

CVOCs 对吸附剂低温吸附零价汞的影响

洪钦源¹, 蔡香玲¹, 高冠群¹, 徐浩淼¹, 瞿 赞^{1,2,*}, 晏乃强^{1,2}

(1. 上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240;

2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 零价汞(Hg^0)和含氯挥发性有机化合物(CVOCs)因具有高毒性、高迁移转化等特性,易在大气中形成多种二次污染物,严重危害人类及环境健康,已引起全球范围内的广泛关注。作为重要的污染源,工业烟气中 Hg^0 和CVOCs的控制是研究的热点及难点,目前还鲜有报道CVOCs对吸附剂低温吸附 Hg^0 影响的研究。探究了不同常见吸附剂对 Hg^0 的低温吸附性能,并以氯苯为例,考察CVOCs对 Hg^0 吸附性能的影响。通过制备活性炭及其改性材料、硫化物、金属氧化物3类材料,探讨了不同吸附材料在80~120℃低温下对 Hg^0 的吸附活性及反应机理。研究结果表明, Hg^0 吸附活性从高到低排序分别为CuS/AC>CuS>Mn₂O₃>AC>HCl/AC。BET分析结果显示,不同吸附剂的比表面积和孔径类型与 Hg^0 吸附性能间没有直接关系;而XPS结果进一步证明,CuS及Mn₂O₃中的氧化性物种(如Cu²⁺、S_n²⁻、Mn³⁺)为主要活性位点,可实现 Hg^0 的化学吸附。加入氯苯后,CuS/AC、AC吸附能力不变,其他3种材料均有受到抑制,其中Mn₂O₃吸附效率下降超过50%。 Hg^0 -TPD结果表明,在纯 Hg^0 吸附时,CuS/AC、CuS中汞的主要存在形态为HgS;Mn₂O₃中汞的主要存在形态为HgO,但也存在物理吸附的 Hg^0 ;AC仅对 Hg^0 进行物理吸附;HCl/AC中同时存在HgCl₂和物理吸附的 Hg^0 。加入氯苯后,CuS中汞的主要存在形态仍为HgS,而CuS/AC除了HgS还出现了 Hg^0 ,Mn₂O₃中出现了HgCl₂的吸附组分。动力学分析结果表明,不同吸附材料对 Hg^0 的吸附过程均符合准一级动力学模型($R^2>0.99$),说明其主要受外扩散主导;而氯苯的共存促进了HCl/AC和Mn₂O₃对 Hg^0 的化学吸附。此外,根据模型拟合结果,AC、HCl/AC、CuS、Mn₂O₃在氯苯共存时的 Hg^0 吸附容量分别从842.5、573.4、55505.6、3352.6 μg/g降低至730.3、181.7、5504.1、434.0 μg/g。通过探索CVOCs对 Hg^0 吸附的影响,对后续研究 Hg^0 和CVOCs低温共吸附方法具有一定的借鉴意义。

关键词: 低温吸附; 零价汞; CVOCs; 氯苯; 吸附剂; 工业烟气

中图分类号: X51

文献标识码: A

Effects of CVOCs on Low-Temperature Adsorption of Elemental Mercury by Adsorbents

HONG Qinyuan¹, CAI Xiangling¹, GAO Guanqun¹, XU Haomiao¹,
QU Zan^{1,2,*}, YAN Naiqiang^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: Elemental mercury (Hg^0) and chlorinated volatile organic compounds (CVOCs), which are highly toxic, exhibit significant migration and transformation capabilities, making them prone to forming various secondary pollutants in the atmosphere. This poses serious threats to human and

收稿日期: 2024-12-12

修回日期: 2025-02-20

接受日期: 2025-02-23

DOI: 10.20078/j.eep.20250311

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(22436004);上海市“科技创新行动计划”自然科学基金资助项目(24ZR1431900)

第一作者: 洪钦源(1994—),男,福建泉州人,博士后,主要研究方向为工业烟气、油气重金属污染控制与资源化。

E-mail: hqy3191@sjtu.edu.cn

通讯作者: 瞿 赞(1977—),男,湖南岳阳人,研究员,主要研究方向为烟气汞及其它污染物的协同控制技术。E-mail: quzan@sjtu.edu.cn

environmental health, garnering widespread global attention. Despite numerous studies, controlling mercury and CVOCs in industrial flue gas remains a significant research challenge. Notably, there are few reports on the impact of CVOCs on the low-temperature adsorption of Hg^0 . This study investigated the low-temperature adsorption performance of various common adsorbents for Hg^0 , specifically assessing the effect of CVOCs using chlorobenzene as a model compound. We prepared three types of materials: activated carbon and its modified materials, sulfide, and metal oxides, and evaluated their Hg^0 adsorption activity at low temperature (80-120 °C). The adsorption performance was ranked as follows: $\text{CuS/AC} > \text{CuS} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{AC} > \text{HCl/AC}$. Brunauer-Emmet-Teller (BET) analysis indicated no direct relationship between the specific surface area or pore type of the adsorbents and their Hg^0 adsorption performance. In contrast, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results revealed that oxidizing species such as Cu^{2+} , S_n^{2-} , and Mn^{3+} in CuS and Mn_2O_3 served as the primary active sites for the chemisorption of Hg^0 . After adding chlorobenzene, the adsorption performance of CuS/AC and AC remained unchanged, while the other three materials exhibited inhibited performance, particularly Mn_2O_3 , whose adsorption efficiency decreased by over 50%. Hg^0 temperature-programmed desorption (TPD) experiments demonstrated that HgS was the predominant form of mercury in CuS/AC and CuS when only mercury was present in the flue gas. In Mn_2O_3 , HgO was the primary form, accompanied by some physically adsorbed mercury, whereas AC only facilitated physical adsorption of Hg^0 . In HCl/AC , both HgCl_2 and physical adsorbed Hg^0 were detected. Following the addition of CVOCs, the main form of mercury in CuS remained HgS , while physical adsorbed mercury appeared in CuS/AC . Additionally, Mn_2O_3 exhibited a new adsorption component, HgCl_2 . Kinetic analyses indicated that the adsorption process of Hg^0 across different adsorbent materials conformed to a pseudo-first kinetic model ($R^2 > 0.99$), highlighting the dominant role of external diffusion. The presence of chlorobenzene further enhanced the chemisorption of Hg^0 by HCl/AC and Mn_2O_3 . Moreover, the Hg^0 adsorption capacities of AC , HCl/AC , CuS , and Mn_2O_3 decreased significantly in the presence of chlorobenzene, dropping from 842.5, 573.4, 55 505.6, and 3 352.6 $\mu\text{g/g}$ to 730.3, 181.7, 5 504.1, and 434.0 $\mu\text{g/g}$, respectively. By exploring the effects of CVOCs on the adsorption of Hg^0 , this study contributes valuable insights for future research on low-temperature co-adsorption methods involving Hg^0 and CVOCs.

Keywords: Low temperature adsorption; Elemental mercury; CVOCs; Chlorobenzene; Adsorbents; Industrial flue gas

0 引 言

汞是一种具有高毒性的化学物质,由于其特殊的理化性质,在常温下以液态形式存在,易缓慢挥发进入环境。气态零价汞(Hg^0)是可以通过大气进行跨国界传输的全球性的污染物之一,经过迁移及转化进入其他生态系统后,具有高生物富集性、高生物毒性和持久性等毒害特点^[1]。大气中的汞污染物还可以沉降到土壤、水体中,破坏生态系统。汞沉积物经食物链不断富集(同时在生物体内甲基化),造成汞污染区域内的生物体内汞含量比正常生态环境的生物高数百倍^[2]。因此,对汞的人为排放控制势在必行,各国纷纷出台相应的政策和标准以减少汞的排放,国际上也共同制

定了许多公约对汞排放作出限制。2017年《关于汞的水俣公约》生效,128个签约方自2020年起禁止生产和进出口含汞产品。

工业烟气(如燃煤、金属冶炼、垃圾焚烧等行业)是大气中 Hg^0 的主要来源,而其生产物料或添加剂中的含硫、含氮、含氯物质在高温下会分解产生二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)、含氯挥发性有机化合物(CVOCs)等气体物质,从而形成多污染物共存烟气^[3]。目前,已有许多学者研究了 SO_2 和 NO_x 对去除 Hg^0 的影响^[4-6],而鲜有关于CVOCs与 Hg^0 共存的影响研究。大气中的CVOCs自二十世纪初随着人类活动逐渐进入环境中,成为土壤和空气中无处不在的污染物,在中国京津冀地区、长江三角洲地区、珠江三角洲地区

CVOCs 甚至成为环境中最常被检测到的挥发性污染物之一^[7-8]。部分 CVOCs 具有较强的挥发性、稳定性、难降解性(如 CCl_4 的大气寿命可高达 100 年), 这个特质使得它们一旦释放到环境中, 便可以在环境介质中远距离传输, 甚至还可通过全球分馏效应, 实现从热带到温带、从温带到寒带的迁移, 污染两极环境^[9]。由于部分 CVOCs 对人类潜在的致癌威胁而被列为重点污染物, 受到严格监测和控制。我国出台的诸多排放与控制标准中都对 CVOCs 制定了严格的限值, 如《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571—2015)、《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485—2014)等。

汞的排放控制技术有直接冷凝法、催化氧化法、吸收法、吸附法等。目前应用最广泛的是吸附法, 其除汞效率高、选择性强、设备简单。活性炭作为最常见的吸附材料, 可将烟气中的气态汞转化为颗粒汞, 再利用除尘方式将其进行收集去除^[10]。此外, 活性焦炭^[11]、生物质炭^[12]、活性炭纤维^[13]等炭基材料也发现有显著的脱汞效率。通过卤素改性可进一步提高活性炭对汞的化学吸附能力^[14]。熊银伍等^[15]研究表明, 150 °C 时氯改性活性焦炭表现出良好的脱汞效率, 且该趋势在实验范围内随 Cl 浓度的增加而提高。孙青柯等^[16]研究了不同卤化盐改性对吸附剂脱汞性能的影响, 发现不同卤化盐有不同效果, 其中铜卤化盐能显著提高脱汞能力, 并且实验证实了其改性后对汞主要为化学吸附, 物理吸附仅占极小的比重 (<5%)。除了炭基材料, 常见的具有较大比表面积的非炭基吸附材料(氧化铝、沸石、二氧化钛等)也常用于改性研究。XU 等^[17]研究发现 CuO 改性后的 TiO_2 能在低温段使脱汞效率达 98% 并保持一段时间, 反应机理可能是 Cu^{2+} 与废气中的 Hg^0 反应被还原成 Cu^+ , 对汞进行了脱除。ZHOU 等^[18]通过 XPS 研究发现 Mn 改性材料会捕捉进气中的 O_2 并转化为化学吸附氧, 促进 Hg^0 的氧化。对于 CVOCs 的控制而言, 可根据其物理化学性质是否改变而分为破坏性技术(热焚烧法、生物治理法、高级氧化技术、还原脱氯技术)和非破坏性技术(冷凝法、吸收法、吸附法等)。其中, 吸附法是从废气中去除 VOCs 的一种典型方法, 具有极高的可靠性。常用的吸附剂有炭基材料, 如活性炭、活性炭纤维、有序介孔碳、石墨烯及其衍生物、生物炭、碳硅复合材料等。活性炭是研究最多的吸附材料, 经济性高、热稳定性和酸碱稳定性

强, 对 VOCs 也有较强的吸附能力^[19]。

本研究针对 Hg^0 和 CVOCs 的理化特性, 合成潜在的吸附材料(改性活性炭、金属硫化物、金属氧化物), 以 Hg^0 为主要去除对象进行吸附实验, 考察吸附材料的吸附效率和容量, 并探究 CVOCs(以氯苯为例, Chlorobenze, CB)组分对不同材料 Hg^0 吸附性能的影响。最后, 通过比表面积分析(Brunner-Emmet-Teller, BET)、X 射线光电子能谱技术(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、 Hg^0 程序升温脱附(Hg^0 -Temperature Programmed Desorption, Hg^0 -TPD)等表征方法探索 Hg^0 吸附机制及 CB 的影响机理, 为进一步优化材料结构提供理论和实验基础。

1 材料和方法

1.1 吸附剂的制备

通过相关文献的调研, 为探究不同类型吸附材料的效果, 分别合成了硫化物、金属氧化物, 并对商用活性炭(AC)进行改性处理, 共获得了 10 种吸附材料: AC、 HCl/AC 、 HNO_3/AC 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AC}$ 、 CuS/AC 、 CuS 、 ZnS 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 。

1.1.1 改性活性炭的制备

HCl/AC 、 HNO_3/AC 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AC}$ 的制备: 取 1 g AC 分别在 100 mL 高浓度 HCl 、 HNO_3 、 H_2O_2 溶液中浸泡 4 h。浸泡结束后, 用高纯水清洗至清洗液呈中性, 置于真空干燥箱中 60 °C 真空干燥 12 h; 干燥后的材料用 0.03 g/mL 的 KOH 溶液浸泡 3 h。浸泡结束后, 用高纯水清洗至清洗液呈中性, 置于真空干燥箱中 60 °C 真空干燥 2 h。最后在 500 °C 管式炉中高温焙烧 4 h(N_2 氛围, 升温速率 5 °C/min), 制得 HCl/AC 、 HNO_3/AC 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AC}$ 。

CuS/AC 的制备: 取 5 g AC 用高纯水浸泡洗涤 1 h, 在干燥箱 110 °C 条件下干燥 4 h。然后按照 CuS 和 AC 质量比为 10% 称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 先用配置的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸泡 AC。过夜后, 用适量的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制溶液, 滴加到浸泡 AC 的溶液中, 置于磁力搅拌器上搅拌 1 h。然后将溶液及其沉淀物转移至油浴装置中, 在 80 °C、300 r/min 条件下反应 4 h 直至液体完全蒸发。将所得到的材料抽滤洗净, 置于真空干燥箱 65 °C 干燥 12 h, 制得 CuS/AC 。

1.1.2 硫化物的制备

金属硫化物是硝酸盐和 Na_2S 通过沉淀法获得。将 0.01 mol 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和等摩尔的硝酸盐

Cu(NO₃)₂·6H₂O 或 Zn(NO₃)₂·6H₂O 分别溶解于超纯水中, 再将 Na₂S 溶液滴加到硝酸盐溶液中。将反应的溶液置于磁力搅拌器上, 室温下搅拌 2 h。搅拌停止后室温下静置 2 h, 然后通过离心法将沉淀物从溶液中分离, 并用超纯水和无水乙醇分别清洗 3~4 次, 然后将样品送入真空干燥器中干燥脱水, 制得 CuS、ZnS。

1.1.3 氧化物的制备

CuO 的制备: 取 10 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 在 400 °C 马弗炉里 (升温速率为 10 °C/min) 烧制 3 h, 制得 CuO。

Mn₂O₃ 的制备: 110 mL 0.1 mol/L Mn(NO₃)₃ 溶液中加入 20 mL 氨水, 加入适量高纯水搅拌 0.5 h。将所得到的材料抽滤洗净, 置于 80 °C 烘箱中干燥过夜。然后将所得材料在 500 °C 马弗炉里高温烧制 3 h, 制得 Mn₂O₃。

Fe₂O₃ 的制备: 将 0.01 mol 的 FeN₃O₉·9H₂O 和 0.03 mol 的 NaOH 配置成溶液并混合, 将反应的溶液置于磁力搅拌器上, 室温下搅拌 2 h。然后通过抽滤将沉淀物从溶液中分离出来, 并用超纯水清洗 3~4 次, 置于 80 °C 烘箱中干燥 2 h。将所得材料在 500 °C 马弗炉中高温烧制 2 h, 制得 Fe₂O₃。

以上材料除活性炭类材料呈粉末状外, 其余材料均经过压片、研磨、筛选得到 40~60 目颗粒物。

1.2 Hg⁰ 吸附性能评价方法

本研究采用固定床装置进行吸附实验测定, 吸附装置主要包括 3 个部分: 进口气体配置、固定床、出口气体浓度检测。实验前, 需通过恒温槽使氯苯发生罐 (10 °C) 和汞发生罐 (35 °C) 内保持相对稳定的蒸汽压。实验时, 通过流量控制装置调节进口气体的 N₂ 流量, 从发生器内吹出稳定浓度的 Hg⁰ 或氯苯, 并将总流量控制在 200 mL/min。实验时的气体浓度: Hg⁰ 浓度为 936~1 080 μg/m³, 氯苯浓度为约 4 000 mg/m³。在旁路检测到气体浓度稳定时, 将气体转换到主路进行吸附实验, 吸附剂用量一般为 20 mg, 金属氧化物因密度较大需要 50 mg。气路切换前可通过管式炉控制吸附剂的反应温度 (基于文献调研, 其中活性炭和金属硫化物反应温度 80 °C, 金属氧化物反应温度 120 °C^[20])。通过 LUMEX RA915+测汞仪监控吸附后尾气的实时 Hg⁰ 浓度。吸附剂的脱汞效率 η (%) 计算公式:

$$\eta = \frac{1}{t} \int_0^t \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt \times 100\% \quad (1)$$

式中: c₀ (μg/m³) 为进口气体中的汞浓度; c_t (μg/m³) 为某一时刻的出口气体中的汞浓度; t (min) 为反应时间。

吸附剂的吸附容量 q_t (μg/g) 是衡量吸附剂吸附水平的关键参数, 本研究根据吸附剂的实际情况, 将吸附容量分为饱和和吸附容量或 3 h 吸附容量:

$$q_t = \frac{1}{m} \int_0^t f \times (c_0 - c_t) dt \quad (2)$$

式中: m (g) 为吸附剂质量; f (mL/min) 为烟气总流量。

1.3 材料表征

采用 XPS 分析样品的表面化学元素及价态。仪器型号为 Thermo Scientific K-Alpha 型, 激发源为 Al-Kα 射线 (hν=1 486.6 eV), 灯丝电流为 6 mA, 工作电压为 12 kV, 以 C 1s=248.80 eV 结合能为标准进行校正。采用 Autosorb-IQ3 型吸附仪表征材料的 BET 比表面积、平均孔径等信息。测定前先在 300 °C 下抽真空处理 3 h, 然后进行吸附-脱附实验绘制吸附等温线。Hg⁰-TPD 实验可表征吸附剂材料表面活性组分和反应气体的作用强弱。先将吸附材料进行 1 h 的吸附预处理, 然后在 N₂ 氛围下通过程序升温可得到吸附剂在不同温度下的脱附线, 温度范围为 30~500 °C, 升温速率为 5 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附材料脱汞活性研究

首先, 在 N₂ 条件下对 10 种材料分别进行适宜温度下的 Hg⁰ 吸附性能测试。图 1(a) 是商用活性炭及改性后材料的比较, 从图中可以明显观察到, 利用 HNO₃/AC 和 H₂O₂/AC 在 80 °C 反应条件下对汞的吸附能力急剧下降, 与未改性 AC 性能相比, HCl/AC 也有所下降, 但未出现类似 HNO₃/AC 和 H₂O₂/AC 的情况。这是因为 HCl 结合在活性炭上而使 Hg⁰ 的吸附位点急剧减少情况, 为 CVOCs 及 Hg⁰ 的共吸附提供了可能。图 1(b) 是硫化物对 Hg⁰ 吸附性能的比较, 同样从图中可以明显区分出 CuS 与 ZnS 对 Hg⁰ 的吸附性能差异。ZnS 在吸附 0.5 h 后失去了活性, 而 CuS 在 3 h 内 Hg⁰ 去除效率仅下降约 0.3%。同时由于 CuS/AC 上的 CuS 更均匀地分散在 AC 上, CuS/AC 表现出优于 CuS 的 Hg⁰ 吸附能力。图 1(c) 可以发现, 在 120 °C 吸附条件下, CuO 和 Fe₂O₃ 基本没有吸附 Hg⁰ 的能力, 可能需要较高温度才能激发这 2 种金

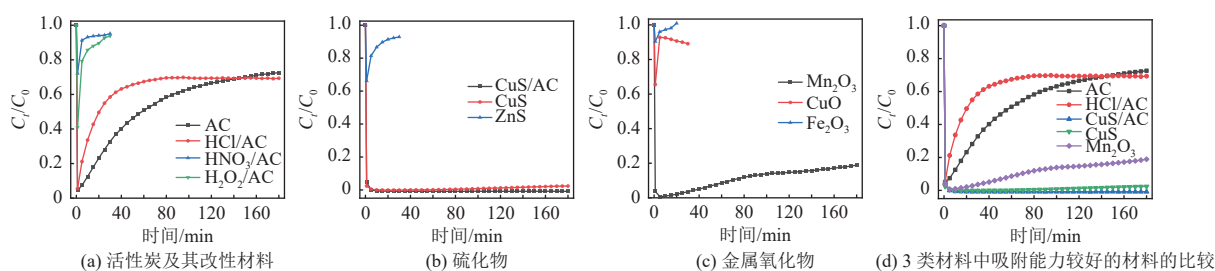


图 1 不同吸附材料在 N_2 条件下对 Hg^0 的吸附性能

Fig. 1 Hg^0 adsorption performances of different adsorbents under N_2 conditions

属氧化物的吸附活性。这可能是由于 CuO 和 Fe_2O_3 纯化合物不具备较大的孔径及比表面积, 无法与 Hg^0 进行反应。根据 XU 等^[17] 的研究, CuO 改性后的 TiO_2 在低温段的脱汞效率达 98%。 Mn_2O_3 表现出较佳的 Hg^0 吸附性能, 其初始 Hg^0 去除效率达 100%, 且 180 min 后效率仍达约 80%。结合图 1(d) 可以发现, Mn_2O_3 对 Hg^0 的吸附能力优于 AC。 HCl/AC 与 CuS/AC 对汞的吸附效果差异较大, CuS/AC 吸附性能优于 HCl/AC 。因此, 推测 Hg^0 的吸附主要是化学吸附而不是物理吸附。吸附效率从优到劣分别是 CuS/AC (100%) > CuS > Mn_2O_3 > AC > HCl/AC > H_2O_2/AC > ZnS > CuO > HNO_3/AC > Fe_2O_3 (1.97%)。

根据式(2)积分计算得到不同材料的 3 h 吸附容量(图 2)。其中, AC 和 HCl/AC 的吸附容量分别为 625.7 $\mu g/g$ 和 416.1 $\mu g/g$; CuS 及 CuS/AC 的吸附容量分别为 1 745.2 $\mu g/g$ 和 1 805.4 $\mu g/g$ 。 Mn_2O_3 在吸附效率上虽然与 CuS/AC 及 CuS 相近, 但由于氧化物密度较大、用量较多, 其吸附容量仅为 593.2 $\mu g/g$ 。然而, HNO_3/AC 、 H_2O_2/AC 、 ZnS 、 CuO 、 Fe_2O_3 这 5 种吸附材料基本无 Hg^0 吸附活性, 其吸附容量均小于 35 $\mu g/g$ 。

2.2 不同吸附材料的表征分析

通过 BET、XPS 等表征手段分析了 AC、 HCl/AC 、 CuS 、 CuS/AC 和 Mn_2O_3 的物理化学特征。图 3(a) 和 (b) 是 AC、 HCl/AC 、 CuS/AC 的 N_2

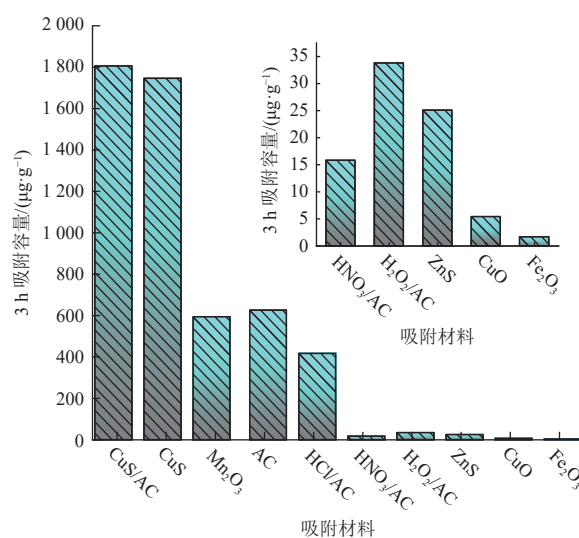


图 2 不同吸附材料的吸附容量比较

Fig. 2 Comparison of adsorption capacities of different adsorbents

吸附-脱附等温线图, 其均属于 I 类等温线, 说明其结构中主要以微孔为主。根据表 1 数据可以发现, 改性后的 AC 材料比表面积均有了较大的提升, 特别是 CuS/AC 的比表面积达 2 788.84 m^2/g , 且平均孔径也相对减小。图 3(c) 显示, CuS 的 N_2 吸附-脱附等温线属于 IV 类, 可观察到毛细管凝聚产生的滞后现象; 同时, 由于回滞环等温线没有明显的饱和吸附平台, 说明 CuS 的孔结构较不规整。其比表面积和平均孔径分别为 14.04 m^2/g 和 12.11 nm, 属于介孔材料。图 3(d) 显示 Mn_2O_3 属

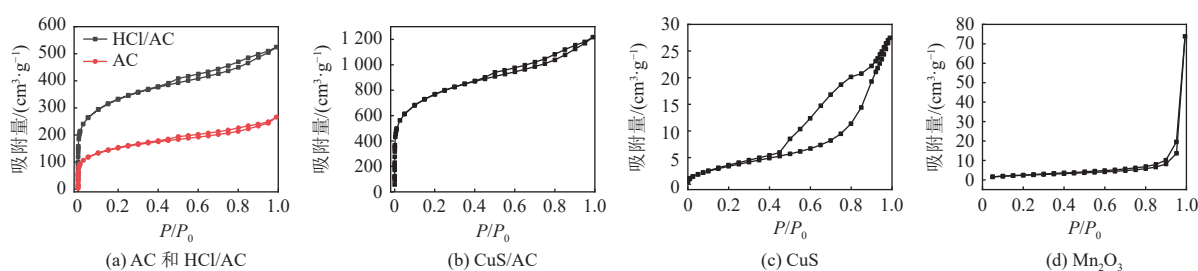


图 3 不同吸附材料的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms for different adsorbents

于Ⅲ类等温线,具有非多孔性金属氧化物的特征。结合比表面积(8.86 m²/g)以及平均孔径(51.58 nm),可以判断出 Mn₂O₃ 属于大孔材料。根据 BET 测试及 Hg⁰ 吸附性能结果,未发现不同孔径类型对 Hg⁰ 吸附的影响,甚至介孔、大孔材料表现出优于微孔材料的 Hg⁰ 吸附性能,说明在 Hg⁰ 的去除过程中化学吸附可能起主导作用。

表 1 不同吸附材料的 BET 主要数据

Table 1 BET data for different adsorbents

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
AC	539.27	3.05
HCl/AC	1 182.00	2.75
CuS/AC	2 788.84	2.75
CuS	14.04	12.11
Mn ₂ O ₃	8.86	51.58

为了证明化学吸附在 Hg⁰ 吸附过程中的重要作用,进一步通过 XPS 分析了 CuS 和 Mn₂O₃ 在吸附 Hg⁰ 前后表面元素的价态变化。图 4(a)和(b)

分别为 CuS 吸附 Hg⁰ 前后的 Cu 2p 和 S 2p 轨道的谱图。结果表明, Cu 2p 谱图中位于 931.4 eV 和 951.4 eV 的特征峰属于 Cu⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 分裂缝,位于 933.7 eV 和 953.7 eV 的则属于 Cu²⁺,而位于 943.4 eV 处的宽峰为 Cu²⁺ 的振荡峰^[21]。吸附 Hg⁰ 后, Cu²⁺ 的特征峰比例从 40.3% 降低至 38.5%。在 S 2p 谱图中,位于 161.8、163.8 和 168.8 eV 处的谱峰分别属于 S²⁻、S_n²⁻ 和 SO₄²⁻,且其峰面积占比分别为 37.7%、16.2% 和 46.1%。其中 S²⁻ 和 S_n²⁻ 为 CuS 结构中的不同硫形态,而 SO₄²⁻ 可能为合成或测试过程中表面部分硫物种被氧化所致。从图 4(b)中可以明显观察到,吸附 Hg⁰ 后, S_n²⁻ 的比例显著减少,降低为 11.5%,而 S²⁻ 的比例则提高至 40.1%。结合后续 Hg⁰-TPD 的形态分析,可以推测 CuS 中的 Cu²⁺ 和 S_n²⁻ 可作为电子受体,将吸附的 Hg⁰ 氧化为 Hg²⁺,并与 S²⁻ 进一步结合生成稳定的 HgS。同样,对 Mn₂O₃ 反应前后的 XPS 谱图进行拟合分析,结果如图 4(c)和(d)所示。Mn 2p 谱图中位于 641.2 eV 和 643.2 eV 的特征峰分别归属

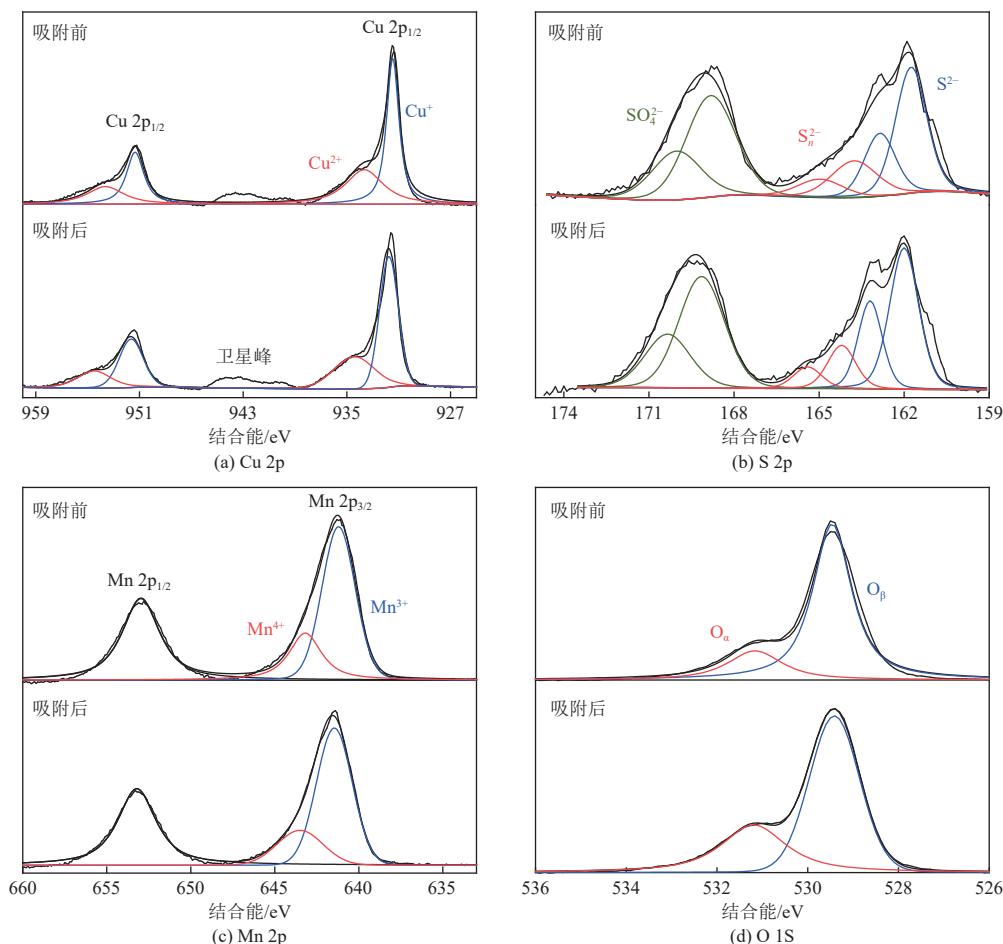


图 4 CuS 及 Mn₂O₃ 吸附 Hg⁰ 前后的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of CuS and Mn₂O₃ before and after Hg⁰ adsorption

于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} ^[22], 面积占比为 71.6% 和 28.4%; 而经过 Hg^0 吸附后其峰面积占比分别变为 76.7% 和 23.3%。图 4(d) 中 O 1s 谱图中位于 529.5 eV 和 531.2 eV 的特征峰分别对应于晶格氧(O_β)和化学吸附氧(O_α), 面积占比为 79.3% 和 20.7%。 Hg^0 吸附后, O_β 的比例降低为 65.4%, 而 O_α 的比例则相应的增加至 34.6%。这说明 Mn_2O_3 中的高价态 Mn^{3+} 可将 Hg^0 氧化, 并与晶格氧结合形成 HgO 。

2.3 CVOCs 对脱汞活性的影响研究

以 CB 为例考察了 CVOCs 对不同材料 Hg^0 吸附性能的影响。如图 5 所示, 由于 HNO_3/AC 、 H_2O_2/AC 、ZnS、CuO 自身 Hg^0 吸附性能较低, 在 CB 共存时无法观察到显著的变化。对于 AC 和

HCl/AC, 虽然其自身 Hg^0 吸附性能接近, 但加入 CB 进行共吸附时, AC 吸附性能基本保持不变, 而 HCl/AC 明显受到了抑制, 降低了对 Hg^0 的吸附能力。对于金属硫化物, CB 的存在抑制了 CuS 的吸附性能。在前 20 min, CuS 对 Hg^0 的吸附效率表现出从 80% 至 100% 的振荡上升趋势。在继续保持约 20 min 的完全吸附后, 其吸附效率开始逐渐降低且在 180 min 时降低至 78%。CuS/AC 在实验条件下对 Hg^0 的吸附性能不受 CB 的影响。后续可延长反应时间使 CuS/AC 达到 50% 穿透后进一步考察 CB 的影响。 Mn_2O_3 在 CB 存在时对 Hg^0 的吸附性能急剧下降, 其在 180 min 的 Hg^0 去除效率从约 80% 降低至约 15%。

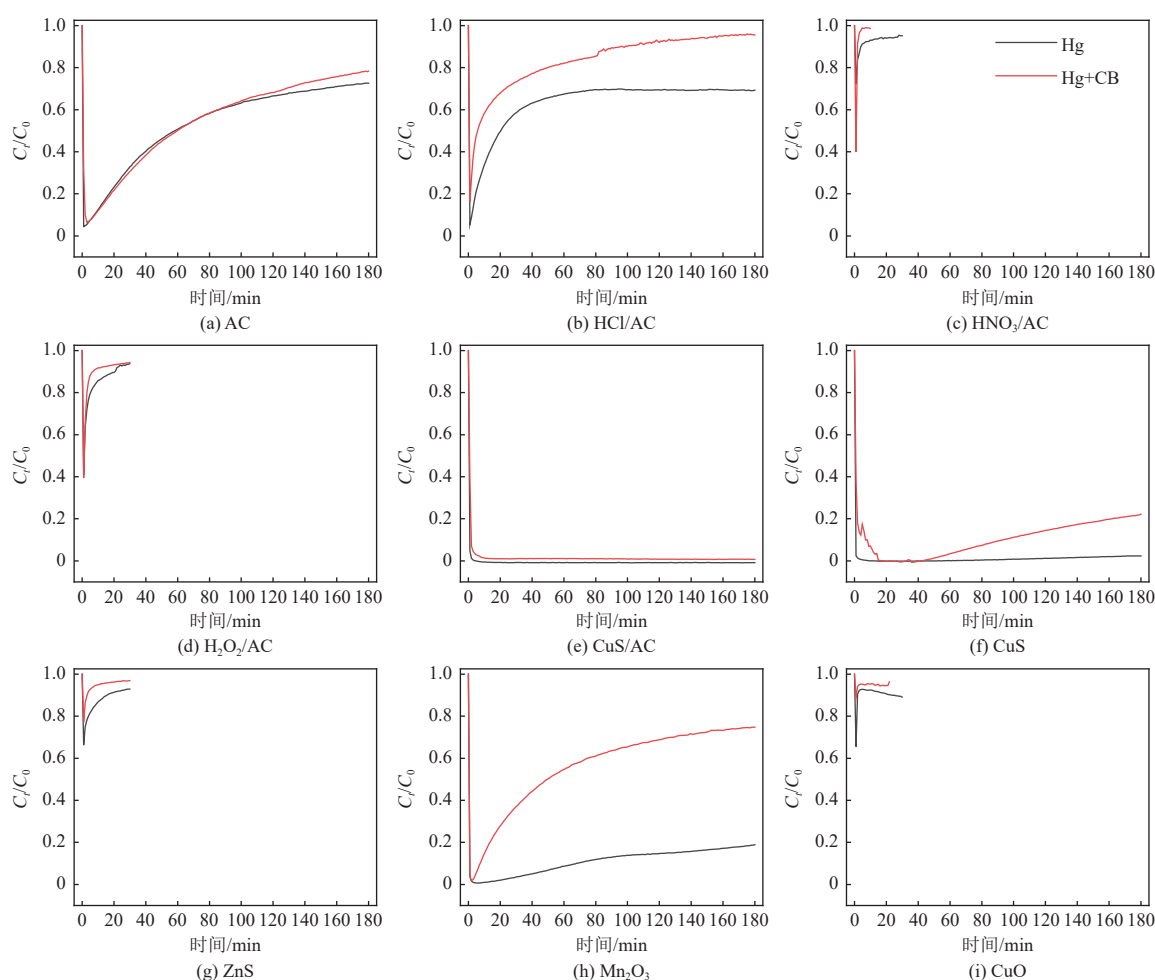


图 5 CB 对不同材料 Hg^0 吸附性能的影响

Fig. 5 Effects of chlorobenzene on the Hg^0 adsorption performance of different materials

图 6 分析了 5 种具有吸附性能材料的 Hg^0 吸附效率。其中, HCl/AC、 Mn_2O_3 下降趋势明显, AC、CuS/AC 基本保持不变, CuS 吸附效率有所下降。 Mn_2O_3 吸附活性下降后与 AC 较为相近, 这与汞吸附曲线上二者曲线类似相吻合。

2.4 Hg^0 -TPD 结果分析

在 Hg^0 条件下, 不同材料的 Hg^0 -TPD 结果如图 7 所示。AC 上结合 Hg^0 只有一种形态, 脱附温度达 208 $^{\circ}C$, 根据尚未改性的活性炭吸附汞的原理, 该形态为物理吸附的 $Hg^{0[23]}$, 但此温度相对物

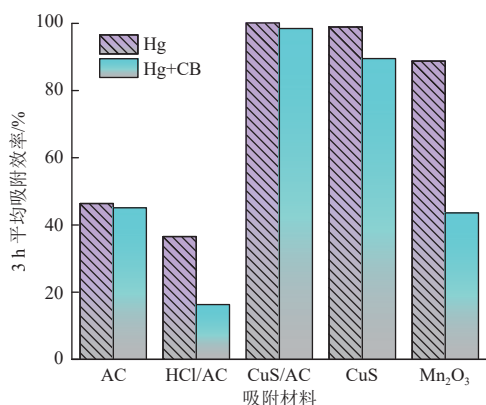


图 6 不同吸附材料在不同气氛下吸附效率对比图
Fig. 6 Comparison of adsorption efficiency of different adsorbents under different atmospheres

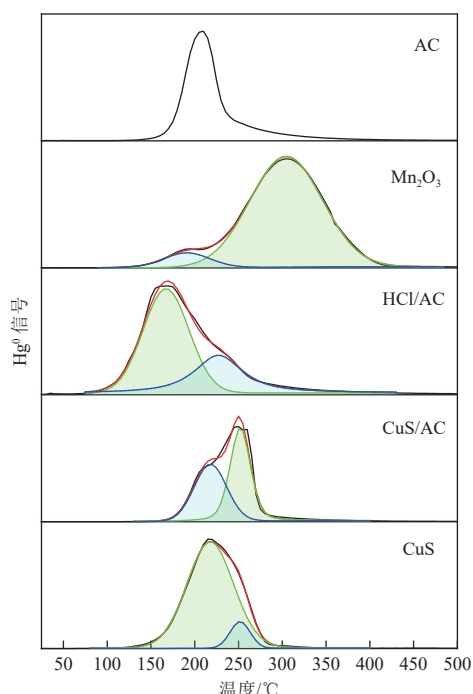
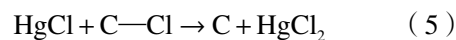
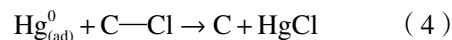
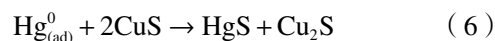


图 7 不同材料 Hg⁰ 吸附条件下的 Hg⁰-TPD 曲线
Fig. 7 Hg⁰-TPD curves of different materials under Hg⁰ adsorption conditions

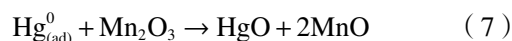
理吸附较高,推测可能是活性炭上孔径发达,物理吸附的 Hg⁰ 深入活性炭内部,难以脱离,提高了脱附温度。HCl/AC 中位于 167 °C 的脱附峰归属于物理吸附的 Hg⁰,但其低于 AC 的脱附峰温度,可能是 HCl 改性过程中破坏或堵塞了活性炭的孔径结构,使 Hg⁰ 停留在活性炭表层,易于脱附;另一个 227 °C 的峰归属于 HgCl₂。结合 HCl 处理后形成的 C—Cl 共价键分析可能的反应机理为气态 Hg⁰ 被活性炭捕捉成为吸附态的 Hg⁰,然后和 HCl/AC 中活性位点 C—Cl 反应生成 HgCl₂,反应式如下:



CuS 和 CuS/AC 的 2 个脱附峰温度均为 218 °C 和 252 °C,分别对应 β-HgS 和 α-HgS 的分解温度^[24-25],没有物理吸附的 Hg⁰。其中,CuS 中 β-HgS 和 α-HgS 的面积比为 9.6 : 1,CuS/AC 中 β-HgS 和 α-HgS 的面积比为 0.86 : 1。由于 α-HgS 的分解温度更高,因此 CuS/AC 对 Hg⁰ 的吸附稳定性高于 CuS。这可能是 CuS/AC 上的 CuS 更加分散,有利于 α-HgS 的形成,或者是 AC 捕捉 Hg⁰ 后与 CuS 比 CuS 直接吸汞反应更有利于比较稳定的 α-HgS 的形成,其反应式如下:



吸附 Hg⁰ 后的 Mn₂O₃ 在 191 °C 及 305 °C 附近出现脱附峰,分别对应于物理吸附的 Hg⁰ 和 HgO。根据 2 个峰的面积可以推断出在 Mn₂O₃ 的吸附中 HgO 为主要的吸附形态,推测反应式如下:



研究考察了 CB 与 Hg⁰ 共吸附对不同材料 Hg⁰ 脱附性能的影响(图 8)。结果显示,AC 中峰位置为 221 °C,略高于 Hg⁰ 吸附后的脱附温度(208 °C),而 HCl/AC 中物理吸附态 Hg⁰ 消失,仅存在位于 219 °C 的脱附峰。这说明 CB 的共吸附可促进物理吸附态 Hg⁰ 向 HgCl₂ 转化,但是 CB 的竞争吸附作用也导致了 HCl/AC 活性的下降。因此,可以推测 AC 上存在吸附 Cl 和 Hg⁰ 的活性位点,当 Cl 的活性位点尚未饱和时,不会影响 Hg⁰ 的吸附(HCl/AC 和 AC 单独吸附 Hg⁰ 的性能接近,AC 在单独吸附 Hg⁰ 和 CB 共存时的吸附性能接近);而当 Cl 的活性位点饱和时,可能抢占 Hg⁰ 的活性位点造成其吸附能力下降(HCl/AC 单独吸附 Hg⁰ 的性能优于 CB 共存时的性能)。CuS 和 CuS/AC 在 CB 共存时的 Hg⁰-TPD 曲线无明显的变化。这说明 CB 并不会改变 Hg⁰ 在 CuS 上的吸附形态,但其竞争吸附作用导致了 CuS 对 Hg⁰ 吸附性能的降低。对于 Mn₂O₃,其在 CB 共存下的 Hg⁰-TPD 曲线中,位于 156、202、270 °C 的脱附峰分别归属于物理吸附的 Hg⁰、HgCl₂ 和 HgO。HgCl₂ 脱附峰的出现同样说明 CB 的存在可诱导 Hg⁰ 低温吸附转化,但是 CB 的竞争吸附作用导致了其 Hg⁰ 吸附性能下降。

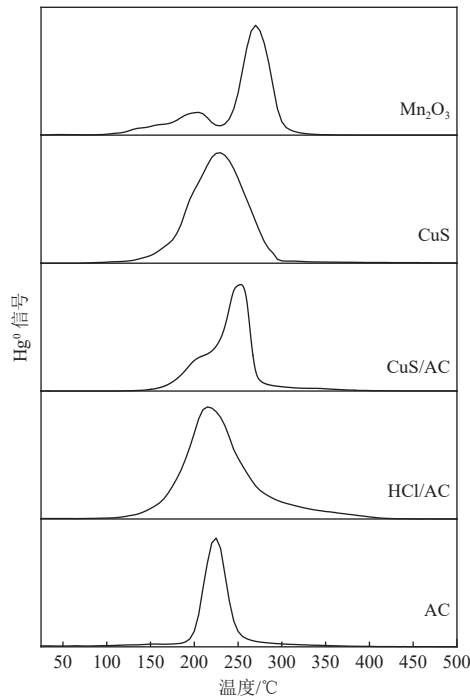


图 8 不同材料在 Hg^0 +CB 氛围下吸附后的 Hg^0 -TPD 曲线

Fig. 8 Hg^0 -TPD curves of different materials after adsorption under Hg^0 +CB atmosphere

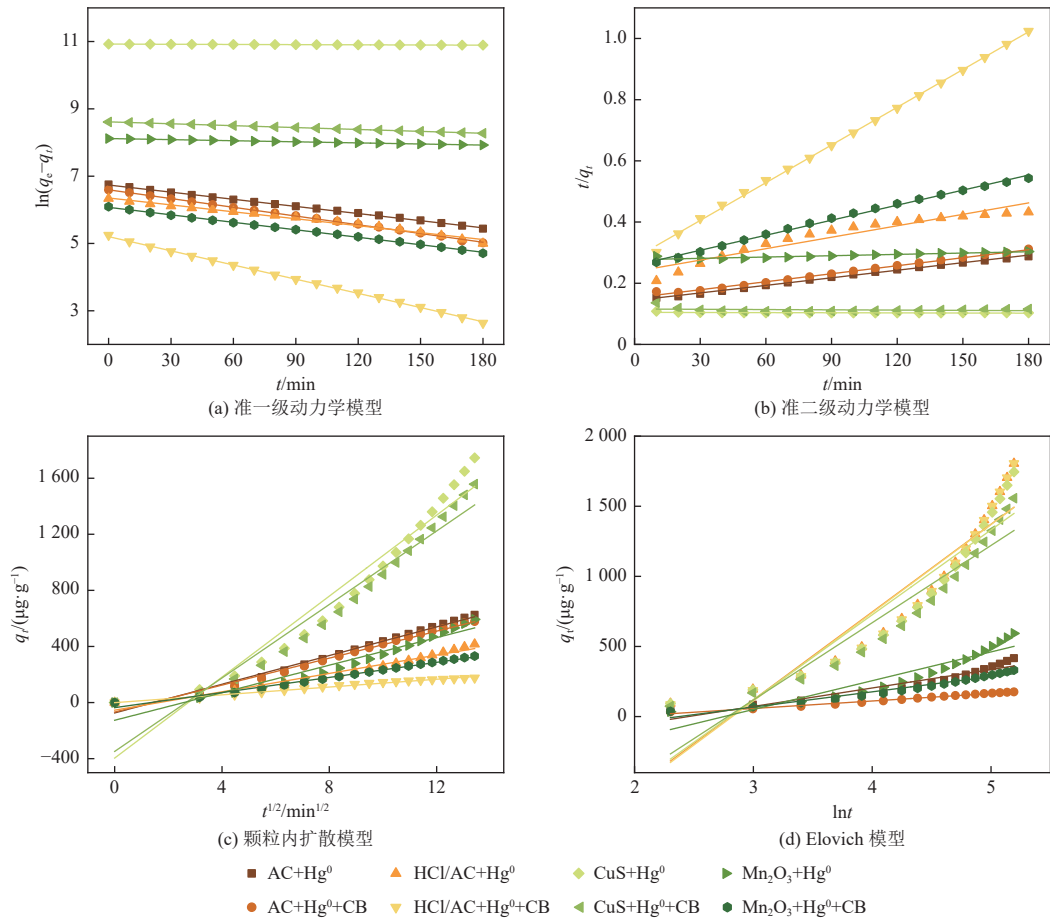


图 9 不同吸附材料对 Hg^0 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 9 Kinetic analysis of mercury adsorption over different adsorbents

2.5 Hg^0 吸附动力学分析

采用了不同的动力学模型分析了 AC、HCl/AC、CuS、 Mn_2O_3 分别在单独吸附 Hg^0 及 CB 共存条件下的吸附动力学, 包括准一级动力学、准二级动力学、颗粒内扩散及 Elovich 模型。相关计算方程如下^[26]:

$$\text{准一级模型: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\text{准二级模型: } t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (9)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (10)$$

$$\text{Elovich模型: } q_t = 1/\beta \times \ln(\alpha\beta) + \ln t/\beta \quad (11)$$

式中: q_t 和 q_e (mg/g) 分别为 t 和平衡时刻的 Hg^0 吸附容量, t (min) 为反应时间, k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$) 和 k_p ($\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1/2}$) 分别表示准一级、准二级和颗粒内扩散模型的速率常数。 α ($\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$) 代表 Elovich 模型的初始速率, β (min^{-1}) 与表面覆盖程度和化学吸附活化能有关。

通过最小二乘法拟合上述方程, 得到图 9 及表 2 的 4 种模型的拟合结果, 其相关系数 (R^2) 最大的模型被认为是描述 Hg^0 吸附动力学行为的最

佳模型。结果表明,对于不同材料,无论 CB 是否共存, Hg^0 的吸附过程均符合准一级动力学模型,其 R^2 均大于 0.99(除 $\text{HCl}/\text{AC}+\text{Hg}^0$, $R^2=0.9863$)。这说明 Hg^0 的吸附主要受外部传质过程主导。AC 的准二级动力学模型拟合曲线的 R^2 也大于 0.99,说明 Hg^0 在 AC 上的吸附过程同时受到化学吸附的影响。此外,对于 HCl/AC 和 Mn_2O_3 , 在 CB 共存条件下的 R^2 分别从 0.9149 和 0.8834 提

高至 0.9990 和 0.9960。这进一步证明了 CB 的存在可以诱导 Hg^0 在 HCl/AC 和 Mn_2O_3 向化学吸附 HgCl_2 转化。基于模型分析结果,通过准一级动力学方程计算参数可预测不同材料的饱和吸附容量。AC、 HCl/AC 、 CuS 、 Mn_2O_3 的 Hg^0 吸附容量分别为 842.5、573.4、55505.6、3352.6 $\mu\text{g}/\text{g}$, 而当 CB 共存时,4 种材料的 Hg^0 吸附容量分别降低至 730.3、181.7、5504.1、434.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

表 2 基于不同模型计算的不同吸附材料对 Hg^0 的吸附动力学参数

Table 2 Calculated kinetic parameters of Hg^0 adsorption over different adsorbents based on different models

吸附材料	准一级动力学		准二级动力学		颗粒内扩散		Elovich		
	R^2	$k_1 \times 10^{-3}/(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_2 \times 10^{-6}/(\text{g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2	$k_p/(\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1})$	R^2	$\alpha \times 10^{-2}/(\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1})$	$\beta \times 10^{-3}/(\text{min}^{-1})$
AC+ Hg^0	0.9991	7.06	0.9974	4.74	0.9861	51.15	0.9136	1.13	7.59
AC+ Hg^0 +CB	0.9990	8.65	0.9950	4.99	0.9863	48.06	0.9892	0.78	18.70
$\text{HCl}/\text{AC}+\text{Hg}^0$	0.9863	6.86	0.9149	6.56	0.9738	32.75	0.8728	3.78	1.60
$\text{HCl}/\text{AC}+\text{Hg}^0$ +CB	0.9994	14.05	0.9990	59.91	0.9874	13.92	0.8724	3.74	1.59
$\text{CuS}+\text{Hg}^0$	0.9999	0.18	0.3198	—	0.9313	144.40	0.8750	3.68	1.65
$\text{CuS}+\text{Hg}^0$ +CB	0.9998	1.88	0.0587	—	0.9419	131.04	0.8953	3.40	1.81
$\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Hg}^0$	0.9999	1.08	0.8834	0.07	0.9424	49.11	0.8893	1.31	4.87
$\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Hg}^0$ +CB	0.9989	7.41	0.9960	10.40	0.9880	26.94	0.9574	1.01	9.22

3 结论与展望

本研究合成了 10 种常见的吸附材料,分别考察了其对 Hg^0 的吸附性能及 CB 对 Hg^0 的吸附性能的影响,并结合 Hg^0 -TPD 实验研究其 Hg^0 吸附反应机理及 CB 的影响机制,具体结论如下。

(1)在纯 Hg^0 吸附实验中,发现不同吸附材料对 Hg^0 的吸附能力差异明显,其吸附效率从高到低依次为 $\text{CuS}/\text{AC} > \text{CuS} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{AC} > \text{HCl}/\text{AC} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{AC} > \text{ZnS} > \text{CuO} > \text{HNO}_3/\text{AC} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。 CuS/AC 、 CuS 的 3 h 吸附容量达 1805.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 1745.3 $\mu\text{g}/\text{g}$,且在实验范围内仍未达到穿透。

(2)加入 CB 共吸附后, HCl/AC 、 CuS 、 Mn_2O_3 对 Hg^0 的吸附活性有所降低,其中 HCl/AC 、 Mn_2O_3 的吸附效率降低约 50%,抑制作用明显;但对于 AC 和 CuS/AC ,CB 的存在表现上并没有降低 Hg^0 的吸附活性。

(3)XPS 和 Hg^0 -TPD 实验结果表明,AC 仅对 Hg^0 进行了物理吸附; HCl/AC 中同时存在 HgCl_2 和物理吸附的 Hg^0 ; CuS/AC 、 CuS 主要存在吸附形态为 HgS ; Mn_2O_3 中汞的主要存在形态为 HgO 。

加入 CB 共同吸附后, CuS 和 CuS/AC 的吸附形态无明显变化,而由于 CB 在 AC 和 Mn_2O_3 上的共吸附作用促进了 Hg^0 向 HgCl_2 转化。

(4) Hg^0 的吸附动力学分析结果表明,AC、 HCl/AC 、 CuS 、 Mn_2O_3 对 Hg^0 的吸附过程主要受外扩散主导,而 CB 共存促进可促进 HCl/AC 和 Mn_2O_3 对 Hg^0 的化学吸附。

本研究仅选取 CB 作为 CVOCs 的代表污染物,模拟有机含汞废气,但实际工业废气中存在多种 CVOCs,同时结合实验结果分析中出现的问题,提出进一步深入研究的建议。

(1)模拟多种 CVOCs 与 Hg^0 共吸附场景,研究不同 CVOCs 对 Hg^0 吸附活性的影响。

(2)考察氧化性气体(如 O_2 、 Cl_2)等、还原性气体(如 SO_2 、 CO 等)、水蒸气等组分对不同吸附材料性能的影响。

(3)本研究仅在 3 h 内对吸附材料进行了性能测试,但对于吸附性能较好的材料无法判别 CB 的影响,可考虑延长反应时间至吸附穿透 50% 以上,以验证动力学拟合预测的吸附容量结果。

参考文献 (References) :

- [1] DE SIMONE F, GENCARELLI C N, HEDGECOCK I M, et al. Global atmospheric cycle of mercury: A model study on the impact of oxidation mechanisms[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(6): 4110-4123.
- [2] LIU Guangliang, CAI Yong, PHILIPPI T, et al. Distribution of total and methylmercury in different ecosystem compartments in the Everglades: Implications for mercury bioaccumulation[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(2): 257-265.
- [3] ZENG Qiang, LI Min, XIE Shaohua, et al. Baseline blood trihalomethanes, semen parameters and serum total testosterone: A cross-sectional study in China[J]. *Environment International*, 2013, 54: 134-140.
- [4] ZHAO Ke, SUN Xin, WANG Chi, et al. Supported catalysts for simultaneous removal of SO₂, NO_x, and Hg⁰ from industrial exhaust gases: A review[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(10): 2963-2974.
- [5] LI Honghu, PENG Xiyan, AN Miao, et al. Negative effect of SO₂ on mercury removal over catalyst/sorbent from coal-fired flue gas and its coping strategies: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140751.
- [6] TONG Li, XU Wenqing, ZHOU Xuan, et al. Effects of multi-component flue gases on Hg⁰ removal over HNO₃-modified activated carbon[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(8): 5231-5236.
- [7] ZHANG Gen, MU Yujing, LIU Junfeng, et al. Seasonal and diurnal variations of atmospheric peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, and carbon tetrachloride in Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 65-74.
- [8] SONG Ping, GENG Fuhai, SANG Xuefang, et al. Characteristics and sources of non-methane hydrocarbons and halo-carbons in wintertime urban atmosphere of Shanghai, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(10): 5957-5970.
- [9] WANIA F, MACKAY D. A global distribution model for persistent organic chemicals[J]. *Science of the Total Environment*, 1995, 160: 211-232.
- [10] SERRE S D, GULLETT B K, GHORISHI S B. Entrained-flow adsorption of mercury using activated carbon[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2001, 51(5): 733-741.
- [11] 安东海, 韩晓林, 程星星, 等. 不同烟气组分对粉状活性炭吸附汞的影响机理 [J]. *化工学报*, 2019, 70(4): 1575-1582.
- [12] TAN Zengqiang, XIANG Jun, SU Sheng, et al. Enhanced capture of elemental mercury by bamboo-based sorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239: 160-166.
- [13] HSI H C, ROOD M J, ROSTAM-ABADI M, et al. Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of activated carbon fibers (ACFs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(13): 2785-2791.
- [14] SINHA R K, WALKER P L. Removal of mercury by sulfurized carbons[J]. *Carbon*, 1972, 10(6): 754-756.
- [15] 熊银伍, 杜铭华, 步学鹏, 等. 改性活性炭脱除烟气中汞的实验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(35): 17-22.
- [16] XIONG Yinwu, DU Minghua, BU Xuepeng, et al. Experimental research of removing mercury from flue gas by modified activated coke[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(35): 17-22.
- [17] 孙青柯, 黄亚继, 秦翠娟, 等. 金属卤化盐改性沸石脱汞性能 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 2920-2925.
- [18] SUN Qingke, HUANG Yaji, QIN Cuijuan, et al. Removal of mercury using zeolite modified by metal halides[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(5): 2920-2925.
- [19] XU Wenqing, WANG Hairui, ZHOU Xuan, et al. CuO/TiO₂ catalysts for gas-phase Hg⁰ catalytic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 380-385.
- [20] ZHOU Zijian, LIU Xiaowei, LIAO Zhiqiang, et al. Manganese doped CeO₂-ZrO₂ catalyst for elemental mercury oxidation at low temperature[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 152: 285-293.
- [21] MOHAMMAD Mehdi Sabzehmeidani, SAHAR Mahnaee, MEHRORANG Ghaedi, et al. Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds[J]. *Materials Advances*, 2021, 2(2): 598-627.
- [22] XU Haomiao, HONG Qinyuan, LI Jiaxing, et al. Heterogeneous reaction mechanisms and functional materials for elemental mercury removal from industrial flue gas[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, 1(10): 1383-1400.
- [23] 齐璞, 刘学武, 陈淑花, 等. 硫化铜脱汞剂的制备及脱汞性能研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(4): 94-98.
- [24] QI Pu, LIU Xuewu, CHEN Shuhua, et al. Preparation of copper sulfide for removing mercury and study on its properties[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(4): 94-98.
- [25] XU Peng, WU Zhixing, DENG Jiguang, et al. Catalytic performance enhancement by alloying Pd with Pt on ordered mesoporous manganese oxide for methane combustion[J].

- [Chinese Journal of Catalysis](#), 2017, 38(1): 92-105.
- [23] LI Guoliang, ZHANG Mingyu, ZHENG Yang, et al. Research progress on the synergistic treatment of multi pollutants at low temperatures using carbon-based materials[J]. [Sustainability](#), 2024, 16(24): 10965.
- [24] ZHAO Haitao, YANG Gang, GAO Xiang, et al. Hg⁰ capture over CoMoS/γ-Al₂O₃ with MoS₂ nanosheets at low temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 1056-1064.
- [25] YANG Zequn, LI Hailong, FENG Shihao, et al. Multi-form sulfur adsorption centers and copper-terminated active sites of nano-CuS for efficient elemental mercury capture from coal combustion flue gas[J]. [Langmuir](#), 2018, 34(30): 8739-8749.
- [26] HONG Qinyuan, XU Haomiao, SUN Xiaoming, et al. *In-situ* low-temperature sulfur CVD on metal sulfides with SO₂ to realize self-sustained adsorption of mercury[J]. [Nature Communications](#), 2024, 15(1): 3362.