

郟俊懋,赵泽峰,许 同,等.柱状稀土尾矿催化剂脱硝性能研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):682-692.

Qie J M, Zhao Z F, Xu T, et al. Study on denitration performance of columnar rare earth tailings catalyst [J]. China Environmental Science, 2025,45(2): 682-692.

柱状稀土尾矿催化剂脱硝性能研究

郟俊懋*,赵泽峰,许 同,崔梦亮,侯丽敏 (内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 采用铝制溶胶粘结剂(纳米氧化铝与拟薄水铝石), 通过挤条成型法分别制备了 NRC 和 PRC 两种柱状脱硝催化剂.并对其进行了脱硝性能研究.结果表明,相比于原尾矿,柱状催化剂脱硝活性明显提升,与 PRC 相比,NRC 脱硝效率更高,达到 67%.随着两种粘结剂添加量的增加,机械强度均有一定程度提高.PRC 有着更均匀的表面分布,使催化剂拥有更大的比表面积和更多的表面酸位点; H_2 -TPR 实验表明 PRC 还原峰的面积变小,还原峰的数量减少,氧化还原能力变弱,这是导致其脱硝性能提升较小的原因;稀土尾矿和 NRC 表面都存在 E-R 机理和 L-H 机理,NRC 的 E-R 机理的作用更强.

关键词: 稀土尾矿; 铝制粘结剂; 柱状催化剂; NH_3 -SCR

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0682-11

Study on denitration performance of columnar rare earth tailings catalyst. QIE Jun-mao*, ZHAO Ze-feng, XU Tong, CUI Meng-ke, HOU Li-min (College of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 682-692

Abstract: In the paper, the NRC and PRC columnar denitration catalysts were prepared using aluminum sol binders (nano-alumina and pseudo-boehmite) through the extrusion molding method. Their denitration performance was studied. It was shown that, compared to the original tailings, the denitration activity of the columnar catalysts was significantly improved. Compared to PRC, the denitration efficiency of NRC was found to be higher, reaching 67%. With the increase in the addition of the two binders, the mechanical strength was found to be improved to a certain extent. A more uniform surface distribution was observed in PRC, which allowed the catalyst to have a larger specific surface area and more surface acid sites. It was shown by H_2 -TPR experiments that the area of the reduction peaks of PRC was decreased, the number of reduction peaks was reduced, and the redox ability was weakened, which was identified as the reason for its relatively smaller improvement in denitration performance. Both the E-R mechanism and L-H mechanism were observed on the surfaces of rare earth tailings and NRC, and the E-R mechanism of NRC was found to play a stronger role.

Key words: rare earth tailings; aluminum binder; columnar catalyst; NH_3 -SCR

目前, NO_x 已成为我国主要控制污染物之一^[1]. 开发新型 NO_x 排放技术,推广节能技术,以改善城市大气环境质量对我国环境有着重要意义.现阶段,在商业应用中去除 NO_x 的主要催化剂包括分子筛催化剂、贵金属催化剂和金属氧化物催化剂^[2-4].其中,分子筛催化剂由于反应温度较高而且抗硫性差,限制了工业上的应用^[5].贵金属催化剂的反应需要较低温度而且生产成本低,不利于工业的持续使用.研究最为广泛的是金属氧化物催化剂,它的活性组分主要是 $Ce^{[6-9]}$ 、 $Fe^{[10-12]}$ 、 $Mn^{[13-14]}$.金属氧化物催化剂又分为单金属氧化物催化剂和多金属复合氧化物催化剂.近些年来,常见的催化剂载体为 TiO_2 ,活性组分为 V_2O_5 .为了抑制 SO_2 的干扰,通常添加 WO_3 、 MoO_3 等组分^[15],这些添加剂能够有效提高催化剂的抗硫

性能.然而,这些催化剂的活性温度较高,可能导致 NH_3 过度氧化,生成 N_2O .

研究表明,由于天然矿物中富含多种过渡金属氧化物,经过适当处理更容易实现金属间的协同作用,而且制备出来的催化剂过程简易,成本较低. Zhang 等^[16]研究发现,钙钛矿型 NH_3 -SCR 脱硝催化剂中, ABO_3 结构的 A 位引入多价态 Ce 后,大幅提高了催化剂中氧化态氧(O_o)的含量,同时 Mn 的多价态相互转化加速了氧化还原反应过程.这种协同作用显著增强了 $CeMnO_3$ 催化剂的脱硝性能.查贤斌等^[17]

收稿日期: 2024-07-24

基金项目: 内蒙古自然科学基金资助项目(2022QN05015);高校基本科研业务费项目(0406082206);内蒙古科技大学创新基金资助项目(0303052204)

* 责任作者, 讲师, 907360382@qq.com

通过不同铁矿石煅烧制备催化剂,研究其在低温 SCR 脱硝中的性能.结果表明,赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)在 240~300°C 温度范围内脱硝效率超过 90%;锰铁矿催化剂以 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 为活性成分,在低温条件下表现出优异性能,特别是 450°C 煅烧制备的催化剂在 90~270°C 范围内脱硝效率均超过 99%,且具有较强的抗 SO_2 中毒能力.锰铁矿催化剂展现了作为低温 SCR 脱硝材料的广泛应用潜力.王涛^[3]以天然锰矿负载 TiO_2 、 CeO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等制备的低温 SCR 催化剂展现出优异性能.其中,天然锰矿在 150~300°C 范围内 NO 转化率超过 85%,但抗水抗硫能力较弱;复合催化剂通过引入不同活性组分提升性能,如 CeO_2 负载催化剂在 250°C 时 NO 转化率达 95.7%,添加 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 助剂后,催化剂在 150~250°C 温度下转化率超 90%,并具有良好的抗中毒和再生能力.

白云鄂博稀土尾矿作为稀土矿采选和冶炼之后副产品,具有很大的储量.尾矿中有价成分粒径较细,而且与脉石矿物之间的嵌布特性复杂^[18].其中含有的稀土、赤铁矿和含锰矿物协同作用都为催化脱硝起着至关重要的作用.虽然铁成分抗硫性差限制了其在高硫环境中的应用,但尾矿中的稀土元素如铈、镧等具有良好的催化活性.可以通过对稀土尾矿进行化学改性或物理处理来增强其作为脱硝催化剂的抗硫性和催化效率.特别是在低硫或特定温度条件下具备应用前景.稀土尾矿作为脱硝催化剂能够实现废物资源化利用,降低催化剂生产成本,并减少尾矿堆积对环境的影响,同时降低生产催化剂的原材料成本,具有较高的经济和环保价值.近年来本课题组以白云鄂博稀土尾矿为原料制备催化剂以及对此改性进行了大量研究.黄雅楠^[18]以稀土尾矿为原料,采用酸碱改性处理显著提升其脱硝性能.酸处理目的是去除含 Ca 物质,碱处理目的是分解氟碳铈矿,处理后尾矿中 Fe_2O_3 和 CeO_2 含量大幅增加,同时晶格氧含量提升,还原温度降低,还原峰增多,表明更多成分具备氧化还原能力,显著优化了尾矿的脱硝性能.王建^[19]对稀土尾矿及其磁选产物的矿物组成与脱硝性能进行了研究.结果表明,强磁选后稀土尾矿主要矿物未变,但磁选尾矿中赤铁矿和磁铁矿含量降低,含铁硅酸盐和氟碳铈矿含量增加.在 500~900°C 范围内,磁选尾矿的脱硝性能优于原尾矿和磁选精矿,尤其在 500°C 时脱硝效率达 82.2%,显著

高于其他样品.焦坤灵等^[20]通过溶胶-凝胶法制备的 Mn/Zr 改性稀土尾矿 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 催化剂表现出优异的脱硝性能.其中,6%Mn1%Zr/稀土尾矿催化剂在 200°C 时脱硝效率高达 96%.改性后,催化剂表面氧空位、B 酸性位点及吸附物种数量增加,还原峰面积显著增大,氧化还原性能提升是活性增强的关键因素.侯丽敏等^[21]采用水热法制备 Ni 改性稀土尾矿催化剂, Ni 改性显著提升了催化剂性能.6%Ni/稀土尾矿催化剂在 300°C 时 NO_x 转化率达到 85%,在 250~300°C 范围内 N_2 选择性超过 76%.改性生成了高分散的 NiFe_2O_4 ,提高了比表面积($75.12\text{m}^2/\text{g}$)和酸性位点数量,增强了 NH_3 吸附能力. Ni 离子通过促进 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化提高了氧化能力,有利于表面吸附物种的活化及脱硝反应的进行.

目前,实验室主要是以制备粉末状的催化剂为主,但是此类催化剂在脱硝性能测试时难以固定,当气流通过催化剂表面时会导致分布不均匀、各处温度不均匀、床层压降大,难以在工程上直接应用.将粉末状制备成有形状的固体催化剂可以提高催化剂利用率,而且在工业方面具有一定的利用价值.

本研究以铝制溶胶为粘结剂(纳米氧化铝与拟薄水铝石),采用挤条成型法制备柱状稀土尾矿脱硝催化剂(NRC 与 PRC),并对其脱硝性能展开研究.通过分析催化剂的物相成分、比表面积、表面形貌、机械强度及氧化还原性能等,阐明柱状稀土尾矿催化剂脱硝效率提升的原因以及催化剂表面反应机理.以为工业脱硝催化剂的优化与应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 稀土尾矿组成特性

表 1 稀土尾矿主要元素含量

Table 1 Contents of main elements in rare earth tailings

组分	含量(%)	组分	含量(%)
Fe_2O_3	30.60	Al_2O_3	1.23
CaO	23.28	La_2O_3	1.12
SiO_2	15.26	Nb_2O_5	0.91
CeO_2	3.25	K_2O	0.63
P_2O_5	2.65	TiO_2	0.55
Na_2O	2.36	ZnO	0.12
SO_3	2.23	ZrO_2	0.09
BaO	1.98	SrO	0.073
MnO	1.30	PbO	0.061

由表 1 可知,白云鄂博稀土尾矿中的 Fe_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 CeO_2 含量较高,其中,铁氧化物和稀土氧化物在催化脱硝性能上起到了至关重要的作用.除此以外,稀土尾矿中还含有大量有价矿物,实现稀土尾矿中有价组分的综合利用具有巨大的经济价值和社会效益.

1.2 柱状稀土尾矿脱硝催化剂的制备

第一步,泥料的制备:首先对白云鄂博稀土尾矿进行长达 1h 球磨,球磨后过 200 目的筛子.将过筛后的尾矿粉末分别与纳米氧化铝(4%,8%,16%)和拟薄水铝石(4%,8%,16%)两种粘结剂进行混合搅拌,然后将搅拌至泥团状的催化剂再次放入球磨机混料 90min,将其密封静置 24h;第二步,挤出成型:将静止后的泥料放置成型机中挤出柱状催化剂并切割至所需长度(3,6,9cm).第三步,催化剂干燥焙烧:将切割好的催化剂放入干燥箱中 90°C 干燥 2h,取出后放入马弗炉中 500°C 焙烧 90min,如图 1 所示,得到最终的柱状稀土尾矿催化剂.其中,以纳米氧化铝为粘结剂制备的柱状稀土尾矿脱硝催化剂定义为 NRC,以拟薄水铝石为粘结剂制备的柱状稀土尾矿脱硝催化剂定义为 PRC.

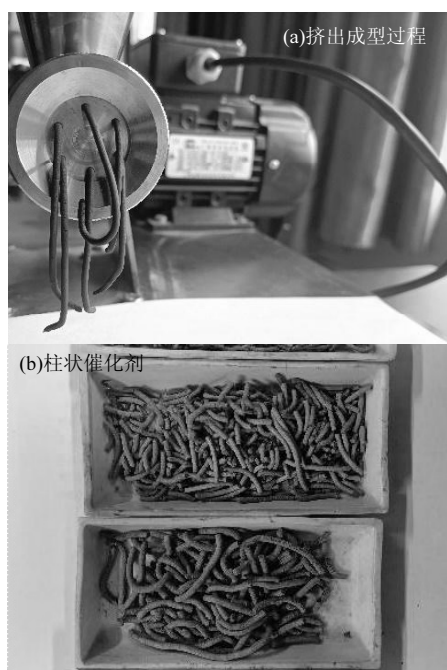


图 1 柱状催化剂的挤出成型

Fig.1 Extrusion molding of columnar catalyst

1.3 催化剂脱硝活性评价

由图 2 可知,实验系统主要由配气系统、反应系

统和在线气体测量系统三部分组成.实验仪器包括立式炉、混气箱、GASMET-DX4000 型号的傅里叶红外光谱烟气分析仪及计算机采集系统.该系统用于在线测量烟气成分,使用 O_2 (纯 O_2 ,99.5%)、 N_2 (平衡气,99.99%)和 NO (标准气 10% NO)模拟管道烟气, NH_3 (标准气 10% NH_3)作为还原剂.各组分的氣體控制通过转子流量计控制流量,混合气体由 $500 \times 10^{-6} \text{NO}$ 和 NH_3 、3%(体积分数) O_2 与 N_2 配平组成,空速为 8000h^{-1} .每次实验称取样品 0.5g 置于反应器加热段,然后将反应器从室温加热至实验反应温度,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.采用傅里叶红外光谱烟气分析仪和计算机采集数据系统对 NH_3 和 NO 的变化进行在线测量.最后利用 NO_x 的转化率公式进行计算:

$$\text{NO}_x \text{ 的转化率} = \frac{\text{NO}_{x\text{in}} - \text{NO}_{x\text{out}}}{\text{NO}_{x\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

N_2 选择性 =

$$\left(1 - \frac{2\text{N}_2\text{O}_{\text{out}}}{\text{NO}_{x\text{in}} + \text{NH}_{3\text{in}} - \text{NO}_{x\text{out}} - \text{NH}_{3\text{out}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\text{NO}_{x\text{in}}$ 为未添加催化剂时测试系统入口的 NO_x 的浓度; $\text{NO}_{x\text{out}}$ 为添加催化剂时测试系统出口的 NO_x 的浓度; $\text{N}_2\text{O}_{\text{out}}$ 为测试系统出口的 N_2O 浓度; $\text{NH}_{3\text{in}}$ 为测试系统入口的 NH_3 的浓度; $\text{NH}_{3\text{out}}$ 为测试系统出口的 NH_3 浓度.

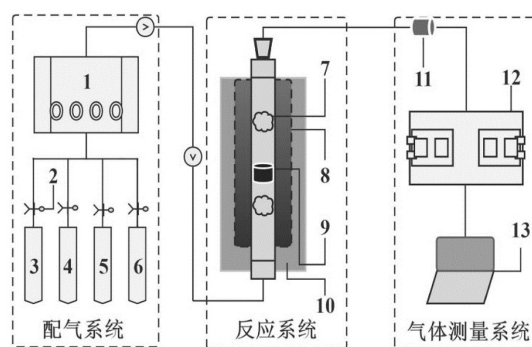


图 2 催化剂脱硝活性测试实验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of catalyst denitrification activity test equipment

1-混气箱 2-减压阀 3- N_2 气瓶 4- NH_3 气瓶 5- NO 气瓶 6- O_2 气瓶 7-石英棉 8-电热偶 9-催化剂 10-炉壁 11-过滤器 12-烟气分析仪 13-计算机采集系统

1.4 催化剂性能表征

采用美国赛默飞世尔科技公司的 ARL9900 型 X 射线荧光光谱分析仪对白云鄂博尾矿主要元素含

量进行分析;采用德国布鲁克公司型号为 D8ADVANCE 的 X 射线衍射仪分析物相成分;用精微高博科学技术有限公司 JWBK200C 比表面积与孔隙度分析仪分析催化剂的比表面积、孔径和孔容大小;采用 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜对催化剂微观形貌进行测试;采用北京彼奥德公司型号为 PCA-1200 的化学吸附仪对催化剂的 NH_3 吸附特性和氧化还原能力进行分析;采用钢研纳克检测技术有限公司生产的型号为 GNT200 的万能试验机对催化剂的横向抗压强度和径向抗压强度进行测试;采用德国布鲁克公司生产的型号为 VERTEX70 的红外光谱仪分析催化剂的吸附能力以及催化剂表面的反应路径和机理。

2 结果与讨论

2.1 活性分析

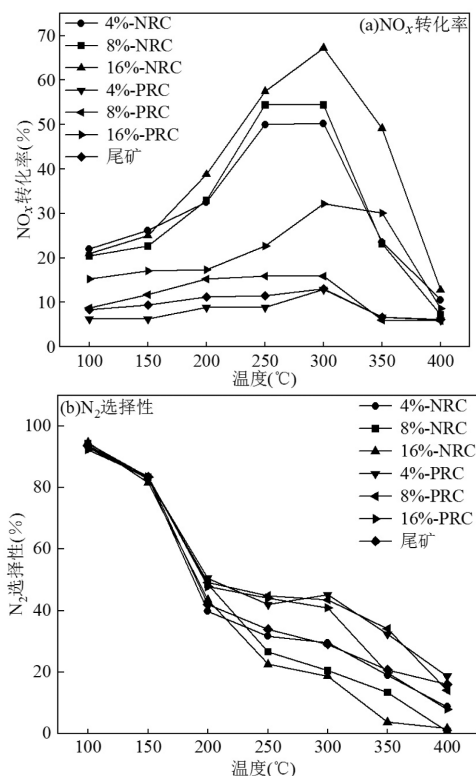


图3 催化剂的脱硝活性

Fig.3 Denitrification activity of catalyst

由图 3(a)可知,尾矿的脱硝效率只有 13.01%, NRC 比原尾矿的脱硝效率高很多,随着纳米氧化铝胶体添加量的增大,脱硝效率也随之提高,当纳米氧化铝胶体添加量为 16%时,脱硝效率高达 67.3%。

在 PRC 中,当拟薄水铝石添加量为 8%和 16%时比原尾矿的脱硝效率要高,但低于相同配比的 NRC。当拟薄水铝石添加量为 4%,脱硝效率有所下降。整体来看,制备的柱状催化剂比原尾矿的脱硝效率均要高。由图 3(a)中的趋势线可见, NO_x 转化率整体上是高于 300°C 开始下降。这是由于温度高于 300°C 时, NH_3 更容易与氧气反应生成副产物。这些副产物包括 NO 、 NO_2 和 N_2O 。使得 NH_3 的有效利用减少, NO_x 的转化效率下降。图 3(b)可知,在温度区间内, N_2 选择性逐渐下降,在 400°C 时最高才到 18.8%。可以看出制备出来柱状催化剂和原尾矿的 N_2 选择性的效果不是很理想。

2.2 物相分析

由图 4 可以看出,16%-NRC 和 16%-PRC 都未出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰,说明焙烧后生成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在催化剂的表面分布均匀,更加有利于 NH_3 的吸附,且 16%-NRC 和 16%-PRC 的 SiO_2 和 Fe_2O_3 衍射峰强度基本未发生改变。 CaF_2 衍射峰仅有微弱降低几乎未能在衍射图中清晰显示,这是由于粘结剂的主要成分是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaF_2 的衍射峰降低是被 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒所覆盖。总的来说,柱状催化剂对原尾矿本身的物相结构影响不大。

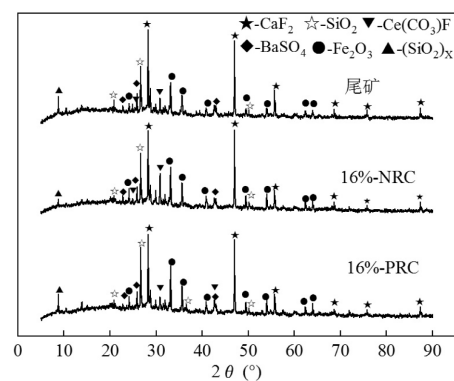


图4 催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of catalysts

2.3 比表面积及孔结构分析

由图 5(a,b)可知,NRC 和 PRC 与尾矿相比,比表面积和孔体积都有提升,而且随着粘结剂添加量的增加,柱状催化剂的比表面积和孔体积都不断增加;在粘结剂添加量相同的情况下,不同粘结剂的比表面积和孔体积有一定的差别,NRC 的比表面积和孔体积大于 PRC,由于纳米氧化铝颗粒比拟薄水铝石

颗粒要更细,所以具有更好化学活性和更大的比表面积,更有利于提高脱硝效率.由图 5(c)可知,随着添加量的增加,孔径逐渐减小,这也说明添加了粘结剂之后,粘结剂的主要成分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会附着在孔内部,孔径会变小,为气态反应提供了更多的活性位点,这也是柱状催化剂脱硝效率高于尾矿的原因之一.

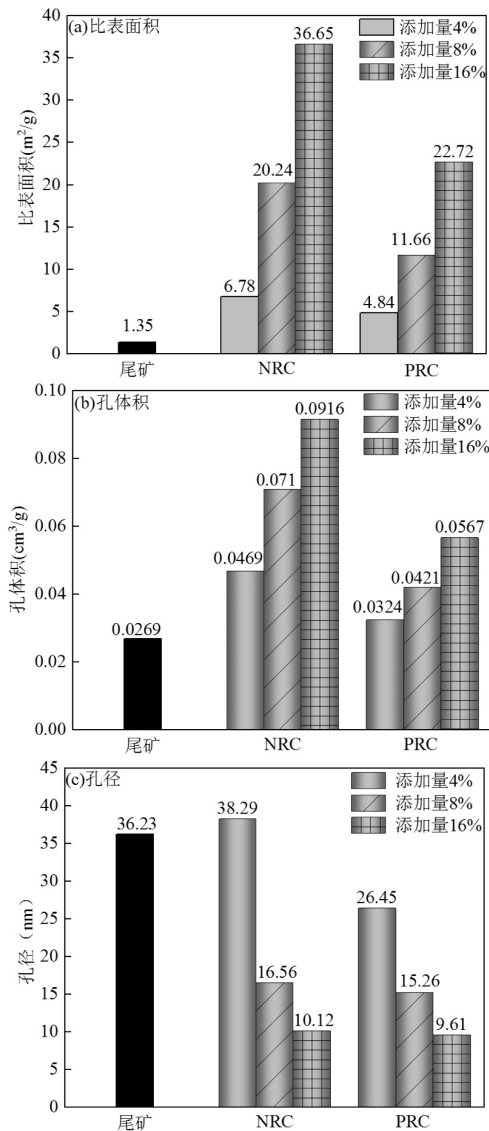


图5 催化剂 BET 分析

Fig.5 BET analysis of catalysts

2.4 表面形貌分析

由图 6 可知,原尾矿表面相比于 NRC 和 PRC 更加光滑,这是由于柱状催化剂表面附着了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,随着两种不同粘结剂添加量的增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒也在表面附着的更多,使得柱状催化剂表面看起来更加粗糙,由于纳米氧化铝是纳米级别的颗粒,

相比于拟薄水铝石在催化剂表面分布的更加均匀,吸附 NH_3 的能力更强,NRC 具有丰富的空隙结构也促进了 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应.这也就是 NRC 脱硝效率高的原因.

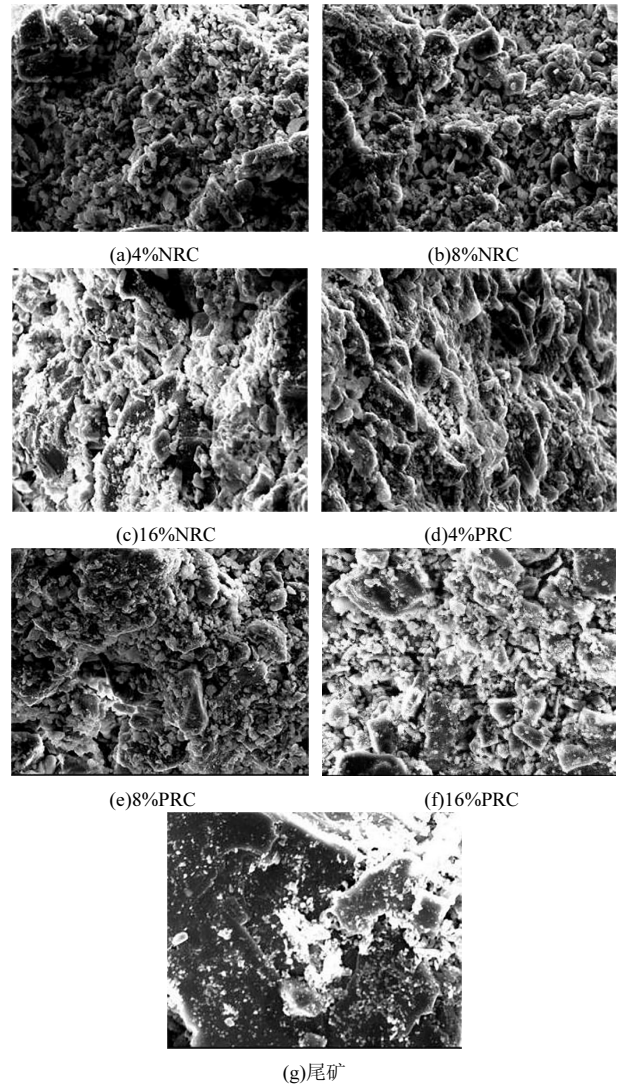


图6 催化剂的 SEM 图

Fig.6 SEM diagram of the catalyst

(a)-HV=20kV SP=13 WD=13.6×2.0K 10[μm] SEI (b)-HV=20kV SP=13 WD=13.9×2.0K 10[μm] SEI (c)-HV=20kV SP=13 WD=14.1×2.0K 10[μm] SEI (d)-HV=20kV SP=13 WD=14.0×2.0K 10[μm] SEI (e)-HV=20kV SP=13 WD=13.9×2.0K 10[μm] SEI (f)-HV=20kV SP=13 WD=13.7×2.0K 10[μm] SEI (g)-HV=20kV SP=13 WD=14.1×2.0K 10[μm] SEI

2.5 氧化还原性能分析

为了揭示催化剂的高温稳定性、氧化还原循环能力以及整体性能,对催化剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内进行了性能分析,这样可以确保在复杂工况下保持其性能稳定并预防高温失效.由图 7(a)可知,

4%-NRC、8%-NRC、16%-NRC 各自有 2 个还原峰, 分别位于 649 和 714℃、616 和 755℃、585 和 727℃, 714, 755, 727℃ 的还原峰为 FeO 向 Fe 单质转化的还原峰, 649℃, 616℃, 585℃ 的还原峰为 Fe₃O₄ 向 FeO 转化的还原峰^[22]; 原尾矿也有 2 个还原峰, 分别位于 497 和 632℃, 497℃ 还原峰归属于 Fe₂O₃ 向 Fe₃O₄ 转化的还原峰, 632℃ 的还原峰为 Fe₃O₄ 向 FeO 转化的还原峰, 与尾矿相比还原峰均向高温移动, 可以看出随着粘结剂添加量的增加, 还原峰的面积先增加再减少. 由图 7(b) 可知, 4%-PRC、8%-PRC、16%-PRC 各自只有 1 个还原峰, 分别位于 701, 652, 678℃, 其中 701℃ 的还原峰为 FeO 向 Fe 单质转化的还原峰, 678 和 652℃ 的还原峰为 Fe₃O₄ 向 FeO 转化的还原峰, 与尾矿相比还原峰均向高温移动. 由图 7(a), (b) 可知, NRC 和 PRC 与尾矿相比还原峰均向高温移动, 这是由于制备柱状催化剂过程中稀土元素与铁氧化物之间的相互作用且成型过程增加了还原活化能, 使得铁氧化物还原过程变得更加困难, 需要更高温度才能完成还原反应. 由图 7(c) 可知, 相比于 NRC, PRC 的还原峰数量和还原峰的面积减少, 意味着催化剂还原性降低、活性位点减少, 这也导致了 PRC 的脱硝效率不如 NRC.

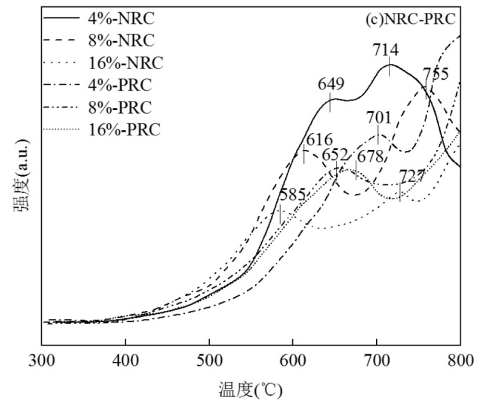


图 7 催化剂的 H₂-TPR 图
Fig.7 H₂-TPR diagram of catalysts

2.6 催化剂表面 NH₃ 吸附特性分析

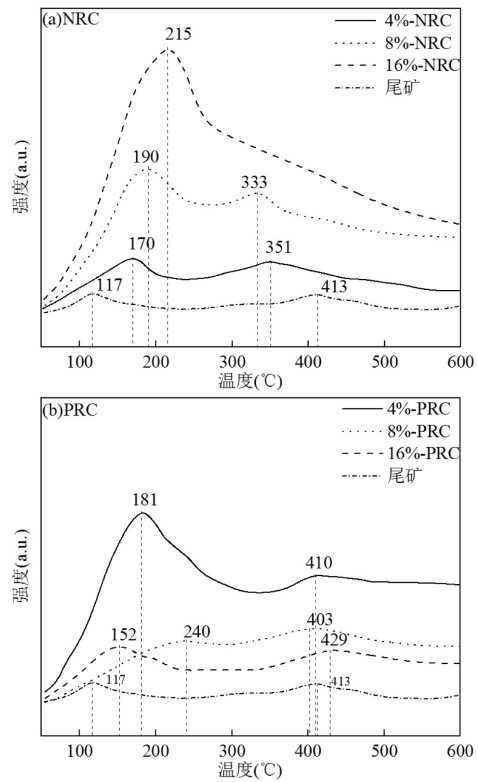
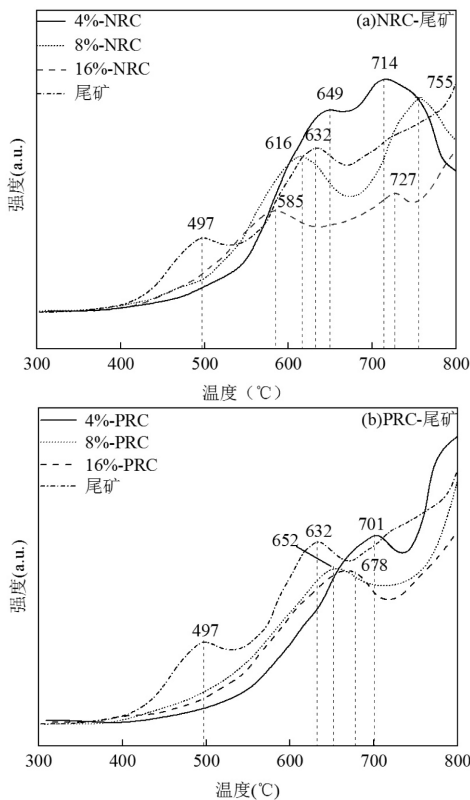


图 8 催化剂的 NH₃-TPD 图
Fig.8 NH₃-TPD diagram of catalysts

为了探究 NRC、PRC 表面吸附 NH₃ 能力的影响, 对不同催化剂进行 NH₃-TPD 表征分析. 由图 8(a) 可知, 尾矿分别在 117 和 413℃ 有两个脱附峰; 4%-NRC、8%-NRC 各自有 2 个脱附峰, 分别在 170 和 351℃、190 和 333℃, 而 16%-NRC 只有 1 个脱附峰, 在 215℃. 由图 8(b) 可知, 4%-PRC、8%-PRC、16%-PRC 各自有 2 个脱附峰分别在 181 和 410℃、

152 和 429℃、240 和 403℃;NRC 和 PRC 对 NH_3 的吸附能力和吸附量有一定差距.整体来看,NRC 的峰值和脱附峰面积相比于 PRC 较大,这也说明 NRC 对 NH_3 的吸附能力和吸附量较大,更有利于催化剂脱硝反应.且与尾矿相比,NRC 和 PRC 的吸附能力和吸附量都有较大提升,这也是 NRC 和 PRC 脱硝效率整体大于尾矿脱硝效率的原因.

2.7 机械强度分析

由图 9 可知,随着纳米氧化铝粘结剂用量的增加,横向强度从 0.12MPa 增加到 0.35MPa.纵向强度从 0.29MPa 增加到 1.23MPa.这是因为纳米氧化铝是纳米级颗粒.经过干燥焙烧后粘结性强.胶溶性能好.机械强度也随之变大;随着拟薄水铝石粘结剂用量从 0~8%时横向强度从 0.12MPa 增加到 0.43MPa.纵向强度从 0.29MPa 增加到 1.22MPa.当粘结剂的用量为 16%,柱状催化剂的机械强度有一定程度的下降,因为拟薄水铝石粘结剂的胶溶性能好,过量添加会导致颗粒聚集严重,在干燥焙烧时会导致柱状催化剂的胚体大量失水.粘结性能也会下降,最终导致机械强度降低.

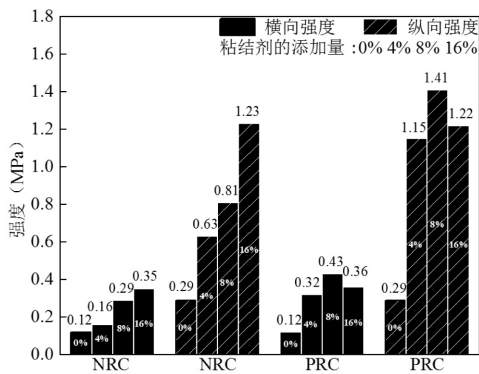


图 9 NRC PRC 机械强度

Fig.9 Mechanical strength diagram of NRC PRC

2.8 催化剂脱硝机理分析

2.8.1 催化剂表面 $\text{NH}_3/\text{NO}+\text{O}_2$ 吸附 由 10(a)可知,当 NH_3 通入 5min 时,尾矿表面在 1270,1502,1548,1719 cm^{-1} 处出现了微弱的特征峰,其中 1270 和 1719 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Lewis 酸性位上吸附的 NH_3 物种^[23-24],1548 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Brønsted 酸性位上吸附的 NH_4^+ 物种^[25],随着 NH_3 通入时间的增加,Lewis 酸性位上特征峰强度有着大幅度的提升,1502 cm^{-1} 处的吸收峰偏移至 1548 cm^{-1} 处,归属于

Brønsted 酸性位上吸附的 NH_4^+ 物种脱氢后的中间产物酰胺物种($-\text{NH}_2$)^[26],当 NH_3 通入时间为 30min 时在 1220 cm^{-1} 出现了新的特征峰,归属于 Lewis 酸性位上的 NH_3 物种^[27],表明尾矿表面 NH_3 吸附在 Lewis 酸性位上的速度比较慢.

由图 10(b)可知,当 NH_3 通入 5min 时,16%-NRC 表面在 1473 和 1666 cm^{-1} 出现两个微弱的特征峰,分别归属于 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种和 Lewis 酸性位上的 NH_3 物种^[28-29],随着 NH_3 通入时间的增加,1666 cm^{-1} 的吸收峰偏移至 1701 cm^{-1} ,归属于 Lewis 酸性位上的 NH_3 物种^[23],并且还在 1299 cm^{-1} 、1513 cm^{-1} 处出现了新的特征峰,分别归属于 NH_4^+ 物种脱氢后的中间产物酰胺物种($-\text{NH}_2$)和 Brønsted 酸中心吸附的 NH_4^+ 中 N-H 键的变形振动,柱状催化剂表面既存在 Lewis 酸性位也存在 Brønsted 酸性位,而且主要是以 Brønsted 酸性位为主要的吸附位点,更有利 NH_3 -SCR 反应的进行.

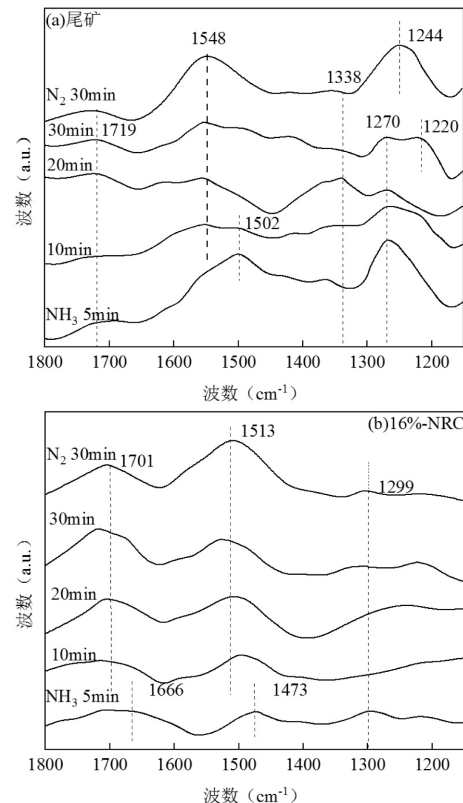


图 10 不同催化剂表面 NH_3 吸附的原位红外光谱
Fig.10 In-situ infrared spectra of NH_3 adsorption on different catalyst surfaces

由图 11(a)可知,当 $\text{NO}+\text{O}_2$ 通入 5min 时,尾矿出现了两个特征峰,分别在 1525,1257 cm^{-1} ,其中

1525 cm^{-1} 处的特征峰归属于单齿硝酸盐物种, 1257 cm^{-1} 处的吸收峰归属于桥式硝酸盐物种^[30], 可以发现 1257 cm^{-1} 处的吸收峰随着时间的增加, 特征峰的强度几乎不发生变化, 说明硝酸盐物种可以稳定的存在于催化剂的表面, 而单齿硝酸盐物种则相反, N_2 吹扫后特征峰几乎消失; 当 $\text{NO}+\text{O}_2$ 通入 10min 时在 1341 cm^{-1} 处出现了微弱的新特征峰, 归属于单齿硝酸盐物种, 随着通入时间的增加, 可以稳定的存在于催化剂的表面, 说明稀土尾矿表面的单齿硝酸盐和桥式硝酸盐物种共同参与反应; 1725 cm^{-1} 处的吸收峰归属于快速 SCR 反应的重要中间产物 NO_2 物种。

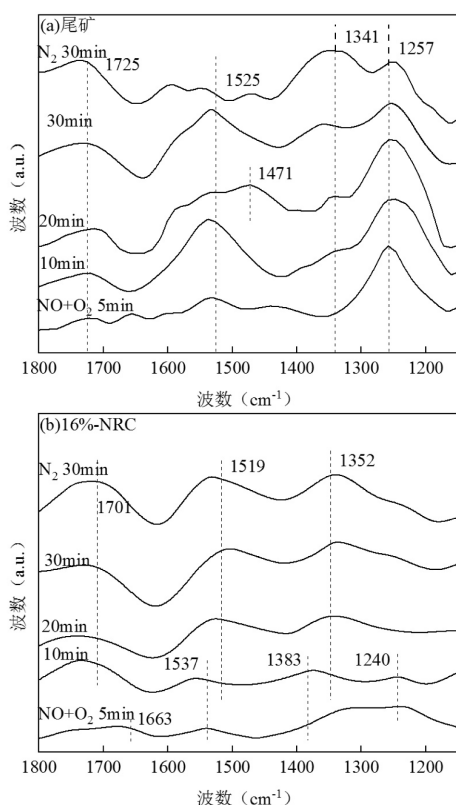


图 11 不同催化剂表面 $\text{NO}+\text{O}_2$ 吸附的原位红外光谱
Fig.11 In-situ infrared spectra of $\text{NO}+\text{O}_2$ adsorption on different catalyst surfaces

由图 11(b)可知, 当 $\text{NO}+\text{O}_2$ 通入 5min 时, 在 1663, 1537, 1383, 1240 cm^{-1} 处出现了特征峰, 其中 1663 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于非对称的桥式硝酸盐振动^[31], 1537, 1383, 1240 cm^{-1} 处的吸收峰归属于单齿硝酸盐物种^[32-33]. 随着通入时间的增加, 出现了几个新的特征峰, 1352 cm^{-1} 处的吸收峰归属于单齿硝酸盐物种^[34], 说明 NO 吸附所产生的主要是单齿硝

酸盐物种; 1519 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由 1537 cm^{-1} 处偏移产生的, 归属于单齿螯合硝酸盐物种; 在 1701 cm^{-1} 处的峰归属于 NO 氧化所形成的弱吸附的 NO_2 物种^[35], 可以看出这 3 个峰经过 N_2 吹扫 30min 后未发生分解, 峰的强度基本处于稳定状态. 由于催化剂的表面 NO 所产生的吸附物种较多, 所以更有利于催化反应的进行。

2.8.2 催化剂表面 $\text{NH}_3/\text{NO}+\text{O}_2$ 瞬态反应分析 由图 12(a)可知, 首先当 NH_3 通入 1h 后, 稀土尾矿表面在 1205 和 1475 cm^{-1} 处出现了特征峰, 1205 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Lewis 酸性位上的 NH_3 物种, 1475 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种, 说明 NH_3 在催化剂表面分别以 NH_3 物种和 NH_4^+ 物种的形式吸附. 当 $\text{NO}+\text{O}_2$ 通入后, 1234 和 1483 处分别归属于 Lewis 酸性位上的 NH_3 物种和 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种的吸收峰几乎不受影响, 表明 NO 和 O_2 的引入未立即与表面吸附的 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 物种发生显著反应. 随着 $\text{NO}+\text{O}_2$ 通入, 在 1679 和 1312 cm^{-1} 处出现了新的特征峰, 其中 1679 cm^{-1} 的吸收峰归属于弱吸附态的 NO_2 物种, 1312 cm^{-1} 处的吸收峰归属于中间产物 NH_4NO_3 物种^[36], 说明表面吸附在 Brønsted 酸性位点的 NH_4^+ 物种与表面吸附的 NO_2 发生了反应. 进一步说明了催化剂表面存在 L-H 机理。

由图 12(b)可知, 当 NH_3 吸附 1h 后, 催化剂表面分别在 1716, 1647, 1543, 1236 cm^{-1} 出现了特征峰, 其中 1543 cm^{-1} 处的吸收峰属于 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种, 1716, 1647, 1236 cm^{-1} 处的吸收峰属于 Lewis 酸性位上的 NH_3 物种^[37], 当开始通入 $\text{NO}+\text{O}_2$ 2min 发现 1716, 1647, 1236 cm^{-1} 处的吸收峰立即消失, 说明与 Lewis 酸性位进行了反应, 说明催化剂表面存在 E-R 机理. 归属于 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种的吸收峰(1543 cm^{-1}) 在 $\text{NO}+\text{O}_2$ 通入 5min 后消失, 由于 NO 和 O_2 通入催化剂表面时, 反应生成 NO_2 , NO_2 进一步与表面吸附的氧物种或其他 NO 反应生成硝酸盐物种, 这也说明吸附在表面的硝酸盐物种和 NH_4^+ 物种结合产生了中间体物种. 因此, 催化剂表面存在 L-H 机理. 随着通入时间增加, 在 1723, 1720, 1582, 1457, 1358, 1307, 1248 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 1720 和 1723 cm^{-1} 处的吸收峰归属于弱吸附态的 NO_2 物种, 1582 cm^{-1} 处的吸收峰归属于单齿硝酸盐物种, 1457 和 1358 cm^{-1} 处的吸收峰归属于单齿亚硝

酸盐物种, 1307cm^{-1} 处的吸收峰归属于桥式硝酸盐物种, 1248cm^{-1} 处的吸收峰归属于连二次硝酸盐物种. 可以发现硝酸盐物种的峰随着通入时间的增加, 吸收峰的强度基本稳定, 说明硝酸盐物种稳定的存在于催化剂表面.

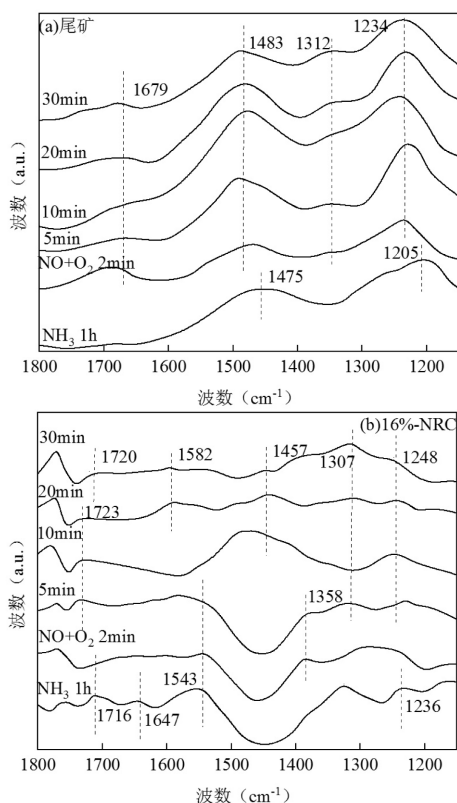


图 12 不同催化剂先通 NH_3 再通 $\text{NO}+\text{O}_2$ 不同时间的原位红外光谱

Fig.12 In-situ infrared spectra of NH_3 and $\text{NO}+\text{O}_2$ over different catalysts at different times

由图 13(a)可知,当 $\text{NO}+\text{O}_2$ 吸附 1h 之后,在 1202 , 1294 , 1551cm^{-1} 处出现了吸收峰,分别归属于连二次硝酸盐物种、桥式硝酸盐物种、单齿硝酸盐物种,可以看出归属于连二次硝酸盐物种的吸收峰相比于其他两个峰的强度要大,说明连二次硝酸盐物种为稀土尾矿表面主要的 NO 吸附物种,当通入 NH_3 2min 后,发现在 1202cm^{-1} 处归属于连二次硝酸盐物种的吸收峰迅速消失,说明与 NH_3 的吸附物种发生了反应.当通入 NH_3 5min 后在 1294cm^{-1} 处归属于桥式硝酸盐物种的吸收峰才消失,在 1551cm^{-1} 处归属于单齿硝酸盐物种的吸收峰几乎不受通入 NH_3 的影响,说明稀土尾矿表面存在 L-H 机理.随着 NH_3 的通入,在 1619 , 1256 , 1473cm^{-1} 处出现了吸收峰,分别

归属于 Lewis 酸性位上的 NH_3 物种,属于 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种, Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种中 N-H 键的变形振动.

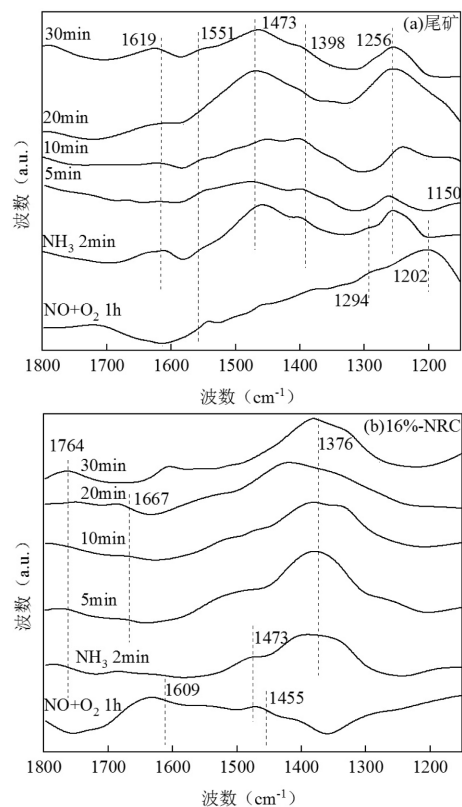


图 13 不同催化剂先通 $\text{NO}+\text{O}_2$ 再通 NH_3 不同时间的原位红外光谱

Fig.13 In-situ infrared spectra of $\text{NO}+\text{O}_2$ and NH_3 over different catalysts at different times

由图 13(b)可知,当 $\text{NO}+\text{O}_2$ 吸附 1h 之后,在 1455 , 1473 , 1609cm^{-1} 处出现了吸收峰,分别归属于单齿亚硝酸盐物种、单齿硝酸盐物种、桥式硝酸盐物种,当通入 NH_3 2min 时,发现在 1455 和 1609cm^{-1} 处的吸收峰消失,在 1376 和 1667cm^{-1} 处出现了微弱的吸附峰,归属于弱吸附态 NH_3 物种和 Brønsted 酸性位上 NH_4^+ 物种.当通入 NH_3 5min 时, 1473cm^{-1} 处的吸收峰也消失,在 1667cm^{-1} 处出现了属于 Lewis 酸性位上 NH_3 物种的峰,随着通入时间的增加属于 Lewis 酸性位上 NH_3 物种的峰也消失,说明 NRC 表面主要为硝酸盐物种发生改变参与到反应,说明该催化剂表面存在 L-H 机理.

3 结论

3.1 相比于原尾矿,柱状催化剂的脱硝效率显著

提升,对于柱状催化剂,NRC 的脱硝效率优于 PRC.当纳米氧化铝的添加量为 16%时,NRC 的脱硝效率最高达到 67%;而当拟薄水铝石的添加量为 16%时,PRC 的脱硝效率最高仅为 32%.这一结果表明,纳米氧化铝作为粘结剂在提高脱硝活性方面更具优势.

3.2 柱状催化剂的机械强度都有很大提高.其中 NRC 表现更佳,横向强度从 0.12MPa 增加到 0.35MPa.纵向强度从 0.29MPa 增加到 1.23MPa.相比之下,PRC 在粘结剂的用量为 16%时,机械强度有所下降.由于纳米氧化铝是纳米级别的颗粒,相比于拟薄水铝石在催化剂表面分布的更加均匀,吸附 NH_3 的能力更强;从 H_2 -TPR 可以看出,PRC 的还原峰向高温移动,但是与 NRC 相比还原峰数量有所减少,只存在 1 个峰,这是其脱硝效率提升较小的原因.

3.3 稀土尾矿表面存在 B 酸性位点和 L 酸性位点,但 NH_3 物种的吸附能力不强,NRC 与尾矿相比有更多的表面酸性位点,而且 NH_3 物种的稳定性和吸附能力都有所提高.稀土尾矿表面主要以连二次硝酸盐物种为主导,同时伴有少量的桥式硝酸盐物种参与反应.表明稀土尾矿表面的 NO 还原过程以连二次硝酸盐为主要反应物种;稀土尾矿表面存在较弱的 E-R 机理和 L-H 机理;NRC 表面参与反应的硝酸盐物种发生改变,为桥式硝酸盐物种和少量的单齿亚硝酸盐物种;表面存在 E-R 机理和 L-H 机理,但 E-R 机理的作用更强,这也是较原尾矿脱硝性能较高的主要原因.

参考文献:

- [1] 李 珊,盛国莉.化工厂周边空气中氮氧化物对环境的影响 [J]. 沙洲职业技术学院学报, 2021,2W4(2):6-11.
Li S, Sheng G L. The impact of nitrogen oxides in the air around the chemical plant on the environment [J]. Journal of Shazhou Vocational and Technical College, 2021,24(2):6-11.
- [2] Liu Y, You X, Sheng Z, et al. The promoting effect of noble metal (Rh, Ru, Pt, Pd) doping on the performances of MnO_x - CeO_2 /graphene catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperatures [J]. New Journal of Chemistry, 2018,42(14):11673-11681.
- [3] 王 涛.天然锰矿及其负载金属氧化物的 NH_3 -SCR 性能研究 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2017.
Wang T. Study on NH_3 -SCR performance of natural manganese ore and its supported metal oxides [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [4] 喻成龙,黄碧纯,杨颖欣.分子筛应用于低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂的研究进展 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2015,43(3):143-150.
Yu C L, Huang B C, Yang Y X. Research progress of molecular sieves used in low temperature NH_3 -SCR denitration catalysts [J]. Journal of South China University of Technology(natural science), 2015,43(3):143-150.
- [5] Delahay G, Kieger S, Tanchoux N. Kinetics of the selective catalytic reduction of NO by NH_3 on a Cu-faujasite catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004,52(4):251-257.
- [6] Xu J, Yu H, Zhang C, et al. Development of cerium-based catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides: Review [J]. New Journal of Chemistry, 2019,43(10):3996-4007.
- [7] Chen L, Si Z, Wu X, et al. Rare earth containing catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: a review [J]. Journal of Rare Earths, 2014,32(10):907-917.
- [8] Shan W, Liu F, Yu Y, et al. The use of ceria for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8):1251-1259.
- [9] Tang C, Zhang H, Dong L. Ceria-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Catalysis Science & Technology, 2016,6(5):1248-1264.
- [10] Husnain N, Wang E, Li K, et al. Iron oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2019,35(2):239-264.
- [11] Liu F, Yu Y, He H. Environmentally-benign catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x from diesel engines: structure-activity relationship and reaction mechanism aspects [J]. Chemical Communication, 2014,50(62):8445-8463.
- [12] Shan W, Song H. Catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature [J]. Catalysis Science & Technology, 2015,5(9):4280-4288.
- [13] Jing X, Li H, Yan L, et al. In situ fabrication of porous MnCo_2O_4 nanocubes on Timesh as high performance monolith de- NO_x catalysts [J]. RSC Advances, 2017,7(58):36319-36325.
- [14] Zhang D, Zhang L, Shi L, et al. In situ supported MnO_x - CeO_x on carbon nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Nanoscale, 2013,5(3):1127-1136.
- [15] 张 强,许世森,王志强.选择性催化还原烟气脱硝技术进展及工程应用 [J]. 热力发电, 2004,33(4):1-6.
Zhang Q, Xu S S, Wang Z Q. Progress and engineering application of selective catalytic reduction flue gas denitrification technology [J]. Thermal Electric Generation, 2004,33(4):1-6.
- [16] Zhang S, Zhao Y, Diaz-Somoano M, et al. Synergistic mercury removal over the CeMnO_3 perovskite structure oxide as a selective catalytic reduction catalyst from coal combustion flue gas [J]. Energy & Fuels, 2018,32(11):11785-11795.
- [17] 查贤斌,梁 辉,归柯庭,等.铁矿石低温催化脱硝性能研究 [J]. 工程热物理学报, 2015,36(4):811-815.
Cha X B, Liang H, Gui K T, et al. Study on low temperature catalytic denitrification performance of iron ore [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015,36(4):811-815.
- [18] 黄雅楠.CO 气氛下添加改性稀土尾矿催化脱硝特性研究 [D]. 包头:

- 内蒙古科技大学, 2019.
- Huang Y N. Study on catalytic denitrification characteristics of modified rare earth tailings under CO atmosphere [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2019.
- [19] 王 建. 稀土尾矿催化 CO 还原脱硝特性实验研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- Wang J. Experimental study on catalytic CO reduction denitrification characteristics of rare earth tailings [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020.
- [20] 焦坤灵, 焦晓云, 刘佳杰, 等. Mn/Zr 改性稀土尾矿催化剂 NH₃-SCR 脱硝机理分析 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(11): 5655-5662.
- Jiao K L, Jiao X Y, Liu J J, et al. Analysis of NH₃-SCR denitration mechanism of Mn/Zr modified rare earth tailings catalyst [J]. China environmental science, 2023, 43(11): 5655-5662.
- [21] 侯丽敏, 吕秉娉, 付善聪, 等. Ni 改性对稀土尾矿 NH₃-SCR 脱硝性能的影响 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(4): 1574-1581.
- Hou L M, Lv B Y, Fu S C, et al. Effect of Ni modification on NH₃-SCR denitration performance of rare earth tailings [J]. China Environmental Science, 2023, 43(4): 1574-1581.
- [22] 黄秀兵, 王 鹏, 陶进长, 等. CeO₂ 修饰 Mn-Fe-O 复合材料及其 NH₃-SCR 脱硝催化性能 [J]. 无机材料学报, 2020, 35(5): 573-580.
- Huang X B, Wang P, Tao J Z, et al. CeO₂ modified Mn-Fe-O composite and its catalytic performance for NH₃-SCR denitration [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(5): 573-580.
- [23] Zhu L, Zhong Z, Yang H, et al. DeNO_x performance and characteristic study for transition metals doped iron based catalysts [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(4): 1-9.
- [24] Li L, Wu Y, Hou X, et al. Investigation of two-phase intergrowth and coexistence in Mn-Ce-Ti-O catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃: structure-activity relationship and reaction mechanism [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 58: 849-862.
- [25] 廖永进, 张亚平, 余岳溪, 等. MnO_x/WO₃/TiO₂ 低温选择性催化还原 NO_x 机理的原位红外研究 [J]. 化工学报, 2016, 67(12): 5033-5037.
- Liao Y J, Zhang Y P, Xu Y X, et al. In situ FT-IR study on the mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by MnO_x/WO₃/TiO₂ [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2016, 67(12): 5033-5037.
- [26] Yan Q, Nie Y, Yang R, Cui Y, et al. Highly dispersed Cu_xAlO_x mixed oxides as superior low-temperature alkali metal and SO₂ resistant NH₃-SCR catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 538: 37-50.
- [27] Liu H, Fan Z, Sun C, et al. Improved activity and significant SO₂ tolerance of samarium modified CeO₂-TiO₂ catalyst for NO selective catalytic reduction with NH₃ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 671-683.
- [28] Chen A, Li J H, Ge M F. DRIFT study on cerium-tungsten/titanium catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 9590-9596.
- [29] Zhu L, Zhong Z, Yang H, et al. Comparison study of Cu-Fe-Ti and Co-Fe-Ti oxide catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature [J]. J Colloid Interface, 2016, 478: 11-21.
- [30] Liu Z, Su H, Li J, et al. Novel MoO₃/CeO₂-ZrO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ [J]. Catalysis Communications, 2015, 65: 51-54.
- [31] Zhang D, Ralph T, Yang. NH₃-SCR of NO over one-pot Cu-SAPO-34 catalyst: Performance enhancement by doping Fe and MnCe and insight into N₂O formation [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 543: 247-256.
- [32] Li L L, Tan W, Wei X Q, et al. Mo doping as an effective strategy to boost low temperature NH₃-SCR performance of CeO₂/TiO₂ catalysts [J]. Catalysis Communications, 2018, 114: 10-14.
- [33] Yang N Z, Guo R T, Wang Q S, et al. Deactivation of Mn/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR reaction: Effect of phosphorous [J]. RSC Advances, 2016, 6(14): 11226-11232.
- [34] Pga B, Jxa B, Dfa C, et al. Enhancement of the NH₃-SCR property of Ce-Zr-Ti by surface and structure modification with P [J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144-156.
- [35] Meng B, Zhao Z B, Wang X Z, et al. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Co₃O₄ nanocrystals with different shapes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129: 491-500.
- [36] Song L, Zhang R, Zang S, et al. Activity of selective catalytic reduction of NO over V₂O₅/TiO₂ catalysts preferentially exposed anatase {001} and {101} facets [J]. Catalysis Letters, 2017, 147(4): 934-945.
- [37] Xie S, Jin W, Hong H. Poisoning effect of sulphate on the selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆ over Ag-Pd/Al₂O₃ [J]. Molecular Catalysis, 2007, 266(1/2): 166-172.

作者简介: 郝俊懋(1988-),男,内蒙古土默特左旗人,讲师,博士,主要从事稀土尾矿脱硝催化剂制备和环保铁矿烧结烟气污染物综合治理研究。发表论文 10 余篇。907360382@qq.com。