

# 油茶壳改性生物质炭脱除冶炼烟气中砷的研究

张裕嘉<sup>1,2</sup>, 关利聪<sup>1,2</sup>, 周子贤<sup>1,2</sup>, 许兰翔<sup>1,2</sup>, 刘志楼<sup>1,2,\*</sup>

(1. 江西理工大学战略有色金属绿色低碳冶金江西省重点实验室, 江西赣州 341000;

2. 江西理工大学冶金工程学院, 江西赣州 341000)

**摘要:** 有色冶炼烟气被认为是我国最主要的人为砷排放源之一。由于有色冶炼烟气成分复杂, 从中高效脱除气态砷仍是一个巨大挑战。基于生物质炭表面富含大量官能团及其对砷的强亲和力, 本研究以油茶壳为材料, 采用水热法合成了改性生物质炭吸附剂, 以期实现气相砷的高效捕获。吸附剂表征研究结果表明, 制备的生物质炭呈多孔球形颗粒, 具有较大的比表面积(532 m<sup>2</sup>/g)和发达的微孔结构(0.647 cm<sup>3</sup>/g), 其表面富含大量的 C—O 和 C=O 含氧官能团。砷吸附性能研究显示, 生物质炭吸附剂的最佳吸附温度为 400℃, 此时脱砷能力达到 16.14 mg/g, 优于传统矿物吸附剂。此外, 在 8 g/kg SO<sub>2</sub>、10 g/kg HCl 和 16% CO<sub>2</sub> 浓度下生物质炭吸附剂砷的吸附容量均保持在 10 mg/g 以上, 显示出较强的抗酸性气体中毒能力。进一步的研究表明, 冶炼烟气中 O<sub>2</sub> 有利于砷的脱除, 而 H<sub>2</sub>O 对砷的去除有轻微的抑制作用。分析吸附产物发现, 在 250℃ 和 N<sub>2</sub> 气氛下, 吸附产物中砷主要以 As<sup>5+</sup> 的形式存在, 占总砷比例的 62.7%; 升高温度和增加 O<sub>2</sub> 浓度均会提高吸附产物中 As<sup>5+</sup> 的比例, 砷的氧化在砷的脱除过程中起着重要的作用。烟气中气态 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 首先通过物理吸附富集于生物质炭表面, 随后被生物质炭表面的含氧官能团氧化为稳定的 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。吸附后的生物质炭可通过碱浸法实现循环再生, 经过 10 次循环后, 其除砷能力仅下降了 30%, 证实了油茶壳生物质炭具有良好的脱砷再生性能。本研究结果表明生物质炭在砷污染物控制领域具有优异的工业应用潜力。

**关键词:** 烟气治理; 砷吸附; 气态砷; 生物质炭; 吸附再生

中图分类号: X701

文献标识码: A

## Study on Arsenic Removal from Smelter Flue Gas Using Modified Camellia Oil Shell Biochar

ZHANG Yujia<sup>1,2</sup>, GUAN Licong<sup>1,2</sup>, ZHOU Zixian<sup>1,2</sup>, XU Lanxiang<sup>1,2</sup>, LIU Zhilou<sup>1,2,\*</sup>

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Green and Low Carbon Metallurgy for Strategic Nonferrous Metals, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Non-ferrous smelter flue gas is a major anthropogenic source of arsenic emissions in China. Because the composition of non-ferrous smelter flue gas is complicated, efficient removal of gaseous arsenic remains a significant challenge. Biomass charcoal usually contains abundant functional groups on its surface, which have a strong affinity for arsenic. Therefore, a modified biomass charcoal adsorbent was synthesized by hydrothermal method from *Camellia oleifera* shell. The analysis and characterization results of the adsorbents confirmed that the prepared biomass charcoal has a porous and spherical structure with a large specific surface area (532 m<sup>2</sup>/g) and a well-developed microporous structure (0.647 cm<sup>3</sup>/g). Infrared spectroscopy confirmed that the prepared biomass charcoal also

收稿日期: 2024-11-30

修回日期: 2025-01-10

接受日期: 2025-01-13

DOI: 10.20078/j.eep.20250203

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174334, 52374413); 江西省自然科学基金资助项目(20224ACB214009, 20212ACB204015); 江西省双千高端人才资助项目(2023201087, 2019201040)

第一作者: 张裕嘉(2004—), 男, 江西赣州人, 主要研究方向为有色金属冶金。E-mail: 2839713191@qq.com

通讯作者: 刘志楼(1988—), 男, 河北衡水人, 教授, 主要研究方向为有色金属冶金污染控制与资源循环利用。E-mail: lz18786489@163.com

contains a large number of oxygen-containing functional groups such as C—O and C=O. Gaseous arsenic adsorption experiments determined that the optimal adsorption temperature of biomass charcoal for arsenic is 400 °C, and its maximum arsenic adsorption capacity reaches 16.14 mg/g, which is superior to that of traditional mineral adsorbents. The adsorption capacity of biomass charcoal adsorbent at the concentrations of 8 g/kg SO<sub>2</sub>, 10 g/kg HCl, and 16% CO<sub>2</sub> maintained an adsorption capacity above 10 mg/g, demonstrating a strong resistance to acid gas poisoning. Furthermore, the presence of O<sub>2</sub> in smelting flue gas enhances arsenic removal, whereas H<sub>2</sub>O has a slight inhibitory effect. The final arsenic adsorption product was characterized using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and inductively coupled plasma-high performance liquid chromatography (ICP-HPLC) techniques. The dominant arsenic species in the adsorption product is As<sup>5+</sup>, which accounts for 62.7% of total arsenic at 250 °C and under a pure N<sub>2</sub> atmosphere. Upon increasing the adsorption temperature to 400 °C and O<sub>2</sub> volume concentration to 6%, the proportion of As<sup>5+</sup> increases to almost 100%, indicating that arsenic oxidation plays a crucial role in arsenic removal. The proposed arsenic removal mechanism involves the physical adsorption of gaseous arsenic trioxide on the biomass charcoal surface, followed by oxidation to stable diarsenic pentoxide by the oxygen-containing functional groups, ultimately leading to arsenic purification. The spent biochar can be regenerated through alkaline boiling. After 10 cycles, the arsenic removal of biomass charcoal decreased by only 30%, demonstrating that the biomass charcoal from *Camellia oleifera* shell exhibits good regeneration potential. The above results demonstrate the excellent industrial application potential of biomass charcoal for arsenic pollution control.

**Keywords:** Flue gas treatment; Arsenic adsorption; Gaseous arsenic; Biomass charcoal; Adsorption and regeneration

## 0 引 言

由于致癌性和致畸性, 砷被认为是毒性最大的金属之一, 其化合物毒性排序如下: AsH<sub>3</sub>>As<sup>3+</sup>>As<sup>5+</sup>>As<sup>[1]</sup>。砷污染可通过直接和间接 2 种方式进入人体, 并在人体内脏积累, 造成慢性砷中毒, 过量摄入甚至可导致死亡。有关统计显示, 金属冶炼在气态砷排放中占比高达 35%~65%<sup>[2]</sup>, 这表明金属冶炼已成为砷的主要人为排放源之一。为了控制砷排放, 缓解砷污染, 较多国家制定了与砷排放相关的法律法规。2011 年, 生态环境部印发了《重金属污染综合防治“十二五”规划》, 要求到 2015 年, 重金属污染物地区砷排放量相较于 2007 年下降 15%。

砷以多种形式存在于冶炼烟气中, 其中砷的气态氧化物 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被认为是最常见的形式<sup>[3]</sup>。As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 可溶于水, 因此可以被现有的湿法烟气净化系统去除<sup>[4]</sup>。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的毒性是 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 50 倍<sup>[5]</sup>, 且在水中的溶解度较低, 较难利用现有的大气污染控制技术去除。因此, 对 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的去除是控制冶炼烟气砷污染的关键。目前, 已经提出了 2 种主要方法, 固体吸附剂捕获和氧化吸收<sup>[6]</sup>。有

研究表明, 通过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaClO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等氧化剂溶液洗涤烟气, 可以有效地将 As<sup>3+</sup>氧化为 As<sup>5+</sup><sup>[7-9]</sup>, 从而实现砷的脱除。然而, 烟气中酸性组分(如 SO<sub>2</sub> 和 NO)会降低氧化剂的砷捕获性能或氧化效率<sup>[10]</sup>。此外, 砷污染废水还需要进一步净化。目前认为通过固体吸附剂从烟气中捕获砷是最有效的方法。吸附剂的种类主要包括钙基吸附剂<sup>[11]</sup>、金属氧化物<sup>[12]</sup>和炭基吸附剂<sup>[13]</sup>等。FAN 等<sup>[14]</sup>证明 CaO 可以促进 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的扩散, 结合形成 Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 从而固定气态砷。SONG 等<sup>[15]</sup>通过实验与 DFT 计算证实了 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对于 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化吸附能力, 吸附量可达到 5 mg/g。尽管一些金属氧化物(如 CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)表现出良好的除砷性能<sup>[16]</sup>, 但由于冶炼烟气中酸性气氛对其具有显著抑制作用, 金属氧化物吸附剂在大部分冶炼烟气中吸附砷的效果较差<sup>[17]</sup>。炭基吸附剂主要包括粉煤灰中的未燃炭和活性炭 2 个类型<sup>[18]</sup>。粉煤灰基吸附剂主要由金属氧化物和少量未燃炭组成, 含有一定的微孔结构, 具有来源广泛、价格低廉等优点, 但除砷能力较低<sup>[19]</sup>。一些研究表明, 传统的活性炭可以捕获气态砷<sup>[20]</sup>。近年来, 多孔炭材料因其特殊的表面物理化学性质, 如较大的比表面积、可调的孔

径、丰富的表面活性基团等,一直是研究的热点<sup>[21]</sup>。较大的比表面积与孔隙结构有利于重金属的捕获<sup>[22]</sup>。此外,多孔炭材料对烟气中的酸性气氛具有高耐受性<sup>[23]</sup>。因此,多孔炭有望展现出良好的除砷吸附能力。

油茶壳是生产茶油过程中产生的农业废弃物,含有4种主要成分,包括纤维素、半纤维素、茶皂素和木质素<sup>[24]</sup>。油茶属于山茶科,作为一种经济作物,在我国分布十分广泛,根据国家统计局的报告,2020年全国共有种植油茶林6800万亩。油茶籽产量共计314万t,其中废弃产生的油茶壳占油茶籽重量的50%~60%<sup>[25]</sup>。油茶壳通常作为农业废物,难以带来经济效益。在油茶壳相关的研究中,因为含有丰富的木质素,常被制成活性炭等产品<sup>[26]</sup>。我国每年产生大量的废弃油茶壳,只能通过焚烧处理,造成了严重的环境污染和资源浪费,通过水热炭化将大量的废弃油茶壳转化为炭材料有着显著的科学、经济和环境效益<sup>[27]</sup>。

本研究以油茶壳为原料,采用水热法和物理活化法制备了多孔炭,并将其用于冶炼烟气中砷的吸附<sup>[28]</sup>。系统地表征了多孔炭的物理化学性质,综合研究了冶炼烟气气氛组成对多孔炭除砷效果的影响。通过X射线光电子能谱(XPS)测定所用吸附剂中砷的化学价态<sup>[29]</sup>。该研究可为开发高效、环保的脱砷吸附剂提供支撑。

## 1 实验和理论方法

### 1.1 多孔炭的制备

油茶壳采集自江西赣州,将油茶壳废料脱水、粉碎,然后分别通过100目与200目筛,制得油茶壳粉末。通过控制水热炭化条件,可直接制备高质量的炭微球。具体实验操作:将2.0g过筛后的油茶壳粉末加至60mL去离子水中,搅拌30min,使用超声微波反应器以500W的功率持续超声1h,将所得悬浮液在室温下搅拌6h。将悬浮液装入水热釜,以1℃/min的升温速率在230℃下水热炭化12h,最后以水为溶剂,通过索氏提取去除水热炭化反应产生的焦油等副产物。所得吸附剂前驱体在60℃下干燥24h后,于氩气气氛下600℃焙烧6h得到最终产物,即为生物质多孔炭(COSC)。

### 1.2 样本表征

#### 1.2.1 扫描电子显微镜和能谱分析(SEM)

采用扫描电子显微镜(SEM, Thermo scientific

Apree 2C)对吸附剂材料形貌进行表征分析。在进行测试之前,先将吸附剂材料(粉末)分散于无水乙醇溶液中,经超声处理后滴加至导电胶,以确保吸附剂材料均匀分布在导电胶表面。测试前还需进行喷金处理,以便更好地观察其微观形貌。

#### 1.2.2 X射线衍射光谱(XRD)

采用X射线衍射仪(XRD, Mini Flex600-C)对吸附剂材料物相进行表征分析。在测试前,用玛瑙研钵将吸附剂材料研磨成粉末。测试时辐射源采用Cu-K $\alpha$ ,扫描范围为5°~80°,扫描速率为10(°)/min。

#### 1.2.3 红外光谱(IR)

采用红外谱仪(IR, HORIBA HR Evolution)对吸附剂材料分子的振动与转动过程进行表征分析,测试时波长范围为50~4000cm<sup>-1</sup>。

#### 1.2.4 X射线光电子能谱(XPS)

采用X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)对吸附剂材料表面元素化学价态及相对含量进行表征分析,并以C1s的284.8eV标准结合能进行校准。

### 1.3 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附性能评价

在固定床吸附系统中研究气态砷的去除性能,如图1所示。实验系统由供气系统、气态砷发生器和气态砷捕集反应器组成。在供气系统部分,基础烟气组分为N<sub>2</sub>+6%O<sub>2</sub>,在基础烟气中分别加入8%~16%CO<sub>2</sub>、4%~12%H<sub>2</sub>O、0.5~1.0g/kgHCl和0.3~0.8g/kgSO<sub>2</sub>,考察它们对砷脱除的影响。在氢化物发生器中,通过蠕动泵控制溶液的流速,气态砷发生器生成AsH<sub>3</sub>(g)。在As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成区,AsH<sub>3</sub>在700℃下被O<sub>2</sub>快速氧化为As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。与加热固体砷或液体砷的传统方法相比,该方法操作简单、安全性高并能产生稳定的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>气体流。在As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的捕获过程中,吸附温度为250~500℃。吸附时间设定为60min。在各条件实验中,均使用0.1g多孔炭。吸附实验结束后,使用石墨消解仪对废吸附剂进行消化,设定温度为80℃,废吸附剂在磷酸-硫酸混合溶液中浸出40min,使用电感耦合等离子谱仪(ICP)评估消化液的含砷量。此外,采用液相电感等离子体质谱仪(ICP-HPLC)对浸出液中砷的形态进行分析<sup>[18]</sup>,线性范围为0.999,检出限为0.35mg/g。每组样品至少测试3次,直至相对偏差为±10%。脱砷性能通过砷吸附量来评价,砷吸附量通过以下公式计算:

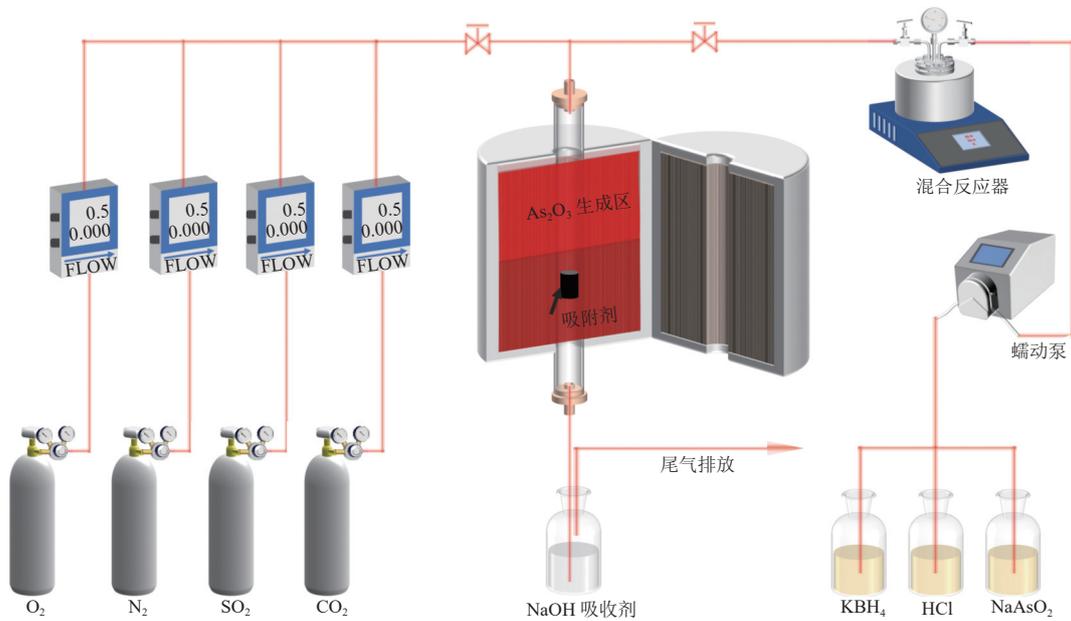


图 1 气态砷吸附固定实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fixed experimental device for gaseous arsenic adsorption

$$q = \frac{C_{As} \times V_{As}}{M} \quad (1)$$

式中:  $q$  为吸附剂的砷吸附量 (mg/g),  $C_{As}$  为溶液中的砷浓度 (mg/L),  $V_{As}$  为溶液的体积 (mg/L),  $M$  为吸附剂的量 (g)。

#### 1.4 吸附剂循环性能分析

通过多次重复循环实验对 COSC 的再生循环性能进行评价。将废样加至 1 mol/L 的 NaOH 溶液中进行溶解, 超声处理 30 min, 然后在 90 °C 下搅拌 2 h, 随后使用去离子水洗涤并干燥。在 400 °C 下测试再生 COSC 的砷去除性能, 循环“吸附-解吸”实验直至吸附剂吸附性能稳定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 多孔炭的表征

首先采用场发射扫描电镜 (SEM) 对 COSC 前驱体与 COSC 的形貌进行表征。如图 2(a)(b) 所示, 首先通过水热炭化与高温活化成功制备表面光滑、粒径均匀 (1~2 μm)、分散性好的炭质微球。从 SEM 图像 (图 2(b)) 可以观察到, 多孔炭在高温活化后显示出球形和无裂纹的形态, 这表明多孔炭具有热稳定性。事实上, 在氩气气氛下对所制备的炭微球进行退火是进一步的炭化过程。如图 2(c) 所示, COSC 样品的球形结构保持完整, 但单个炭微球的表面上存在许多小孔, 是由炭球内部通过缩合和脱羧反应释放出 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等小分子气体而形成的。丰富的孔隙结构利于吸附

位点的暴露, 并为砷的传质提供了运输通道, 进而促进了砷的去除。COSC 的 XRD 衍射图显示, 在 22° 和 43° 附近存在 2 个强且宽泛的馒头峰 (图 2(d)), 这分别是石墨微晶结构 (002) 晶面和 (100) 晶面的特征峰。较宽的衍射峰对应更小的晶粒尺寸, 因此 COSC 的炭粒尺寸较小。通过 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线分析了多孔炭的微观结构, 结果如图 2(e) 所示。等温线表现出典型的 I 型吸附方式, 表明多孔炭中存在丰富的介孔。由表 1 可知, 多孔炭具有较大的比表面积 (532.441 m<sup>2</sup>/g) 和较高的总孔体积 (0.647 cm<sup>3</sup>/g)。上述观察结果证明 COSC 中存在大量的介孔, 有利于增强 COSC 的吸附特性。COSC 的 IR 光谱如图 2(f) 所示, 其中在 3 430 cm<sup>-1</sup> 附近的宽峰属于羟基和羧基中 O—H 的伸缩振动, 2 850 cm<sup>-1</sup> 处的峰可以归因于 C—H 伸缩振动, 1 620 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应于 C=O 伸缩振动, 位于 1 380 和 1 060 cm<sup>-1</sup> 处的峰归于 C—H 和 C—O 引起的伸缩振动。FTIR 结果表明制备的多孔炭吸附剂表面存在大量含氧官能团。

通过 XPS 对吸附剂的 C 和 O 元素化学价态进行了分析。由图 3(a) 所示, 对 C 1s 光谱进行反卷积拟合得到 4 个峰。在 284.64、285.10、286.27 和 288.90 eV 处的峰分别归因于 C—C、C—O、C=O 和 —COOH。图 3(b) 的 O 1s 光谱在 532.38 eV 和 533.47 eV 处显示 2 个特征峰, 分别归属于 C—O 和 C=O。XPS 结果也进一步证实了吸附剂

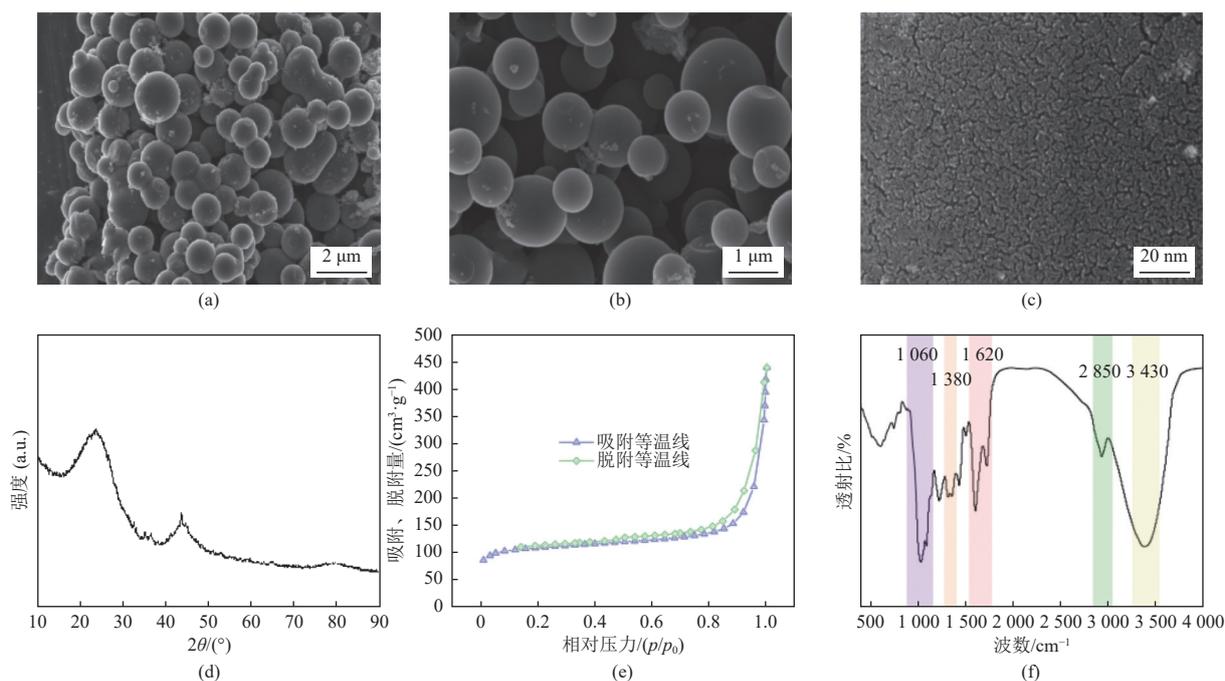


图 2 生物质炭球的 SEM(a-c)、XRD(d)、BET(e)和 IR(f)图

Fig. 2 SEM (a-c), XRD (d), BET (e) and IR (f) images of biochar balls

表 1 多孔炭的孔洞结构特征

Table 1 Pore structure characteristics of porous charcoal

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
多孔炭	532.441	410.363	0.121	0.647

表面存在大量含氧官能团。

## 2.2 COSC 对 $\text{As}_2\text{O}_3$ 的去除性能

首先探究了温度对 COSC 脱砷效果的影响,并在 250~500 °C 范围内进行了温度梯度实验,结果如图 4(a)所示。随着温度升高,在 400 °C 之前 COSC 的除砷能力逐渐增加。当温度达到 400 °C 时,砷吸附量达到最大值 16.14 mg/g。然而当温度超过 400 °C 之后,除砷能力随着温度的升高发生了明显的下降。在不同温度的砷捕获过程中,物理吸附、表面氧化等促进因素和脱附等抑制因素均对砷的去除产生影响。当温度较低时(250~400 °C),促进因素起主导作用。因此,在该温度范围内,COSC 的砷去除性能提高。然而,在较高的温度(400~500 °C)下,由于砷的解吸以及活性炭的分解,抑制因素的作用逐渐增强,最终导致砷捕获能力下降。在工业烟气净化过程中,通常将多孔炭吸附剂注入到尾部烟气(约 250 °C)或 SCR 系统处理前烟气(约 400 °C)。因此,250 °C 和 400 °C 下的除砷能力是评价多孔炭吸附剂性能的重要指标。在 250 °C 和 400 °C 的 6%  $\text{O}_2+\text{N}_2$  气氛中,多孔炭的除砷能力分别为 9.41 mg/g 和 16.14 mg/g,

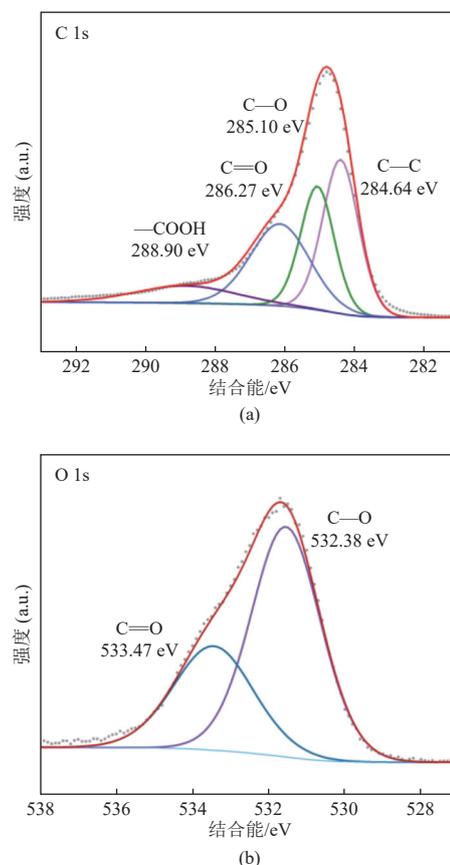


图 3 生物质炭球的 C 1s (a) 与 O 1s (b) XPS 光谱

Fig. 3 C 1s (a) and O 1s (b) XPS spectra of biochar spheres

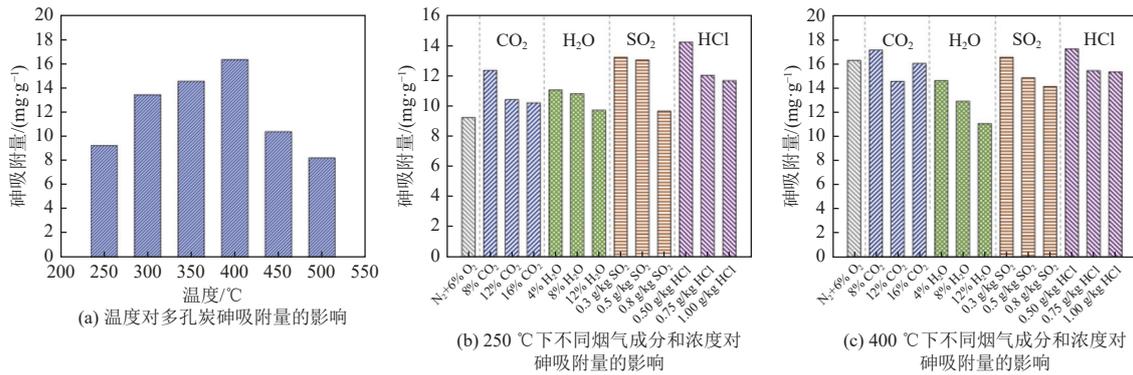


图4 温度及气氛对吸附剂脱砷效果影响

Fig. 4 Effect of temperature and atmosphere on removal of arsenic from adsorbent

高于大部分传统矿物吸附剂。

冶炼烟气中的多种气氛如 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、HCl 和 SO<sub>2</sub> 等均可能对砷的脱除产生影响。因此,如图 4(b)(c)所示,研究了不同气氛成分在 250 °C 和 400 °C 下对多孔炭捕集砷的影响。对于 250 °C 下的气态砷脱除(图 4(b)), 8% 的 CO<sub>2</sub> 对 COSC 去除 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出促进作用。这一结果与理论研究一致,即 CO<sub>2</sub> 吸附在炭表面可以提高吸附位的活性,从而改善砷的氧化吸附。当 CO<sub>2</sub> 浓度从 8% 增加到 16% 时,促进作用减弱,这是由于过量的 CO<sub>2</sub> 与 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在炭表面发生竞争吸附。在 400 °C 的温度下(图 4(c)), 低浓度的 CO<sub>2</sub> 有着较强的吸附增强能力,但当 CO<sub>2</sub> 浓度增高时,脱砷能力反而有所下降。因此在较高的温度下,低浓度的 CO<sub>2</sub> 可以增加炭材料表面活性位点对 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的亲合力。在这 2 种温度条件下, H<sub>2</sub>O 对 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的脱除影响较为复杂。一方面, H<sub>2</sub>O 附着在活性炭上形成含氧官能团,增强了炭质表面的砷吸附能力。另一方面, H<sub>2</sub>O 在高温下对炭材料产生的刻蚀以及与 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的竞争吸附会抑制砷的吸附。因此,在 250 °C 下存在 H<sub>2</sub>O 时,砷去除率增加。然而,在 400 °C 时, H<sub>2</sub>O 对砷的去除也表现出抑制作用。在此温度下, H<sub>2</sub>O 和砷的分子间竞争吸附占主导地位,抵消了氧基团的促进作用,这也可以解释高温下 H<sub>2</sub>O 对除砷的抑制作用。在 250 °C 下, HCl 促进多孔炭捕获砷。前期的工作表明, HCl 可以直接吸附在炭表面形成 C—Cl 键以氧化捕获汞等微量元素<sup>[5]</sup>。类似地,假设 HCl 也可以促进 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在炭表面上的氧化,便解释了 HCl 在 250 °C 下对砷去除的促进作用。当温度升高到 400 °C 时, HCl 对活性中心的竞争吸附减弱了 HCl 的促进作用。在 250 °C 时, SO<sub>2</sub> 对 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的捕集起到

促进作用,但随着其浓度由 0.3 kg/g 升高到 0.8 kg/g, 促进效果逐渐减弱。已有研究表明<sup>[30]</sup>, 吸附 SO<sub>2</sub> 可以增加炭表面对 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的亲合力。然而 SO<sub>2</sub> 和 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的竞争吸附抵消了这种促进作用,在高浓度 SO<sub>2</sub> 的情况下砷吸附量反而发生下降。在 400 °C 时, SO<sub>2</sub> 在表面含氧官能团的催化作用下被氧化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 与 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 竞争活性位点,抑制了烟气中砷的去除。总体而言,多孔炭表现出较高的除砷能力和优异的抗干扰能力,这为多孔炭在冶炼烟气脱砷中的实际应用奠定了基础。

### 2.3 废多孔炭中砷的形态分布

实验制备的 COSC 对气态砷有多种捕获方式,如吸附、冷凝、化学氧化等。为进一步探究 COSC 脱除气态砷的机理,对脱砷反应前后的吸附剂进行了 XPS 光谱分析。如图 5(a)所示,脱砷前,在 COSC 的 As 3d XPS 谱图中未检测到砷的存在,而在 COSC-N<sub>2</sub>-250 的 As 3d XPS 谱(250 °C 下在 N<sub>2</sub> 气氛中捕获的砷)中可以发现 44.90 eV 和 45.95 eV 2 个特征峰,其分别对应 As<sup>3+</sup> 和 As<sup>5+</sup><sup>[19]</sup>。这表明 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在多孔炭表面的吸附主要通过物理吸附和强化学吸附 2 种方式进行。在 COSC-6%O<sub>2</sub>-250 的光谱中(图 5(c)), 吸附产物中 As<sup>3+</sup> 的比例明显下降,说明氧气的存在利于砷的氧化。在 COSC-6%O<sub>2</sub>-400 的 As 3d XPS 谱图中(图 5(d)), As 均以 As<sup>5+</sup> 形式存在,这证明了高温和高氧气浓度均促进吸附剂表面 As<sup>3+</sup> 向 As<sup>5+</sup> 的氧化,进而提高砷的吸附容量。

图 6 为利用 ICP-HPLC 法测量的废吸附剂样品中砷的价态分布。在 250 °C 和纯 N<sub>2</sub> 条件下,废吸附剂中约 62.7% 的砷以 As<sup>5+</sup> 形态被捕获,可能是因为吸附剂表面存在的含氧官能团对 As<sup>3+</sup> 的氧化起到了促进作用。当通入 6% O<sub>2</sub> 时,该占比上

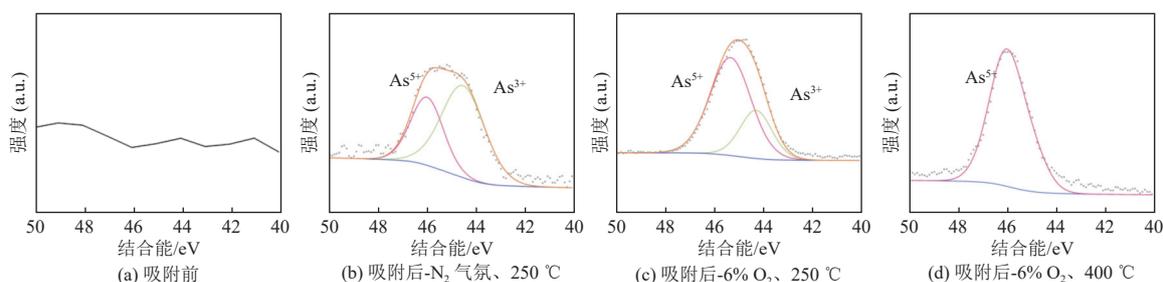


图 5 不同吸附条件下 COSC 样品的 As 3d XPS 光谱

Fig. 5 As 3d XPS spectra of COSC samples under different adsorption conditions

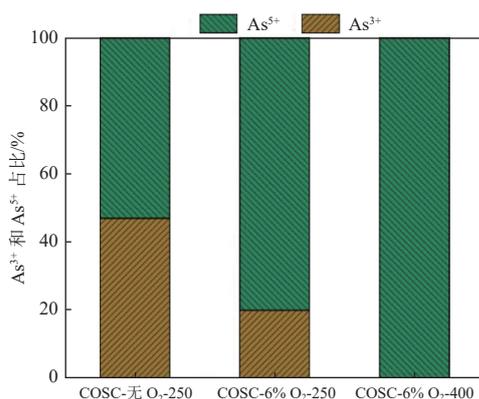
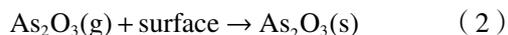


图 6 温度和氧气浓度对吸附砷价态的影响

Fig. 6 Effect of temperature and oxygen concentration on adsorption of arsenic valence

升到 81.7%, 这表明  $O_2$  的通入促进了  $As_2O_3$  的氧化。在 400 °C 和 6%  $O_2$  条件下, 砷经捕集后均为  $As^{5+}$ , 表明温度的升高可进一步促进砷氧化。由于  $As^{5+}$  的毒性远小于  $As^{3+}$ , 多孔炭较强的砷氧化能力证明其是一种较有前景的冶炼烟气脱砷材料。根据分析结果, 吸附剂除砷的主要机理如式 (2)~(4) 所示<sup>[31]</sup>:



## 2.4 COSC 的再生性能

目前对于炭材料脱砷吸附剂的再生循环方法以碱浸法为主, 这可能归因于碱性条件下砷与  $OH^-$  之间的亲和力较高<sup>[20]</sup>。为此, 采用 NaOH 溶液碱浸法对 COSC 的再生性能进行了研究。再生样品的脱砷实验条件为温度 350 °C, 反应时间 1 h, 反应气氛 6%  $O_2$ 。多次循环试验后, COSC 的除砷能力和再生样品中的残留砷量如图 7 所示。从结果可知, 碱浸法可以浸出废吸附剂中大部分砷, 但随着循环次数的增加, COSC 中的砷残留量增加, 砷解吸率下降, 导致除砷性能下降。当循环

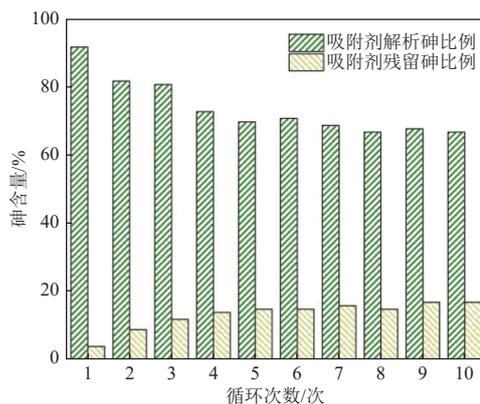


图 7 COSC 吸附剂的再生性能

Fig. 7 Regeneration performance of COSC adsorbent

次数达到 4 次时, 多孔炭的除砷能力下降了约 30%, 其中部分砷与多孔炭吸附剂发生了化学结合, 难以被碱浸去除, 继续增加循环次数至 10 次, 多孔炭的吸附能力并未随着循环次数增加而降低, 这证明了制备的生物炭吸附剂具有良好的循环性能。

## 3 结 论

采用水热炭化油茶壳粉末的方法制备了高比表面积、高孔隙率的生物质基多孔炭, 并对该多孔炭进行了模拟冶炼烟气脱砷性能的测试, 得到了如下结果。

(1) 生物质多孔炭具有优异的脱砷性能, 且该材料对 HCl、 $SO_2$ 、 $CO_2$  等多种冶炼烟气组分具有良好的耐受性。

(2) 在 400 °C 下, 多孔炭对模拟烟气中砷的捕集能力达到 16.14 mg/g, 优于常规吸附剂。

(3) 脱砷后的吸附剂可采用碱浸法进行再生, 10 次循环后脱砷能力仅下降约 30%。

(4)  $As_2O_3$  在多孔炭表面的吸附主要通过物理吸附和强化学吸附 2 种方式进行, 其中吸附剂表面  $As^{3+}$  氧化为  $As^{5+}$  的化学吸附占主导地位, 且高

温和高氧浓度会促进砷的氧化。

实验研究结果表明,多孔炭具有良好的抗酸性气体性能,可作为一种潜在的高效吸附剂用于冶炼烟气脱砷。

#### 参考文献 (References):

- [1] 杨倩, 王方园, 申艳冰. 砷、汞对植物毒性影响及其迁移富集效应探讨 [J]. 能源环境保护, 2020, 34(2): 87-91.  
YANG Qian, WANG Fangyuan, SHEN Yanbing. Study on the effects of arsenic and mercury on phytotoxicity and their migration and enrichment effects[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2): 87-91.
- [2] 李远鹏. 金属氧化物宽温区脱除固化烟气气态砷性能研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2022: 7-10.  
LI Yuanpeng. Removal and solidification of gaseous arsenic by metal oxides from flue gas under a wide temperature range[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2022: 7-10.
- [3] 焦发存, 刘涛, 武成利, 等. 基于热力学平衡计算的煤炭转化过程中砷和汞的迁移转化行为研究 [J]. 广东化工, 2021, 48(16): 7-9.  
JIAO Facun, LIU Tao, WU Chengli, et al. Study on transformation behavior of arsenic and mercury during coal conversion based on thermodynamic equilibrium calculation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(16): 7-9.
- [4] 黎雄. 湿法烟气净化技术组合工艺在生活垃圾焚烧厂中的应用 [J]. 化工设计通讯, 2023, 49(3): 179-181.  
LI Xiong. Application of combined process of wet flue gas purification technology in domestic waste incineration plant[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2023, 49(3): 179-181.
- [5] ZHENG Jianming, SHAH K J, ZHOU Jinsong, et al. Impact of HCl and O<sub>2</sub> on removal of elemental mercury by heat-treated activated carbon: Integrated X-ray analysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 11-17.
- [6] 马昕鹏, 郑力玮, 高明钊, 等. 燃煤烟气砷污染控制技术的研究进展 [J]. 环境化学, 2022, 41(12): 4032-4046.  
MA Xinpeng, ZHENG Liwei, GAO Mingzhao, et al. Review on arsenic pollution control technologies in coal-fired flue gas[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(12): 4032-4046.
- [7] ZHAO Yi, QIU Wen, SUN Zhonghao. Removal of arsenic from flue gas using NaClO/NaClO<sub>2</sub> complex absorbent[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 144: 505-511.
- [8] ZHAO Yi, QIU Wen, YANG Chunyan, et al. Study on a novel oxidation process for removing arsenic from flue gas[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(1): 693-698.
- [9] ZHAO Yi, QIU Wen. Arsenic oxidation and removal from flue gas using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> solution[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 355-362.
- [10] 王媛媛, 张璐, 程洗洗, 等. 立方砷化硼晶体生长、性能及应用研究进展 [J]. 材料导报, 2024, 38(17): 108-117.  
WANG Yuanyuan, ZHANG Lu, CHENG Xixi, et al. Research progress in crystal growth, physical properties and application of cubic boron arsenide[J]. *Materials Reports*, 2024, 38(17): 108-117.
- [11] 李栋, 袁乐乐, 张勇兵, 等. 有色冶金污酸废水资源化研究进展 [J/OL]. 有色金属科学与工程, 2024: 1-11[2024-01-13]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=JXYS20240110001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.  
LI Dong, YUAN Lele, ZHANG Yongbing, et al. Research progress on recycling of waste acid wastewater from non-ferrous metallurgy[J/OL]. *Non-ferrous Metal Science and Engineering*, 2024: 1-11[2024-01-13]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=JXYS20240110001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [12] 黄玉林, 邢佳颖, 王春波, 等. Mn-Fe 复合氧化物脱除燃煤烟气中砷、硒的实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2022, 50(11): 1517-1523.  
HUANG Yulin, XING Jiaying, WANG Chunbo, et al. Experimental study on adsorption of arsenic and selenium in coal fired flue gas by Mn-Fe binary oxide[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(11): 1517-1523.
- [13] 张浩浩, 胡晓炜, 梁洋硕, 等. 改性飞灰吸附燃煤烟气中的砷 [J]. 化工环保, 2024, 44(3): 392-397.  
ZHANG Haohao, HU Xiaowei, LIANG Yangshuo, et al. Arsenic adsorption by modified fly ash from coal-fired flue gas[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2024, 44(3): 392-397.
- [14] FAN Yaming, WENG Qiyu, ZHOU Yuqun, et al. Theoretical study of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorption mechanisms on CaO surface[J]. *Materials*, 2019, 12(4): 677.
- [15] SONG Bing, YUAN Kaiping, WEI Yuexing, et al. In-furnace control of arsenic vapor emissions using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres with good sintering resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 8613-8621.
- [16] 石中亮, 许艾琳, 曹旋. Fe(II)非生物氧化-沉淀联合工艺对 As(V)去除的研究 [J]. 水处理技术, 2024, 50(3): 31-36.  
SHI Zhongliang, XU Ailin, CAO Xuan. Effect of Fe(II) abiotic oxidation-precipitation process on the removal of As(V)[J]. *Technology of Water Treatment*, 2024, 50(3): 31-36.
- [17] 杨世童, 冯钦忠, 刘俐媛, 等. 燃煤烟气脱汞金属氧化物材料研究现状与进展 [J]. 环境保护科学, 2024, 50(5): 49-57.  
YANG Shitong, FENG Qinzong, LIU Liyuan, et al. Preparation, performance index and application prospect of metal oxides for mercury removal[J]. *Environmental Protection Science*, 2024, 50(5): 49-57.
- [18] 姜枫, 冯显露, 王鹏飞, 等. 碳基吸附剂原位吸附底泥重金属离子研究进展 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(10): 4790-4797.  
JIANG Feng, FENG Xianlu, WANG Pengfei, et al. Research progress on *in situ* adsorption of heavy metal ions in sediments with carbon-based adsorbents[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(10): 4790-4797.
- [19] 王丽楠, 杨保国, 谢作明, 等. 铁锰二元氧化物改性粉煤灰对地下水中砷的吸附特性 [J]. 安全与环境工程, 2024, 31(4): 201-212.

- WANG Linan, YANG Baoguo, XIE Zuoming, et al. Adsorption properties of fly ash modified with Fe-Mn binary oxide on As(V)/As(III) in the groundwater[J]. Safety and Environmental Engineering, 2024, 31(4): 201-212.
- [20] 陆梦楠, 张利波, 李玮, 等. 负载铁离子活性炭除砷的研究进展[J]. 化工科技, 2011, 19(6): 65-70.
- LU Mengnan, ZHANG Libo, LI Wei, et al. Research progress on arsenic removal from water using ion-adopted activated carbon[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2011, 19(6): 65-70.
- [21] 徐立环, 刘国强, 苏畅. PVP基多孔炭材料的制备及其电容性能研究[J]. 辽宁化工, 2024, 53(10): 1485-1490.
- XU Lihuan, LIU Guoqiang, SU Chang. Study on preparation and capacitive performance of PVP-based porous carbon materials[J]. Liaoning Chemical Industry, 2024, 53(10): 1485-1490.
- [22] 江杰, 王树飞, 罗豪豪, 等. PRB颗粒填料对Cd<sup>2+</sup>的吸附特征及其孔隙结构动态演变规律[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2024, 55(7): 2504-2515.
- JIANG Jie, WANG Shufei, LUO Haohao, et al. Adsorption characteristics of Cd<sup>2+</sup> and pore structure dynamic evolution of PRB granular fillers[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2024, 55(7): 2504-2515.
- [23] 李嘉欣, 樊珂, 梁一菲, 等. 助剂镧对CO甲烷化抗有机硫中毒性能的影响研究[J/OL]. 中国稀土学报, 2023: 1-10[2023-12-12]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=XTXB20231207003&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- LI Jiaxin, FAN Ke, LIANG Yifei, et al. Study on the effect of lanthanum on the anti-organic sulfur poisoning performance of CO methanation[J/OL]. Chinese Journal of Rare Earth, 2023: 1-10[2023-12-12]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=XTXB20231207003&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [24] 黄家驹. 改性油茶壳生物炭的制备及吸附钕的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2024: 33-34.
- HUANG Jiaju. Study on preparation of modified oil tea shell biochar and adsorption of neodymium[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2024: 33-34.
- [25] 夏美玲, 王允圃, 张淑梅, 等. 油茶壳综合利用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2021, 55(6): 26-38.
- XIA Meiling, WANG Yunpu, ZHANG Shumei, et al. Research progress on comprehensive utilization of camellia oleifera Abel shell[J]. Biomass Chemical Engineering, 2021, 55(6): 26-38.
- [26] 费海燕, 田亚萍, 李晗, 等. 油茶壳微孔活性炭的制备及表征[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(3): 25-30.
- FEI Haiyan, TIAN Yaping, LI Han, et al. Preparation and characteristics of micropore activated carbon from camellia oleifera shell[J]. Biomass Chemical Engineering, 2020, 54(3): 25-30.
- [27] 王辉, 王剑, 王苹, 等. 含砷金(精)矿预处理过程中砷的走向[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(3): 329-337+354.
- WANG Hui, WANG Jian, WANG Ping, et al. Trend of arsenic for the arsenic-containing gold ores or concentrates in the process of pretreatment[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023, 14(3): 329-337+354.
- [28] LIU Zhilou, YANG Shu, LI Ziliang, et al. Three-layer core-shell magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microparticles as a high-performance sorbent for the capture of gaseous arsenic from SO<sub>2</sub> containing flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122075.
- [29] ZHANG Yue, WANG Caijie, HUANG Guoqing, et al. Favorably adjusting the oxygen species over Fe-Mn binary oxide sorbent by directional etching for arsenic oxidation and adsorption[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 281: 119170.
- [30] WU Dawei, LIU Jing, YANG Yingju, et al. Experimental and theoretical study of arsenic removal by porous carbon from MSW incineration flue gas[J]. Fuel, 2022, 312: 123000.
- [31] 廖以人. 燃煤烟气碳基吸附剂脱砷特性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023: 38-39.
- LIAO Yiren. Characteristics of carbon-based adsorbent for arsenic removal from coal-fired flue gas[D]. Changsha: Central South University, 2023: 38-39.