



## 冶金含铁尘泥制备的MnCe掺杂Fe基催化剂及特性

高志芳 龙红明 高翔鹏 李明阳 张浩 周海成

### Preparation and characteristics of Mn–Ce-doped Fe-based catalysts using metallurgical dust and mud containing iron

GAO Zhifang, LONG Hongming, GAO Xiangpeng, LI Mingyang, ZHANG Hao, ZHOU Haicheng

引用本文:

高志芳, 龙红明, 高翔鹏, 李明阳, 张浩, 周海成. 冶金含铁尘泥制备的Mn – Ce掺杂Fe基催化剂及特性[J]. 工程科学学报, 2024, 46(3): 407–419. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.04.27.002

GAO Zhifang, LONG Hongming, GAO Xiangpeng, LI Mingyang, ZHANG Hao, ZHOU Haicheng. Preparation and characteristics of Mn – Ce-doped Fe-based catalysts using metallurgical dust and mud containing iron[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(3): 407–419. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.04.27.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.04.27.002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 我国冶金固废大宗利用技术的研究进展及趋势

Progress and trend of bulk utilization technology of metallurgical solid wastes in China

工程科学学报. 2021, 43(12): 1713 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.15.003>

#### Pt涂层蜂窝金属和Ce改性Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化CO的性能对比

Analysis of CO catalytic oxidation by Pt-loading catalyst and Ce-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

工程科学学报. 2020, 42(1): 70 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.04.08.005>

#### 特殊钢渣超微粉改性废弃核桃壳制备钢渣基生物质活性炭及其吸收氯气的性能

Chlorine gas absorption performance of steel-slag-based biomass-activated carbon prepared via modified discarded walnut shell

工程科学学报. 2021, 43(7): 946 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.04.004>

#### 硼掺杂镍酸锂的改性研究

Enhanced electrochemical performance of LiNiO<sub>2</sub> by B doping

工程科学学报. 2021, 43(8): 1012 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.30.004>

#### Cu掺杂对硫化镍精矿制备高效异相类Fenton催化剂(Ni, Mg, Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的影响

Copper doping effect on the preparation of efficient heterogeneous Fenton-like catalyst (Ni, Mg, Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from nickel sulfide concentrate

工程科学学报. 2021, 43(7): 935 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.06.18.002>

#### 赤泥基光催化材料降解水中有机污染物的应用现状及发展趋势

Review on the application and development of red mud-based photocatalytic materials for degradation of organic pollutants in water

工程科学学报. 2021, 43(1): 22 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.07.30.003>

# 冶金含铁尘泥制备的 Mn–Ce 掺杂 Fe 基催化剂及特性

高志芳<sup>1)✉</sup>, 龙红明<sup>1,2)</sup>, 高翔鹏<sup>1)</sup>, 李明阳<sup>1)</sup>, 张 浩<sup>1)</sup>, 周海成<sup>1)</sup>

1) 安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243002 2) 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243002  
✉通信作者, E-mail: [cancan20071007@163.com](mailto:cancan20071007@163.com)

**摘 要** 针对冶金工业固废–含铁冶金尘泥组分复杂的特性, 结合当前冶金烧结过程  $\text{NO}_x$  排放也是钢铁行业污染治理的重中之重的现状, 提出对冶金含铁尘泥进行改性制备掺杂低温催化剂的思路, 并制备了 Mn–Ce 掺杂的含铁尘泥基催化剂 ( $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ , ADM 分别代表 acidolysis, dust 和 mud), 研究结果表明在 170 ~ 430 °C 宽温度区间内,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂  $\text{NO}_x$  脱除率达到 90% 以上, 并表现出优异的  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  抗性, 抗水抗硫性测试表明  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂得益于 Fe、Ce 优异的抗水抗硫性, 其活性组分具有较好的分散性和优异的介孔结构, 并降低了表面结晶度. Mn 掺杂使催化剂在牺牲一定  $\text{Ce}^{3+}$  浓度和高价态  $\text{Mn}^{4+}$  离子的同时提高了  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度, 结果使其具有最均衡脱硝活性. 此外, Fe–Ce–Mn 间的协同作用改善了催化剂的表面酸性从而增加了 Lewis 酸性位点, 进而促进静电极化激活  $\text{NO}_2$  和硝酸盐物种生成. 研究结果可为冶金固废的高附加值利用及以废治污的思路提供一定理论参考.

**关键词** 冶金固废; 含铁尘泥; 掺杂; 铁基; 催化剂

**分类号** X756

## Preparation and characteristics of Mn–Ce-doped Fe-based catalysts using metallurgical dust and mud containing iron

GAO Zhifang<sup>1)✉</sup>, LONG Hongming<sup>1,2)</sup>, GAO Xiangpeng<sup>1)</sup>, LI Mingyang<sup>1)</sup>, ZHANG Hao<sup>1)</sup>, ZHOU Haicheng<sup>1)</sup>

1) School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China

2) Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Ministry of Education), Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China

✉Corresponding author, E-mail: [cancan20071007@163.com](mailto:cancan20071007@163.com)

**ABSTRACT** Metallurgical solid wastes, such as metallurgical dust and mud containing iron, are formed during metallurgical sintering. They are composed of complex components and are harmful to the environment. Alongwith the current metallurgical sintering process,  $\text{NO}_x$  emission control is the top priority of pollution control in the steel industry. This paper proposes a new idea of preparing doped low-temperature catalysts using metallurgical dust and mud containing iron. Herein, the metallurgical iron-containing mud was modified by acid leaching, and the products were doped with Ce and Mn by the precipitation method to prepare a new type of catalyst. The prepared Mn–Ce-doped mud-based catalyst ( $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ , the ADM represents the dust and mud from acidolysis) was characterized *via* X-ray diffraction, nitrogen adsorption/desorption isotherm method, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed desorption of ammonia, and temperature-programmed reduction of hydrogen. The results showed that  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  achieved a  $\text{NO}_x$  removal rate of >90% within a wide temperature range from 170 °C to 430 °C. Moreover, it showed excellent  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  resistance. A microstructural analysis revealed that the strong interaction between Fe–Ce–Mn could improve the

收稿日期: 2023–04–27

**基金项目:** 安徽省高等学校科学研究重大资助项目 (2023AH040147); 安徽省高校优秀青年科研资助项目 (2022AH030044); 安徽省高等学校科学研究重点资助项目 (2022AH050305)

surface acidity of the catalyst, thus increasing Lewis acid sites. Further, the active components of  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  prepared by Ce and Mn exhibited good dispersion and an excellent mesoporous structure. In particular, Mn doping could inhibit the crystallization degree on the catalyst surface, improve the dispersed state of the active components in  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ , and help improve the catalyst SCR (Selective Catalytic Reduction) activity. Combined with the analysis of the factors influencing the catalyst, the results showed that the Ce-Mn doped catalyst increased the  $\text{Fe}^{3+}$  concentration while sacrificing a certain amount of  $\text{Ce}^{3+}$  and high-valent  $\text{Mn}^{+}$ , achieving the most balanced denitration activity.  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  formed more NO active centers by increasing the Lewis acid content to promote the generation of nitrate species and  $\text{NO}_2$ . Moreover, Mn doping enhanced the Fe-Ce synergy, which makes active species (Mn-Ce-Fe) easier reduction. In particular, the increase in surface oxygen mobility could significantly improve the low-temperature activity of the catalyst. The water and sulfur resistance tests of the three catalysts ( $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ) showed that  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  benefited from the excellent water and sulfur resistance of Fe and Ce. The results showed that doping Ce into ADM inhibited the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules on the active component  $\beta\text{-MnO}_2$  and also the reaction of  $\text{SO}_2$  molecules with the component. The results reported herein can provide theoretical references for the high-value-added utilization of metallurgical solid wastes.

**KEY WORDS** metallurgical solid waste; metallurgical dust and mud containing iron; doping; iron-based; catalyst

钢铁行业是国民经济的支柱产业之一,同时也是能源消耗和污染排放的重点行业,钢铁工业包括烧结、焦炉、炼铁、炼钢等,其中烧结烟气是钢铁工业污染物的最大排放源,生产过程中排放的典型烟气污染物( $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 等)给生态环境和人类健康带来巨大危害<sup>[1]</sup>.此外,钢铁生产过程产生的固体废弃物的排放随着我国粗钢产量增加而加大,尤其是冶金尘泥,约占总钢铁产量 10% 左右.大部分冶金尘泥作为炼铁原料返回高炉,但其中 Na、K、Zn 等有害元素进入高炉中富集,致使高炉结瘤,影响高炉顺利运行,属于冶金尘泥的粗放型利用;少部分用于建筑领域,如铺路或建筑用砖等,但利用效率较低<sup>[2-3]</sup>;而“以废治污”成为当前节能减排的新思路,且有研究表明将冶金尘泥制备成吸附剂、絮凝剂、催化剂等用于环境治理是切实可行的方向,可实现冶金尘泥的高附加值利用<sup>[4-6]</sup>.

在降低大气污染方面,脱硝催化剂的制备一直是研究的热点,包括贵金属催化剂<sup>[7]</sup>、金属氧化物催化剂<sup>[8]</sup>、分子筛催化剂等<sup>[9]</sup>.作为商用催化剂, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂可在 300 ~ 400 °C 范围维持较高  $\text{NO}_x$  转化率,但在  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  存在的条件下稳定性较差<sup>[10]</sup>.因此,开发其他经济环保、抗水抗硫性优良的选择性催化还原脱硝(Selective catalytic reduction, SCR)催化剂仍然是该领域的研究热点<sup>[11-12]</sup>.金属催化剂由于具备较好抗水抗硫性和环境友好性而备受关注.过渡金属组分 Mn 被广泛用于复合多组分低温催化剂的制备. Mn 基催化剂具有出色的低温脱硝性能,这主要得益于其多价态和强氧化还原能力,研究发现 Mn 可以与 Ce、Fe 物种结合,在原子尺度上形成强相互作用带,如  $\text{Mn-O-Fe}$ <sup>[13]</sup>、 $\text{Mn-O-Ce}$ <sup>[14]</sup>.有相关研究表明 Mn 和 Ce 氧化物的

结合可以使催化剂在低温下具有更高的活性,这是因为表面  $\text{Mn}^{4+}$  的存在,并且促使氧化铈缺陷结构增强<sup>[15]</sup>.Liu 等<sup>[16]</sup>研究了锰取代钛酸铁催化剂,当部分 Fe 被 Mn 取代时,低温 SCR 活性大大增强,并基于铁、锰和钛物种的相互作用导致最大的表面积和孔隙率,最佳的 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位的比例.鉴于以上合成或天然 SCR 脱硝催化剂成本高,故利用工业废物合成催化剂成为目前研究的热点<sup>[17]</sup>.

冶金工业固废含铁尘泥因其成分较为复杂,一直是研究的热点和难题,其富含的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等多种活性组分中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  具备优良的氧化能力和表面酸性位,在催化脱硝过程中,Fe 可以增强催化剂吸附  $\text{NH}_3$  的活化脱氢能力,促进吸附物种在催化剂颗粒表面产生快速、可逆的氧化/还原反应,从而显著提高  $\text{NO}_x$  的脱除效率<sup>[18]</sup>.目前关于固废制备铁基催化剂的研究主要以赤泥和烧结灰为主.Lin 等<sup>[19]</sup>以赤泥为原料制备铁基催化剂,在 350 °C 以上表现出 80% 以上的脱硝活性和良好的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_2$  耐受性.Li 等<sup>[20]</sup>通过  $\text{SO}_2$  活化法处理赤泥催化剂,形成具有更多可还原  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  活性位点的硫酸铁物种从而进一步增强脱硝活性.Chen 等<sup>[21]</sup>制备负载铈钨氧化物的赤泥催化剂,赤泥中铈、钨和铁氧化物产生正相互作用,促进不饱和化学键的形成,并促进了吸附的  $\text{NH}_3$  物种的活化,赵红艳<sup>[22]</sup>对赤泥进行活化处理,并分别以 Mn 和 Ce 负载于活化赤泥载体,发现 Mn 负载量为 10% 的赤泥催化剂在 200 °C 时脱硝活性可达 99%,Ce 负载量为 10% 的赤泥催化剂在 300 °C 时脱硝活性可达 91%,Mn 和 Ce 各自负载 5% 时,催化剂在 200 °C 附近  $\text{NO}_x$  脱除率接近 100%,且反应温度窗口更高.

王其波<sup>[23]</sup>通过烧结灰制备以  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  为活性组分,  $\text{TiO}_2$  为载体的铁基催化剂, 并确定硫酸铁负载量(质量比)为 0.4 时其活性较好不易烧结, 且  $\text{SO}_2$  对其活性影响较小, 通过挤压成型制备蜂窝形催化剂, 可在 320 °C 下维持 90% 催化活性 12 h。但是以冶金含铁尘泥为原料, 制备铁基催化剂的研究较为鲜见。

作者前期研究发现将冶金尘泥加入到煤炭燃烧过程中可降低 NO 的排放, 并在此基础上对含铁尘泥进行 Ce 掺杂改性处理, 制备出  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂可在 230 ~ 430 °C 范围实现较高脱硝率, 但目前冶金烧结烟气温度较低, 加热烟气进行脱硝再会造成能源浪费<sup>[24]</sup>。因此, 本文首先对含铁尘泥进行酸解改性, 然后采用沉淀法对其产物进行掺杂 Ce 和 Mn, 制备出一种新型催化剂, 并通过 X 射线衍射(XRD)、比表面积测试(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、 $\text{NH}_3$  程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)、 $\text{H}_2$  程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)等表征 Ce-Mn 掺杂改性含铁冶金尘泥制备的 Fe 基催化剂低温催化特性, 并分析优化催化机理; 研究结果可为冶金含铁尘泥制备新型高效低温脱硝催化剂提供初步的理论依据, 实现其高附加值利用, 从而扩大冶金含铁固废的利用途径。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

称取一定量含铁冶金尘泥, 加入超纯水并缓慢加入硫酸(纯度 AR, 国药集团)滴定调节 pH 至 0, 60 °C 下搅拌加热 3 h, 转子转速为  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。待溶液冷却至室温(25 °C)加入氢氧化钠(纯度 AR, 国药集团)调节 pH 至 10, 所得悬浮液放置陈化 24 h, 之后进行真空抽滤, 并用超纯水和乙醇溶液交替洗涤三次, 滤饼置于 105 °C 下干燥 12 h, 干燥样品研磨后放入管式炉煅烧, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 300 °C, 300 °C 下煅烧 4 h。最后对催化剂粉末进行压片、破碎, 并筛选出 40 ~ 60 目颗粒备用。对酸解后筛选得到的催化剂样品命名为 ADM (Dust and mud from acidolysis)。然后采用共沉淀法对 ADM 分别进行 Ce 和 Mn 元素的掺杂, 采用共沉淀法制备 Ce 掺杂改性尘泥催化剂, 称取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{Mn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按照不同比例和制备要求溶于适量超纯水后, 再加入 ADM 溶液中, 继续搅拌加热 1 h, 待溶液冷却至室温后加入质量配比 25% 的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液调节 pH 至 9, 放置陈化 24 h, 之后进行真空抽滤, 并用超纯水和乙醇溶液交替洗涤三次, 滤饼置

于 105 °C 下干燥 12 h, 干燥样品研磨后放入管式炉煅烧, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 300 °C, 300 °C 下保温 4 h。最后对催化剂粉末进行压片、破碎, 并筛选出 40 ~ 60 目颗粒备用。将掺杂 Ce 改性制得催化剂样品命名为  $\text{Ce}_x/\text{ADM}$  (取  $x=0.1$ , 0.1 为相应的 Ce 元素相对 ADM 的质量分数); 同理, 掺杂 Mn 改性制得催化剂样品命名为  $\text{Mn}_x/\text{ADM}$  催化剂 (取  $x=0.05$ , 0.05 为相应的 Mn 元素相对 ADM 的质量分数); 采用共沉淀法将 Mn 元素掺杂到  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂中, 将所得催化剂命名为  $\text{Mn}_x\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  (取  $x=0.01$ 、0.03、0.05、0.07,  $x$  取值为 Mn 相对  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂的质量分数), 并对三种催化剂进行催化特性表征。

### 1.2 催化剂的表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, 日本理学) 检测样品物相, 扫描角度  $2\theta$  范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ 。通过全自动比表面及孔径分析仪 (ASAP 2460, 美国麦克仪器公司) 检测样品比表面积、孔容、孔径等信息, 利用 BET 方程计算氮气吸附-脱附等温线得到比表面积。BJH 模型计算得到孔容与孔径, 之后样品在 300 °C 下预处理 3 h 后采用扫描电子显微镜 (SEM, NANO SEM430, FEI 公司) 进行表面微观结构分析。样品元素组成及化学态信息通过 X 射线光电子能谱 (XPS, K-Alpha, 赛默飞世尔) 检测, 以 C 1s(284.80 eV) 结合能为能量标准进行荷电校正。样品表面酸性位点的酸性强度及酸量等信息的检测在 N-3000 双通道色谱工作站 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 上进行, 通过 PS-303DF 直流稳压电源控制电压 13 V、电流 0.108 A, 使用热导池 (TCD) 检测记录升温过程中  $\text{NH}_3$  脱附情况, 热导池温度为 100 °C, 在  $\text{N}_2$  气氛下, 流速  $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 100 °C 吹扫 1 h 去除催化剂表面杂质, 维持温度通入  $\text{NH}_3$  吸附 30 min, 流速为  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 然后通入  $\text{N}_2$  再吹扫 30 min, 流速为  $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 待温度降至室温, 通入 He 气, 流速为  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 等待基线走平后打开温控仪, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 500 °C。最后通过氨气程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 和氢气程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 实验获得样品表面酸性位点和还原物种的还原能力, 在  $\text{N}_2$  气氛下, 流速  $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 200 °C 吹扫 1 h 去除催化剂表面杂质; 待温度降至室温, 通入  $\text{Ar}/\text{H}_2$  混合气, 流速为  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 等待基线走平后打开温控仪, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 800 °C。

### 1.3 催化剂的活性检测

采用 HPWF-51 固定床催化反应装置 (南京皓而普分析设备有限公司) 进行 SCR 活性检测, 石英

反应管内径为 4 mm, 催化系统由气体混合系统、烟气预热系统和固定床反应器系统三部分组成, 如图 1 所示. 模拟烟气参数为: 混合气体采用质量分数  $5 \times 10^{-4}$   $\text{NH}_3$ 、 $5 \times 10^{-4}$   $\text{NO}$ 、5%  $\text{O}_2$ 、5%  $\text{H}_2\text{O}$ (抗水)、 $1 \times 10^{-4}$   $\text{SO}_2$ (抗硫)、平衡气为  $\text{N}_2$ , 烟气流量为  $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 气体空速比 (GHSV) 为  $30000 \text{ h}^{-1}$ (单位时间内通过单位体积催化剂的气体体积). 根据空速比计算催化剂装填量,  $30000 \text{ h}^{-1}$  装填量为 0.3 mL;  $60000 \text{ h}^{-1}$  装填量为 0.15 mL;  $90000 \text{ h}^{-1}$  装填量为 0.1 mL. 将少量直径为  $3 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$  石英棉填塞于石英管中部, 装填催化剂 (40 ~ 60 目) 于石英棉上, 打开反应气体阀门控制气体进入混合罐, 并进一步送入反应器, 升温至  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  以  $\text{N}_2$  吹扫 30 min 去除催化剂表面杂质, 到达检测温度点稳定 20 min, 且等吸附氧达到平衡后, 通过烟气分析仪 (Ecom J2KN, 英国 KANE) 分析烟气组分并记录. 催化剂活性测试温度区间为  $130 \sim 430 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 每  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  为一次数据记录点, 根据烟气组分数据, 代入以下公式计算  $\text{NO}_x$  转化率:

$$\text{NO}_x \text{ conversion (\%)} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{in}} - [\text{NO}_x]_{\text{out}}}{[\text{NO}_x]_{\text{in}}} \times 100\%$$

(1)

2 结果与讨论

2.1 原材料分析

2.1.1 含铁尘泥化学分析

实验所用含铁尘泥取自某钢铁企业的烧结机

尾灰, 通过 X 射线荧光光谱分析 (XRF) 得到其元素成分, 由表 1 所示, 尘泥主要元素为 Fe, 质量分数达到 55.64%, 其次是 Si, 并含有一定量的 Ca、Mg、K 等碱金属元素和其余微量元素, 但是碱金属的存在容易加剧催化剂在煅烧过程中的烧结现象, 损失比表面积, 进而降低 SCR 活性<sup>[19, 21]</sup>. 因此需对尘泥进行酸解预处理使有用元素富集并去除碱金属等有害元素.

对含铁尘泥进行物相分析 (XRD), 通过 Jade 软件及标准卡片对照, 得到结果如图 2 所示. 含铁尘泥原样中矿物组成十分复杂, 包括磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、菱铁矿 ( $\text{FeCO}_3$ ) 等含铁物相, 以及石英/斯石英 ( $\text{SiO}_2$ )、方镁石 ( $\text{MgO}$ )、三水铝石 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 等物相存在, 测试结果与表 1 中 XRF 分析基本吻合, 除此之外尘泥原样中存在部分其余组分, 但因结晶程度较低或含量较少无法显示. 其中磁铁矿具有反尖晶石型结构, 难以被酸有效浸出, 从而无法有效利用, 石英相  $\text{SiO}_2$  可作为催化剂载体结构存在.

2.1.2 含铁尘泥微观结果分析

根据图 3, 原始含铁尘泥颗粒尺寸分布不均, 其中存在许多大块颗粒, 这些大颗粒表面光滑, 没有明显的孔道结构存在, 这不利于  $\text{NH}_3$ -SCR 反应. 对图 3 中区域利用能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 进行点扫, 得出含铁尘泥原样中主要元素为 Fe、O、Si、Ca、Al、Mg 等及其他微量元素, 元素分布较不均

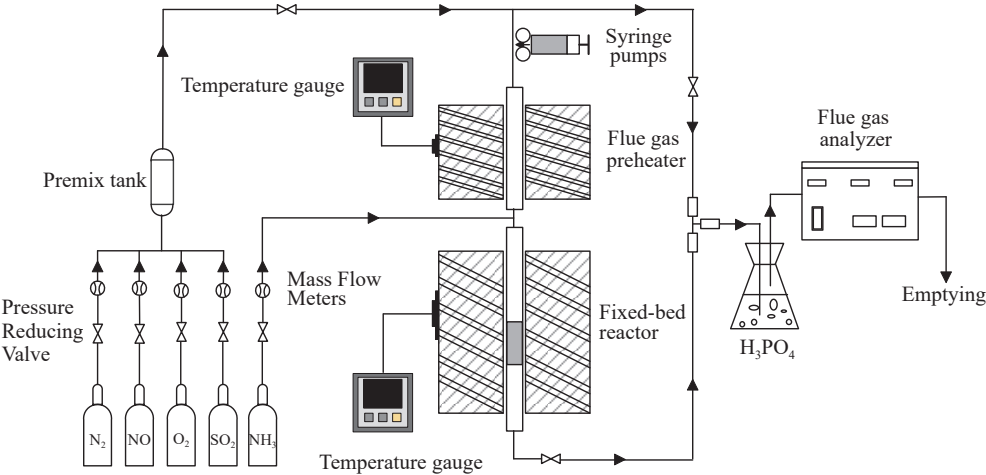


图 1 固定床 SCR 催化反应系统

Fig.1 Fixed-bed SCR catalytic reaction system

表 1 含铁尘泥化学成分分析 (质量分数)

| Table 1 Chemical composition of iron-bearing dust and mud |      |      |      |      |      |      |      |      |      | % |
|-----------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|
| TFe                                                       | Si   | Ca   | Al   | Mg   | P    | Mn   | S    | K    | Ti   |   |
| 55.64                                                     | 4.11 | 3.26 | 1.48 | 1.36 | 0.24 | 0.26 | 0.29 | 0.15 | 0.10 |   |

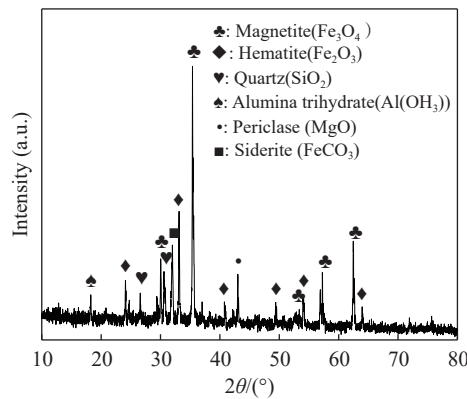


图2 含铁尘泥原样 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of the original sample of iron-bearing dust and mud

匀, 具体含量见表 2, 主要元素含量与表 1 中 XRF 分析大致相同。

2.2 催化剂特性分析

2.2.1 催化剂的物相分析

对  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  与  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂进行 XRD 谱图分析, 如图 4 所示, 根据 PDF (PDF#89-0596) 卡片对应, 三种催化剂主要物相是归属于赤铁矿的纯相, 仅存在的第二物相为石英结构物相 (PDF#85-1053), 没有发现其余杂质物相存在。在图中未出现 Ce、Mn 相关物相, 说明沉淀法制备的掺杂改性催化剂中 Ce、Mn 元素同样以

非晶体类型的无定型态分布。同时可以看出, 相较于  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂衍射峰强度更低, 而且衍射峰是多个峰的组合, 表明存在多个晶相, 说明掺杂引入的 Ce、Mn 同 Fe 间并非简单氧化物混合, 而是掺杂物起到了分散作用从而降低结晶度。根据图 4(b), Ce-Mn 共掺杂催化剂  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  衍射峰向较小  $2\theta$  角度偏移, 从而产生晶格缺陷, 缺陷会使晶体空位增多, 有利于捕获电子, 提高催化剂活性<sup>[15]</sup>。

2.2.2 催化剂的微观形貌分析

为了对比 Ce 掺杂、Mn 掺杂、Ce-Mn 共掺杂三种催化剂的表观形貌, 对三者进行扫描电镜 (SEM) 测试, 如图 5 所示,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂无特定形貌, 主体由块状组成, 表面分布少数大小不一的球形颗粒, 孔数量较少; 而  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂同  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂形貌类似, SEM 图像中无烧结现象产生, 主体由大小均匀的球形颗粒聚集组成, 颗粒边界较为清晰, 并且颗粒间构成大量孔隙结构, 具备较大的比表面积, 这可能得益于 Fe-Ce-Mn 间的强相互作用, 从而促使活性组分具有较好的分散性。

2.2.3 催化剂的光谱分析

为进一步分析 Mn 掺杂催化剂表面  $\text{MnO}_x$  物种

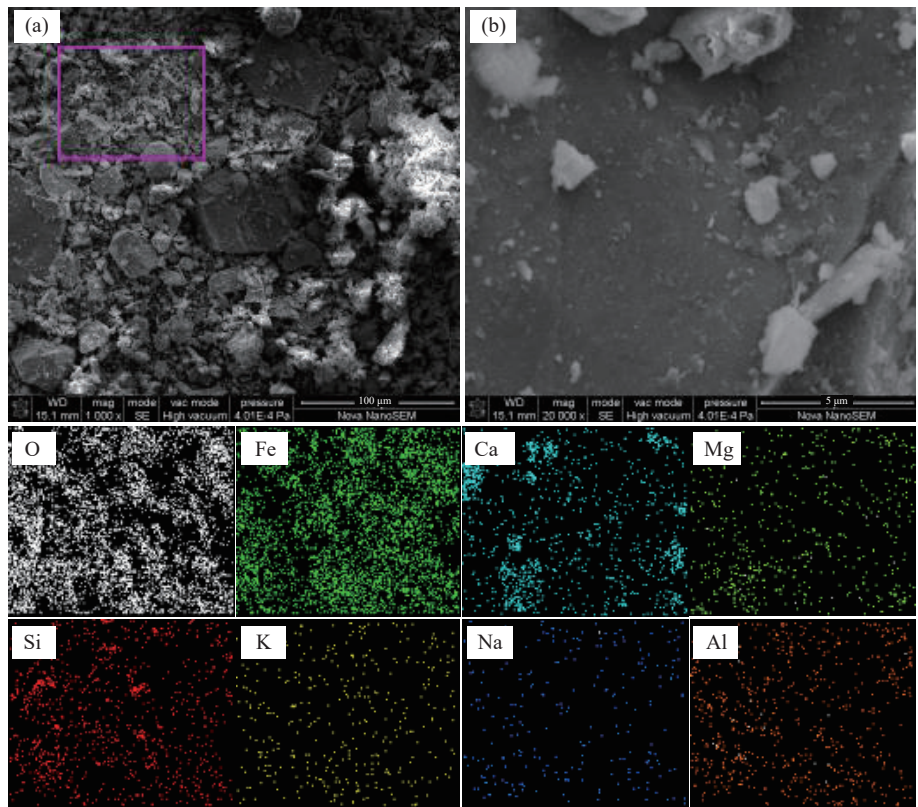


图3 含铁尘泥的微观结构分析。(a) 低倍; (b) 高倍

Fig.3 Microstructure of iron-bearing dust and mud: (a) low magnification; (b) high magnification

表 2 含铁尘泥 EDS 数据(图 3 选中区域)

Table 2 EDS data of iron-bearing dust and mud (selected area in Fig.3)

| Element | Mass fraction/% | Atom content/% |
|---------|-----------------|----------------|
| Fe      | 54.91           | 28.27          |
| O       | 34.76           | 62.47          |
| Si      | 2.65            | 2.72           |
| Ca      | 4.39            | 3.15           |
| Al      | 1.16            | 1.24           |
| Mg      | 1.26            | 1.49           |
| Mn      | 0.03            | 0.02           |
| K       | 0.44            | 0.33           |
| Ti      | 0.25            | 0.15           |

的组成,对  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  与  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  进行 Raman 检测,结果如图 6 所示,与  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂相比,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  与  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  在  $540 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$  范围出现  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{MnO}_x$  的叠加带,从而掩盖了  $611 \text{ cm}^{-1}$  与  $650 \text{ cm}^{-1}$  处属于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的出峰位置<sup>[25]</sup>;图中叠加带中至少存在两个锰氧化物相,已有文献表明,  $570 \text{ cm}^{-1}$  处的峰属于  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $630 \text{ cm}^{-1}$  处为 Mn—O 键的对称伸缩振动,  $656 \text{ cm}^{-1}$  处的峰归因于  $[\text{MnO}_6]$  基团晶面的伸缩振动,并在该区域范围可能出现非晶体氧化锰 (AMO) 或无定型  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  对应峰的痕迹<sup>[26-27]</sup>,故此同  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂相比,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂 Raman 特征峰强度大幅度降低,这表明 Mn 的掺杂有助于改善  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  中活性组分的分散状态,抑制催化剂表面结晶程度,这有助于提高催化剂 SCR 活性.

2.2.4 催化剂比表面积及孔隙分析

对催化剂 ADM、 $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  进行 BET 表征以分析孔结构,表 3 数据显

示,催化剂  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  比表面积最小,仅为  $9.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔容大幅降低,而平均孔径变化不大.这主要是由于在制备过程中,掺杂的锰氧化物覆盖催化剂表面间隙沟壑或堵塞孔道,从而大幅降低比表面积;制备的 Ce-Mn 共掺杂催化剂  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  具备最大的比表面积 ( $34.77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),孔径和孔容显著增加,这可能是 Ce-Mn 间的强相互作用可抑制共沉淀过程中活性组分之间的相互团聚,起到一定分散作用,从而产生更多孔道.

图 7 为在标准温度和压力 (STP) 下催化剂  $\text{N}_2$  吸脱附曲线和孔径分布图.根据 IUPAC 分类,所有催化剂都属于 IV 型等温线, H3 型滞后环.图 7(b) 显示了三种催化剂的孔径分布情况,可以看出,三种催化剂具有相似的孔结构,但  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂具有更多的介孔,优异的介孔结构可促进反应气体的流通,这是  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  具有优异脱硝性能的因素之一.

2.2.5 催化剂表面元素及价态分析

原始含铁尘泥经过酸解碱沉淀后,其中 K、Na、Ca、Mg 等碱金属成分被有效去除,得到的 ADM 物相成分主要保留赤铁矿结构的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和石英结构的  $\text{SiO}_2$ ,比表面积较原尘泥有所提高,介孔数量也显著增加,从而具备一定的脱硝潜力.但掺杂 Mn 和 Ce 后制备的新催化剂表面特性发生一定改变,为进一步探究新型催化剂表面 O、Fe、Mn、Ce 等元素化学状态和原子百分数对脱硝性能的影响,对 Ce 掺杂、Mn 掺杂、Ce-Mn 共掺杂三种掺杂型改性尘泥催化剂进行 XPS 分析,结果如图 8 和表 4 所示.催化剂 O 1s 图谱如图 8(a) 所示,对于所有样品, O 1s 峰由两个重叠峰组成,结合能在  $529 \sim 530 \text{ eV}$  范围对应晶格氧 (定义为  $\text{O}_\beta$ ),  $531 \sim 532 \text{ eV}$  范围对应表面吸附氧 (定义为  $\text{O}_\alpha$ ),其中  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$

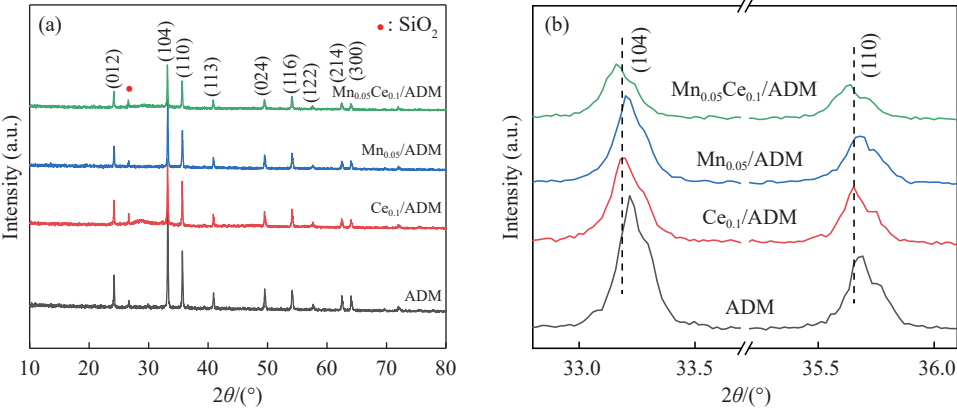


图 4  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ , and  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$

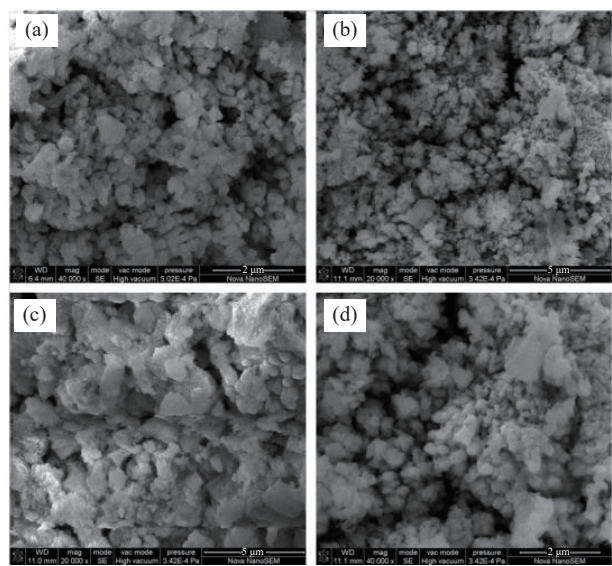


图5 Ce<sub>0.1</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂 SEM 谱图。(a) Ce<sub>0.1</sub>/ADM; (b) Mn<sub>0.05</sub>/ADM; (c) Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM(低倍); (d) Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM(高倍)

Fig.5 SEM images of Ce<sub>0.1</sub>/ADM, Mn<sub>0.05</sub>/ADM, and Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM catalysts: (a) Ce<sub>0.1</sub>/ADM; (b) Mn<sub>0.05</sub>/ADM; (c) Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM (low magnification); (d) Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM (high magnification)

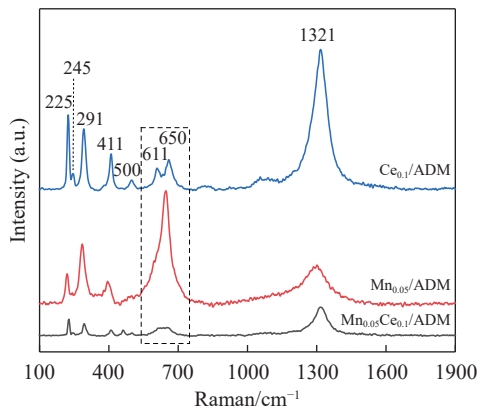


图6 Ce<sub>0.1</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>/ADM 与 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂 Raman 光谱

Fig.6 Raman spectra of Ce<sub>0.1</sub>/ADM, Mn<sub>0.05</sub>/ADM, and Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM

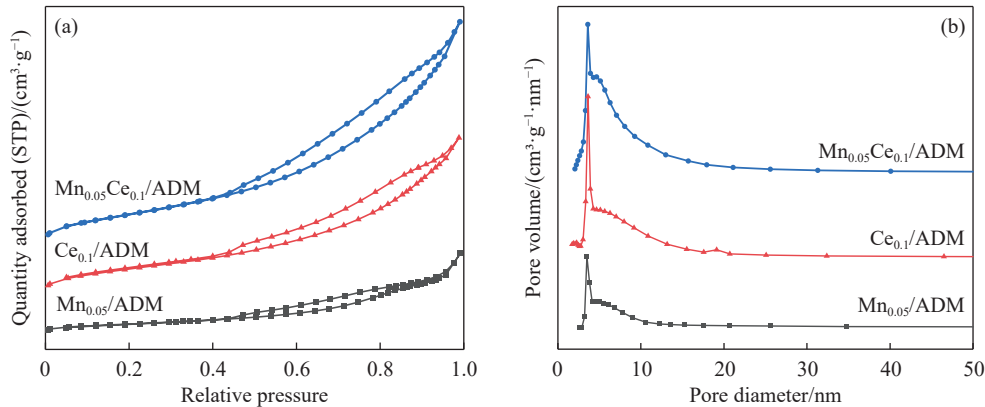


图7 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig.7 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of the catalysts

表3 催化剂比表面积、孔容、孔径参数

Table 3 Specific surface area, pore volume, and pore size parameters of the catalysts

| Catalysts                                 | BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore size/nm |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| ADM                                       | 20.08                                               | 0.0326                                          | 5.76         |
| Ce <sub>0.1</sub> /ADM                    | 29.12                                               | 0.0466                                          | 7.01         |
| Mn <sub>0.05</sub> /ADM                   | 9.79                                                | 0.0191                                          | 8.41         |
| Mn <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.1</sub> /ADM | 34.77                                               | 0.0638                                          | 7.38         |

与 Mn<sub>0.05</sub>/ADM 催化剂 O<sub>a</sub> 比例相差不大, 分别为 65.28%、65.53%, 而 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂 O<sub>a</sub> 较低, 为 61.2%。表面吸附氧 (O<sub>a</sub>) 是最活跃的氧物种, 因为其高迁移率, 可以促进 NO 氧化为 NO<sub>2</sub><sup>[19]</sup>。因此, Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 表面吸附氧的减少会抑制 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 减少快速 SCR 反应的发生, 从而降低低于 190 °C 的 NO<sub>x</sub> 脱除率。

催化剂 Fe 2p 图谱如图 8(b) 所示。对于三种催化剂的 Fe 2p 轨道, 出现了三个特征峰, 分别位于 711.5 eV 的 Fe 2p<sub>3/2</sub>、719 eV 的卫星峰 Fe 2p<sub>3/2</sub>.sat 以及 724.6 eV 的 Fe 2p<sub>1/2</sub><sup>[28]</sup>。通过 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>Total</sub> (Total 代表全部 Fe 原子) 计算得到 Fe<sup>3+</sup> 占据全部 Fe 原子数的比例, 故此催化剂 Mn<sub>0.05</sub>/ADM、Ce<sub>0.1</sub>/ADM 与 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂中 Fe<sup>3+</sup> 原子数占比分别为 69.62%、62.53% 和 69.10%, 可以发现添加 Mn 的催化剂中 Fe<sup>3+</sup> 原子数占比有所提高。Fe<sup>3+</sup> 在低温脱硝方面发挥至关重要的作用, 并且高比例的 Fe<sup>3+</sup> 证明了更高的平均氧化状态, 这对 SCR 反应中 NH<sub>3</sub> 吸附的能力至关重要<sup>[29]</sup>。这从图 8(b) 中 Mn<sub>0.05</sub>/ADM 与 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂低温活性更佳得到验证。

根据图 8(c), Mn 2p 的 XPS 光谱在 641.8 eV 和 653.5 eV 处显示了 Mn 2p<sub>3/2</sub> 和 Mn 2p<sub>1/2</sub> 的两个信号峰, 对低结合能处特征峰进行分峰拟合, 分别对应

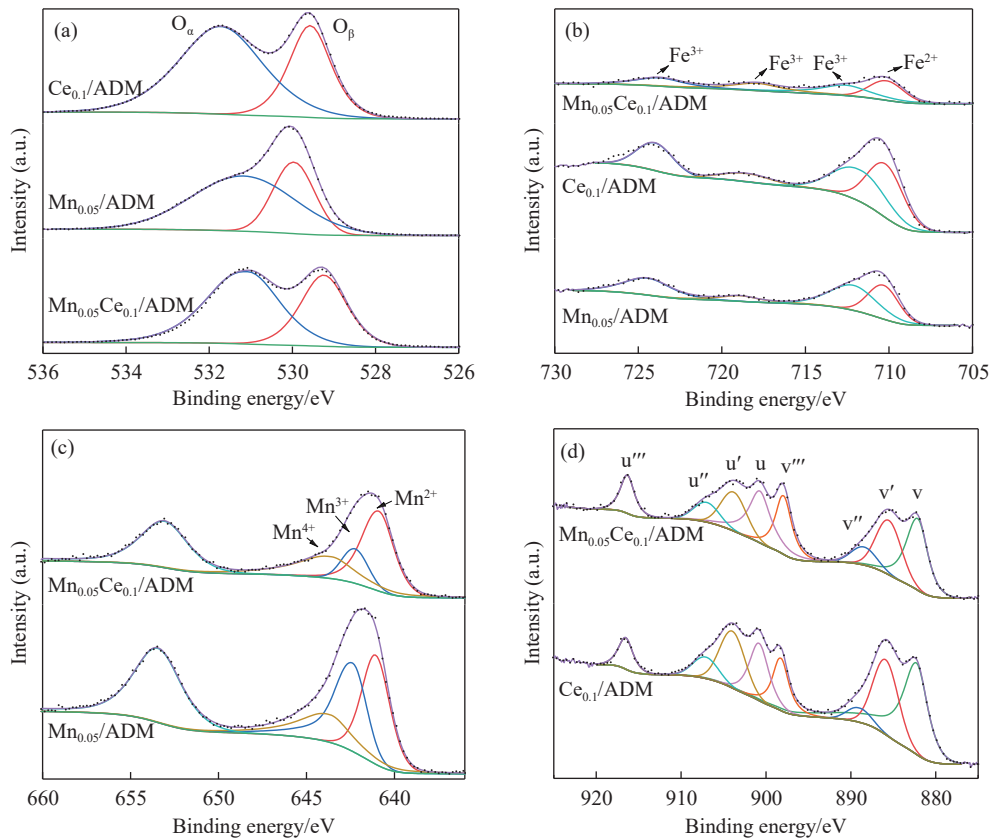


图 8 催化剂 XPS 谱图. (a) O 1s; (b) Fe 2p; (c) Mn 2p; (d) Ce 3d

Fig.8 X-ray photoelectron spectra of the catalysts: (a) O 1s; (b) Fe 2p; (c) Mn 2p; (d) Ce 3d

表 4 催化剂表面原子数占比

Table 4 Surface atomic concentration ratios of the catalysts

| Catalysts                                 | (O <sub>α</sub> /O <sub>Total</sub> )/% | (Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>Total</sub> )/% | (Mn <sup>4+</sup> +Mn <sup>3+</sup> /Mn <sub>Total</sub> )/% | (Ce <sup>3+</sup> /Ce <sub>Total</sub> )/% |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Ce <sub>0.1</sub> /ADM                    | 65.28                                   | 62.53                                      |                                                              | 33.33                                      |
| Mn <sub>0.05</sub> /ADM                   | 65.53                                   | 69.62                                      | 61.47                                                        |                                            |
| Mn <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.1</sub> /ADM | 61.20                                   | 69.10                                      | 47.67                                                        | 28.60                                      |

Mn<sup>2+</sup>(641.1 eV)、Mn<sup>3+</sup>(642.5 eV)、Mn<sup>4+</sup>(644.0 eV), 这表明所有催化剂中均存在 MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或 MnO 物种. 其中 Mn<sup>4+</sup>具备优良的电子转移能力, 并且可以促进 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>, 而 Mn<sup>3+</sup>在反应中既被还原又被氧化 (Mn<sup>4+</sup>↔Mn<sup>3+</sup>↔Mn<sup>2+</sup>)<sup>[30]</sup>. Mn<sub>0.05</sub>/ADM 和 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 中 Mn<sup>4+</sup>和 Mn<sup>3+</sup>原子数占比之和分别是 61.47% 和 47.67%. 因此, 高含量的 Mn<sup>4+</sup>和 Mn<sup>3+</sup>有利于低温 NH<sub>3</sub>-SCR 反应. Mn<sub>0.05</sub>/ADM 具有高于 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂的 (Mn<sup>4+</sup>+Mn<sup>3+</sup>)/Mn<sub>Total</sub> 原子数占比, 这与图 8(b) 中 Mn<sub>0.05</sub>/ADM 催化剂具有更高的低温脱硝活性相吻合. 同时, Yang 等<sup>[31]</sup>指出, CeO<sub>2</sub> 的存在有利于提高 MnO<sub>x</sub> 的氧化能力, 提供化学吸附氧以提高催化活性, 由于 CeO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>x</sub> 之间的相互作用, 其反应式如 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO + CeO<sub>2</sub> → 3MnO<sub>2</sub> + Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而这可以解释 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/

ADM 催化剂中 Mn<sup>4+</sup>与 Mn<sup>3+</sup>之和浓度降低的原因. Ce 3d 的图谱较为复杂, 如图 8(d) 所示, 对曲线拟合得到八个峰, v、v'、v''、u、u'、u''等对应 Ce<sup>4+</sup> 的 3d<sup>10</sup>4f<sup>0</sup> 状态, v'和 u'对应 Ce<sup>3+</sup> 的 3d<sup>10</sup>4f<sup>1</sup> 状态, 因此 Ce 元素以 CeO<sub>2</sub> 和 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存于催化剂中. 而 Ce<sup>3+</sup> 物种可提供更多的 Brønsted 酸位, 改善了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的吸附, 此外, 它可以提供氧空位, 促进 NO 的氧化, 提高低温 SCR 性能<sup>[32]</sup>. 表 4 数据显示掺杂 Mn 后 Ce<sup>3+</sup> 的原子数占比降低. 可能的原因是 MnO<sub>x</sub> 占据部分催化剂表面, 阻碍了 Ce 的光谱信号<sup>[33]</sup>.

2.2.6 催化剂表面酸性分析

为了探究单掺杂与共掺杂对催化剂酸强度和酸性位点数量的影响, 对 Ce<sub>0.1</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>/ADM 与 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂进行 NH<sub>3</sub>-TPD 实验, 结果如图 9 所示, 对 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线进行分峰拟合,

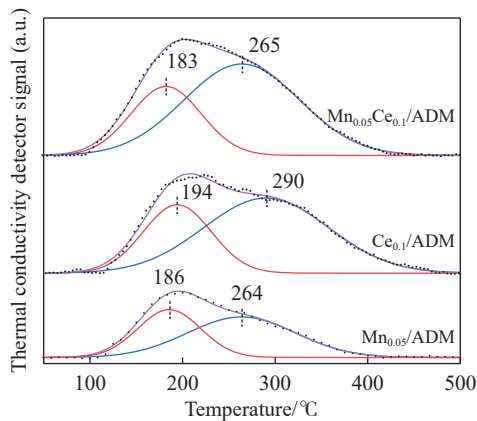


图9  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  与  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

Fig.9  $\text{NH}_3$ -TPD spectra of  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ , and  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$

在 50 ~ 200 °C、200 ~ 350 °C 出现了不同强度和不同峰面积的相应  $\text{NH}_3$  解吸峰, 这些区域的峰值可分别归因于弱酸位点 (200 ~ 350 °C)、中强酸性位点 (50 ~ 200 °C)<sup>[34-35]</sup>.

通过整合相应的峰面积, 如图 10 所示,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  相较  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、与  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂, Lewis 酸位点变化不大, 但是 Brønsted 酸位点显著增加, 由于通过配位不饱和阳离子位点生成的 Brønsted 酸位点可以作为电子受体与含单电子键的  $\text{NO}$  分子直接反应, 而且 Brønsted 酸位点还可以通过静电活化  $\text{NO}_2$  的生成<sup>[36-37]</sup>; 因此, Ce-Mn 共掺杂可以通过增加 Brønsted 酸含量来形成更多的  $\text{NO}$  活性中心, 这有利于生成硝酸盐物种和  $\text{NO}_2$ , 并提高催化剂的性能.

### 2.2.7 $\text{NH}_3$ -SCR 活性分析

为探究 Mn 掺杂量对  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂特性的影响, 在 130 ~ 430 °C 范围内对不同 Mn 掺杂量改性催化剂进行活性检测, 结果如图 11(a) 所示, 并

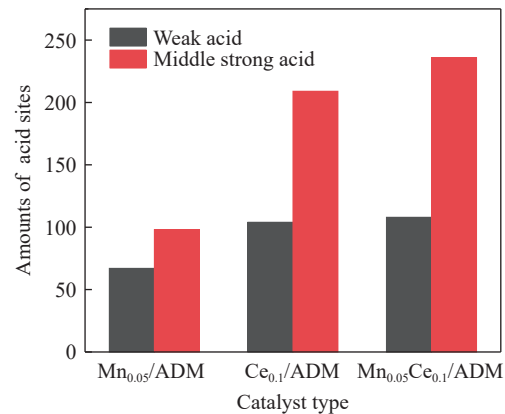


图10  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  与  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂酸性位点数量

Fig.10 Number of acidic sites of  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ , and  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$

对 250 ~ 390 °C 活性维持不变范围断点处理. 可以看出, 随着 Mn 掺杂量由 0 提高到 0.05, 130 ~ 230 °C 低温范围脱硝效率随掺杂量增大而增大, 230 ~ 430 °C 范围内脱硝效率变化不大, 当 Mn 掺杂至 0.07 时, 催化剂脱硝效率呈现下降趋势,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂在 130 °C 时脱硝效率由 7.2% 提高至 53.2%, 并在 170 ~ 430 °C 范围维持 90% 以上脱硝效率, 由此可见, Mn 掺杂量对  $\text{NH}_3$ -SCR 低温活性有显著影响, 最佳掺杂量为 0.05. 此外, 为深入探究 Fe-Ce-Mn 间相互作用, 对  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂进行活性检测, 如图 11(b) 所示, 对 250 ~ 310 °C 范围断点处理, 在 130 ~ 230 °C 范围, 催化剂  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  具备最佳脱硝活性, 在 130 °C 达到 77.8% 脱硝效率, 在 170 °C 达到接近 98% 脱硝效率, 但  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂从 310 °C 开始脱硝活性急剧下降, 并在 390 °C 降低至 0 以下, 表现出较强的过氧化反应. 总体而言,  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂表现出较好的中高温活性,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂

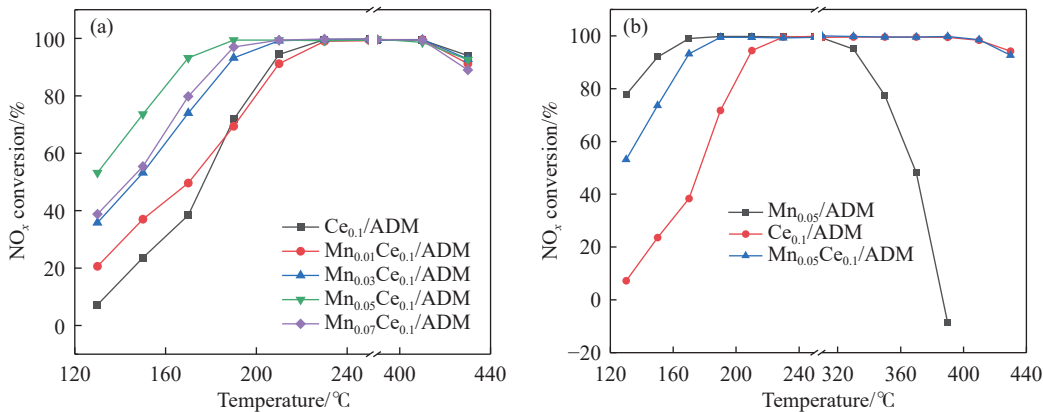


图11 不同催化剂的  $\text{NO}_x$  转化率. (a)  $\text{Mn}_x\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ); (b)  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ , 和  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$

Fig.11  $\text{NO}_x$  conversion of different catalysts: (a)  $\text{Mn}_x\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ); (b)  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ , and  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$

在低温活性区间表现更加出色, 但缺点同样显著, 而 Ce-Mn 共掺杂催化剂  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  兼顾两者特色, 表现出最佳脱硝性能, 可在 170 ~ 430 °C 范围维持 90% 以上脱硝效率.

### 2.2.8 催化剂氧化还原能力分析

对  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  与  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  三个样品进行  $\text{H}_2$ -TPR 检测, 探究催化剂表面活性物种氧化还原性能, 如图 12 所示, 对于  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂, 分别在 362、508、617 °C 出现还原峰, 其中低温还原峰 (362 °C) 对应  $\text{MnO}_2$  还原为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 508 °C 处的峰归因于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  还原为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  以及  $\text{Fe}^{3+}$  的初步还原, 而高温还原峰 (617 °C) 被认为是  $\text{FeO}$  的中间还原过程以及  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  进一步还原为  $\text{MnO}$ <sup>[8]</sup>. 对于  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂, 除 312 °C 处微小鼓包归于  $\text{Mn}^{4+}$  还原峰外, 456 °C 处及 620 °C 形成宽度较大还原峰, 对应 Fe、Ce、Mn 三种元素的共同还原.  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂 Mn 还原峰前移意味着锰氧化物更容易还原, 说明 Mn—O—Mn 键的强度因 Mn—O—Ce 键与 Mn—Ce—Fe 键之间的强烈相互作用而减弱, 通过对比研究表明, 还原峰的起始温度按排列顺序为:  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM} > \text{Mn}_{0.05}/\text{ADM} > \text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ , 这与图 11(b) 中活性结果有良好的相关性. 还原催化剂的耗氢量排列顺序为:  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM} > \text{Mn}_{0.05}/\text{ADM} > \text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ , 这意味着 Ce-Mn 共掺杂有利于增强 Fe-Ce 的协同作用, 促使活性物种更容易还原, 并且表面氧迁移率大大提高, 这有利于提高低温活性. 结合 XRD 结构, Ce-Mn 共掺杂使得催化剂产生晶格缺陷, 晶格缺陷的存在使得晶体氧空位增加, 有利于电子转移从而提高还原性能.

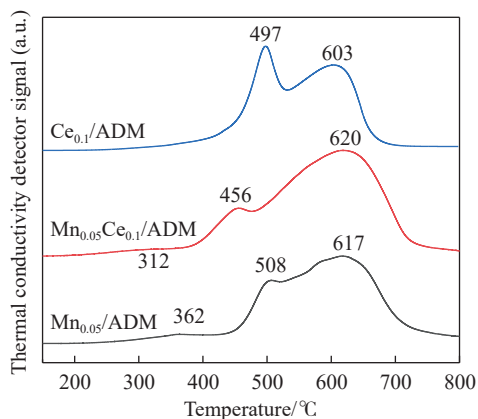


图 12  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  与  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

Fig.12  $\text{H}_2$ -TPR spectra of  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$ , and  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$

## 2.3 催化特性影响因素分析

### 2.3.1 空速比对 $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 催化剂脱硝活性影响

通过固定总气流量为  $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 改变催化剂用量分别为 0.3、0.15、0.1 mL, 研究不同体积空速比对  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂 SCR 活性的影响. 从图 13 可以看出, 随着空速比的增大, 190 ~ 410 °C 范围内,  $\text{NO}_x$  转化率仍可保持接近 100%; 在 130 ~ 190 °C 范围与 410 ~ 430 °C 范围内,  $\text{NO}_x$  转化率略微降低, 这主要是因为随着空速比的增大, 反应气体在单位体积催化剂上停留时间减少. 无论是 L-H 机理或 E-R 机理,  $\text{NH}_3$  首先需要吸附于催化剂活性位点上, 气体停留时间的减少导致  $\text{NH}_3$  吸附量的减少, 并影响  $\text{NH}_3$  与游离态 NO 或  $\text{NO}_x$  吸附形成的  $\text{NO}_2^-$  与  $\text{NH}_3$  形成的吸附态  $\text{NH}_4^+$  发生氧化还原反应, 从而导致  $\text{NO}_x$  转化率的下降. 总体上看, 在较大空速比下,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂仍可以保持较好催化活性.

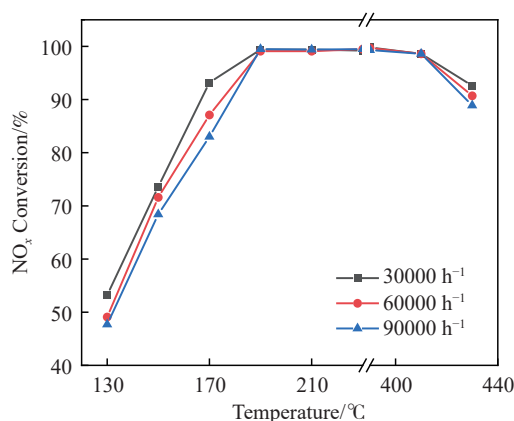


图 13 GHSV 对  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  的  $\text{NO}_x$  转化率影响 (反应条件:  $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 5 \times 10^{-4}$ ;  $\text{O}_2$  (体积分数) = 5%; 载气为  $\text{N}_2$ ;  $\text{GHSV} = 30,000, 60,000, 90,000 \text{ h}^{-1}$ )

Fig.13 Effect of GHSV on the  $\text{NO}_x$  conversion of  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  (Reaction conditions:  $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 5 \times 10^{-4}$ ;  $\text{O}_2$  (volume fraction) = 5%;  $\text{N}_2$  as carrier gas;  $\text{GHSV} = 30000, 60000, \text{ and } 90000 \text{ h}^{-1}$ )

### 2.3.2 $\text{O}_2$ 体积分数对 $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$ 催化剂脱硝活性影响

通过改变反应气中  $\text{O}_2$  流量, 研究不同  $\text{O}_2$  体积分数对  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂脱硝活性影响, 由图 14 可以看出, 随着  $\text{O}_2$  体积分数的提升, 催化剂  $\text{NO}_x$  转化率不断增大, 并在 4% 时达到最佳脱硝活性, 此时催化剂表面吸附氧含量达到饱和, 当烟气无  $\text{O}_2$  或  $\text{O}_2$  浓度较低时, SCR 反应较慢, 从图中可以看出在  $\text{O}_2$  体积分数为 0 时,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂仍具备 60% 左右脱硝活性, 根据图 7(b) 可知, 这主要是因为  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  本身含有大量

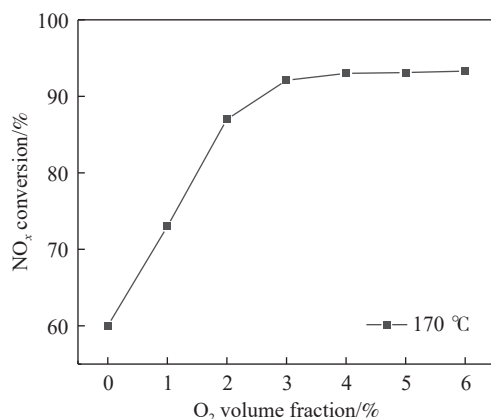


图 14 O<sub>2</sub> 体积分数对 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 的 NO<sub>x</sub> 转化率影响(反应条件: [NO]=[NH<sub>3</sub>]=5×10<sup>-4</sup>; O<sub>2</sub>(体积分数)=0、1%、2%、3%、4%、5%、6%; 载气为 N<sub>2</sub>, GHSV=30000 h<sup>-1</sup>)

**Fig.14** Effect of O<sub>2</sub> concentration on the NO<sub>x</sub> conversion of Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM (Reaction conditions: [NO]=[NH<sub>3</sub>]=5×10<sup>-4</sup>; O<sub>2</sub>(volume fraction)=0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, and 6%; N<sub>2</sub> as carrier gas; GHSV=30000 h<sup>-1</sup>)

晶格氧和表面吸附氧,从而使催化剂表现出较高脱硝率。

### 2.3.3 氨氮比对 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂脱硝活性影响

通过改变 NH<sub>3</sub> 流量,研究不同 NH<sub>3</sub>/NO 对 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂脱硝活性影响,如图 15 所示。可以看出随着 NH<sub>3</sub>/NO 的增大,催化剂 NO<sub>x</sub> 转化率逐渐增大,在 NH<sub>3</sub>/NO 体积分数比为 1 时基本稳定在 93%。根据 L-H 机理及 E-R 机理, NH<sub>3</sub> 首先通过扩散到达催化剂表面并吸附在催化剂表面活性位上,然后与 NO 进一步反应, NH<sub>3</sub> 浓度过低时,少量 NH<sub>3</sub> 不足以完成与吸附态或游离态 NO 氧化还原

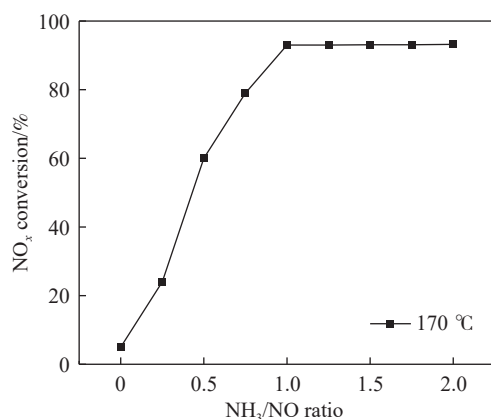


图 15 氨氮比对 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 的 NO<sub>x</sub> 转化率影响(反应条件: NO=5×10<sup>-4</sup>, NH<sub>3</sub>=0, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875, 1000×10<sup>-6</sup>; O<sub>2</sub>(体积分数)=5%; 载气为 N<sub>2</sub>, GHSV=30000 h<sup>-1</sup>)

**Fig.15** Effect of ammonia-to-nitrogen ratio on the NO<sub>x</sub> conversion of Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM (Reaction conditions: NO=5×10<sup>-4</sup>, NH<sub>3</sub>=0, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875, and 1000×10<sup>-6</sup>; O<sub>2</sub>(volume fraction)=5%; N<sub>2</sub> as carrier gas; GHSV=30000 h<sup>-1</sup>)

反应,从而导致脱硝效率过低。NH<sub>3</sub>/NO>1 时,催化剂 NO<sub>x</sub> 转化率无明显变化,但是过量 NH<sub>3</sub> 的存在会影响 SCR 反应器氨逃逸率,造成氨逃逸过大,逃逸后的 NH<sub>3</sub> 会与烟气中的 SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 生成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等物质,进而影响催化剂使用寿命及腐蚀设备<sup>[38]</sup>,根据标准 SCR 反应 4NO+4NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>→4N<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O,标准 SCR 反应需要一单位 NH<sub>3</sub> 与一单位 NO 完成 SCR 反应,因此当 NH<sub>3</sub>/NO 值为 1 时脱硝效果最佳。

### 2.3.4 催化剂抗水抗硫性研究

对 Ce<sub>0.1</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂进行抗水抗硫性测试,反应温度为 190 °C,如图 16 所示,在单独通 SO<sub>2</sub> 情况下,三种催化剂脱硝率下降分别为 Ce<sub>0.1</sub>/ADM(3%)、Mn<sub>0.05</sub>/ADM(8%)、Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM(3%),当断开 SO<sub>2</sub> 时,Ce<sub>0.1</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂恢复至初始脱硝率,而 Mn<sub>0.05</sub>/ADM 催化剂永久丧失 1% 脱硝率。在同时通入 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 情况下,三种催化剂脱硝率下降分别为 Ce<sub>0.1</sub>/ADM(5%)、Mn<sub>0.05</sub>/ADM(11%)、Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM(7%),当断开 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 时,三种催化剂永久丧失部分脱硝率,其中 Mn<sub>0.05</sub>/ADM 失活最为严重,丧失 5% 脱硝率。可以看出,Mn 单独掺杂抗水抗硫性最差,Ce 单独掺杂抗水抗硫性最佳,而 Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂得益于 Fe、Ce 优异的抗水抗硫性,从而削弱了 Mn 掺杂导致抗水抗硫性下降的影响。有研究表明<sup>[39]</sup>,掺杂元素 Ce,不仅抑制了 H<sub>2</sub>O 分子在活性组分 β-MnO<sub>2</sub> 上的吸附,而且阻碍了 SO<sub>2</sub> 分子与活性组分 β-MnO<sub>2</sub> 的反应。

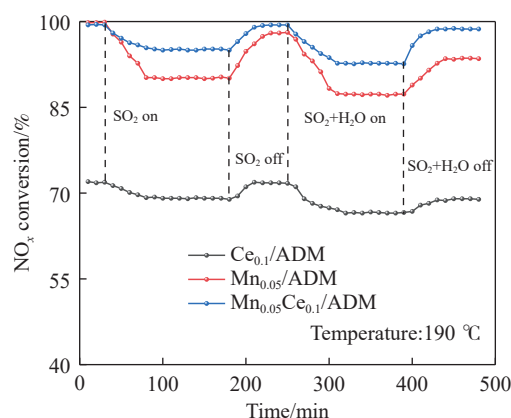


图 16 Ce<sub>0.1</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>/ADM、Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM 催化剂抗水抗硫性测试

**Fig.16** Water and sulfur resistance test results for Ce<sub>0.1</sub>/ADM, Mn<sub>0.05</sub>/ADM, and Mn<sub>0.05</sub>Ce<sub>0.1</sub>/ADM

## 3 结论

本章采用共沉淀法制备了 Mn、Ce 掺杂改性

含铁尘泥基催化剂, 通过对所制备催化剂的特性表征, 探究了 Mn、Ce 最佳掺杂量及脱硝性能, 并阐明了三种催化剂的物化结构对脱硝特性的影响机制, 得到主要结论:

(1) 通过活性测试可知, Ce-Mn 共掺杂尘泥基催化剂最佳掺杂量为 0.05,  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂综合脱硝性能优于  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  和  $\text{Mn}_{0.05}/\text{ADM}$  催化剂, 可在 170 ~ 430 °C 范围维持 90% 以上脱硝效率, 并具备优异抗水抗硫性。

(2) 结合微观结构分析发现 Ce、Mn 共掺杂所制备的催化剂  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  由于 Fe-Ce-Mn 间的强相互作用, 使活性组分具有较好的分散性和优异的介孔结构, 尤其是 Mn 的掺杂可抑制催化剂表面结晶程度, 改善  $\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  中活性组分的分散状态, 从而有助于提高催化剂 SCR 活性。

(3) 通过对催化剂影响因素分析征, 结果表明 Ce-Mn 共掺杂催化剂在牺牲一定  $\text{Ce}^{3+}$  浓度和高价态  $\text{Mn}^{4+}$  离子的同时提高  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度, 这是其具有最均衡脱硝活性的体现; 并且  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  通过增加 Lewis 酸含量来形成更多的 NO 活性中心, 这有利于生成硝酸盐物种和  $\text{NO}_2$ , 并且 Mn 的掺杂有利于增强 Fe-Ce 的协同作用, 促使活性物种更容易还原, 尤其是表面氧迁移率的增大, 可显著提高催化剂的低温活性; 三种催化剂抗水抗硫性测试表明  $\text{Mn}_{0.05}\text{Ce}_{0.1}/\text{ADM}$  催化剂得益于 Fe、Ce 优异的抗水抗硫性。

## 参 考 文 献

- [1] Xing Y, Zhang W B, Su W, et al. Research of ultra-low emission technologies of the iron and steel industry in China. *Chin J Eng*, 2021, 43(1): 1  
(邢奕, 张文伯, 苏伟, 等. 中国钢铁行业超低排放之路. 工程科学学报, 2021, 43(1): 1)
- [2] Guo Z C. Preface to the special issue of iron and steel metallurgy new technology. *Chin J Eng*, 2021, 43(12): 1577  
(郭占成. 钢铁冶金新技术专刊序言. 工程科学学报, 2021, 43(12): 1577)
- [3] Li Y, Liu Y M. Progress and trend of bulk utilization technology of metallurgical solid wastes in China. *Chin J Eng*, 2021, 43(12): 1713  
(李宇, 刘月明. 我国冶金固废大宗利用技术的研究进展及趋势. 工程科学学报, 2021, 43(12): 1713)
- [4] Singh S, Thakur A. Red mud based binder: A sustainable material for removal of chromium (VI) from water. *Mater Today*, 2021, 46: 2955
- [5] Wang X K, Zhang N, Zhang Y H, et al. Multiple flocculant prepared with dealkalized red mud and fly ash: Properties and characterization. *J Water Process Eng*, 2020, 34: 101173
- [6] Shi W L, Ren H J, Li M Y, et al. Tetracycline removal from aqueous solution by visible-light-driven photocatalytic degradation with low cost red mud wastes. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122876
- [7] Yang L, You X C, Sheng Z Y, et al. The promoting effect of noble metal (Rh, Ru, Pt, Pd) doping on the performances of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{graphene}$  catalysts for the selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  at low temperatures. *New J Chem*, 2018, 42(14): 11673
- [8] Xie S Z, Li L L, Jin L J, et al. Low temperature high activity of M (M = Ce, Fe, Co, Ni) doped M-Mn/TiO<sub>2</sub> catalysts for  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  and *in situ* DRIFTS for investigating the reaction mechanism. *Appl Surf Sci*, 2020, 515: 146014
- [9] Liu B, Lv N G, Wang C, et al. Redistributing Cu species in Cu-SSZ-13 zeolite as  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  catalyst via a simple ion-exchange. *Chin J Chem Eng*, 2022, 41: 329
- [10] Zhou Y H, Ren S, Yang J, et al.  $\text{NH}_3$  treatment of  $\text{CeO}_2$  nanorods catalyst for improving  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  of NO. *J Energy Inst*, 2021, 98: 199
- [11] Yan Q H, Gao Y S, Li Y R, et al. Promotional effect of Ce doping in  $\text{Cu}_4\text{Al}_1\text{O}_x\text{-LDO}$  catalyst for low-T practical  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ : Steady-state and transient kinetics studies. *Appl Catal B*, 2019, 255: 117749
- [12] Liu J X, Zhou S H, Cheng H F, et al. Unveiling the role of high-valent copper cations in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  at low temperature. *Fuel*, 2022, 318: 123607
- [13] Zhang C G, Chen T H, Liu H B, et al. Low temperature SCR reaction over Nano-Structured Fe-Mn Oxides: Characterization, performance, and kinetic study. *Appl Surf Sci*, 2018, 457: 1116
- [14] Gao Y, Jiang W C, Luan T, et al. High-efficiency catalytic conversion of  $\text{NO}_x$  by the synergy of nanocatalyst and plasma: Effect of Mn-based bimetallic active species. *Catalysts*, 2019, 9(1): 103
- [15] Shen Q, Zhang L Y, Sun N N, et al. Hollow  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxides as highly efficient catalysts in NO oxidation. *Chem Eng J*, 2017, 322: 46
- [16] Liu F D, He H, Ding Y, et al. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ . *Appl Catal B*, 2009, 93(1-2): 194
- [17] Wang C. *High-value Development and Utilization of Red Mud Waste as DeNO<sub>x</sub> Catalyst* [Dissertation]. Xiangtan: Xiangtan University, 2019  
(王超. 赤泥固废制备脱硝催化剂的高值化利用研究 [学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2019)
- [18] Zhong B C, Zhou G Y, Wang W H, et al. The effects of Fe substitution on the structure of  $\text{MnO}_x$  catalyst and reaction pathway for low temperature SCR. *Acta Sci Circumstantiae*, 2011, 31(10): 2091  
(钟标城, 周广英, 王文辉, 等. Fe 掺杂对  $\text{MnO}_x$  催化剂结构性质及低温 SCR 反应机制的影响. 环境科学学报, 2011, 31(10):

- 2091)
- [19] Lin H F, Abubakar A, Li C M, et al. The utilization of red mud waste as industrial honeycomb catalyst for selective catalytic reduction of NO. *R Soc Open Sci*, 2019, 6(11): 191183
- [20] Li C M, Zeng H, Liu P L, et al. The recycle of red mud as excellent SCR catalyst for removal of NO<sub>x</sub>. *RSC Adv*, 2017, 7(84): 53622
- [21] Chen Q Z, Wang D, Gao C, et al. Cerium-tungsten oxides supported on activated red mud for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. *Green Energy Environ*, 2023(1): 173
- [22] Zhao H Y. *The Preparation and Properties of De-NO<sub>x</sub> Catalysts of Red Mud Supported with Mn and/or Ce* [Dissertation]. Jinan: University of Jinan, 2013  
(赵红艳. 赤泥负载锰铈脱硝催化剂的制备及性能研究 [学位论文]. 济南: 济南大学, 2013)
- [23] Wang Q B. *Study on Preparation and Forming Properties of SCR Denitration Catalysts by Sintering Dust* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019  
(王其波. 烧结灰 SCR 脱硝催化剂及其成型制备研究 [学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2019)
- [24] Gao Z F, Long H M, Chun T J, et al. Effect of metallurgical dust on NO emissions during coal combustion process. *J Iron Steel Res Int*, 2018, 25(1): 19
- [25] Antoni H, Morales D M, Fu Q, et al. Oxidative deposition of manganese oxide nanosheets on nitrogen-functionalized carbon nanotubes applied in the alkaline oxygen evolution reaction. *ACS Omega*, 2018, 3(9): 11216
- [26] He B B, Cheng G, Zhao S F, et al. Controlled synthesis of tunnel-structured MnO<sub>2</sub> through hydrothermal transformation of δ-MnO<sub>2</sub> and their catalytic combustion of dimethyl ether. *J Solid State Chem*, 2019, 269: 305
- [27] Shah H U, Wang F P, Javed M S, et al. *In-situ* growth of MnO<sub>2</sub> nanorods forest on carbon textile as efficient electrode material for supercapacitors. *J Energy Storage*, 2018, 17: 318
- [28] Geng Y, Shan W P, Liu F D, et al. Adjustment of operation temperature window of Mn-Ce oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *J Hazard Mater*, 2021, 405: 124223
- [29] Fang N J, Guo J X, Shu S, et al. Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of Fe<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.2</sub> catalyst for NO removal by NH<sub>3</sub>-SCR. *Chem Eng J*, 2017, 325: 114
- [30] Gong Z Q, Ma J, Wang D, et al. Insights into modified red mud for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>: Activation mechanism of targeted leaching. *J Hazard Mater*, 2020, 394: 122536
- [31] Yang C, Yang J, Jiao Q R, et al. Promotion effect and mechanism of MnO<sub>x</sub> doped CeO<sub>2</sub> nano-catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR. *Ceram Int*, 2020, 46(4): 4394
- [32] Chen Z C, Guo R T, Ren S, et al. Comparative analysis of the dual origins of the N<sub>2</sub>O byproduct on MnO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub>, and MnFeO<sub>x</sub> sphere catalysts for a low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 21474
- [33] Wang X F, Zhao Z, Xu Y, et al. Promoting effect of Ti addition on three-dimensionally ordered macroporous Mn-Ce catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR reaction: Enhanced N<sub>2</sub> selectivity and remarkable water resistance. *Appl Surf Sci*, 2021, 569: 151047
- [34] Zhang X L, Zhang X C, Yang X J, et al. CeMn/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by different methods for enhanced low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR catalytic performance. *Chem Eng Sci*, 2021, 238: 116588
- [35] Jiang L J, Liu Q C, Ran G J, et al. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified Mn-Ce/AC catalyst with high SO<sub>2</sub> tolerance for low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO. *Chem Eng J*, 2019, 370: 810
- [36] Liu W Y, Gao Z H, Sun M, et al. One-pot synthesis of Cr<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>CeTiO<sub>x</sub> mixed oxides as NH<sub>3</sub>-SCR catalysts with enhanced low-temperature catalytic activity and sulfur resistance. *Chem Eng Sci*, 2022, 251: 117450
- [37] Liu Z M, Yi Y, Li J H, et al. A superior catalyst with dual redox cycles for the selective reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia. *Chem Commun*, 2013, 49(70): 7726
- [38] Lv Z N, Qiao K, Chu F M, et al. Experimental study of divalent metal ion effects on ammonia escape and carbon dioxide desorption in regeneration process of ammonia decarbonization. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134841
- [39] Wang J Y, Wang C P. Simulation analysis on improving water and sulfur resistance of Mn-Based denitration catalyst by doping Ce. *J Therm Sci Technol*, 2020, 19(6): 606