

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021080601

马昕鹏, 郑力玮, 高明钊, 等. 燃煤烟气砷污染控制技术研究进展[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.

燃煤烟气砷污染控制技术研究进展^{*}

马昕鹏 郑力玮 高明钊 朱洪涛 苑春刚 ^{**}

(华北电力大学环境科学与工程系, 保定, 071003)

摘要 砷是煤中常见的痕量有毒元素, 燃煤电厂现有污染控制设备虽可脱除烟气中部分砷化合物, 但由于燃煤量巨大, 由燃煤排放的总砷量仍是最主要的人为大气砷排放源。为了有效控制燃煤过程砷的污染排放, 特别是烟气砷的排放, 国内外学者进行了大量研究。本文综述了近年来燃煤烟气砷污染控制技术的相关研究进展, 分为燃烧前、燃烧中与燃烧后进行论述。燃烧前控制技术主要对煤进行物理与化学等预处理实现砷脱除; 燃烧中通过混煤燃烧与加入添加剂方式使细颗粒物中的砷向粗颗粒物转化, 并与飞灰、底灰一同脱除; 燃烧后利用吸附剂将砷化合物固化从而被污染控制设备捕集。相比之下, 燃烧后控制技术研究最为广泛。各项技术虽可取得较好的砷脱除效果, 但实际应用和作用机理还需进一步探索。

关键词 砷, 烟气, 燃煤, 控制。

Review on arsenic pollution control technologies in coal-fired flue gas

MA Xinpeng ZHENG Liwei GAO Mingzhao ZHU Hongtao YUAN Chungang ^{**}

(Department of Environmental Science & Engineering, North China Electric Power University, Baoding, 071003, China)

Abstract Arsenic is one of the common hazardous trace elements in coal. Although the emitted arsenic can be partly removed by the existing air pollution control devices in coal-fired power plants, the total amount of arsenic emitted by coal burning is huge and coal combustion is still regarded as the most important anthropogenic emission source of atmospheric arsenic. In order to effectively control arsenic emission from coal burning process, especially from flue gas, many studies about arsenic capture and control in flue gas had been carried out. This review summarized the related studies about arsenic pollution control in coal-fired flue gas in recent years, and the techniques were divided into pre-combustion removal techniques, during combustion removal techniques and post-combustion removal techniques. The pre-combustion control techniques are mainly conducted via physical and chemical pretreatment to remove arsenic. The during combustion removal techniques can agglomerate fine particles into coarse particles for easy removal of arsenic by coal blending and chemical additives adding technique. The post-combustion removal techniques capture and immobilize arsenic by adsorbents, and then the captured arsenic will be removed by air pollution control devices. The post-combustion control techniques are the most widely studied strategy among them. Although these technologies achieve considerable arsenic removal efficiency, the further

2021年8月6日收稿(Received: August 6, 2021).

* 国家重点研发计划(2018YFB0605101), 国家自然科学基金(22176056)和中央高校基本科研业务费(2017ZZD07)资助。

Supported by National Key R&D Program of China (2018YFB0605101), the National Natural Science Foundation of China (22176056) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (2017ZZD07).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0312-7525509, E-mail: cgyuan@ncepu.edu.cn

investigations about practical applications and mechanisms are still required in the future.

Keywords arsenic, flue gas, coal combustion, control.

砷是煤中普遍存在、毒性较强且易挥发的痕量元素之一,在煤燃烧过程中,砷可随烟气被释放进入环境导致污染,是重要的人为大气砷排放源^[1~4]。烟气中的砷除一部分以气态形式存在,大部分可在灰尘等颗粒物中富集^[5~10]。无论是气态还是颗粒态砷最终均进入环境并发生迁移转化^[11~12],对人体构成健康风险^[13~17]。

将烟气砷污染控制技术按实施位置分为燃烧前、燃烧中和燃烧后三类控制技术^[18]。燃烧前控制技术的关键是采用物理或化学前处理方法减少煤中的砷含量。煤中砷酸盐和有机砷较少,黄铁矿形态砷居多^[19]。连续化学浸提法分析表明,砷以硫化物结合态为主,其次为有机物结合态,其它形态砷含量与煤种相关^[20]。燃烧中砷污染控制技术的核心是通过混煤燃烧、添加化学药剂将挥发性强的气态砷转化为不易挥发的砷酸盐等,然后与粉煤灰发生凝并或被吸附而被除尘器捕集^[21~22],以达到炉膛出口烟气砷含量降低的目标。燃烧后脱除主要针对末端烟气中的砷,通过吸附剂对其进行物理、化学吸附,实现气态砷在吸附剂表面的固化和稳定化,从而减少烟气中的气态砷含量。

本文综述了近年来烟气砷污染控制领域的研究进展,按燃烧前、燃烧中和燃烧后三类控制技术展开论述^[18],对比分析了不同控制技术的原理、效果和优缺点。

1 烟气砷排放现状(The situation of arsenic emission from flue gas)

燃煤烟气中的砷来源于煤炭,煤中砷含量与地质形成过程密切相关。因此,不同国家和地区燃煤中砷含量差异明显,不同煤种砷含量也不相同。**表1**至**表2**分别列出了不同国家、地区和煤种中砷的含量^[8, 15, 23~26]。世界上煤中砷平均含量为 $8.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。我国煤中砷平均含量为 $3.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,略低于世界平均水平。我国燃煤发电仍然是最主要的能源利用方式,2019年我国燃煤机组发电量为50465 GWh^[27],占总发电量约69%。据统计,2020年我国煤炭产量为39亿t^[28~29],其中45%以上的煤炭被用于燃煤发电^[8]。

表1 不同国家和地区煤砷含量

Table 1 The average contents of arsenic in coal from different countries and areas

国家和地区 Country and Areas	砷丰度/(mg·kg ⁻¹) As	样本数 Number of samples	参考文献 Ref.
中国	3.18	737	[8]
印度	0.1	4	[26]
美国	1.5	—	[30]
俄国	7.8	59	[31]
世界	8.3	119	[32]
中国贵州	3.9	140	[15]
Donets Basin	9.4	—	[23]
Danville	12.7	33	[24]
Springfield	9.4	64	[24]

注:—表示文献中未给出,下同。

Note:—Indicates that it is not given in the literature, the same below.

表2 不同煤种砷的含量

Table 2 The average contents of arsenic in different ranks of coal

煤种 Rank	砷丰度/(mg·kg ⁻¹) As	文献 Ref.
无烟煤	4.86	[33]
烟煤	5.26	[33]
褐煤	11.79	[33]

煤中砷以不同结合形态存在。绝大部分有机结合态砷可被燃烧释放并发生形态转化,粉煤灰中几乎检测不到有机结合态砷;燃烧温度越高,煤中残渣态砷越趋于向可交换态与酸溶态转化,粉煤灰中残

渣态比例降低,气态砷所占比例升高^[34–35]。热力学平衡计算表明,在900—1200 K氧化气氛条件下,砷主要以As₂O₃(g)存在^[34];煤燃烧后,气态砷占总砷含量的24.5%,大多数砷吸附在颗粒物上^[36]。部分不能被脱除的颗粒态、气态砷仍通过末端烟气排放进入大气^[8, 37–40]。2003—2006年,我国工业砷排放逐年增加,2006年达到了902.95 t,其中燃煤电厂砷排放量达到了522.13 t,占总排放量半数以上^[8]。平均每发电1 MWh将产生大气砷排放1.36—9.07 mg^[36]。2000—2006年,燃煤电厂大气砷排放量由354.01 t逐步上升至615.70 t^[38]。2020年中国燃煤电厂的大气砷排放量为216—257 t^[38]。据统计,我国部分地区大气砷平均浓度超过了《国家环境空气质量标准》和世界卫生组织规定的参考值6.0 ng·m⁻³和6.6 ng·m⁻³^[41]。燃煤电厂持续产生的大气砷排放不容忽视。此外,烟气砷污染控制还可以减缓SCR催化剂中毒^[42–43],降低电厂的运行成本。

2 燃烧前控制(Pre-combustion removal)

较早用于燃烧前砷控制的技术是通过煤洗选去除矸石进而达到降低砷含量的目的^[44–45]。根据水溶性强弱,煤中砷可分为硫化物态(36%)、有机结合态(26%)、砷酸盐(17%)、硅酸盐(16%)、水溶解态与可交换态(5%)^[46]。根据砷元素在煤中的主要赋存状态与浸出特征,黄铁矿形态的砷含量较高^[19, 47]。煤矸石中含有大量的黄铁矿^[48–51],洗选煤技术通过去除煤矸石实现有毒元素协同脱除^[52–53]。洗选煤技术可分为湿法洗选煤技术与干法洗选煤技术^[45]。干法选煤技术在空气中进行选煤,利用煤与矸石的物理性质差别,通过外力,如气流、振动、摇动与它们组合作用进行筛选,比如风选、跳汰选、电磁选和空气重介质流化床选煤等^[44]。湿法选煤技术用液态流体作为分选介质,煤矸石密度比煤大,经过流体时,煤矸石被截留后与煤分离^[45],同时一些有毒元素被协同脱除。湿法选煤包括重介质法与浮选法等^[54]。湿法洗选是我国现行的主流技术。王文峰等^[52]的研究表明,基于重介质的物理洗选煤的砷平均脱除率为62.1%,最低为42.5%,最高为84.3%。**表3**中总结了一些文献中洗选煤技术的砷脱除效果,部分文献研究发现,洗选煤技术不同程度上降低了煤中的砷含量。

表3 煤洗选砷脱除效果

Table 3 The arsenic removal efficiency of coal washing

分类 Category	方法 Method	最低效率/% Min	平均效率/% Avg	最大效率/% Max	样本数 N	文献 Ref.
干式	重介质法	42.5	62.1	84.3	6	[52]
干式与湿式	重介质和浮选法	45.3	63.4	84.2	6	[58]
湿式	浮选法	12.5	52.4	89.6	10	[59]
干式与湿式	重介质、跳汰选和浮选法	—	16.5	—	47	[60]

脱除率主要与砷赋存状态密切相关。但也受煤级、粒度以及洗选工艺影响,因此不同样品在不同的洗选工艺中差异较大。褐煤与有机砷含量较高的煤无法通过洗选脱砷,甚至发生严重的砷富集现象。王明仕等^[55]的研究中有4个煤样洗选后砷发生富集,它们的平均富集率为82.4%。这是因为煤中的硫与砷具有很强的相关性,但部分煤中硫可能以有机硫或细分散的矿物存在^[46, 56],导致砷与硫的脱洗率为负。洗选煤的砷脱除效率还与煤的总砷含量与煤粉粒度有关。研究发现,煤中砷含量为0—0.55 mg·kg⁻¹时,砷主要以有机结合态为主,溶解性差、密度小,洗选过程可表现出一定程度的富集;含量为5.55—8.00 mg·kg⁻¹时,煤中的硫化物态砷含量最高,平均脱除率为67.30%;含量大于8.00 mg·kg⁻¹时平均脱除率为49.82%^[46]。此外,有研究发现精末、精小粒、精中粒、精大粒洗选后砷脱除率表现为先变高后降低的趋势,表明它们的脱除程度在精中粒中相对较高^[57]。

洗选煤技术降低了煤炭中所含的灰份和硫份,减少很多因燃煤产生的环境问题。通过洗选煤筛分出煤矸石同时将砷含量降低,但不同研究中砷洗选脱除效率相差较大,存在不确定性,脱除效率受到多种条件的影响。另外,洗选煤会产生大量高砷煤泥等废物^[46, 52, 57–62],存在较高二次污染风险。

3 燃烧中控制(Removal during combustion)

燃烧中砷污染控制技术是在煤燃烧过程中通过混煤、添加化学添加剂等方式,使其不易转化为气

态砷或富集在细微飞灰颗粒上,而是以固态砷酸盐存在或吸附在粗飞灰颗粒上,从而与底灰飞灰等共同被APCDs捕集。研究证明,炉膛烟气中的 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 与 CaO 和 CaCO_3 反应,生成以砷酸钙($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$)、砷酸铁(FeAsO_4)为代表的易团聚、热稳定性强、挥发性弱的化合物,减少气态砷释放^[15, 63–65]。

3.1 混煤

混煤燃烧是一种洁净煤燃烧技术,混煤在一定程度上解决锅炉结渣问题,还能降低氮、硫氧化物与重金属的排放^[66–67]。研究表明,Heshan烟煤与Huolinhe褐煤1:1混燃后,细颗粒物中的砷向粗颗粒物中转移,同时与Heshan烟煤燃烧后相比, PM_{10} 中砷降低了33%^[66]。经分析,Huolinhe褐煤中含有较多矿物质,混煤燃烧降低了灰熔融温度,促进了铁、钙与铝硅酸盐的反应,抑制细颗粒物产生,而粗颗粒物中的砷更易被脱除。此外,煤中矿物质与砷相互反应产生砷酸盐,抑制砷的挥发。但有研究发现不同配比下,混煤中砷的挥发率均高于两种原煤砷挥发率的加权平均值,导致砷挥发率增加^[66–69]。主要原因是褐煤中的高挥发分促进了混煤中的焦炭燃烧,进而加速了硫化物结合态砷分解生成气态砷,因此混煤的砷挥发特性更接近于单一褐煤^[69]。目前混煤法进行砷脱除具有一定局限性,煤种、煤质以及矿物含量对脱除效果影响显著,应用范围较窄。

3.2 化学添加剂

郭胜利等^[65]通过改性碳酸钙混燃技术,实现了燃煤有毒元素有效控制。硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)改性碳酸钙与无烟煤混合燃烧,砷脱除效率达到46.15%。经分析, Al^{3+} 半径小于 Ca^{2+} ,它与碳酸根中氧成键的能量更低。 Al^{3+} 取代 Ca^{2+} 的位置,形成点缺陷^[70],碳酸钙晶体内部重新排列, Ca^{2+} 被活化后利用率增加。Zhao等^[15]研究了氧化钙混燃技术,向煤粉中掺入0.3% wt. CaO ,燃烧后, PM_1 中砷降低了56%, PM_{10} 中砷降低了6.8%。在该控制技术应用过程中,在900 °C时主要发生化学吸附且产物为热稳定性很强的砷酸钙。研究发现,气态砷富集在 PM_1 中,氧化钙加入后,大部分砷被吸附剂表面的活化阳离子捕获,气态砷含量明显降低,但炉内仍有部分氧化钙团聚成大于 PM_1 的颗粒,并与气态砷发生反应,导致 PM_{10} 中砷含量下降不明显。燃烧中砷污染控制不需要对现有APCDs进行改造也无需增加新设备,砷脱除成本低。

4 燃烧后控制(Post-combustion removal)

燃烧后烟气砷污染控制技术,是利用原有的空气污染控制设备与吸附剂将烟气砷固定并脱除,降低砷排放量。研究发现,APCDs对砷具有协同控制作用^[71–75],包括选择性催化还原脱硝(SCR)、静电除尘器(ESP)、布袋除尘器(FF)与湿法烟气脱硫(WFGD),它们的砷脱除效果见表4。

表4 APCDs的砷脱除效果总结

Table 4 Summary of performance of APCDs for arsenic removal from flue gas

控制设备 Control device	平均脱除效率/% Average removal efficiency	样本数 N	文献 Ref.
SCR	6.4	5	[73]
ESP	83.0	4	[71]
ESP	96.1	5	[73]
ESP	98.3	1	[74]
ESP+FF	99.8	1	[75]
WFGD	61.0	4	[71]
WFGD	48.2	1	[75]
WFGD	75.0	1	[74]
ESP+WFGD	97.3	—	[72]
ESP+WFGD	99.6	1	[74]

2020年,燃煤电厂全部完成超低排放改造(ULE)^[76]。某电厂改造后,空气污染控制设备(APCDs)对砷的协同脱除效率由约95%提高至约97%^[77]。即使完成了ULE改造,2020年中国燃煤电厂的大气砷

排放量仍达到 216—257 t^[38]，SCR 对砷的脱除效果差，ESP 最好，WFGD 次之。APCDs 的砷平均脱除效率已经很高，但现有 APCDs 无法有效脱除气态砷，尤其是水溶性很低的 As₂O₃(g)，而它的毒性极大，加上电厂烟气排放量巨大，这部分砷对生态环境的影响不容忽视。因此燃烧后的烟气还需要添加额外的吸附剂将气态砷固定并脱除。

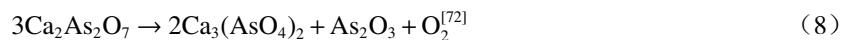
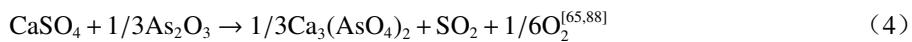
除尘器可有效捕集到 Ca/Fe/Al 的砷酸盐^[3]，其热稳定性强，沸点高不易挥发，环境化学性质较为稳定。因此，将 As₂O₃(g) 转化为稳定性强的砷酸盐可以实现气态砷的固化^[15, 63—64, 76, 78]。CaO、CaSiO₃、Fe₂O₃、γ-Al₂O₃ 及其改性材料可以被用于吸附脱除烟气砷。按照文献中的吸附剂组成特点，将其区分为碳基、钙基、铁基、铝基吸附剂、复合金属吸附剂以及其他吸附剂。

4.1 碳基吸附剂

常见的碳基吸附剂包括各种活性炭^[36, 79—81]、石墨烯^[82]、C₆₀^[83] 和纳米碳管^[84]等。碳基吸附剂具有比表面积大、孔容积大、孔隙率高等特点，因此具有很强的吸附能力^[79—81]。Wu 等^[85]通过密度泛函理论(DFT)模拟了以六元碳环椅形、之字形吸附剂在分子水平上吸附 As₂O₃(g) 的过程，认为 As₂O₃ 分子可以被水平或垂直形式吸附在碳原子表面，6 种可能的吸附形式中吸附能最大为 -45.47 kJ·mol⁻¹，最小为 -497.74 kJ·mol⁻¹，这证明活性炭吸附剂与气态砷可发生化学吸附。在模拟烟气条件下，低浓度 SO₂ 降低了相邻碳吸附活性位点的静电势，促进了其对 As₂O₃(g) 的吸附。由于竞争吸附效应，SO₂ 浓度较高时可抑制其对 As₂O₃(g) 的吸附。Charpentier 等^[79]研究了商品活性炭、废旧轮胎热解活性炭和黑炭对气态砷的脱除作用，200 °C 时 3 种吸附剂的砷脱除效率分别为 69%、50% 和 72%；400 °C 时分别为 72%、51% 和 38%。可见不同碳基吸附剂在不同温度时的吸附效果存在明显差异。Marczak 等^[36]采用商品活性炭将烟煤燃烧烟气的砷浓度由 146.2 μg·m⁻³ 降低至 17.3 μg·m⁻³，脱除效率达到 88.2%。López-Antón 等^[80]模拟了煤燃烧过程中砷和硒的挥发过程，并采用 3 种活性炭进行吸附实验，砷吸附容量分别为 0.30 mg·g⁻¹、0.35 mg·g⁻¹ 和 0.56 mg·g⁻¹。提高活性炭的用量可以改善气态砷的吸附效果。Player 等^[81]通过提高活性炭的用量并优化吸附条件，最终实现 99.94% 的 As₂O₃ 脱除效率。碳基吸附剂对烟气中气态砷具有较强的吸附效果，但选择性较差，易受烟气组分影响，应用成本相对较高，在实际应用中存在一定难度。另外，碳基吸附剂的热稳定性差，吸附效果受温度影响明显。一般地，超过 400 °C 时，砷吸附效果会显著下降^[81]。

4.2 钙基吸附剂

钙基吸附剂主要包括氧化钙、碳酸钙、硫酸钙和硅酸钙等。钙基吸附剂对 As₂O₃(g) 有较好的脱除效果，可与 As₂O₃(g) 发生如下(1)—(7)反应^[86—92]：



温度较低时钙基吸附剂与 As₂O₃(g) 发生物理吸附，类似反应(1)，高温时则几乎为化学吸附。研究发现，450 °C 以下，CaO 与 As₂O₃ 以物理吸附为主，750 °C 以上发生化学吸附(反应 2)^[88]。As₂O₃(g) 与 CaO 和 CaCO₃ 可发生反应(2)、(3)后生成砷酸钙 Ca₃(AsO₄)₂^[86, 88—92]，与 CaSO₄ 和 CaSiO₃ 反应产物为 Ca₂As₂O₇ 和 Ca₃(AsO₄)₂(反应 4—7)，600 °C 主要产物为单斜晶型的 Ca₃(AsO₄)₂，800—1000 °C 时逐步转化为菱面晶型^[91]，1000 °C 以上时生成的 Ca₂As₂O₇ 则再次分解为 Ca₃(AsO₄)₂(反应 8)，因此 CaSO₄ 或 CaSiO₃ 与 As₂O₃(g) 的最终产物同样也为 Ca₃(AsO₄)₂^[72]。

从反应(2)—(7)可以看出,除 CaSO_4 外, CaO 、 CaCO_3 和 CaSiO_3 与 As_2O_3 反应均有 O_2 参与,因此 O_2 可以促进砷的化学吸附^[86–92]。 As_2O_3 吸附转化过程中 CaO 晶体表面的晶格氧与表面吸附 O_2 同时对 As_2O_3 起到氧化作用^[88],促进砷的脱除。此外,研究表明 CO_2 也可促进 CaO 对砷的脱除效果,但具体机理还需要进一步研究^[91]。研究显示,在1300 °C以下 CaO 和 CaSiO_3 对砷的吸附容量随温度升高而升高^[87, 89–90]。然而, CaSO_4 的吸附容量却随温度升高而降低。高浓度 SO_2 (5.721 g·m⁻³)显著抑制了 CaO 对 As_2O_3 的吸附作用,但900 °C以上时, CaO 与 SO_2 反应生成了 CaSO_4 ,同样对 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 具有一定吸附能力,减弱了 SO_2 的抑制效果^[88],见化学反应(4)和(5)。 SO_2 浓度较低时(2.002 g·m⁻³) CaO 的吸附容量几乎不受影响^[91]。NO对 CaO 脱除 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 的影响较小^[87, 90]。表5中列出了不同温度与时间下的钙基吸附剂的吸附效果。钙基吸附剂适于高温烟气或混燃过程中气态砷的产生抑制和吸附脱除,在价格成本方面表现出优势。

表5 钙基吸附剂的砷脱除效果总结

Table 5 Summary of performance of calcium-based sorbents for arsenic removal from flue gas

吸附剂 Sorbent	模拟烟气 Simulated flue gas	温度/°C Temp.	吸附时间/min Time	吸附容量/(mg·g ⁻¹) Absorption capacity	文献 Ref.
CaSiO_3	N_2/O_2	1200	10	4.98	[87]
CaSiO_3	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}/\text{SO}_2$	1200	10	3.50	[87]
CaO	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	750	5	3.75	[88]
CaO	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$	750	5	8.69	[88]
CaO	N_2/O_2	800	30	11.82	[91]
CaO	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$	800	30	11.51	[91]
CaO	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}/\text{SO}_2$	1000	10	1.65	[90]
CaO	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}/\text{SO}_2$	1300	10	1.94	[90]
CaSO_4	N_2/O_2	1000	10	3.79	[90]

4.3 铁基吸附剂

Fu等^[93]研究发现富砷烟煤燃烧过程中,含铁矿物在砷捕获和形态转化过程中发挥着关键作用。鉴于此,将 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 或含铁矿物及氧化物称为铁基吸附剂。研究表明, Fe_2O_3 的表面晶格氧将 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 氧化为 $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$,晶格氧可以通过化学吸附 O_2 再生,且 $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$ 与 Fe_2O_3 进一步反应生成砷酸铁(FeAsO_4)^[80, 92, 94]。DFT研究结果也表明, $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 可在 Fe_2O_3 的(001)面形成8种稳定的吸附结构,吸附能最低为-275.52 kJ·mol⁻¹^[95]。此外,在 Fe_3O_4 的(111)面形成四种稳定的吸附结构,均为化学吸附,其中吸附能最低为-197.96 kJ·mol⁻¹^[93]。研究证明, FeAsO_4 通过下列化学反应(9)生成,该反应的分步反应为(10)–(12)^[80]。此外, Fe_3O_4 、铁磁珠与 As_2O_3 发生反应(13),可以生成 FeAsO_4 与砷酸亚铁($\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$)^[96]。

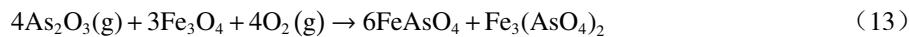


表6中列出了不同温度与时间下的铁基吸附剂的吸附效果。在600—900 °C的温度区间, Fe_2O_3 的砷脱除效率随温度升高由57.02%降低至43.38%^[92];在150—900 °C的温度区间内, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的砷脱除效率先升高后降低,600 °C时效率最高为68%^[94]。 O_2 可促进铁基吸附剂对砷的吸附脱除。 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 转化为 FeAsO_4 会消耗 Fe_2O_3 的晶格氧,而 O_2 可以有效补充表面晶格氧^[80, 92, 94]。在一定浓度范围内, SO_2 有利于砷的脱除,可在吸附剂表面与 O_2 、 H_2O 在 $\text{Fe}(\text{III})$ 催化作用下生成 HSO_4^- 与 SO_4^{2-} 活性基团,促进 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 向 FeAsO_4 的转化。NO对 Fe_2O_3 的吸附略有促进作用,这是因为在 Fe_2O_3 的催化作用

下, NO_2 转化为 NO_3^- , NO_3^- 与 O_2 可协同氧化 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 为 $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$ ^[80, 94]. 铁基吸附剂具有优良的抗 SO_2 和抗 NO 能力^[92], 具有较好的脱除效果.

表 6 烟气组分和温度对铁基吸附剂的砷脱除效果

Table 6 The arsenic removal efficiencies of iron-based adsorbents in different gas components and reaction temperatures

吸附剂 Sorbent	模拟烟气 Simulated flue gas	温度/°C Temp.	吸附时间/min Time	脱除效率/% Removal efficiency	吸附容量/(mg·g ⁻¹) Absorption capacity	文献 Ref.
Fe_2O_3	N_2/O_2	600	90	57.02	1.38	[92]
Fe_2O_3	N_2/O_2	900	90	43.38	1.08	[92]
铁磁珠	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$	600	60	42.75	0.53	[96]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{NO}$	600	—	68.00	—	[94]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{NO}$	900	—	46.00	—	[94]

4.4 铝基吸附剂

Hu 等^[97]通过 DFT 理论计算, 研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ 表面吸附 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 的吸附结构和过渡态. 结果表明, 吸附能最低达到了 $-409.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 研究认为 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面存在如图 1 所示的 4 种吸附方式^[98]. 不同烟气组分和温度下铝基吸附剂吸附效果见表 7.

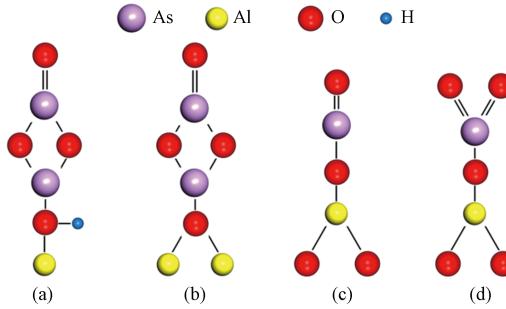


图 1 (a) As^{3+} 物理吸附; (b) As^{3+} 弱化学吸附; (c) As^{3+} 强化学吸附; (d) As^{5+} 强化学吸附
(图片借鉴自文献^[98])

Fig.1 (a) As^{3+} physical adsorption; (b) As^{3+} weak chemical adsorption; (c) As^{3+} strong chemical adsorption;
(d) As^{5+} strong chemical adsorption

表 7 不同烟气组分和温度下铝基吸附剂的砷脱除效果

Table 7 The arsenic removal efficiencies of aluminum-based adsorbents in different gas components and reaction temperatures

吸附剂 Sorbent	模拟烟气 Simulated flue gas	温度/°C Temp	吸附时间/min Time	吸附容量/(mg·g ⁻¹) Absorption capacity	文献 Ref.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	300	60	66.62	[99]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	400	60	52.30	[99]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$	300	60	56.92	[99]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$	400	60	46.49	[99]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	750	90	9.27	[98]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{SO}_2$	750	90	8.44	[98]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	N_2	400	60	0.99	[100]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	N_2	600	60	1.48	[100]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	N_2/O_2	400	60	1.55	[100]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	N_2/O_2	600	60	2.17	[100]

模拟烟气条件下, 砷脱除效果随温度升高而降低^[99]. 在较高温度条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积显著下降并开始向 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变, 导致脱除效果变差^[98]. 由于竞争吸附效应, SO_2 一定程度上抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 的吸附. NO 显著抑制铝基吸附剂对砷的脱除效果, NO 与 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面铝原子上发生竞争吸附, 同时竞争晶格氧, NO 则被氧化为 NO_2 , 而 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ 也被转化为氧化形态. 尽管晶格

氧可以通过 O_2 进行不断补充, NO 仍然会表现出抑制效果。 SO_2 与 NO 同时存在时, 它们可在 $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 上的 Al-OH 位生成 ($Al\text{-SO}_3NO$) 中间体, 随后在 O_2 存在条件下, 转化为 ($Al\text{-SO}_4$) 和 (NO_2), 在一定程度上避免了晶格氧耗竭从而减弱了 NO 对 $As_2O_3(g)$ 的吸附抑制效应^[99]。铝基吸附剂的适宜脱除温度低于钙基吸附剂, 价格相对低廉, 脱除效果较好。

4.5 复合金属吸附剂

单金属氧化物吸附剂对砷吸附虽然在 $As_2O_3(g)$ 浓度较低时具有较高的脱除效率, 但吸附容量有限, 较难满足高浓度 $As_2O_3(g)$ 或复杂烟气条件下的需求, 且 $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 与 CaO 高温时会出现比表面积下降^[88] 或晶型转化^[98] 等问题。为了提高吸附剂的吸附容量和稳定性, 改善吸附效果, 研究提出了多种复合吸附剂用于烟气砷污染控制。表 8 列出了不同复合吸附剂对砷的脱除效果, 其中复合吸附剂主要包括 $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 负载 Pt 吸附剂^[101–103]、Fe-Mn 双元氧化物 (FMBO)^[104]、氧化锰改性凹凸棒土 ($Mn(IV)/ATP$)^[105] 等。

表 8 不同烟气组分和温度下复合吸附剂的砷脱除效果

Table 8 The arsenic removal efficiencies of aluminum-based adsorbents in different gas components and reaction temperatures

吸附剂 Sorbent	模拟烟气 Simulated flue gas	温度/℃ Temp.	吸附时间/min Time	吸附容量/(mg·g ⁻¹) Absorption capacity	文献 Ref.
Pd/ $\alpha\text{-Al}_2O_3$	$N_2/H_2/CO/CO_2/H_2S$	204	150	4.74	[101]
Pd/ $\gamma\text{-Al}_2O_3$	$N_2/H_2/CO_2$	200	300	70.00	[102]
FMBO	$N_2/O_2/CO_2/H_2O/NO/SO_2$	300	30	17.98	[104]
FMBO	$N_2/O_2/CO_2/H_2O/NO/SO_2$	600	30	21.65	[104]
FMBO	$N_2/O_2/CO_2/H_2O/NO/SO_2$	700	30	8.22	[104]
$Mn(IV)/ATP$	$N_2/O_2/CO_2/H_2O/NO/SO_2$	600	30	6.66	[105]
$Mn(IV)/ATP$	$N_2/O_2/CO_2/H_2O/NO/SO_2$	600	60	10.98	[105]
$Mn(IV)/ATP$	$N_2/O_2/CO_2/H_2O/NO/SO_2$	600	180	25.01	[105]

$As_2O_3(g)$ 与 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 发生化学吸附, 砷吸附容量达到 $70 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[102], 吸附效率达到 63.81%^[103], 吸附容量明显优于单金属氧化物吸附剂。吸附产物为 As_3Pd_8 与 $AsPd_2$ ^[101–102]。当 As/Pd 原子比提高时, As_3Pd_8 可向 $AsPd_2$ 转化^[101]。在初始较短时间内, 反应产物为 As_3Pd_8 ^[101], 随着反应时间的延长, 产物逐渐转化为 $AsPd_2$ ^[102]。

CaO 、 Fe_2O_3 和 $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 脱除 $As_2O_3(g)$ 时需要晶格氧或吸附剂表面的化学吸附氧将 $As_2O_3(g)$ 氧化为 $As_2O_5(s)$, 再形成稳定的产物。 MnO_2 可将 $As_2O_3(g)$ 氧化为 $As_2O_5(s)$, 但无法与 $As_2O_5(s)$ 形成稳定的产物, MnO_2 与 Fe_2O_3 制成复合吸附剂 (FMBO) 后, MnO_2 将 $As_2O_3(g)$ 氧化为 $As_2O_5(s)$, 而 Fe_2O_3 不再需要消耗晶格氧, 便可将 $As_2O_5(s)$ 固化在 FMBO 表面生成 $FeAsO_4$ 。最佳条件下, FMBO 的砷吸附容量达到 $21.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。凹凸棒土 (ATP) 是一种含有 Fe_2O_3 的硅铝酸盐, 具有高比表面积与较大的吸附容量, 且天然矿物的成本低、性质稳定。ATP 可作为复合材料载体制备复合吸附剂^[104–106]。He 等^[105] 制作了氧化锰改性凹凸棒土 ($Mn(IV)/ATP$) 用于脱除烟气砷, 脱除机理与 FMBO 类似, 最佳条件时的砷吸附容量为 $25.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

FMBO 吸附容量受温度影响明显。在 600°C 以下, 温度越高 FMBO 与 $Mn(IV)/ATP$ 的砷吸附容量越高, 600°C 时吸附容量最大, 但温度达到 700°C 以上时, 由于 MnO_2 发生团聚或分解, 比表面积下降, 吸附容量下降明显^[104–105]。 CO_2 会产生明显的吸附抑制作用, CO_2 通过占据 FMBO 与 $Mn(IV)/ATP$ 表面的活性位点, 浓度高时, 表面的铁被还原为二价^[107], 导致吸附效果下降。FMBO 与 $Mn(IV)/ATP$ 的吸附机理与实验结论都证实了 O_2 对吸附效果产生促进作用, 此处不再赘述。随着 NO 浓度增大, FMBO 与 $Mn(IV)/ATP$ 的砷吸附容量先升高后降低, NO 可以在它们的表面形成 NO^+ 、 NO^{2+} 和 NO_2 , 这些官能团可以将 $As_2O_3(g)$ 氧化为 $As_2O_5(s)$, 但 NO 浓度过高会导致晶格氧与化学吸附氧过度消耗, 使砷脱除效率下降。 SO_2 对 FMBO 与 $Mn(IV)/ATP$ 的影响规律不同, SO_2 为 $1.144\text{--}5.721 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 浓度越高 $Mn(IV)/ATP$ 的砷吸附容量越高。 SO_2 可在 H_2O 和 O_2 存在下生成 HSO_4^- 或 SO_4^{2-} 。 Mn 氧化物与 ATP 结

合后更容易吸附 H_2O 并生成羟基, SO_2 生成双齿表面配合物并与表面羟基结合后稳定存在, 而锰氧化物还可加速 SO_2 氧化为硫酸盐的过程。 SO_2 达到 $5.721\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时 FMBO 的吸附容量略有降低, 而 Mn(IV)/ATP 的吸附容量未受抑制。

Mn(IV)/ATP 与铁锰双元氧化物吸附剂的最佳砷脱除温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 高于 SCR 的最佳工作温度, 但将砷脱除设备置于 SCR 前, 吸附剂可耐受较高 SO_2 、NO 与颗粒物的环境。 $Pd/\gamma\text{-Al}_2O_3$ 在 $204\text{ }^\circ\text{C}$ 时的砷吸附容量很大, 可放置在 SCR 后或除尘器之后, 此时烟气中 NO_x 与颗粒物含量较低。

4.6 其他脱除技术

除了 4.2—4.5 节中提到的砷脱除技术, 还有一些脱除方法包括粉煤灰吸附法、异相凝并技术与液相氧化脱除技术。粉煤灰中含有大量的 Ca、Si、Al 与 Fe 的氧化物^[108–110], 因此利用粉煤灰也可以对烟气砷实现控制。Li 等^[65]研究了 3 种粉煤灰回注技术在进行砷原位固定的可行性, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 模拟烟气环境中, 3 种粉煤灰砷吸附容量分别为 5.97 、 8.33 、 $5.54\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Wang 等^[66]在某电厂实际工况下研究了改性粉煤灰在 SCR 出口回注技术协同脱除砷等重金属, 烟气中总砷浓度降低了 78.1%。 SO_2 与 NO 会抑制粉煤灰的砷脱除效果^[65–66]。

异相凝并是一种新兴的烟气砷脱除技术, 它向 SCR 与 ESP 的烟道间喷入羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺、磺胺树脂与羟甲基纤维素等凝并剂, 使颗粒态砷通过电荷中和、桥架等方式互相团聚成更大的颗粒, 且更易以镶嵌的形式与液滴发生吸附, 从而形成更大的团聚体。异相凝并吸附剂喷入烟道后, 其汽化降低了烟道温度, 促进了气态砷的非均相冷凝、成核作用, 从而更易被固定^[111–112]。凝并剂能够促使 PM_1 长大至 1 — $10\text{ }\mu\text{m}$; 在脱硫石膏中, 凝并后砷含量降低 67.6%。与未凝并工况对比, 气态与颗粒态砷向 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上颗粒转移, 最终排放至大气的砷降低 69.3%^[111]。研究发现, 凝并粉煤灰的砷批淋滤浸出浓度降低, 在纯净水中的浸出量降低了 50%, 吸附在凝并飞灰上的砷迁移转化能力减弱^[112]。

除了固体吸附材料, 也有研究探索了液相氧化剂对砷的脱除效果。 As_2O_5 比 As_2O_3 的毒性低 50 倍, 且 As_2O_5 的溶解性好, 将 $As(\text{III})$ 氧化为 $As(\text{V})$ 后不仅毒性降低, 也利于溶解吸收。一些氧化剂溶液可以在实验室条件下实现对气态砷的吸收, 包括 $KMnO_4$ 、 $Na_2S_2O_8/H_2O_2$ 、芬顿试剂、 $NaClO$ 、 $NaClO/NaClO_2$ 和 CH_3COOOH/H_2O_2 ^[113–118]。最佳条件下, 吸收效率可接近 100%。其中 $KMnO_4$ 的砷脱除效率受 SO_2 影响最大, SO_2 超过 $4.290\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 砷脱除效率便降低至不到 60%; 其他氧化剂在 SO_2 超过 $11.441\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时仍有超过 50% 的效率。NO 明显抑制砷脱除效率^[113–116, 118], 这是由于 NO 持续消耗氧化剂, NO 被氧化为硝酸根与亚硝酸根。此外, NO 与 $NaClO_2$ 反应产生 $CINO$ 和 $CINO_2$ 中间体, 这可能导致 $NaClO_2$ 与 $NaClO$ 的持续消耗。但 $Na_2S_2O_8/H_2O_2$ 氧化剂却非如此^[117], 随着 NO 浓度增加, 砷脱除效率出现先升高后降低的趋势, 这可能是因为 NO 较低时与 As_2O_3 竞争氧化剂分子, 当 NO 较高时, NO 的氧化产物 NO_2 对 As_2O_3 仍有氧化作用。除 $NaClO/NaClO_2$ 外^[118], CO_2 均对砷脱除起到了抑制作用, 而 CO_2 对 $NaClO/NaClO_2$ 氧化剂几乎无影响。除 $Na_2S_2O_8/H_2O_2/Ca(OH)_2$ 外^[117], O_2 对以上氧化剂也可以产生抑制作用。砷液相氧化脱除技术的最佳温度为 50 — $60\text{ }^\circ\text{C}$, 已经接近电厂烟气出口温度, 但在实际条件下需要增加新设备, 成本较高, 且存在二次污染风险。

4.7 小结

活性炭等碳基吸附剂的优点是吸附容量较大, 当气体成分复杂时, 吸附剂特异性差, 再加上成本高等原因, 少有工业应用。单金属氧化物吸附剂的研究众多, 包括氧化钙、氧化铝、氧化铁, 这些吸附剂具有一定的抵抗酸性气体能力, 具有一定的吸附特异性。这类吸附剂能适应更宽的温度, 钙基吸附剂能适应超过 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温, 而氧化铝、氧化铁的吸附温度范围略低, 但 SCR 的最佳工作温度仅为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 未达到其最佳吸附温度。在实际工况下, 单金属氧化物吸附剂的吸附容量仍有待提升, 可以通过金属氧化物吸附剂进行修饰、负载、多元复合等方式实现吸附容量的提升, 如 $Pd/\gamma\text{-Al}_2O_3$ 、FMBO 和 Mn(IV)/ATP。 $Pd/\alpha\text{-Al}_2O_3$ 与 $Pd/\gamma\text{-Al}_2O_3$ 吸附容量更大, 吸附选择性强, 最适应吸附温度与电厂烟气更接近, 但缺点是吸附剂的成本极高, 工业应用价值低。FMBO 与 Mn(IV)/ATP 的吸附选择性与抗酸性气体能力更强, 成本略高于单金属氧化物吸附剂, 具有很好的工业应用潜力。目前已知的燃烧后砷污染控制技术中, 粉煤灰、改性粉煤灰与异相凝并技术已经有实际的工业应用, 其中粉煤灰吸附剂兼顾了固体废弃物资源化, 应用成本较低, 但粉煤灰的组成往往随煤种与电厂的工况发生变化, 不同粉煤灰的脱除

效果差距大。目前异相凝并技术的工业应用效果最好,成本适中,可以进行大规模工业应用。氧化脱除技术在很宽的NO与SO₂浓度范围内具有良好的适用性,且脱除效率高。烟气中的砷浓度已经很低,但量大流速快并需要进行长时间吸收。在上述这些研究中,最长反应时间皆未超过30 min,但在实际生产中则是长时间反应;另外,由于烟气中其他还原性物质消耗氧化剂,使氧化剂频繁添加,所产生的还原产物可能随烟气带出,导致二次污染。

5 总结与展望(Summary and prospect)

考虑到我国能源结构的特点,在工业生产过程中,燃煤产生的砷排放不容忽视。燃煤烟气砷污染控制不仅可以减少大气砷污染,同时也可以最大限度避免SCR催化剂失活,降低烟气治理成本。该部分从燃烧前、燃烧中和燃烧后控制技术进行了总结与展望。

燃烧前控制技术主要是采用洗选方式将燃煤中砷含量很高的煤矸石去除,使原煤中砷含量降低。降低洗选煤的耗水量与二次污染风险,提高其效果的稳定性是该技术重点研究之处。

燃烧中控制技术主要是在煤燃烧过程中通过化学添加剂或混煤等方式,将砷转化为化学性质稳定不易挥发的砷酸盐,主要以颗粒物为载体固定在底灰、飞灰中。受限于燃煤电厂实际情况与现实条件,目前通过吸附剂与煤粉混燃脱砷的相关研究较少,且研究处于有限的工况下,很难代表持续运行情况。例如以下几个方面需要进行深入研究:(1)实际燃煤烟气中吸附剂脱砷的关键影响因素有哪些?如何进行性能、空燃比,过量空气系数等参数的调控;(2)吸附剂在炉膛中的喷射方式,流动与分布情况是否影响其脱除效果,如改变喷射角度、喷射位置、混和与喷入的先后顺序,利用模型与实际工况实验进行详细研究。

燃烧后控制技术在烟气燃烧区域后用吸附剂进行烟气砷脱除。研究表明,金属氧化物进行修饰、负载制备多元复合物后,吸附性能和稳定性得到提升。目前,燃烧后控制技术几乎都在固定床脱砷实验台进行,这些实验装置与燃煤电厂的实际工况差距较大,有必要开展中试规模实验。未来燃烧后砷污染控制的方向和趋势应着眼以下几点:(1)提高废弃吸附剂中砷的热稳定性并降低其生物有效性,降低废旧吸附剂的二次污染风险。(2)研究可循环利用的吸附剂,减少资源浪费;(3)拓展吸附剂的工作温度宽度,使其适应于多APCDs的工况,便于升级改造。将吸附剂进行化学改性,若得到化学性质更稳定的吸附剂,其生物有效性便可能降低;若稳定性适中,可再通过一些方法脱附,便可能进行吸附剂再生后循环利用;若改性后,不同温度时的吸附效果变化,其工作温度便得到一定程度的拓展。

参考文献(References)

- [1] 施正伦,骆仲泱,周劲松,等.石煤流化床燃烧重金属排放特性试验研究[J].*煤炭学报*,2001,26(2):209-212.
SHI Z L, LUO Z Y, ZHOU J S, et al. Experimental research on heavy metals emission from fluidized bed with stone coal fired [J]. *Journal of China Coal Society*, 2001, 26(2): 209-212 (in Chinese).
- [2] 刘海彪,孔少飞,王伟,等.中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单[J].*环境科学*,2016,37(8):2823-2835.
LIU H B, KONG S F, WANG W, et al. Emission inventory of heavy metals in fine particles emitted from residential coal burning in China [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 2823-2835 (in Chinese).
- [3] JI P, SONG G C, XU W T, et al. Transformation characteristics of arsenic and lead during coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(9): 9280-9288.
- [4] LUO G Q, YU Q, MA J J, et al. Pilot-scale study of volatilization behavior of Hg, Se, As, Cl, S during decoupled conversion of coal [J]. *Fuel*, 2013, 112: 704-709.
- [5] WANG J W, ZHANG Y S, LIU Z, et al. Effect of coordinated air pollution control devices in coal-fired power plants on arsenic emissions [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7): 7309-7316.
- [6] HE K Q, SHI M D, LI Y, et al. Speciation analysis of arsenic in coal and its combustion by-products in coal-fired power plants [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(11): 1310-1317.
- [7] YANG Y H, HU H Y, XIE K, et al. Insight of arsenic transformation behavior during high-arsenic coal combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 4443-4450.
- [8] KANG Y, LIU G J, CHOU C L, et al. Arsenic in Chinese coals: Distribution, modes of occurrence, and environmental effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 412/413: 1-13.

- [9] GUO X, ZHENG C G, XU M H. Characterization of arsenic emissions from a coal-fired power plant [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(6): 1822-1826.
- [10] 金毅,苑春刚,江万平,等.粉煤灰中砷溶出特性及其与铁锰相关性分析 [J].*环境化学*,2013,32(2):267-274.
JIN Y, YUAN C G, JIANG W P, et al. Arsenic leaching characteristics and correlations with iron, manganese in fly ash from coal-fired power plants [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(2): 267-274(in Chinese).
- [11] 何剑汶,李文旭,谌书,等.湖南桃江锰矿对溶液中As(V)和As(Ⅲ)的去除及迁移行为对比 [J].*环境化学*,2019,38(8):1801-1810.
HE J W, LI W X, CHEN S, et al. Comparison of removal and migration behavior of As(V) and As(Ⅲ) in solution on Taojiang manganese ore, Hunan Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1801-1810(in Chinese).
- [12] XIE J J, YUAN C G, XIE J, et al. Fraction distribution of arsenic in different-sized atmospheric particulate matters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(30): 30826-30835.
- [13] FINKELMAN R B, OREM W, CASTRANOVA V, et al. Health impacts of coal and coal use: Possible solutions [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50(1/2/3/4): 425-443.
- [14] BAILEY K A, WU M C, WARD W O, et al. Arsenic and the epigenome: Interindividual differences in arsenic metabolism related to distinct patterns of DNA methylation [J]. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 2013, 27(2): 106-115.
- [15] ZHAO Y C, ZHANG J Y, HUANG W C, et al. Arsenic emission during combustion of high arsenic coals from southwestern Guizhou, China [J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(4): 615-624.
- [16] 陈保卫,CHRIS L X.中国关于砷的研究进展 [J].*环境化学*,2011,30(11):1936-1943.
CHEN B W, CHRIS L. Recent progress in arsenic research in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1936-1943 (in Chinese).
- [17] 刘新蕾,欧阳婉约,张彤.大气颗粒物重金属组分的化学形态及健康效应 [J].*环境化学*,2021,40(4):974-989.
LIU X L, OUYANG W Y, ZHANG T. Chemical speciation and health effect of heavy metals in atmospheric particulate matter [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 974-989(in Chinese).
- [18] WANG Y, YU J L, WANG Z H, et al. A review on arsenic removal from coal combustion: Advances, challenges and opportunities [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128785.
- [19] WANG C B, LIU H M, ZHANG Y, et al. Review of arsenic behavior during coal combustion: Volatilization, transformation, emission and removal technologies [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68: 1-28.
- [20] 郭欣,郑楚光,刘迎晖,等.煤中汞,砷,硒赋存形态的研究 [J].*工程热物理学报*,2001,22(6):763-766.
GUO X, ZHENG C G, LIU Y H, et al. The study on the mode of occurrence of mercury, arsenic and selenium in coal [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2001, 22(6): 763-766(in Chinese).
- [21] GONG H Y, HUANG Y D, HU H Y, et al. Insight of particulate arsenic removal from coal-fired power plants [J]. *Fuel*, 2019, 257: 116018.
- [22] TIAN C, GUPTA R, ZHAO Y C, et al. Release behaviors of arsenic in fine particles generated from a typical high-arsenic coal at a high temperature [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6201-6209.
- [23] KIZILSHTEIN L Y, KHOLODKOV Y I. Ecologically hazardous elements in coals of the Donets Basin [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40(2/3): 189-197.
- [24] MASTALERZ M, DROBNIAK A. Arsenic, cadmium, lead, and zinc in the Danville and Springfield coal members (Pennsylvanian) from Indiana [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71(1): 37-53.
- [25] DING Z H, ZHENG B S, LONG J P, et al. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11/12): 1353-1360.
- [26] MUKHERJEE S, SRIVASTAVA S K. Trace elements in high-sulfur Assam coals from the makum coalfield in the northeastern region of India [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(3): 882-891.
- [27] 中国电力行业年度发展报告2020 [R].北京:中国电力企业联合会,2020.
China electric power industry annual development report 2020 [R]. Beijing: China Electricity Council, 2020.
- [28] GEORGE A, SHEN B X, KANG D R, et al. Emission control strategies of hazardous trace elements from coal-fired power plants in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 93: 66-90.
- [29] 2020煤炭行业发展年度报告 [R].北京:中国煤炭工业协会,2021.
2020 Annual report on the development of the coal industry [R]. Beijing: China Coal Industry Association, 2021.
- [30] SWAINE D J, GOODARZI F. Environmental aspects of trace elements in coal [M]. Dordrecht Kluwer, 1995.
- [31] YUDOVICH Y E, KETRIS M P. Arsenic in coal: a review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 61(3/4): 141-196.
- [32] KETRIS M P, YUDOVICH Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78(2): 135-148.
- [33] TIAN H Z, LU L, HAO J M, et al. A review of key hazardous trace elements in Chinese coals: Abundance, occurrence, behavior

- during coal combustion and their environmental impacts [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 601-614.
- [34] 刘忠,白宝泉,王硕.燃煤烟气中As、Se、Pb的形态分布及S、Cl元素对其形态分布的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(11): 1298-1309.
- LIU Z, BAI B Q, WANG S. Species distribution of As, Se and Pb in coal-fired flue gas and influence of elements S and Cl on them [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(11): 1298-1309(in Chinese).
- [35] 刘慧敏,王春波,张月,等.温度和赋存形态对燃煤过程中砷迁移和释放的影响 [J]. *化工学报*, 2015, 66(11): 4643-4651.
- LIU H M, WANG C B, ZHANG Y, et al. Effect of temperature and occurrence form of arsenic on its migration and volatilization during coal combustion [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(11): 4643-4651(in Chinese).
- [36] MARCZAK M, WIEROŃSKA F, BURMISTRZ P, et al. Investigation of subbituminous coal and lignite combustion processes in terms of mercury and arsenic removal [J]. *Fuel*, 2019, 251: 572-579.
- [37] ZHENG C H, WANG L, ZHANG Y X, et al. Co-benefit of hazardous trace elements capture in dust removal devices of ultra-low emission coal-fired power plants [J]. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 2018, 19(1): 68-79.
- [38] TIAN H Z, LIU K Y, ZHOU J R, et al. Atmospheric emission inventory of hazardous trace elements from China's coal-fired power plants: Temporal trends and spatial variation characteristics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3575-3582.
- [39] 王明仕,杨娜娜,朱建明,等.中国燃煤砷排放量估算 [J]. *煤炭转化*, 2008, 31(2): 1-3,7.
- WANG M S, YANG N N, ZHU J M, et al. Estimation of arsenic emission from coal combustion in China [J]. *Coal Conversion*, 2008, 31(2): 1-3,7(in Chinese).
- [40] CHEN J, LIU G J, KANG Y, et al. Atmospheric emissions of F, As, Se, Hg, and Sb from coal-fired power and heat generation in China [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(6): 1925-1932.
- [41] DUAN J C, TAN J H, HAO J M, et al. Size distribution, characteristics and sources of heavy metals in haze episod in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 189-196.
- [42] LI J H, PENG Y, CHANG H Z, et al. Chemical poison and regeneration of SCR catalysts for NO_x removal from stationary sources [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(3): 413-427.
- [43] PENG Y, SI W Z, LI X, et al. Comparison of MoO₃ and WO₃ on arsenic poisoning V₂O₅/TiO₂ catalyst: DRIFTS and DFT study [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 181: 692-698.
- [44] 陈清如,杨玉芬.21世纪高效干法选煤技术的发展 [J]. *中国矿业大学学报*, 2001, 30(6): 527-530.
- CHEN Q R, YANG Y F. Development of high effective dry coal beneficiation technology in 21st century [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2001, 30(6): 527-530(in Chinese).
- [45] 李洪跃.选煤在洁净煤技术中的作用分析 [J]. *煤炭与化工*, 2015, 38(7): 127-128.
- LI H Y. Coal preparation application in cleaning coal technology [J]. *Coal and Chemical Industry*, 2015, 38(7): 127-128(in Chinese).
- [46] WANG M S, SONG D Y, ZHENG B S, et al. The studying of washing of arsenic and sulfur from coals having different ranges of arsenic contents [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1140: 321-324.
- [47] SONG G C, XU W T, JI P, et al. Study on the transformation of arsenic and lead in pyrite during thermal conversion [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(9): 8463-8470.
- [48] ZHOU C C, LIU G J, WU D, et al. Mobility behavior and environmental implications of trace elements associated with coal gangue: a case study at the Huainan Coalfield in China [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 193-199.
- [49] CAO Y Z, NIU X R, GUO S Q, et al. Release behavior of arsenic during pyrolysis of two Chinese coal gangues [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019, 30(9): 1801-1806.
- [50] LONG J, ZHANG S X, LUO K L. Selenium in Chinese coal gangue: Distribution, availability, and recommendations [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 149: 140-150.
- [51] 段磊,孙亚乔,王晓冬,等.不同风化程度煤矸石中重金属释放及潜在生态风险 [J]. *安全与环境学报*, 2021, 21(2): 874-881.
- DUAN L, SUN Y Q, WANG X D, et al. Potential ecological risks of heavy metals in the coal gangue and their release in different weathering degrees [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2021, 21(2): 874-881(in Chinese).
- [52] 王文峰,秦勇,宋党育.煤中有害元素的洗选洁净潜势 [J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(4): 295-299.
- WANG W F, QIN Y, SONG D Y. Cleaning potential of hazardous elements during coal washing [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(4): 295-299(in Chinese).
- [53] TANG Y G, YANG C W, FINKELMAN R B, et al. Behavior of minerals and trace elements during cleaning of three coals with moderately high ash yields [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 2501-2515.
- [54] 郭纪伟,苗瑞灿,杨厉,等.燃煤电厂砷排放控制技术研究进展 [J]. *化工环保*, 2019, 39(4): 381-386.
- GUO J W, MIAO R C, YANG L, et al. Research progress of arsenic emission control technology in coal-fired power plant [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2019, 39(4): 381-386(in Chinese).
- [55] 王明仕,郑宝山, R B Finkelman, 等.煤中砷赋存状态与其脱洗率的关系 [J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(2): 253-256.

- WANG M S, ZHENG B S, FINKELMAN R, et al. Relationship between occurrence mode of arsenic in coal and its washing rate [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, 33(2): 253-256 (in Chinese).
- [56] 王德永. 煤中砷含量分布特征与分级研究 [J]. *煤质技术*, 2000(6): 27-30.
- WANG D Y. Study on the distribution characteristics and classification of arsenic content in coal [J]. *Coal Quality Technology*, 2000(6): 27-30 (in Chinese).
- [57] 秦勇, 王文峰, 宋党育. 太西煤中有害元素在洗选过程中的迁移行为与机理 [J]. *燃料化学学报*, 2002, 30(2): 147-150.
- QIN Y, WANG W F, SONG D Y. Migrating behavior and mechanism of deleterious elements in Taixi coals during cleaning process [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, 30(2): 147-150 (in Chinese).
- [58] 宋党育, 秦勇, 张军营, 等. 西部煤中有害痕量元素的洗选脱除特性 [J]. *中国矿业大学学报*, 2006, 35(2): 255-259, 282.
- SONG D Y, QIN Y, ZHANG J Y, et al. Washability characteristics of hazardous trace elements in coals from western region of China [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2006, 35(2): 255-259, 282 (in Chinese).
- [59] 王琳. 煤炭洗选脱除煤中有害微量元素的实验研究 [J]. *洁净煤技术*, 2007, 13(3): 13-17.
- WANG L. The study on removal of trace elements in coal by coal preparation [J]. *Clean Coal Technology*, 2007, 13(3): 13-17 (in Chinese).
- [60] TANG Y G, CHANG C X, ZHANG Y Z, et al. Migration and distribution of fifteen toxic trace elements during the coal washing of the Kailuan coalfield, Hebei Province, China [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2009, 27(2): 143-152.
- [61] 宋党育, 张晓连, 张军营, 等. 煤中有害微量元素的洗选迁移特性 [J]. *煤炭学报*, 2010, 35(7): 1170-1176.
- SONG D Y, ZHANG X K, ZHANG J Y, et al. Migration characteristics of hazardous trace elements in coal in the process of flotation [J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(7): 1170-1176 (in Chinese).
- [62] 张燕青, 黄满红, 戚芳方, 等. 煤矸石中金属和酸根离子的淋溶特性 [J]. *环境化学*, 2014, 33(3): 452-458.
- ZHANG Y Q, HUANG M H, QI F F, et al. The leaching characteristics of metals and acid radical ions in gangue [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(3): 452-458 (in Chinese).
- [63] LI S, GONG H Y, HU H Y, et al. Re-using of coal-fired fly ash for arsenic vapors in situ retention before SCR catalyst: Experiments and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126700.
- [64] WANG J W, ZHANG Y S, WANG T, et al. Effect of modified fly ash injection on As, Se, and Pb emissions in coal-fired power plant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122561.
- [65] 郭胜利, 李东伟, 耿伟乐, 等. 调制碳酸钙对燃煤重金属As, Cd, Zn的排放控制 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12): 2967-2973.
- GUO S L, LI D W, GENG W L, et al. Controlling effect of the modified calcium carbonate on the capture of As, Cd and Zn during coal combustion [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2967-2973 (in Chinese).
- [66] ZHAO B, CHEN G, QIN L B, et al. Effect of coal blending on arsenic and fine particles emission during coal combustion [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 311: 127645.
- [67] HAN J, LIANG Y S, ZHAO B, et al. In-situ reaction between arsenic/selenium and minerals in fly ash at high temperature during blended coal combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(11): 1356-1364.
- [68] 刘慧敏, 王春波, 郭永成, 等. 高砷褐煤与低砷烟煤混燃砷的挥发特性及模型 [J]. *化工学报*, 2016, 67(10): 4477-4484.
- LIU H M, WANG C B, GUO Y C, et al. Experimental and modeling study on arsenic volatilization during co-combustion of high arsenic lignite and low arsenic bituminous coal [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(10): 4477-4484 (in Chinese).
- [69] LIU H M, WANG C B, ZHANG Y, et al. Experimental and modeling study on the volatilization of arsenic during co-combustion of high arsenic lignite blends [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 108: 1336-1343.
- [70] 刘彦, 周俊虎, 张永生, 等. 金属盐对O₂/CO₂煤粉混燃钙基脱硫反应的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(5): 531-536.
- LIU Y, ZHOU J H, ZHANG Y S, et al. The effect of metallic salt additives on calcium-based desulfurization in O₂-CO₂ pulverized coal combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(5): 531-536 (in Chinese).
- [71] TANG Q, LIU G J, YAN Z C, et al. Distribution and fate of environmentally sensitive elements (arsenic, mercury, stibium and selenium) in coal-fired power plants at Huainan, Anhui, China [J]. *Fuel*, 2012, 95: 334-339.
- [72] TIAN H Z, WANG Y, XUE Z G, et al. Atmospheric emissions estimation of Hg, As, and Se from coal-fired power plants in China, 2007 [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(16): 3078-3081.
- [73] YANG J P, LI Q, ZHAO Y C, et al. Trace element emissions from coal-fired power plants [M]//Emission and Control of Trace Elements from Coal-Derived Gas Streams. Amsterdam: Elsevier, 2019: 227-285.
- [74] MEIJ R, TE WINDEL H. The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(40): 9262-9272.
- [75] ZHAO S L, DUAN Y F, CHEN L, et al. Study on emission of hazardous trace elements in a 350 MW coal-fired power plant. Part 1. Mercury [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 863-870.
- [76] 赵永椿, 马斯鸣, 杨建平, 等. 燃煤电厂污染物超净排放的发展及现状 [J]. *煤炭学报*, 2015, 40(11): 2629-2640.
- ZHAO Y C, MA S M, YANG J P, et al. Status of ultra-low emission technology in coal-fired power plant [J]. *Journal of China Coal*

- Society, 2015, 40(11): 2629-2640(in Chinese).
- [77] HAN D M, WU Q R, WANG S X, et al. Distribution and emissions of trace elements in coal-fired power plants after ultra-low emission retrofitting [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142285.
- [78] 许豪, 张成, 袁昌乐, 等. 模拟烟气气氛下矿物元素组分对砷的吸附特性研究 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(7): 876-883.
- XU H, ZHANG C, YUAN C L, et al. Study on arsenic adsorption characteristics by mineral elements in simulated flue gas atmosphere [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(7): 876-883(in Chinese).
- [79] CHARPENTEAU C, SENEVIRATNE R, GEORGE A, et al. Screening of low cost sorbents for arsenic and mercury capture in gasification systems [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2746-2750.
- [80] LÓPEZ-ANTÓN M A, DÍAZ-SOMOANO M, FIERRO J L G, et al. Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbons [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(8): 799-805.
- [81] PLAYER R L, WOUTERLOOD H J. Removal and recovery of arsenous oxide from flue gases. A pilot study of the activated carbon process [J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16(11): 808-814.
- [82] YAP P L, NINE M J, HASSAN K, et al. Graphene-based sorbents for multipollutants removal in water: A review of recent progress [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2007356.
- [83] HAGHGOO S, NEKOEI A R. Metal oxide adsorption on fullerene C60 and its potential for adsorption of pollutant gases; density functional theory studies [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(28): 17377-17390.
- [84] SALEH T A, AGARWAL S, GUPTA V K. Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1/2): 46-53.
- [85] WU D W, LIU J, YANG Y J, et al. The role of SO₂ in arsenic removal by carbon-based sorbents: A DFT study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128439.
- [86] 王泉海, 刘迎晖, 张军营, 等. CaO对烟气中砷的形态和分布的影响 [J]. *环境科学学报*, 2003, 23(4): 549-551.
- WANG Q H, LIU Y H, ZHANG J Y, et al. Effect of CaO on the speciation of arsenic in flue gases [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(4): 549-551(in Chinese).
- [87] CAO Y, SONG B, SONG M, et al. Capture of arsenic in coal combustion flue gas at high temperature in the presence of CaSiO₃ with good anti-sintering [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 205: 106428.
- [88] CHEN D K, HU H Y, XU Z, et al. Findings of proper temperatures for arsenic capture by CaO in the simulated flue gas with and without SO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 201-206.
- [89] STERLING R O, HELBLE J J. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(10): 1111-1119.
- [90] SONG B, SONG M, CHEN D D, et al. Retention of arsenic in coal combustion flue gas at high temperature in the presence of CaO [J]. *Fuel*, 2020, 259: 116249.
- [91] LI Y Z, TONG H L, ZHUO Y Q, et al. Simultaneous removal of SO₂ and trace SeO₂ from flue gas: effect of product layer on mass transfer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(13): 4306-4311.
- [92] ZHANG Y, WANG C B, LI W H, et al. Removal of gas-phase As₂O₃ by metal oxide adsorbents: Effects of experimental conditions and evaluation of adsorption mechanism [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(10): 6578-6585.
- [93] FU B, HOWER J C, LI S, et al. The key roles of Fe-bearing minerals on arsenic capture and speciation transformation during high-As bituminous coal combustion: Experimental and theoretical investigations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125610.
- [94] ZHANG Y, WANG C B, LIU H M. Experiment and mechanism research on gas-phase As₂O₃ adsorption of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ [J]. *Fuel*, 2016, 181: 1034-1040.
- [95] ZHANG Y, LIU J. Density functional theory study of arsenic adsorption on the Fe₂O₃ (001) surface [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(2): 1414-1421.
- [96] ZHANG K H, ZHANG D X, ZHANG K, et al. Capture of gas-phase arsenic by ferrospheres separated from fly ashes [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(10): 8746-8752.
- [97] HU P B, WENG Q Y, LI D L, et al. Research on the removal of As₂O₃ by γ-Al₂O₃ adsorption based on density functional theory [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127243.
- [98] HU H Y, CHEN D K, LIU H, et al. Adsorption and reaction mechanism of arsenic vapors over γ-Al₂O₃ in the simulated flue gas containing acid gases [J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 186-191.
- [99] HUANG Y D, YANG Y H, HU H Y, et al. A deep insight into arsenic adsorption over γ-Al₂O₃ in the presence of SO₂/NO [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(3): 2951-2957.
- [100] XING J Y, WANG C B, ZHANG Y, et al. A deep insight into the role of O₂ on As₂O₃ capture over γ-Al₂O₃ sorbent: Experimental and DFT study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128311.
- [101] BALTRUS J P, GRANITE E J, PENNLINE H W, et al. Surface characterization of palladium-alumina sorbents for high-temperature capture of mercury and arsenic from fuel gas [J]. *Fuel*, 2010, 89(6): 1323-1325.

- [102] POULSTON S, GRANITE E J, PENNLINE H W, et al. Palladium based sorbents for high temperature arsine removal from fuel gas [J]. *Fuel*, 2011, 90(10): 3118-3121.
- [103] RUPP E C, GRANITE E J, STANKO D C. Laboratory scale studies of Pd/ γ -Al₂O₃ sorbents for the removal of trace contaminants from coal-derived fuel gas at elevated temperatures [J]. *Fuel*, 2013, 108: 131-136.
- [104] HE K Q, YUAN C G, JIANG Y H, et al. Synergistic effects of Fe-Mn binary oxide for gaseous arsenic removal in flue gas [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207: 111491.
- [105] HE K Q, YUAN C G, JIANG Y H, et al. Highly efficient sorption and immobilization of gaseous arsenic from flue gas on MnO₂/attapulgite composite with low secondary leaching risks [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 292: 126003.
- [106] PAN H, HOU H J, CHEN J, et al. Adsorption of arsenic on iron modified attapulgite (Fe/ATP): Surface complexation model and DFT studies [J]. *Adsorption*, 2018, 24(5): 459-469.
- [107] WANG C B, ZHANG Y, LIU H M. Experimental and mechanism study of gas-phase arsenic adsorption over Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ sorbent in oxy-fuel combustion flue gas [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(40): 10656-10663.
- [108] WANG T, ISHIDA T, GU R, et al. Experimental investigation of pozzolanic reaction and curing temperature-dependence of low-calcium fly ash in cement system and Ca-Si-Al element distribution of fly ash-blended cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 121012.
- [109] 鲁敏, 熊祖鸿, 房科靖, 等. 粉煤灰基催化材料的研究进展 [J]. *环境化学*, 2019, 38(2): 297-305.
LU M, XIONG Z H, FANG K J, et al. Coal fly ash based catalytic materials: A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(2): 297-305 (in Chinese).
- [110] 尚洪山, 杨帆, 寇元. 固态合成粉煤灰类脱硫吸附剂的制备及表征 [J]. *环境化学*, 2003, 22(6): 529-533.
SHANG H S, YANG F, KOU Y. The preparation and characterization upon solid-state synthesis of a SO₂ sorbent from fly ash [J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(6): 529-533 (in Chinese).
- [111] 刘静超, 赵永椿, 何永来, 等. 330 MW燃煤机组异相凝并对重金属排放控制的实验研究 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(11): 1386-1393.
LIU J C, ZHAO Y C, HE Y L, et al. Experimental research on the control of heavy metal emissions from 330 MW coal-fired unit by heterogeneous agglomeration [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(11): 1386-1393 (in Chinese).
- [112] 李扬, 何永来, 靳立军, 等. 燃煤电厂异相凝并飞灰重金属淋滤特性 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(11): 1394-1401.
LI Y, HE Y L, JIN L J, et al. Leaching characteristics of trace elements in hetero-aggregation fly ash from coal-fired power plant [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(11): 1394-1401 (in Chinese).
- [113] 赵毅, 仇稳, 马宵影, 等. CH₃COOOH/H₂O₂液相氧化脱除烟气中砷的实验研究 [J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2017, 45(6): 37-41,2.
ZHAO Y, QIU W, MA X Y, et al. Experimental study on the removal of arsenic from flue gas by CH₃COOOH/H₂O₂ oxidation method [J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 45(6): 37-41,2 (in Chinese).
- [114] 赵毅, 仇稳, 王佳男, 等. 烟气中As₂O₃的氧化脱除试验 [J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2017, 38(4): 94-97,121.
ZHAO Y, QIU W, WANG J N, et al. Oxidation removal experiment of As₂O₃ in flue gas [J]. *Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science)*, 2017, 38(4): 94-97,121 (in Chinese).
- [115] 赵毅, 仇稳, 杨丽娟, 等. 高锰酸钾溶液脱除烟气中砷的实验研究 [J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2017, 36(6): 81-86.
ZHAO Y, QIU W, YANG L J, et al. Experimental study on the arsenic removal of flue gas by KMnO₄ solution [J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 2017, 36(6): 81-86 (in Chinese).
- [116] ZHAO Y, QIU W, YANG C Y, et al. Removal of arsenic from flue gas by using NaClO solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 1-6.
- [117] ZHAO Y, QIU W. Arsenic oxidation and removal from flue gas using H₂O₂/Na₂S₂O₈ solution [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 167: 355-362.
- [118] ZHAO Y, QIU W, SUN Z H. Removal of arsenic from flue gas using NaClO/NaClO₂ complex absorbent [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 144: 505-511.