MnO_x/PG catalyst after Hg^0 removal in this paper. The effects of Hg^0 concentration, space velocity and regeneration method on Hg^0 removal over MnO_x/PG were investigated. The results showed that MnO_x/PG catalyst had high and stable Hg^0 removal capability. Hg^0 removal efficiency was above 95% at 210 °C with the space velocity of 6000 h^{-1} and Hg^0 concentration of 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for 400 mins, and could maintained about 80% for 50 h. MnO_x/PG catalyst still had high Hg^0 removal capability after thermal regeneration and the optimal regeneration temperature was 400 °C, while the effect of water-washing regeneration was not obvious. The pre-oxidation treatment of MnO_x/PG catalyst after thermal regeneration was beneficial to improve the Hg^0 removal capability of MnO_x/PG .

Keywords MnO_x/PG , mercury, regeneration, flue gas.

2021年4月26日收稿(Received: April 26, 2021).

* 国家自然科学基金(21203003, 51404014), 安徽省自然科学基金(1708085MB49), 安徽省高校学科(专业)拔尖人才学术资助项目(gxbjZD2021062)和省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题(2020-KF-28)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21203003, 51404014), the Anhui Provincial Natural Science Foundation (1708085MB49), Anhui Provincial Discipline (Professional) Top Talent Academic Funding Project (gxbjZD2021062) and Foundation of State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering (2020-KF-28).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0556-5708017, E-mail: laviniaqin@163.com; zhangjl@nxu.edu.cn

汞具有较高的挥发性,其毒性具有持久性和生物累积性,可通过食物链传递,已经被世界卫生组织列为优先控制污染物^[1-3]。煤炭燃烧是重要的大气汞排放污染源之一^[4-5],我国最新修订的《火电厂大气污染物排放标准》,对燃煤电厂烟气中的汞及其化合物的排放进行了严格的限定,限值为 $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。2017年8月6日,中国参与的全球首个汞限排国际公约《关于汞的水俣公约》正式生效^[6]。燃煤汞污染问题的高效治理,已成为煤炭清洁利用的重要方面之一。

燃煤烟气中的汞主要以3种形态存在:气态单质汞(Hg_g^0)、气态二价汞(Hg_g^{2+})和吸附态汞(Hg^p)。 Hg_g^{2+} 和 Hg^p 可以通过电厂的空气污染控制装置(APCD)脱除^[7-8]。由于 Hg_g^0 易挥发且难溶于水的特性,电厂现有的 APCD 难以将烟气中的 Hg_g^0 有效地脱除。因此,燃煤烟气中 Hg_g^0 的高效脱除成为了烟气汞污染净化的重点和难点。

目前,燃煤电厂研究较多而且开始应用的汞排放控制方法是在烟道中喷射活性炭来吸附烟气中的汞^[9-10]。然而,燃煤电厂现场的应用结果表明,活性炭用量较大,其对汞的脱除效果受烟气温度和组分影响很大,活性炭脱汞成本较高,使活性炭喷射技术在燃煤电厂脱汞的应用受到很大限制。近年来,经济高效的非碳基吸附剂特别是天然矿物吸附剂受到研究者的广泛重视^[11-12]。

凹凸棒石(PG)是一种天然硅酸盐类黏土矿物,经处理后孔隙发达,比表面积大,具有良好的吸附性和热稳定性,而且成本低廉,来源广泛,是良好的催化剂载体。锰氧化物具有良好的低温催化氧化活性,可将 Hg_g^0 氧化为容易脱除的 Hg_g^{2+} ,负载 MnO_x 的催化剂已被研究用于脱除燃煤烟气中的 Hg_g^0 ^[13-18]。

本课题组前期研究结果表明,PG负载 V_2O_5 、 CuO 、 MnO_x 等所形成的催化剂在排烟温度范围内对 Hg_g^0 具有较高的氧化和吸附能力,其中凹凸棒石负载 MnO_x 催化剂在低温展现了较高的脱除 Hg_g^0 的能力^[19-20]。为进一步研究 MnO_x/PG 催化剂脱除烟气中 Hg_g^0 的性能,本文研究了 MnO_x/PG 催化剂制备条件、工况条件(反应温度、汞浓度、空速)等对 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg_g^0 的影响,并研究了脱除 Hg_g^0 后 MnO_x/PG 催化剂的再生及不同条件下再生后 MnO_x/PG 催化剂的脱除 Hg_g^0 活性。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂制备

将凹凸棒石黏土与蒸馏水按照一定比例混合后搅拌均匀、挤压,然后在烘箱中于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h,将充分干燥后的凹凸棒石样品研磨并筛选出 30—60 目的颗粒,在 N_2 气氛中 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h,即得凹凸棒石载体。采用等体积浸渍法制备 MnO_x/PG 催化剂,根据所需制备催化剂的 MnO_x 的负载量,将 PG 等体积浸渍于 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,然后在室温静置 2 h, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5 h, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5 h,最后依次在 N_2 、 N_2+O_2 气氛中煅烧 2 h,即可制得 MnO_x/PG 催化剂^[20]。

1.2 Hg_g^0 的脱除实验

MnO_x/PG 催化剂对 Hg_g^0 的脱除实验装置如图 1 所示。

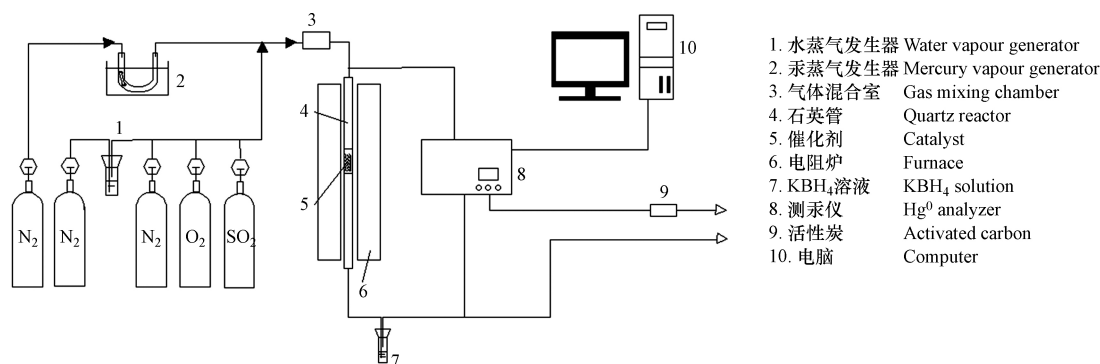


图 1 MnO_x/PG 脱除 Hg_g^0 的实验装置

Fig.1 Process diagram of Hg_g^0 removal by MnO_x/PG

实验气氛为含有 N_2 (平衡气)、 O_2 、 SO_2 和 H_2O 的模拟烟气, Hg_g^0 蒸气由汞渗透管产生, Hg_g^0 浓度为 $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。催化剂装填量为 0.5 g,反应温度为 $120\text{—}240\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 400 min。利用测汞仪(俄罗斯

Lumex 公司, RA—915M 型)在线连续检测催化剂前后气体中的 Hg^0 浓度. 实验管路采用加热带保温防止气态 Hg^0 的冷凝, 尾端利用装有疏松多孔活性炭的吸收塔处理尾气. MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的能力用脱除效率表示, 本文中的实验数据均为 3 次测量的平均值^[20].

1.3 催化剂的再生实验

脱除 Hg^0 后的 MnO_x/PG 催化剂进行热再生和水洗再生, 再生后的催化剂再次进行脱除 Hg^0 的实验. 热再生在图 1 所示的固定床反应装置上进行. 再生条件为: 气体流量为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 气氛下, 程序升温至再生温度($300\text{—}500 \text{ }^\circ\text{C}$)并保持恒温再生 2 h, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

水洗再生的过程是将脱除 Hg^0 后的 MnO_x/PG 催化剂在 100 mL 锥形瓶中与去离子水混合, 将锥形瓶放入超声设备中振荡 10 min 后过滤, 在真空干燥箱中 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h, 即得到再生后的 MnO_x/PG 催化剂.

1.4 催化剂的表征

采用扫描电镜(SEM, JSM-6490LV, 日本电子公司)表征载体 PG 和 MnO_x/PG 催化剂的表面形貌.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 MnO_x/PG 催化剂的扫描电镜

图 2 为 MnO_x 负载量为 8% 的 MnO_x/PG 催化剂的 SEM 图. 可以看出, PG 载体具有大量的孔道结构, 使得 MnO_x/PG 催化剂具有较高的比表面积, 不仅有利于活性组分 MnO_x 在 PG 载体上的分散负载, 而且有利于含 Hg^0 气体的扩散和 Hg^0 在 MnO_x/PG 催化剂上的吸附、氧化.

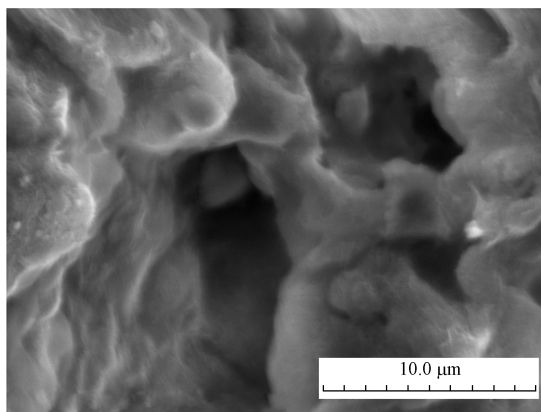


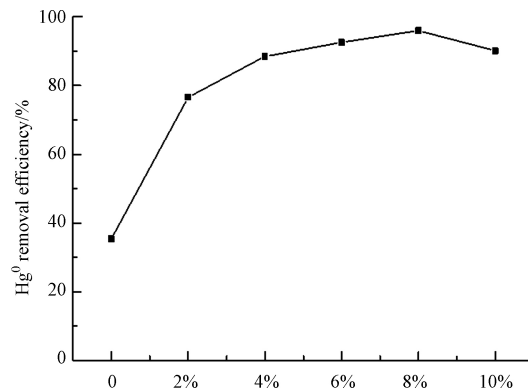
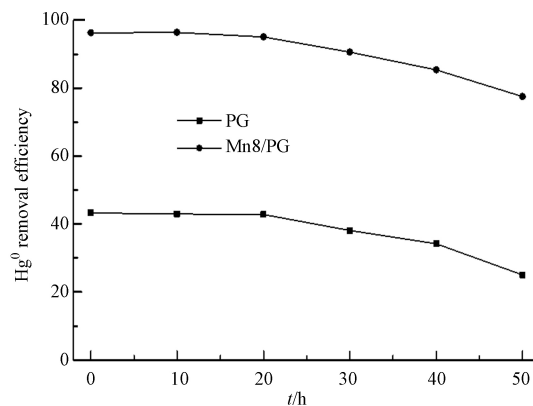
图 2 MnO_x/PG 催化剂的 SEM 图

Fig.2 SEM morphology of MnO_x/PG catalyst

2.2 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的活性

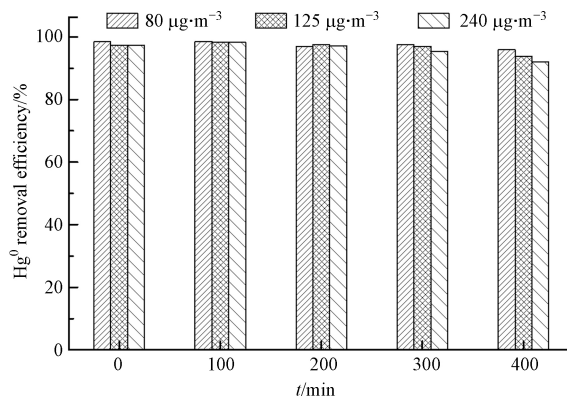
图 3 为不同 MnO_x 负载量(0%、2%、4%、6%、8%、10%)的 MnO_x/PG 催化剂在模拟烟气中 400 min 时对 Hg^0 的脱除效率. 可以看出, 负载量 0% 的 PG 载体对 Hg^0 的脱除效率较低, 只有 35% 左右. 随着 MnO_x 负载量从 2% 增加到 8%, Hg^0 的脱除效率明显升高, 这表明 MnO_x 的负载对 Hg^0 的脱除起到了关键作用. MnO_x 负载量为 8% 的 MnO_x/PG 脱除 Hg^0 的效率最高, 达到 95.9%. 随着 MnO_x 负载量的继续增加, Hg^0 的脱除效率出现了下降. 这是由于 MnO_x 负载量较低时, MnO_x 能够较好的分散在载体 PG 表面, 有利于 Hg^0 的吸附、氧化, 因此具有较高的 Hg^0 的脱除效率. 但 MnO_x 负载量过高时, MnO_x 会发生团聚、阻塞载体的孔道, 使得催化剂的比表面积下降, 降低了对 Hg^0 的吸附、氧化, 从而导致催化剂脱除 Hg^0 的能力有所降低^[21-22].

为考察 MnO_x/PG 催化剂长时间使用的脱除 Hg^0 的活性, 在空速 6000 h^{-1} 、温度 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 选用负载量 8% 的 MnO_x/PG 催化剂进行了脱除 Hg^0 50 h 的活性评价实验, 结果如图 4 所示. 可以看出, 随着反应时间的延长, PG 载体逐渐失活, 50 h 时的 Hg^0 脱除效率已经降到了 25% 以下. 而 MnO_x/PG 催化剂一直保持了较高的脱除 Hg^0 的活性, 50 h 时的 Hg^0 脱除效率仍在 80% 左右, 这表明 MnO_x/PG 催化剂不仅具有优良的脱除 Hg^0 的活性而且具有较长的使用寿命.

图3 MnO_x/PG 和 PG 对 Hg^0 的脱除Fig.3 Comparison of MnO_x/PG and PG for Hg^0 removal图4 MnO_x/PG 催化剂的稳定性实验Fig.4 Stability test of MnO_x/PG catalyst

2.3 Hg^0 浓度对 MnO_x/PG 脱除 Hg^0 的影响

图5为 MnO_x/PG 催化剂在 $80\text{--}240\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 Hg^0 浓度范围内对 Hg^0 脱除 400 min 的结果. 可以看出, 尽管 Hg^0 的浓度变化较大, 但对 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的能力影响很小. 随着 Hg^0 的浓度从 $80\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高到 $125\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $240\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Hg^0 的脱除效率变化很小, 均在 95% 以上. 图5 中的实验结果再次表明, MnO_x/PG 催化剂具有较高且稳定的脱除 Hg^0 的能力, 可用于在含有较高 Hg^0 浓度的烟气中脱除 Hg^0 .

图5 MnO_x/PG 在不同 Hg^0 浓度下脱除 Hg^0 Fig.5 Hg^0 removal by MnO_x/PG under different Hg^0 concentration

2.4 空速对 MnO_x/PG 脱除 Hg^0 的影响

图6为 MnO_x/PG 在 $6000\text{--}20000\ \text{h}^{-1}$ 的空速范围内对 Hg^0 脱除 400 min 的结果. 可以看出, 在实验所用的空速范围内, 空速由 $6000\ \text{h}^{-1}$ 增大至 $20000\ \text{h}^{-1}$, Hg^0 的脱除效率出现明显降低, 400 min 时降低

至 80%。这主要是由于低空速下气体流速较慢,烟气与 MnO_x/PG 催化剂的接触时间较长,有利于 Hg^0 在 MnO_x/PG 催化剂上吸附、氧化,从而提高了 Hg^0 的脱除效率。而空速过大时,气体流速相应增大,烟气与 MnO_x/PG 催化剂的接触时间变短,不利于 Hg^0 在 MnO_x/PG 催化剂上吸附、氧化,进而导致 Hg^0 的脱除效率降低。

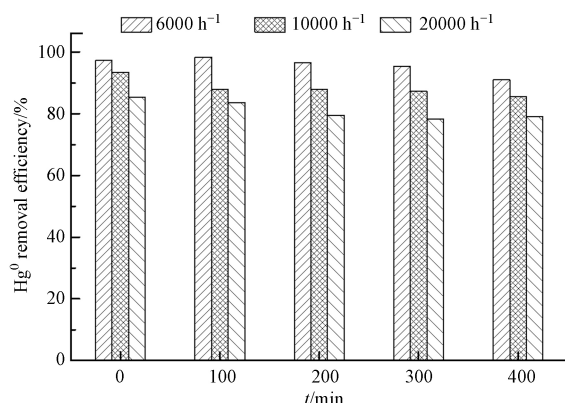


图 6 MnO_x/PG 在不同空速下脱除 Hg^0

Fig.6 Hg^0 removal by MnO_x/PG under different space velocity

2.5 脱除 Hg^0 后 MnO_x/PG 催化剂的再生

为考察 MnO_x/PG 催化剂的再生及循环使用性能,对上述脱除 Hg^0 50 h 后的 MnO_x/PG 催化剂进行了热再生和水洗再生。图 7(a)为在 300 °C、400 °C 和 500 °C 的 N_2 中热再生 2 h 的 MnO_x/PG 催化剂再次脱除 Hg^0 的效果。可以看出,热再生后的 MnO_x/PG 催化剂仍保持了较高的脱除 Hg^0 的能力,且 400 °C 下的再生效果最好,400 min 时 Hg^0 的脱除效率仍保持在 85% 以上。而 500 °C 下的再生效果不好, MnO_x/PG 脱除 Hg^0 的能力明显下降,400 min 时 Hg^0 的脱除效率快速下降至 25% 左右。这主要是由于载体 PG 在 500 °C 下的热稳定性较低,多孔结构发生坍塌堵塞部分孔道,导致 MnO_x/PG 催化剂比表面积变小(新鲜 MnO_x/PG 催化剂和 500 °C 再生后的 MnO_x/PG 催化剂的比表面积和孔结构数据见表 1),影响了脱除 Hg^0 的能力。

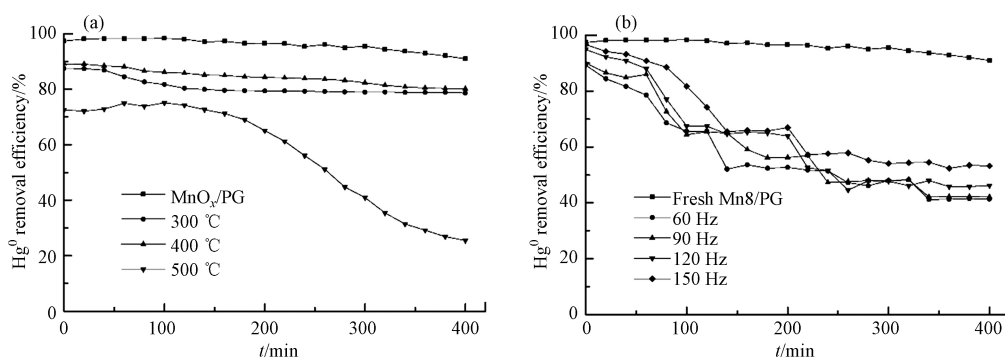


图 7 热再生(a)和水洗再生(b)后 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的活性

Fig.7 Hg^0 removal capability of MnO_x/PG catalyst after thermal (a) and washing (b) regeneration

表 1 500 °C 热再生前后 MnO_x/PG 的比表面积和孔结构

Table 1 Properties of MnO_x/PG and MnO_x/PG after 500 °C regeneration

样品 Samples	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) A_{BET}	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) V_t	平均孔径/nm D_{ave}
MnO_x/PG	133.21	0.499	17.10
$\text{MnO}_x/\text{PG}-500$	71.24	0.538	16.93

图 7(b)为在水浴温度 100 °C 下再生后的 MnO_x/PG 催化剂再次脱除 Hg^0 的性能。可以看出,水洗再生后的 MnO_x/PG 催化剂对 Hg^0 的脱除能力较低,400 min 时均降低至 50% 左右,这表明水洗再生的方法不能使脱除 Hg^0 后的 MnO_x/PG 催化剂的活性有效恢复,这可能主要是由于水洗过程中会使得

MnO_x/PG 催化剂的部分活性组分损失, 导致 MnO_x/PG 对 Hg^0 的脱除能力下降. 因此, 选用热再生的方法对脱除 Hg^0 后的 MnO_x/PG 催化剂进行再生.

2.6 预氧化对再生后 MnO_x/PG 脱除 Hg^0 的影响

为进一步优化脱除 Hg^0 后 MnO_x/PG 催化剂的再生条件, 对 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 再生后的 MnO_x/PG 催化剂在空气气氛中 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下预氧化处理 2 h, 并将其用于再次脱除 Hg^0 , 结果如图 8 所示. 可以看出, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 两种温度下热再生后的催化剂经过预氧化处理有利于提高其脱除 Hg^0 的能力, 预氧化处理使得热再生后的催化剂对 Hg^0 的脱除效率提高了 10% 左右. 这表明, 预氧化处理有利于提高再生后 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的能力, 主要是由于预氧化过程中 O_2 可将 MnO_x 中低价态的 Mn 氧化成高价态, 提高了 MnO_x 对 Hg^0 的氧化活性, 使得 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的能力提高^[23-25].

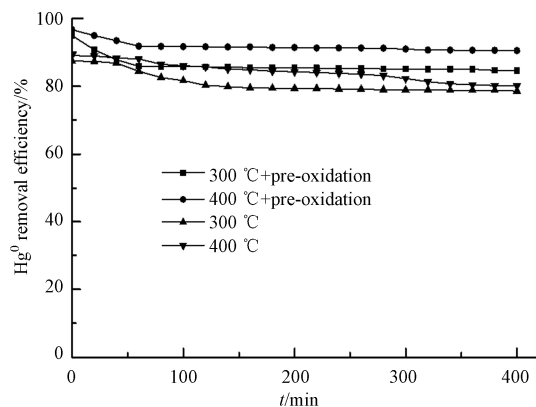


图 8 预氧化对再生后 MnO_x/PG 脱除 Hg^0 的影响

Fig.8 Effect of pre-oxidation on Hg^0 removal by the regenerated MnO_x/PG catalyst

2.7 再生次数对 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的影响

图 9 为在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的再生温度下经过 3 次热再生-预氧化处理的 MnO_x/PG 催化剂对 Hg^0 的脱除性能. 可以看出, 3 次热再生-预氧化处理的 MnO_x/PG 催化剂仍具有较高的脱除 Hg^0 的能力. 与新鲜的 MnO_x/PG 催化剂相比, 3 次热再生-预氧化处理的 MnO_x/PG 催化剂对 Hg^0 的脱除能力有所下降, 但降低的幅度较小, 第 3 次热再生-预氧化的 MnO_x/PG 催化剂对 Hg^0 的脱除效率在 400 min 时仍高于 75%, 远高于 PG 载体对 Hg^0 的脱除效率. 这表明, MnO_x/PG 催化剂不仅具有较高的脱除 Hg^0 的活性, 而且具有良好的再生循环使用性能.

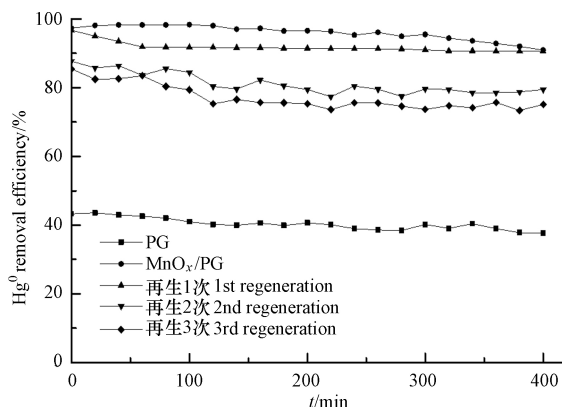


图 9 再生次数对 MnO_x/PG 催化剂脱除 Hg^0 的影响

Fig.9 Effect of regeneration times on Hg^0 removal by MnO_x/PG

3 结论(Conclusions)

(1) MnO_x/PG 催化剂具有良好的脱除 Hg^0 的活性和稳定性, 载体 PG 的多孔结构有利于活性组分

MnO_x 的分散和 Hg⁰ 的吸附、氧化。

(2) 低 Hg⁰ 浓度和低空速条件下有利于 MnO_x/PG 催化剂对 Hg⁰ 的脱除。

(3) 热再生对脱除 Hg⁰ 后的 MnO_x/PG 催化剂的再生效果好于水洗再生, 最佳再生温度为 400 °C。热再生后的 MnO_x/PG 催化剂仍具有良好的脱除 Hg⁰ 的能力。

(4) 脱除 Hg⁰ 后的 MnO_x/PG 催化剂经 400 °C 热再生和预氧化处理, 可有效恢复其对 Hg⁰ 的再次脱除能力。MnO_x/PG 催化剂不仅具有较高的脱除 Hg⁰ 的活性, 而且具有良好的再生循环使用性能。

参考文献 (References)

- [1] OBRIST D, KIRK J L, ZHANG L, et al. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use [J]. *Ambio*, 2018, 47(2): 116-140.
- [2] 王钧伟, 张庆平, 沈园园, 等. 凹凸棒石负载CuO催化剂脱除气态Hg⁰ [J]. *环境化学*, 2017, 36(5): 1097-1103.
WANG J W, ZHANG Q P, SHEN Y Y, et al. Removal of vapor-phase Hg⁰ over a CuO/PG catalyst [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(5): 1097-1103 (in Chinese).
- [3] NARAYANA S L, SUNG-OK B. Recent studies on the speciation and determination of mercury in different environmental matrices using various analytical techniques [J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 3: 1-28.
- [4] ZHAO Y, ZHONG H, ZHANG J, et al. Evaluating the effects of China's pollution controls on inter-annual trends and uncertainties of atmospheric mercury emissions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(8): 4317-4337.
- [5] 孙阳昭, 陈扬, 蓝虹, 等. 中国汞污染的来源、成因及控制技术路径分析 [J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 937-942.
SUN Y Z, CHEN Y, LAN H, et al. Study on pollution sources' cause of mercury pollution and its control technical roadmap in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(6): 937-942 (in Chinese).
- [6] REDDY B M, BHARGAVA S K. Abatement of gas-phase mercury-recent developments [J]. *Catalysis Reviews*, 2012, 54(3): 344-398.
- [7] ZHENG C, XU L, LIU S, et al. Speciation and thermal stability of mercury in solid products from ultra-low emission air pollution control devices [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(12): 12655-12664.
- [8] 刘晶, 刘迎晖, 贾小红, 等. 燃煤烟气中汞形态分析的实验研究 [J]. *环境化学*, 2003, 22(2): 172-176.
LIU J, LIU Y H, JIA X H, et al. Mercury speciation in coal fired flue gas [J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 172-176 (in Chinese).
- [9] TAKAOKA M, CHENG Y, OSHITA K, et al. Mercury removal from the flue gases of crematoria via pre-injection of lime and activated carbon into a fabric filter [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 148: 323-332.
- [10] 白国梁, 蔡思敏, 毛德棋, 等. Fe₂O₃/AC脱除煤气中的Hg⁰ [J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 1145-1152.
BAI G L, CAI S M, MAO D Q, et al. Removal of Hg⁰ in coal-derived syngas by a Fe₂O₃/AC catalyst [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 1145-1152 (in Chinese).
- [11] 李晓航, 滕阳, 王鹏程, 等. 燃煤电站CFB锅炉飞灰热处理中汞释放特性 [J]. *环境化学*, 2020, 39(5): 1375-1383.
LI X H, TENG Y, WANG P C, et al. Release characteristics of mercury in fly ashes collected from coal-fired CFB power units during thermal treatment [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(5): 1375-1383 (in Chinese).
- [12] 李扬, 刘冰, 杨赫, 等. MnO_x-TiO₂吸附剂对燃煤烟气中汞的脱除 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 048(5): 513-524.
LI Y, LIU B, YANG H, et al. Removal of mercury from coal-fired flue gas by MnO_x-TiO₂ adsorbent [J]. *Journal of Fuel Chemistry*, 2020, 048(5): 513-524 (in Chinese).
- [13] SHENG Z, HU Y, XUE J, et al. SO₂ poisoning and regeneration of Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature NO_x reduction with NH₃ [J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(7): 676-682.
- [14] 董璐, 黄亚继, 袁琦, 等. 锰负载钛锆和钛锡复合氧化物催化剂烟气脱汞实验研究 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(6): 741-751.
DONG L, HUANG Y J, YUAN Q, et al. Experimental study on the mercury removal from flue gas using manganese modified titanium-zirconium and titanium-tin composite oxide catalysts composite oxide catalysts [J]. *Journal of Fuel Chemistry*, 2020, 48(6): 741-751 (in Chinese).
- [15] LIU M, LI C, ZENG Q, et al. Study on removal of elemental mercury over MoO₃-CeO₂/cylindrical activated coke in the presence of SO₂ by Hg-temperature-programmed desorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 666-678.
- [16] LIU Z, ADEWUYI Y G, SHI S, et al. Removal of gaseous hg⁰ using novel seaweed biomass-based activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366(15): 41-49.
- [17] 白国梁, 陶海兵, 蔡思敏, 等. 凹凸棒石(PG)负载V₂O₅催化剂脱除气态Hg⁰的研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(7): 2369-2376.
BAI G L, TAO H B, CAI S M, et al. Study on the removal of gaseous Hg⁰ by V₂O₅ catalyst supported on Attapulgite [J]. *Journal of Environmental Science*, 2019, 39(7): 2369-2376 (in Chinese).

- [18] 谢亚婷. Mn、Ce改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂脱除燃煤烟气汞及其抗硫特性实验研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
XIE Y T. Experimental study on mercury removal and sulfur resistance of Mn and Ce modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[D]. Wuhan: Wuhan University, 2018 (in Chinese).
- [19] CAI S M, MAO D Q, WANG J W, et al. Removal of Vapor-phase Elemental Mercury over a CuO/PG Catalyst [J]. IOP Conference Series:Earth and Environmental Science, 2019, 267: 032-030.
- [20] 王钧伟, 徐灿, 秦伟, 等. 凹凸棒石(PG)负载 MnO_x 催化剂脱除气态 Hg^0 的研究 [J]. 燃料化学学报, 2020, 48(12): 1442-1451.
WANG J W, XU C, QIN W, et al. Hg^0 removal by palygorskite (PG) supported MnO_x catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry, 2020, 48(12): 1442-1451(in Chinese).
- [21] ZHOU Z J, LIU X W, XU J, et al. Elemental mercury removal over a novel starch-modified $\text{MnO}_x/\text{bentonite}$ composite [J]. Fuel Process Technol, 2019, 187: 16-20.
- [22] 郭会宾, 刘海刚, 唐宏学. $\text{WO}_3\text{-MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂脱汞性能研究 [J]. 环境污染与防治, 2019, 41(6): 694-698.
GUO H B, LIU H G, Tang H X. Study on mercury removal performance of $\text{WO}_3\text{-MnO}_x/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst [J]. Environmental Pollution and Prevention, 2019, 41(6): 694-698(in Chinese).
- [23] XIANG J, WANG P Y, SU S, et al. Control of NO and Hg^0 emissions by SCR catalysts from coal-fired boiler [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 168-173.
- [24] YANG J, ZHAO Y, ZHANG J, et al. Regenerable cobalt oxide loaded magnetosphere catalyst from fly ash for mercury removal in coal combustion flue gas [J]. Environmental Science& Technology, 2014, 48(24): 14837-14843.
- [25] CHEN W, PEI Y, HUANG W, et al. Novel effective catalyst for elemental mercury removal from coal-fired flue gas and the mechanism investigation [J]. Environmental Science& Technology, 2016, 50(5): 2564-2572.