

基于富里酸的载银碳基吸附剂脱除元素态汞的研究

刘新强¹, 张华伟²

(1. 山西焦化股份有限公司, 山西 洪洞 041606; 2. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:汞是煤中有害微量元素之一,具有很强的挥发性,几乎所有的汞在煤燃烧过程中都会释放进入大气,对环境和人体健康造成影响。焦炉煤气甲烷化制取液化天然气过程中,为降低元素态汞的污染,通常在液化前将 Hg^0 脱除。本文针对工艺要求,利用富里酸廉价、储量丰富、碳含量 $\geq 40\%$ 、具有亲水性和弱酸性、可与金属离子发生离子交换反应生成络合物等优点,选取富里酸为模板剂和碳源,利用其分子结构中丰富的表面官能团易与银离子螯合的特性,采用冷冻干燥、高温碳化等手段原位合成了纳米银负载的碳基吸附材料 Ag/FA ,用于低温脱除还原性气体中的元素态汞(Hg^0)。对合成的材料进行分析表征,重点考察了操作温度、空速、 H_2S 等因素对吸附剂脱汞性能和寿命的影响。XRD表征结果表明,单质银出现了4个尖锐的衍射峰,分别对应单质银的不同立方晶面,这说明纳米级单质银粒子以高分散形态成功负载到碳材料中,并计算出银颗粒的平均粒径约为12 nm。吸附剂评价结果表明,在反应温度 $30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$,空速小于 $60\ 000\ \text{h}^{-1}$ 时,吸附剂具有良好的脱汞性能,脱汞效率可保持在99%以上,并具有一定抗 H_2S 毒化能力。当穿透率为5%时,吸附剂的汞吸附量可达到 $650\ \mu\text{g}/\text{g}$ 。 Ag/FA 吸附剂在经过4次再生后,仍保持95%以上的脱汞效率,且吸附50 h后的 Hg^0 吸附量为 $552\ \mu\text{g}/\text{g}$ 。 Hg -TPD表征结果表明,吸附剂表面负载的纳米银粒子是汞吸附的活性位,气态汞首先扩散到吸附剂表面,然后与吸附剂上负载的银粒子反应生成 $\text{Ag}-\text{Hg}$ 合金。本文利用腐植酸可以螯合银离子的特性,制备的基于腐植酸的 Ag/FA 新型气态汞吸附材料,可有效脱除焦炉煤气甲烷化气体中的单质汞,具有优良的吸附效率和吸附容量。

关键词:元素态汞;富里酸;碳材料;纳米银;吸附剂

中图分类号:TQ424

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0136-06

Research on removal of elemental mercury by fulvic acid carbon-based sorbents loaded with silver

LIU Xinqiang¹, ZHANG Huawei²

(1. Shanxi Coking Co., Ltd., Hongdong 041606, China; 2. Chemical and Environmental Engineering College, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Mercury is one of the harmful trace elements in coal, and it has strong volatility. Almost all mercury is released into the atmosphere during coal combustion, which has an impact on the environment and human health. In the process of methanation of coke oven gas to produce liquefied natural gas, in order to reduce the pollution of elemental mercury, Hg^0 is usually removed before liquefaction. In view of the process requirements, this paper took advantage of the advantages of low-cost fulvic acid, abundant reserves, carbon content not less than 40%, hydrophilicity and weak acidity, and ion exchange reaction with metal ions to form complexes. The fulvic acid was selected as a template and a carbon source, and the rich surface functional groups in the molecular structure were easily chelated with silver ions. The nano-silver-loaded carbon-based adsorbent Ag/FA was synthesized in situ by freeze-drying and high-temperature carbonization to remove elemental mercury (Hg^0) in the reducing gas at a low temperature. The synthesized material was analyzed and characterized, and the effects of operating temperature, space velocity and H_2S on the performance and life of the adsorbent were investigated. XRD characteriza-

收稿日期:2018-11-09;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18110902

基金项目:山东省重点研发计划资助项目(2017GSF17101)

作者简介:刘新强(1978—),男,山西洪洞人,工程师,从事焦化生产管理及环保、节能减排研究。E-mail:15536783808@163.com。通讯作者:张华伟,副教授,博士,主要从事燃煤烟气污染物的脱除。E-mail:sdkdzhw@163.com

引用格式:刘新强,张华伟.基于富里酸的载银碳基吸附剂脱除元素态汞的研究[J].洁净煤技术,2019,25(1):136-141.

LIU Xinqiang, ZHANG Huawei. Research on removal of elemental mercury by fulvic acid carbon-based sorbents loaded with silver[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 136-141.



移动阅读

tion results show that there are four sharp diffraction peaks in elemental silver corresponding to different cubic crystal planes of elemental silver, which indicates that nano-sized elemental silver particles are successfully loaded into carbon materials in a highly dispersed form, and silver particles are calculated. The average particle size is about 12 nm. The evaluation results of the adsorbent show that the adsorbent has good mercury removal performance when the reaction temperature is 30–60 °C and the space velocity is less than 60 000 h⁻¹. The mercury removal efficiency can be maintained above 99% and has anti-H₂S poisoning performance. When the penetration rate is 5%, the adsorbent can adsorb mercury up to 650 μg/g. The Ag/FA adsorbent can maintain the mercury removal efficiency of more than 95% after 4 times of regeneration, and the adsorption amount of Hg⁰ after adsorption for 50 h is 552 μg/g. Hg-TPD characterization results show that the silver nanoparticles loaded on the adsorbent surface are active sites for mercury adsorption. Gaseous mercury first diffuses to the adsorbent surface, and then reacts with the silver particles loaded on the adsorbent to form Ag-Hg alloy. In this paper, humic acid can be used to chelate the characteristics of silver ions. A new gaseous mercury adsorption material based on humic acid Ag/FA can remove elemental mercury from coke oven gas methanation gas effectively, and has excellent adsorption efficiency and capacity.

Key words: elemental mercury; humic acid; carbon material; silver nanoparticles; adsorbent

0 引 言

近年来,随着焦化技术的快速发展,以焦炉煤气为原料经甲烷化反应后制取液化天然气技术已成为焦炉煤气高附加值利用的有效途径之一。汞作为煤中典型的有害污染元素,在焦化过程中会以气态 Hg⁰ 形式进入煤气中,由于其具有饱和蒸气压低、不溶于水、化学性质稳定等特点,在电捕焦油、脱硫、甲烷化等工段难以脱除,因此煤中大部分汞会进入 CH₄ 气体中,其浓度为 1 ~ 200 μg/m³^[1],主要取决于原料煤中汞的含量。由于 Hg⁰ 具有高度的扩散性、较大的脂溶性和生物累积性,通过呼吸道进入人体,对人类和环境造成危害。此外,在合成气低温处理过程中, Hg⁰ 积累容易通过汞合金腐蚀和液态金属脆化机制侵蚀铝制热交换器^[2],因此,现有的以焦炉煤气为原料生产液化气工艺中,都会在低温处理前对甲烷化后气体中的汞进行脱除。

迄今为止,固体吸附剂法是脱除燃煤烟气、煤气以及天然气中汞污染物的有效途径之一,研究焦点集中在高效、廉价吸附材料的制备及应用。常用的吸附材料包括卤化物和硫浸渍活性炭、过渡金属氧化物、钙基吸附剂和贵金属吸附剂等^[3-5]。Lopez-Antón 等^[6]在模拟煤气气氛下考察了渗硫改性活性炭的脱汞效率,结果发现硫改性后的活性炭表面活性位点增加,促进了单质汞的脱除,脱汞效率提高近 40%。Xu 等^[7]利用硝酸对竹炭进行改性,考察了反应气氛和反应温度对 Hg⁰ 的吸附影响,结果发现改性后的竹炭在 120 ~ 160 °C 表现出很好的吸附性能,且水蒸气对单质汞的吸附具有促进作用。贵金属、过渡金属氧化物及稀土金属氧化物是目前研究最为广泛的金属类固体吸附剂。过渡金属氧化物方面,主要是利用过渡金属氧化物特殊的催化氧化特性,将 Hg⁰ 进行氧化吸附脱除。Zhou^[8]等制备了一系

列 CeO₂-TiO₂ (CeTi) 吸附剂脱除单质汞,探究了 HCl、水蒸气、NH₃、H₂S、H₂、CO 等因素的影响,结果表明 H₂ 和 CO 对 Hg 去除率影响不大, HCl 和 NH₃ 对 Hg⁰ 的去除有抑制作用。由于与 H₂S 竞争吸附,水蒸气对 Hg⁰ 的去除也有抑制作用。在贵金属方面,主要是利用贵金属 (Pt、Pd、Ag 等) 能与 Hg⁰ 结合形成汞齐从而将 Hg⁰ 脱除;另外汞齐高温易分解,经高温加热后汞仍以 Hg⁰ 的形态再次释放出来,可通过高温加热方式实现贵金属类吸附剂的吸附再生以及对 Hg⁰ 的回收。因此,贵金属类吸附剂在吸附剂再生及单质汞的富集方面具有明显优势。Hou 等^[9]用浸渍法制备 8% Pd 负载量的 Pd/Al₂O₃ 吸附剂,在 270 °C 时,90% 以上单质汞被 Pd/Al₂O₃ 吸附,400 °C 时在纯 N₂ 氛围中加热 1 h 便可使 Pd-Hg 合金分离。Xu 等^[10]采用原位化学合成法在石墨烯表面掺杂 Ag 纳米粒子,发现温度从 25 °C 上升到 100 °C,汞的吸附效率从 94% 下降到 60%,较低的吸附温度有利于汞的吸附。

富里酸是一种储量丰富且廉价的高分子有机酸,是从腐植质中提取的物质,其碳含量可达 40% 以上。富里酸分子量较低,具有亲水性和弱酸性,外表呈棕黑色或棕褐色,可溶于酸和碱,被称为“最优秀的电解质”。可作为供体和受体促进电化学平衡,是天然自由基清除剂和抗氧化剂,还可与金属离子发生离子交换反应生成络合物。本文利用腐植酸可以螯合银离子的特性,采用冷冻干燥、高温碳化等手段原位合成了基于腐植酸的 Ag/FA 新型气态汞吸附材料并用于脱除焦炉煤气甲烷化气体中的单质汞,系统考察了反应温度、空速、H₂S 杂质气体等对吸附剂脱汞性能的影响,研究了吸附剂的吸附容量和再生吸附性能,并利用 XRD、Hg-TPD 等手段对吸附材料的性质及其脱汞机理进行研究,为后期研究提供理论基础和试验依据。

1 试验

1.1 材料制备

采用原位合成方法制备了 Ag/FA 吸附剂。制备方法为:使用精密电子天平称取 4 g 富里酸和 0.02 g AgNO₃ 于烧杯中,加入 100 mL 去离子水,用玻璃棒搅拌,将溶液加至单口烧瓶中,40 ℃ 水浴加热同时搅拌 6 h。取出液体于烧杯中,放入无内衬高压反应釜中 120 ℃ 反应 2 h,冷却后生成液体产物,将液体置于真空冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h,得到的样品于管式炉中进行 400 ℃ 氮气碳化,最后制得吸附剂 Ag/FA。为进行对比试验,另制备了没有 Ag 负载的空白样品 FA,其合成方法及过程与 Ag/FA 相同。

1.2 试验装置

试验使用自制的固定床试验系统进行脱汞试验,装置示意如图 1 所示。该系统主要有模拟合成气部分(30% H₂、20% CO、平衡气 CH₄,气体流量分别由质量流量计控制)、汞渗透发生部分、固定床吸附部分、检测部分以及尾气处理。置于恒温水浴的汞源(VICI Metronics)恒定汞浓度为(68 ± 0.1) μg/m³。实验室烟气中 Hg⁰ 浓度由 LUMEX/RA-915M 型测汞仪检测得出,最后尾气经活性炭吸附后排出,总气流量为 1 L/min。吸附剂评价过程:称取一定质量的吸附剂(0.18 ~ 0.25 mm)置于管式炉的石英反应管中,打开三通阀,将合成气通入空管中,测得汞进口浓度;调整三通阀,将合成气通入石英反应管,控制反应温度,温度稳定后可测得出口浓度。

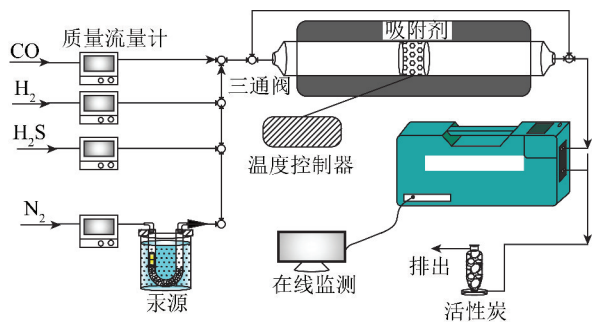


图 1 固定床脱汞试验装置

Fig. 1 Schematic of fixed-bed reactor for Hg⁰ removal

1.3 评价指标

本文吸附剂脱除 Hg⁰ 性能采用 2 个评价指标:汞容和吸附效率。吸附效率的计算公式为

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C₀ 和 C 分别为反应器进口和出口的汞浓度,

μg/m³。

汞容为汞的穿透率达到 95% 时,单位质量的吸附剂所吸附的 Hg⁰ 质量,计算公式如下:

$$q = \frac{C_{in}Lt - \int_0^t C_{out}Ldt}{m} \quad (2)$$

式中, q 为吸附剂的 Hg⁰ 吸附容量, μg/g; C_{in} 和 C_{out} 分别为进口和出口的汞浓度, μg/m³; L 为气体流速, L/min; t 为吸附时间, min; m 为吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

为更好地对吸附剂表面银的负载形态进行研究,采用 XRD 对 Ag/FA 样品进行表征(图 2)。由图 2 可知,样品衍射峰在 20° ~ 30° 时,可归属于无定形炭的特征峰, 26.5° 衍射峰可归属于炭材料中较大的石墨微晶(六方石墨结构的 002 面衍射)。在 38.1°、44.27°、64.4°、77.4° 出现了 4 个尖锐的衍射峰,分别对应单质银的立方晶面(111)、(200)、(220)和(311)特征峰^[8],说明单质银已被负载到碳材料表面。利用 Scherrer 公式可计算出银颗粒的平均粒径约为 12 nm,说明 Ag/FA 样品中银的存在形态为纳米级单质银粒子。而纳米银为气态汞吸附的活性位,易在室温下与气态汞发生汞齐反应生成 Ag-Hg 合金,从而实现气态单质汞的高效吸附。

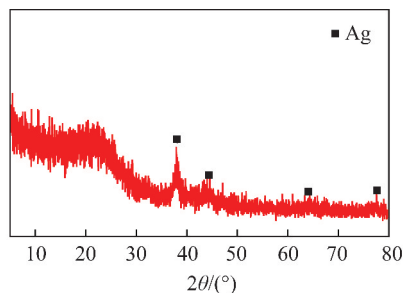


图 2 Ag/FA 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of Ag/FA sample

2.2 温度对吸附剂脱汞性能的影响

吸附剂的脱汞效率随反应器温度变化如图 3 所示。由图 3 可知,反应器温度对吸附剂的脱汞效率有较大影响,2 种材料的脱汞效率都随温度升高而有所降低,30 ~ 120 ℃, Ag/FA 的脱汞效率明显高于 FA,说明 Ag 的负载可在一定程度上促进单质汞的吸附。对于未载银的空白样品 FA,30 ℃ 时脱汞效率约 80%,吸附温度升高到 120 ℃ 时,脱汞效率下降至 42%。这主要是由于单质汞在 FA 表面以物理吸附为主,温度升高不利于物理吸附作用,从而导致其脱汞效率降低。而载银的吸附剂 Ag/FA 在 30 ℃

时的脱汞效率达到99%以上,这主要是由于纳米银的负载增加了吸附材料表面单质汞吸附的活性位点,纳米银粒子与气态单质汞反应生成Ag-Hg汞齐合金所致^[11-13]。对于载银脱汞剂而言,银的价态和粒径是决定其脱汞性能的主要因素,由XRD结果可知,Ag/FA表面银以元素态存在,且平均粒径较小,仅为12 nm,具有优异的脱汞性能。Ag/FA的脱汞效率也随着温度升高而逐渐降低,温度升高到120℃时,脱汞效率降低至74%。原因是汞齐在温度较高时易分解脱附导致性能下降,说明该材料的脱汞温度窗口较低,并不适用于燃煤烟气中(100~200℃)气态汞污染物的脱除。

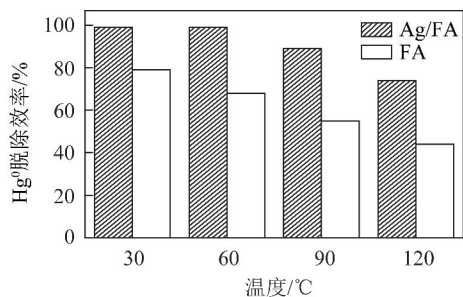


图3 温度对吸附剂脱汞性能的影响

Fig. 3 Influences of adsorption temperatures on Hg⁰ removal performance of samples

2.3 空速对吸附剂脱汞性能的影响

空速可反映单位时间内单位体积吸附剂处理气体量的能力,为分析不同空速对吸附剂脱汞性能的影响,研究反应温度30、60、90和120℃时Ag/FA吸附剂在不同空速条件下的脱汞效率,如图4所示。

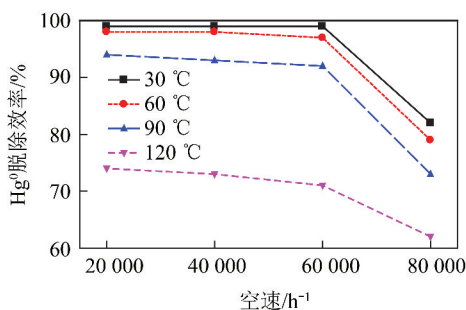


图4 空速对吸附剂脱汞性能的影响

Fig. 4 Influences of space velocities on Hg⁰ removal performance of Ag/FA samples

由图4可知,吸附温度30~60℃时,空速20000~60000 h⁻¹吸附剂的脱汞效率在99%以上,空速提高到80000 h⁻¹时,吸附剂的脱汞效率降为82%。总体来讲,该材料适宜在较高空速条件下操作,这是由于其制备过程中形成了独特的三维立体多级孔结构,加快了吸附过程中气体传质过程的进行,有利于提高其在高空速条件下的脱汞性能。

2.4 H₂S杂质气体对吸附剂脱汞性能的影响

焦炉煤气在甲烷化反应前要进行脱硫处理,但仍会有少量H₂S进入甲烷化后气体中,从而影响吸附剂的脱汞性能。H₂S气体会使贵金属吸附剂中毒,导致吸附剂失活。反应温度30℃时通入200×10⁻⁶的H₂S气体,研究其对Ag/FA吸附剂脱汞性能的影响,结果如图5所示。

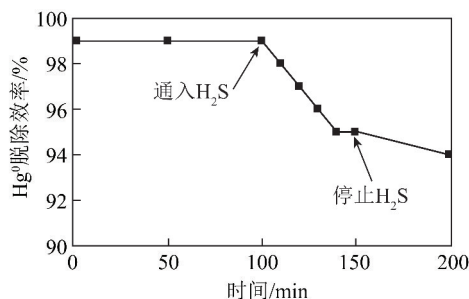


图5 H₂S气体对吸附剂脱汞性能的影响

Fig. 5 Influences of H₂S on Hg⁰ removal performance of Ag/FA sample

由图5可知,60 min时开始通入H₂S气体,随着H₂S气体的通入,吸附剂脱汞性能略有下降,从99%降低到95%左右,这说明Ag/FA吸附剂具有一定的耐硫化氢毒化的能力。原因主要有:①纳米银粒子被多孔碳包裹,由于碳层的空间位阻效应避免了H₂S气体与纳米银粒子的直接接触和毒化;②碳材料表面具有丰富的官能团和发达的孔隙结构,可有效吸附H₂S气体并将其转变为具有活性的硫物种,如单质硫或HS⁻等^[14-16],生成的活性硫物种对单质汞具有较强的吸附能力。毒化的原因是Ag粒子被FA碳材料包裹,而碳材料对气体H₂S具有较好的低温催化氧化能力。由于其较好的耐H₂S毒化性能,使其在脱除含H₂S杂质气体中单质汞时具有一定的优越性。

2.5 吸附剂寿命及吸附量

空速30000 h⁻¹、温度30℃时,对Ag/FA与FA吸附剂进行寿命试验,并计算汞吸附效率降至95%的吸附量,如图6所示。由图6可知,FA样品很快失活,吸附时间达到10 h后脱汞效率迅速降至10%以下,这主要是由于缺乏单质汞的吸附活性位点造成的。而对于Ag/FA吸附剂,吸附反应前20 h,脱汞效率稳定在99%以上,吸附50 h后脱汞效率仍达到95%以上,计算得出其吸附量为650 μg/g,这说明银的负载大大提高了吸附材料的脱汞性能。

2.6 吸附剂的重复再生吸附性能

取反应50 h后的Ag/FA吸附剂,将样品在N₂气氛下升温至250℃后热处理3 h,测试其再生吸附

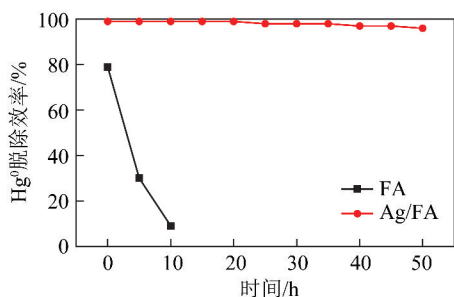


图6 吸附剂的寿命试验

Fig. 6 Long-term Hg^0 removal test of samples

性能,反应空速为 $30\ 000\ h^{-1}$,反应温度为 $30\ ^\circ C$ 。样品数次再生的脱汞效率如图7所示。由图7可知,吸附剂经过4次再生后,吸附50 h仍保持95%以上的 Hg^0 脱除效率,说明 Ag/FA 吸附剂具有优秀的再生性能。根据上述试验,可以计算每个样品的 Hg^0 吸附量,如图8所示。由图8可知,Ag/FA 吸附剂的吸附量受再生次数的影响,随着再生次数的增多,吸附量由 $650\ \mu g/g$ 开始下降,进行4次再生后,样品吸附50 h后的吸附量为 $552\ \mu g/g$,脱汞效率依然保持在95%。说明该吸附剂在吸附效率和吸附容量方面表现优异。

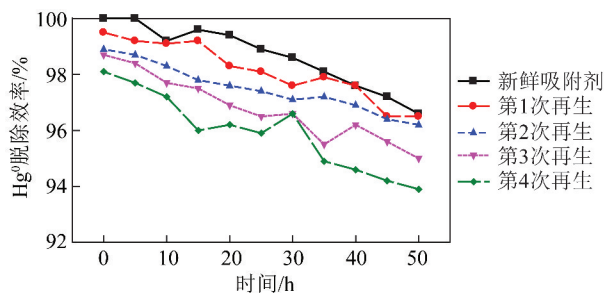
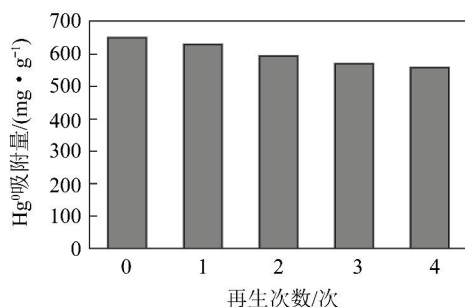
图7 不同再生次数的吸附剂 Hg^0 脱除效率Fig. 7 Removal efficiency of adsorbent Hg^0 with different regeneration times

图8 Ag/FA 吸附剂在不同再生次数后的吸附容量

Fig. 8 Adsorption capacity of Ag/FA adsorbent after different regeneration times

2.7 Ag/FA 的程序升温脱附 (Hg -TPD) 试验

为研究单质汞在 Ag/FA 表面的吸附形态,并确定失活吸附剂的再生参数,选用 $30\ ^\circ C$ 吸附 1 h 后的

样品进行程序升温脱附试验,升温速率为 $5\ ^\circ C/min$,终温为 $400\ ^\circ C$,如图9所示。

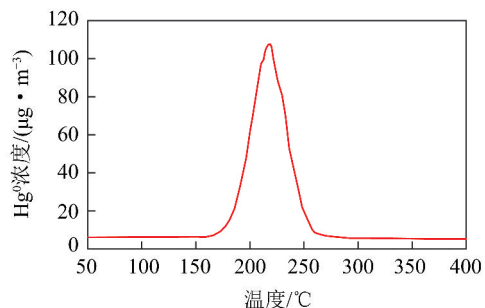


图9 Ag/FA 的程序升温脱附试验

Fig. 9 Hg -temperature programmed desorption test of Ag/FA sample

由图9可知,样品在程序升温脱附过程中只出现了一个明显的特征峰,其峰值点为 $220\ ^\circ C$ 左右,这与银汞齐的分解温度大致相同^[9],从而证明了 Hg^0 在 Ag/FA 表面的吸附形态主要为 Ag-Hg 汞齐合金^[10]。脱附温度达到 $270\ ^\circ C$ 时,样品中的汞已经完全释放,这说明对该吸附剂进行热再生时,再生温度应确定为 $300\ ^\circ C$ 左右,既可确保样品中汞的完全脱附,又可保证再生过程的经济性。

3 结 论

1) 通过原位合成的方法,以腐植酸碳材料为载体,Ag 纳米颗粒为活性组分,合成纳米银负载的碳基脱汞吸附剂。

2) 该材料在 $30\sim 60\ ^\circ C$ 温度窗口内对单质汞具有优异的脱除性能,空速小于 $60\ 000\ h^{-1}$ 时脱汞效率可保持在99%以上。吸附温度进一步升高导致该材料脱汞效率降低。

3) $30\ ^\circ C$ 吸附50 h后的汞吸附量达到 $650\ \mu g/g$ 。经过4次再生后,脱汞效率仍保持在95%以上,吸附容量可达 $552\ \mu g/g$,表现出优异的再生性能。

4) Hg -TPD 试验结果表明:纳米银颗粒是汞在吸附剂表面的吸附活性位,汞的吸附形态为 Ag-Hg 汞齐合金,加热温度达到 $300\ ^\circ C$ 以上时可实现失活吸附剂的热再生。

参考文献 (References):

- [1] LI Guoliang, WU Qingru, WANG Shuxiao, et al. Improving flue gas mercury removal in waste incinerators by optimization of carbon injection rate [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(4): 1940-1945.
- [2] EZZELDIN M F, GAJDOSECHOVA Z, MASOD M B, et al. Mercury speciation and distribution in an Egyptian natural gas processing

- plant[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12):10236-10243.
- [3] HSI H C, CHEN C T. Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon[J]. *Fuel*, 2012, 98(6):229-235.
- [4] ZHANG Yongsheng, DUAN Wei, LIU Zhao, et al. Effects of modified fly ash on mercury adsorption ability in an entrained-flow reactor[J]. *Fuel*, 2014, 128:274-280.
- [5] MA Yaguang, ZHANG Yuan, SUN Huamin, et al. Fe-Ce mixed oxides supported on carbon nanotubes for simultaneous removal of NO and Hg⁰ in flue gas[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(9):3187-3194.
- [6] LOPEZ-ANTÓN M A, TASCÓN J M D, MARTÍNEZ-TARAZONA M R. Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases[J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 20(77/78):353-358.
- [7] XU Huan, SHEN Boxiong, YUAN Peng, et al. The adsorption mechanism of elemental mercury by HNO₃-modified bamboo char[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 154:139-146.
- [8] ZHOU Jinsong, HOU Wenhui, QI Pan, et al. CeO₂-TiO₂ sorbents for the removal of elemental mercury from syngas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17):10056-10062.
- [9] HOU Wenhui, ZHOU Jinsong, YU Chunjiang, et al. Pd/Al₂O₃ sorbents for elemental mercury capture at high temperatures in syngas[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(23):9909-9914.
- [10] XU Haomiao, QU Zan, HUANG Wenjun, et al. Regenerable Ag/graphene sorbent for elemental mercury capture at ambient temperature[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 476:83-89.
- [11] VAIANO V, MATARANGOLO M, MURCIA J J, et al. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 225:197-206.
- [12] SUN Huamin, ZHAO Shulong, MA Yaguang, et al. Effective and regenerable Ag/4A zeolite nanocomposite for Hg⁰, removal from natural gas[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 762:520-527.
- [13] KATOK K V, WHITBY R L D, FUKUDA T, et al. Hyperstoichiometric interaction between silver and mercury at the nanoscale[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(11):2686-2689.
- [14] 周善柯. 富氮介孔碳材料的制备及其低温催化氧化脱除 H₂S 性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2016:57-63.
- [15] 贺升. 活性炭复合材料脱除 H₂S 实验研究[D]. 南京:南京师范大学, 2016:43-49.
- [16] 王传亮, 杨青扬, 周善柯, 等. 煤基氮掺杂介孔炭的制备及其室温催化氧化脱除 H₂S 性能[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(1):110-119.
- WANG Chuanliang, YANG Qingyang, ZHOU Shanke, et al. Preparation of coal derived nitrogen-doped mesoporous carbon for the catalytic oxidation of H₂S at room temperature[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(1):110-119.