

# Cu/ACNT 催化剂在不同反应条件下 脱除 AsH<sub>3</sub> 的研究

徐文凯<sup>1</sup>, 王飞<sup>1</sup>, 宁平<sup>1</sup>, 孙鑫<sup>1</sup>, 王驰<sup>2</sup>, 宋辛<sup>1</sup>, 牛璨<sup>3</sup>, 李凯<sup>1\*</sup>

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500;

2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500;

3. 河北大学公共卫生学院, 河北 保定 071002)

**摘要:**以酸处理后的多壁碳纳米管为载体, 使用超声浸渍法制备负载 CuO 的催化剂。考察了不同氧体积分数、进口体积分数、反应温度和空速对催化剂脱除砷化氢能力的影响。结果表明, 氧体积分数为 0.9% 和 1.2%、砷化氢体积分数为 50~100 μL/L 时, 催化剂对砷化氢有较好的脱除效果。当氧体积分数为 0.9%、砷化氢体积分数为 100 μL/L、反应温度为 140℃、体积空速为 20 000 h<sup>-1</sup> 时, 催化剂对砷化氢 100% 脱除的时间超过 78 h, 表明该催化剂针对黄磷尾气中砷化氢的脱除具有广阔的应用前景。

**关键词:**多壁碳纳米管; 反应条件; 砷化氢; 催化氧化; 三氧化二砷

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)01-0128-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.026

## Study on removal of AsH<sub>3</sub> over Cu/ACNT catalyst under different reaction conditions

XU Wen-kai<sup>1</sup>, WANG Fei<sup>1</sup>, NING Ping<sup>1</sup>, SUN Xin<sup>1</sup>, WANG Chi<sup>2</sup>, SONG Xin<sup>1</sup>, NIU Can<sup>3</sup>, LI Kai<sup>1\*</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650500, China; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650500, China; 3. College of Public Health, Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** Acid-treated multi-walled carbon nanotubes are chosen as the support, and a supported CuO catalyst is prepared by ultrasonic impregnation method. Influences of different oxygen volume fraction, initial AsH<sub>3</sub> concentration, reaction temperature and gas hourly space velocity (GHSV) on the catalyst's removal ability to AsH<sub>3</sub> are investigated. Results show that the catalyst exhibits better removal effect when oxygen volume fraction is 0.9% and 1.2%, and initial volume fraction of AsH<sub>3</sub> is between 50 μL/L and 100 μL/L. The catalyst can remain 100% removal rate to AsH<sub>3</sub> for more than 78 h when oxygen volume fraction is 0.9%, initial AsH<sub>3</sub> concentration is 100 μL/L, reaction temperature maintains at 140℃ and GHSV is 20 000 h<sup>-1</sup>, indicating that the catalyst has a great application prospect in removing AsH<sub>3</sub> from yellow phosphorus tail gas.

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes; reaction conditions; hydrogen arsenide; catalytic oxidation; arsenic trioxide

砷化氢(AsH<sub>3</sub>)作为一种非常规气态污染物是含砷化合物中毒性最高的物质, 对环境和人体健康均具有巨大的危害。短期内吸入较高浓度的 AsH<sub>3</sub> 气体会引起急性砷化氢中毒。如果不能有效降低冶炼等行业 AsH<sub>3</sub> 气体的浓度, 冶金行业工作人员尤其是一线工作人员的健康甚至是生命将受到严重威胁<sup>[1-3]</sup>。此外, 黄磷开采过程中常伴随着砷化氢(AsH<sub>3</sub>)等污染气体产生, 严重阻碍黄磷尾气中大量 CO 的回收利用, 造成严重的资源浪费和环境污染<sup>[4-5]</sup>。

利用催化氧化法可以极大地促进 AsH<sub>3</sub> 与氧气反应生成砷或砷氧化物等固体物质, 在脱除 AsH<sub>3</sub>

污染气体的同时能够得到具有较高商业价值的产物。并且该方法不会产生二次污染, 符合绿色环保的理念, 是公认的净化矿冶尾气中 AsH<sub>3</sub> 的最佳方法<sup>[6-7]</sup>。然而, 冶炼烟气以还原性气体为主。以黄磷尾气为例, 氧体积分数在 0.5%~1%之间<sup>[8]</sup>, 对催化氧化的要求极为苛刻。目前, 能够有效地对黄磷尾气中 AsH<sub>3</sub> 进行催化氧化的催化剂极其匮乏, 开发高效率的 AsH<sub>3</sub> 催化剂显得至关重要。

多壁碳纳米管(MWCNT)具有较大的比表面积和稳定的结构等特点, 作为载体广泛用于吸附剂和催化剂的制备中<sup>[9-11]</sup>。此外, 由于氧化还原过程放热低的性质, 铜被证明是最适合用于工业去除砷化

收稿日期: 2020-03-08; 修回日期: 2020-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(21667015); 国家重点研发计划(2018YFC3400); 河北省自然科学基金(B2017201151)

作者简介: 徐文凯(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为大气污染控制技术, 916213877@qq.com; 李凯(1986-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为大气污染控制技术, 通讯联系人, likaichi@163.com。

氢的活性组分<sup>[12]</sup>。有研究表明<sup>[13]</sup>,氧化铜改性碳在脱除 AsH<sub>3</sub> 的过程中会产生砷化铜(Cu<sub>3</sub>As)和元素砷,氧化铜作为活性组分对 AsH<sub>3</sub> 展现出最佳的脱除效果。目前并没有将 CuO 和 MWCNT 结合起来用于脱除 AsH<sub>3</sub> 的相关研究和报导。笔者利用超声浸渍法将 CuO 负载到 MWCNT 上制备出一种脱除 AsH<sub>3</sub> 的催化剂,并考察不同反应条件对该催化剂净化 AsH<sub>3</sub> 的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料和设备

高纯氩气(纯度>99.999%)、氧气(质量分数>99.9%)、砷化氢(质量分数为200 μg/g)、MWCNT(纯度>97%),深圳纳米港有限公司生产;硝酸铜、浓硝酸、三氯甲烷、溴水、氢氧化钠、盐酸羟胺、浓盐酸、碘化钾、氯化亚锡、乙酸铅、无砷锌粒、浓硫酸,国药集团化学试剂有限公司生产;二乙氨基二硫代甲酸银、三乙醇胺,上海三思爱试剂有限公司生产;砷标液,上海阿拉丁生物科技股份有限公司生产;实验用水为超纯水,电阻为18.25 MΩ。

开启式管式电炉,天津中环电炉股份有限公司生产;石英蒸锅,定制;水热反应釜(100 mL),郑州博科仪器公司生产;鼓风干燥箱,天津泰斯特公司生产;超纯水机,四川优普超纯科技有限公司生产;紫外分光光度计,美国哈希公司生产;比色皿,上海光谱仪器有限公司生产;卧式管式加热炉,定制;大泡吸收管,定制。

### 1.2 催化剂的制备

参照 Jun 等<sup>[14]</sup>所述的方法对 MWCNT 进行预处理:量取 7.5 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 2.5 g MWCNT 分别加入到石英蒸锅的底部和位于蒸锅中下部的石英砂上。然后将石英蒸锅放入水热反应釜中,移至鼓风烘箱中 200℃ 处理 5 h。对处理过的 MWCNT 进行自然冷却并用超纯水洗涤直至中性,在真空烘箱中 100℃ 干燥 12 h 获得酸改性的 MWCNT,记作 ACNT。

超声浸渍法制备催化剂的过程如下:称取 1 g ACNT 和 20 mL 硝酸铜溶液至 100 mL 烧杯中,搅拌均匀。将烧杯置于 60℃ 水浴中超声处理 6 h 后放入鼓风干燥箱中 100℃ 干燥 15 h 得到固体产物。然后用管式炉在氮气氛围下对干燥后的样品于 300℃ 焙烧 6 h 制得催化剂。最后将制得的催化剂研磨筛分至 40~60 目,用于 AsH<sub>3</sub> 的脱除实验。

### 1.3 催化剂活性测试

测试气体以氩气为载气,包括不同浓度的 AsH<sub>3</sub>

和 O<sub>2</sub>。AsH<sub>3</sub> 的浓度使用二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法来确定,考虑到 AsH<sub>3</sub> 的高毒性,将 95% 的 AsH<sub>3</sub> 脱除效率视为穿透点。脱除效率为:

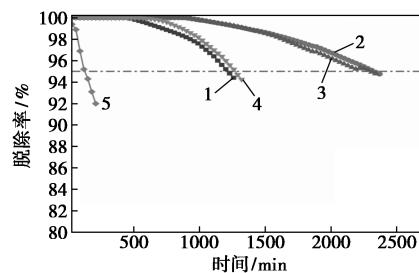
$$\gamma = \{[\rho(\text{AsH}_{3-\text{in}}) - \rho(\text{AsH}_{3-\text{out}})] / \rho(\text{AsH}_{3-\text{in}})\} \times 100\% \quad (1)$$

其中:γ 为脱除效率,%;ρ(AsH<sub>3-in</sub>) 为 AsH<sub>3</sub> 进口质量浓度,mg/m<sup>3</sup>;ρ(AsH<sub>3-out</sub>) 为 AsH<sub>3</sub> 出口质量浓度,mg/m<sup>3</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧体积分数对催化剂脱除 AsH<sub>3</sub> 的影响

考虑到黄磷尾气中较低的氧体积分数,选择性探究了催化剂在氧体积分数(0.3%~1.5%)对 AsH<sub>3</sub> 的脱除效果,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,当氧体积分数为 0.3% 时,催化剂对 AsH<sub>3</sub> 的脱除效果最差,脱除效率最高为 99.4%。随着氧体积分数的增加,催化剂对 AsH<sub>3</sub> 的脱除能力迅速增强。当氧体积分数为 0.6% 时,催化剂脱除 AsH<sub>3</sub> 效率高于 95% 的时间能够持续 1 260 min。催化剂氧体积分数为 0.9% 和 1.2% 时表现出几乎一致的脱除效果,脱除 AsH<sub>3</sub> 效率高于 95% 的时间达 2 300 min。但是随着氧体积分数的继续增加,催化剂对 AsH<sub>3</sub> 的脱除能力大幅度降低。当氧体积分数为 1.5% 时,催化剂脱除 AsH<sub>3</sub> 效率高于 95% 的时间降至 1 200 min。结果表明,氧气在 AsH<sub>3</sub> 的脱除过程中发挥重要作用。AsH<sub>3</sub> 在催化剂表面发生的反应主要为催化氧化反应而非简单的物理吸附,适量的氧气能够促进催化剂表面 AsH<sub>3</sub> 的化学反应,氧气体积分数过高不利于催化剂表面 AsH<sub>3</sub> 的转化。这是因为过高的氧气体积分数能够抑制表面氧化铜转化为氧化亚铜反应的进行,进而影响到 AsH<sub>3</sub> 的转化<sup>[15]</sup>。此外,催化剂能够在黄磷尾气的氧气体积分数范围内对 AsH<sub>3</sub> 发挥高效且持久的去除效果。根



1—0.3%;2—0.6%;3—0.9%;4—1.2%;5—1.5%

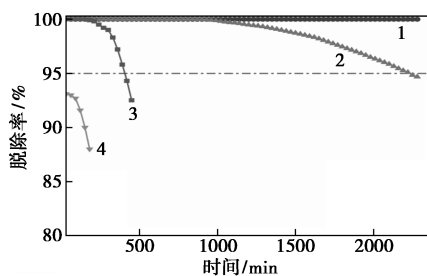
图 1 不同氧体积分数下催化剂脱除 AsH<sub>3</sub> 的能力

注:反应条件:AsH<sub>3</sub> 体积分数为 100 μL/L,反应温度为 80℃,空速为 30 000 h<sup>-1</sup>。

据催化剂在不同氧体积分数下的脱除能力,选择 0.9% 的氧体积分数进行接下来实验的探究。

## 2.2 进口浓度对催化剂脱除 $\text{AsH}_3$ 的影响

为了考察催化剂在黄磷尾气净化中的适用性,探究了催化剂在  $\text{AsH}_3$  体积分数分别为 50、100、150、200  $\mu\text{L/L}$  条件下对  $\text{AsH}_3$  的脱除效果,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,当  $\text{AsH}_3$  的体积分数为 200  $\mu\text{L/L}$  时,催化剂很快失活,最高脱除效率只有 93.1%。随着进口体积分数的降低催化效果迅速提高。当进口体积分数为 150  $\mu\text{L/L}$  时,催化剂能够实现短时间对  $\text{AsH}_3$  的完全脱除。随着进口体积分数的继续降低,当进口体积分数为 50  $\mu\text{L/L}$  时,脱除效率为 100% 的时间可达 2 300 min 以上。实验结果表明,进口体积分数对催化剂的催化能力有着巨大的影响,催化剂在较高的进口体积分数下对  $\text{AsH}_3$  的脱除效果极差,在较低的进口体积分数下能够高效率脱除  $\text{AsH}_3$ 。考虑到黄磷尾气中  $\text{AsH}_3$  的体积分数约为 60.3  $\mu\text{L/L}$ ,选择较高于黄磷尾气中  $\text{AsH}_3$  体积分数的 100  $\mu\text{L/L}$  进行后续的探究。



1—50  $\mu\text{L/L}$ ; 2—100  $\mu\text{L/L}$ ; 3—150  $\mu\text{L/L}$ ; 4—200  $\mu\text{L/L}$

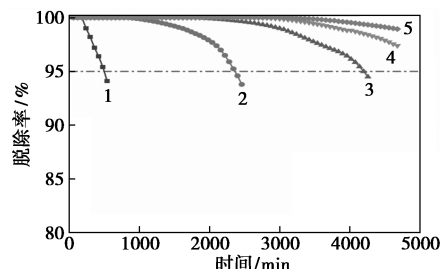
图 2 不同  $\text{AsH}_3$  体积分数下催化剂脱除  $\text{AsH}_3$  的能力

注:反应条件:氧体积分数为 0.9%,反应温度为 80℃,空速为 30 000  $\text{h}^{-1}$ 。

## 2.3 反应温度对催化剂脱除 $\text{AsH}_3$ 的影响

考虑到  $\text{AsH}_3$  的分解温度较低 (230℃ 迅速分解)<sup>[16]</sup>,在温度为 60、80、100、120、140℃ 条件下分别对催化剂脱除  $\text{AsH}_3$  的性能进行探究,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,催化剂对  $\text{AsH}_3$  的催化氧化性能随着温度的升高而增强,这是因为高温能够向反应体系提供足够的能量,促进反应的进行<sup>[17]</sup>。当温度为 60℃ 时,脱除效果达到 95% 以上的时间仅持续 480 min;温度为 80℃ 时,催化剂能够保持 2 340 min 不被穿透;当温度继续上升至 100℃,催化剂的穿透时间能够延长到 4 200 min;在反应温度为 120℃ 和 140℃ 条件下,催化剂均能保持

4 680 min 不被穿透。其中,反应温度为 140℃ 时,催化剂在反应 4 680 min 以后对  $\text{AsH}_3$  仍有接近 99% 的脱除效果,因此选择反应温度为 140℃。



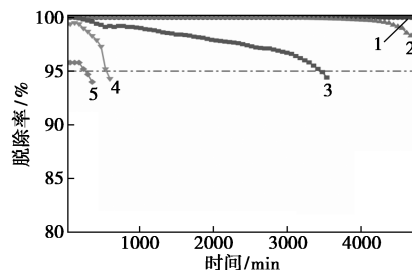
1—60℃; 2—80℃; 3—100℃; 4—120℃; 5—140℃

图 3 不同反应温度下催化剂脱除  $\text{AsH}_3$  的能力

注:反应条件:氧体积分数为 0.9%,  $\text{AsH}_3$  体积分数为 100  $\mu\text{L/L}$ ,空速为 30 000  $\text{h}^{-1}$ 。

## 2.4 空速对催化剂脱除 $\text{AsH}_3$ 的影响

空速 (20 000、30 000、70 000、100 000、140 000  $\text{h}^{-1}$ ) 对催化剂的性能的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出,空速越高催化剂高效脱除  $\text{AsH}_3$  的时间越短。当空速为 20 000  $\text{h}^{-1}$  时,催化剂对  $\text{AsH}_3$  100% 的脱除时间超过 4 680 min;当空速升高到 30 000  $\text{h}^{-1}$  时,反应 4 680 min 后催化剂对  $\text{AsH}_3$  的脱除率只能达到 98.3%;空速为 70 000  $\text{h}^{-1}$  时,95% 以上脱除率的时间降至 3 420 min;当空速继续增大至 100 000  $\text{h}^{-1}$  和 140 000  $\text{h}^{-1}$  时,催化剂脱除  $\text{AsH}_3$  效率高于 95% 的时间分别为 540 min 和 240 min,净化  $\text{AsH}_3$  的能力远低于低空速条件下的催化剂。这是因为空速的增加减少了  $\text{AsH}_3$  分子在催化剂表面的接触时间,使得一部分  $\text{AsH}_3$  分子与  $\text{O}_2$  分子来不及反应,从而造成脱除效果变差<sup>[18]</sup>。因此选择较低的空速有利于  $\text{AsH}_3$  的净化,更好地发挥催化剂的作用。此外,脱



1—20 000  $\text{h}^{-1}$ ; 2—30 000  $\text{h}^{-1}$ ; 3—70 000  $\text{h}^{-1}$ ; 4—100 000  $\text{h}^{-1}$ ; 5—140 000  $\text{h}^{-1}$

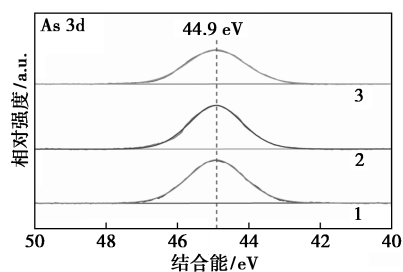
图 4 不同空速下催化剂脱除  $\text{AsH}_3$  的能力

注:反应条件:氧体积分数为 0.9%,  $\text{AsH}_3$  体积分数为 100  $\mu\text{L/L}$ ,反应温度为 140℃。

除黄磷尾气时的空速选择一般低于 10 000 h<sup>-1</sup>[19], 该催化剂能够满足黄磷尾气中 AsH<sub>3</sub> 的脱除。

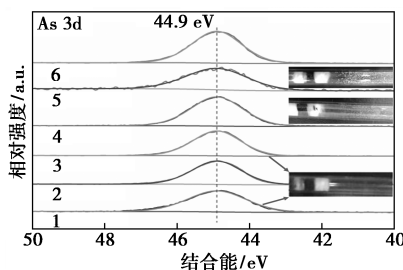
## 2.5 催化剂的 XPS 表征

为了确定反应后的产物以及氧体积分数和反应温度对产物的影响,在 AsH<sub>3</sub> 体积分数为 100 μL/L、反应温度为 80℃、空速为 30 000 h<sup>-1</sup>的条件下,在氧体积分数分别为 0.3%、0.9%、1.5%的条件下对催化剂进行失活实验,得到第 1 批失活样分别记为 Cu/ACNT-0.3、Cu/ACNT-0.9、Cu/ACNT-1.5。在氧体积分数为 0.9%、AsH<sub>3</sub> 的体积分数为 100 μL/L、空速为 30 000 h<sup>-1</sup>的条件下,在反应温度为 60、80、100、120、140℃条件下反应 2 640 min 对催化剂进行失活实验,得到第 2 批失活样记为 Cu/ACNT-60、Cu/ACNT-80、Cu/ACNT-100、Cu/ACNT-120、Cu/ACNT-140。另外,在反应温度为 140℃时,反应器尾端产生大量的白色固体,对其进行收集记为 Cu/ACNT-P。对失活样和白色固体进行 XPS 分析,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,失活样和白色固体 As 的结合能均为 44.9 eV, 归属为 As<sup>3+</sup>[20], 说明产物中只有三价砷存在,结合参与反应的物质推测反应产物为 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。另外,从图 5(b)可以发现,当反应温度在 60~100℃之间时,反应器尾端无 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生;当反应温度增加到 120℃时,反应器尾



1—Cu/ACNT-0.3; 2—Cu/ACNT-0.9; 3—Cu/ACNT-1.5

(a) 不同氧含量下失活样的 XPS 谱图



1—Cu/ACNT-60; 2—Cu/ACNT-80; 3—Cu/ACNT-100;

4—Cu/ACNT-120; 5—Cu/ACNT-140; 6—Cu/ACNT-P

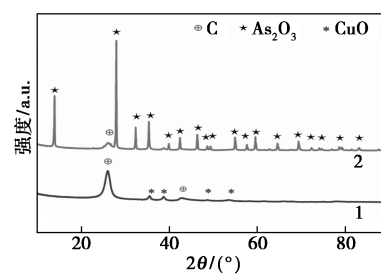
(b) 不同反应温度反应 2 640 min 后样品的 XPS 谱图和反应器尾端图形

图 5 不同氧体积分数和不同反应温度下反应后样品的 XPS 谱图和反应器尾端图形

端有少量的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生;反应温度为 140℃时反应器尾端产生大量的固体 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,这是由于随着温度的升高催化剂表面 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 开始升华造成的[13]。升华的发生导致催化剂表面 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较快地迁移,避免活性组分被 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 覆盖,进而使得催化剂的性能增高。

## 2.6 催化剂的 XRD 表征

为了进一步确定反应产物三价砷的存在形态,分别对催化剂和失活样进行 XRD 表征,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,Cu/ACN 的 XRD 谱图中包含有碳纳米管的特征峰( $2\theta=26.1^\circ$ ) [21] 和 CuO 峰(PDF#48-1548) [22],而在 Cu/ACNT 的 XRD 图谱中仅出现大量 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰(PDF#71-0400) [23],说明在反应中有 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成,这与 XPS 中的分析结果相一致。另外,大量 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 覆盖在催化剂的表面导致其被掩盖,因此 Cu/ACNT-80 的 XRD 谱图中没有观测到 CuO 的衍射峰。从而抑制了催化剂的活性位点(CuO)与 AsH<sub>3</sub> 分子和 O<sub>2</sub> 分子的充分接触,这应该是催化剂失活的重要原因。



1—Cu/CANT; 2—Cu/ACNT-80

图 6 催化剂反应前后 XRD 谱图

## 2.7 催化剂的 ICP 表征

为了进一步确定反应温度对催化剂脱除 AsH<sub>3</sub> 影响的原因,分别对在不同温度条件下反应 6 h 的催化剂进行 ICP 测试,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,Cu/ACNT 的质量分数随着温度的改变基本没有变化,说明该催化剂热稳定性能较好,在反应过程中几乎没有 Cu 和 ACNT 的损失。当反应温度为 80℃和 100℃时,两者 As/ACNT 的质量分数相差 15.4%和 15.2%,并且与理论值 15.6%相近,说明当温度为 80℃和 100℃时,反应所生成的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基本吸附在催化剂表面;而随着温度升高到 120℃和 140℃时,催化剂表面 As/ACNT 的质量分数分别降至 10.6%和 1.3%,说明随着温度的升高,有大量的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 从催化剂表面脱附,这与 XPS 分析的结果相一致,温度可以改变催化剂表面

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数。另外反应温度为 60℃ 时, 催化剂表面 As/C 的质量分数仅为 8.1%, 应与气体中 AsH<sub>3</sub> 转化不彻底有关。

表 1 催化剂在不同反应温度下反应 6 h 后的 ICP 测试结果

样品编号	w(Cu/ACNT)/%	w(As/ACNT)/%
60℃ 反应 6 h 后催化剂	10.2	8.1
80℃ 反应 6 h 后催化剂	10.6	15.4
100℃ 反应 6 h 后催化剂	10.2	15.2
120℃ 反应 6 h 后催化剂	10.3	10.6
140℃ 反应 6 h 后催化剂	10.1	1.3

### 3 结论

(1) Cu/ACNT 催化剂在氧体积分数为 0.9% ~ 1.2% 之间展现出最佳的效果, 对于体积分数低于 100 μL/L 的 AsH<sub>3</sub> 具有较好的催化氧化性能, 其对 AsH<sub>3</sub> 的脱除效果随着空速的降低和温度的升高而增强。当氧体积分数为 0.9%、砷化氢体积分数为 100 μL/L、反应温度为 140℃、空速为 20 000 h<sup>-1</sup> 时, 催化剂对砷化氢 100% 脱除的时间能够超过 78 h, 在黄磷尾气 AsH<sub>3</sub> 的脱除中具有较为实际的应用前景。

(2) AsH<sub>3</sub> 在 Cu/ACNT 催化下脱除后的产物为具有较高商业价值的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并且反应产物不随反应条件的变化而改变, 极大地方便了反应产物的回收利用。

(3) 反应生成的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 覆盖在催化剂表面是催化剂失活的一个重要原因, 提高反应温度能够提升催化剂脱除 AsH<sub>3</sub> 的能力并且减少催化剂表面 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的覆盖, 从而有利于催化剂使用寿命。

### 参考文献

- [1] 仇勇海, 陈白珍. 砷化氢的毒性及在铜净液中的防治[J]. 有色冶炼, 2001, (2): 36-38.
- [2] 周淑亚, 袁静. 血浆置换联合连续性血液净化治疗急性砷中毒的护理 1 例[J]. 健康之路, 2013, 12(11): 316-317.
- [3] Xiang L, Li J, Yue P, *et al.* Mechanism of arsenic poisoning on SCR catalyst of CeW/Ti and its novel efficient regeneration method with hydrogen[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 184: 246-257.
- [4] Xie Y, Wang L, Ning P, *et al.* Superior activity of Ce-HZSM-5 catalyst for catalytic oxidation of arsine at low oxygen[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(3) [2020-03-06]. <https://doi.org/10.1002/aoc.4745>.
- [5] Lin Y, Wang X, Hao J, *et al.* Preparation of CuZnAl hydrotalcite-like catalysts for AsH<sub>3</sub> abatement at low temperatures[J]. Catalysis Communications, 2019, 118: 51-55.
- [6] 林奕龙. 矿热炉尾气中 AsH<sub>3</sub> 低温微氧催化氧化净化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学环境科学与工程学院, 2018.
- [7] Seredych M, Mahle J, Peterson G, *et al.* Interactions of arsine with nanoporous carbons: Role of heteroatoms in the oxidation process at ambient conditions[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(14): 6527-6533.
- [8] 王英伍. 负载型介孔氧化铝材料干法同时脱除硫化氢和磷化氢的研究[D]. 云南: 昆明理工大学环境科学与工程学院, 2017.
- [9] Abdulla S, Mathew T L, Pullithadathil B. Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes ( PANI/MWCNTs ) nanocomposite for trace-level ammonia detection [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 221: 1523-1534.
- [10] Desmecht A, Pennetreau F, L'hoost A, *et al.* Preparation of magnetically recoverable carbon nanotube-supported Pd( II ) catalyst [J]. Catalysis Today, 2019, 334: 24-29.
- [11] Jiang L, Wang Y, Liu X, *et al.* Alumina-carbon nanotube supports for sulfur-resistant regenerable Pt-based catalysts in NO<sub>x</sub> reduction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 34(12): 2271-2276.
- [12] 王学谦, 谢怡冰, 宁平, 等. 改性吸附剂脱除工业废气中 AsH<sub>3</sub> 研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(23): 66-76.
- [13] Quinn R, Dahl T A, Diamond B W, *et al.* Removal of arsine from synthesis gas using a copper on carbon adsorbent [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(18): 6272-6278.
- [14] Ming J, Wu Y, Yu Y, *et al.* Steaming multiwalled carbon nanotubes via acid vapour for controllable nanoengineering and the fabrication of carbon nanoflutes [J]. Chem Commun, 2011, 47(18): 5223-5225.
- [15] 朱兵, 汪仁. 甲醇燃料车尾气净化催化剂的研究: 氧含量对钨催化剂上甲醇低温深度氧化性能的影响[J]. 催化化学学报, 1997, 18(5): 414-417.
- [16] Wang X, Zhang Y, Ning P, *et al.* Arsine adsorption in copper-exchanged zeolite under low temperature and micro-oxygen conditions [J]. RSC Advances, 2017, 7(89): 56638-56647.
- [17] 周键. Cu/Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化氨水解催化剂制备及性能研究[D]. 云南: 昆明理工大学环境科学与工程学院, 2013.
- [18] 宁平, 蒋明, 王学谦, 等. 低浓度氰化氢在浸渍活性炭上的吸附净化研究[J]. 高校化学工程学报, 2010(6): 132-139.
- [19] Lin Y, Wang X, Hao J, *et al.* Improved arsine removal efficiency over MnO<sub>x</sub> supported molecular sieves catalysts via micro-oxygen oxidation [J]. Energy & Fuels, ACS Energyfuels, 2017, 31: 9752-9759.
- [20] Indrawirawan S, Sun H, Duan X, *et al.* Nanocarbons in different structural dimensions (0-3D) for phenol adsorption and metal-free catalytic oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 352-362.
- [21] 宋开贺, 苏坤梅, 李振环. 5-羟甲基糠醛催化合成 2,5-呋喃二甲酸的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(9): 135-140.
- [22] Lin Y, Wang X, Hao J, *et al.* Preparation of CuZnAl hydrotalcite-like catalysts for AsH<sub>3</sub> abatement at low temperatures[J]. Catalysis Communications, 2018, 118: 51-55. ■