



$V_x-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 催化剂的制备及其抗硫脱硝性能

何汉兵^{1,2,3}, 张业林¹, 曾 婧¹, 张 丽¹, 郑雅杰¹, 马 英⁴

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 武汉科技大学 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 武汉 430081;
3. 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;
4. 永清环保股份有限公司, 长沙 410001)

摘 要: 为了更好地适应工业化脱硝需求, 选用廉价的黑色金属 Mn 和 Fe 作为催化剂主要原料, 通过 V 掺杂极大地提升了锰铁催化剂的低温脱硝性能和抗硫性能。采用共沉淀法制备了 $V_x-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 催化剂, 运用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)考察了 V_2O_5 添加量对 $Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 催化剂的结构、形貌及其抗硫脱硝性能的影响。结果表明: $V_x-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 催化剂主要物相为 Mn_2O_3 , 样品颗粒尺寸小且分散均匀。 $V_{0.3}-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 催化剂具有较多的活性位点及较好的抗硫脱硝性能, 在 300 °C 时脱硝率可达 90.36%, 相比于 $Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 催化剂脱硝性能达到 90% 的温度约降低 100 °C; 同时, 在 $V(CO):V(NO):V(SO_2)$ 为 3:1:1 的反应条件下, 催化剂的脱硝率仍能保持在 80% 以上。

关键词: 锰铁催化剂; V_2O_5 掺杂; 催化脱硝; CO-SCR; 一氧化氮

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0183-12

中图分类号: TB333

文献标志码: A

引文格式: 何汉兵, 张业林, 曾 婧, 等. $V_x-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 催化剂的制备及其抗硫脱硝性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 183–194. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37927

HE Han-bing, ZHANG Ye-lin, ZENG Jing, et al. Preparation of $V_x-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ catalyst and its anti-sulfur denitration performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 183–194. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37927

氮氧化物(NO_x)和 SO_2 是大气的主要污染物。氮氧化物的大量排放不仅会对人体健康造成威胁, 还会破坏环境甚至危及整个生态系统。选择性催化还原技术(SCR)是脱硝的主流途径, 而且核心是催化剂及还原剂的选择。 NH_3 作为还原剂在工业上应用广泛, 但是在存储、运输过程中存在高风险和易泄露等安全问题, 并且烟气中 SO_2 在较高温度下会与 NH_3 反应生成硫酸铵盐腐蚀设备, 所以选择新的还原剂势在必行。CO 是一种典型的还原剂^[1-2], 被广泛用于选择性催化还原 NO (CO-SCR), 同时, 广

泛存在于汽车尾气及工业废气中, 可达到以废治废的目的^[3], 此外 CO、 NO_x 和 SO_2 ^[4]之间可以很好地相互作用, 从而可用于同时脱硫脱硝^[5]。目前, 研究最多的脱硝催化剂主要包括 Pt、Pd、Ir 等贵金属催化剂, 以及 Fe、Ni^[6]、Co^[7]、Mn、Cu^[8-9]、Ce^[10]等过渡金属氧化物催化剂。贵金属资源有限, 成本过高, 发展受到限制。因此, 低价环保型催化剂的开发受到越来越多的关注。

锰氧化物催化剂由于其多重价态及强氧化还原能力, 低温脱硝性能好, 是近年来的研究热点。

基金项目: 湖南省战略性新兴产业科技攻关与重大科技成果转化项目(2017GK4010); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ40378, 2020JJ4685); 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室开放基金课题资助(HB201908); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放基金项目(JKF20-02)

收稿日期: 2021-03-16; **修订日期:** 2021-08-02

通信作者: 曾 婧, 副教授, 博士; 电话: 15116335400; E-mail: zengjing@csu.edu.cn

前期研究主要集中于掺杂其他金属来提高催化性能和抗性^[11]。比如氧化铁作为助剂不但能够促使活性组分均匀分散,还能提高 NO 转化率和 N₂ 的选择性^[12]。课题组在对 Mn/ETS-10 负载 Fe 的前期工作中发现锰和铁之间的协调作用能有效地产生表面协同氧空位活性中心,表面协同氧空位只会双金属催化剂中生成,而不会在单金属或单金属的机械混合物中生成,这也是 Fe-Mn 双金属催化剂活性提高的主要原因^[13]。WU 等^[14]将 Fe 掺杂到 MnO_x/TiO₂ 催化剂中,结果表明,Fe 的引入可以减弱催化剂的烧结,显著提高 MnO_x 的分散性。由于 Fe₂O₃ 和 Mn₂O₃ 等活性组分易被硫酸化,通常采用双金属掺杂对其进行改性以提高其抗硫性。

V 是一种过渡金属元素,凭借独特的结构常被用于化工、钢铁以及航空等行业。对于 V 作为活性组分负载到其他催化剂上以提高其抗硫脱硝性能已有一定的研究。崔晶等^[15]采用了浸渍法制备了 V₂O₅-WO₃-CeO₂/TiO₂ 催化剂,在 300 °C 含 SO₂ 气氛下反应 48h 催化剂脱硝率仍能维持在 90% 以上,催化剂具有较强的抗 SO₂ 中毒能力。YANG 等^[16]制备的 V₂O₅-Fe₂O₃/AC,在 200 °C 且 SO₂ 存在时,NO_x 转化效率保持在 90% 左右。贾勇等^[17]以 TiO₂ 为载体负载性能组分 V₂O₅ 进行抗硫检测,FT-IR 图谱显示抗硫测试后的 V₂O₅/TiO₂ 表面未发现有硫酸根生成,V₂O₅/TiO₂ 表现出较强的抗硫性能。说明 V 作为组元能改善催化剂氧化还原和不易被硫酸化等特性。

本文作者选用廉价金属元素 Mn、Fe 作为催化剂的主要成分,在其基础上利用金属元素 V 对锰铁催化剂进行改性。采用多种物理化学手段考察了催化剂在模拟气氛下的选择催化还原的反应性能,以及催化剂的结构、表面性质与反应性能之间的关系。

1 实验

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 V_x-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O₂ 催化剂。实验前期已完成 Mn 和 Fe 摩尔比例探索实验,得到摩尔比 $n(\text{Mn}):n(\text{Fe})=8:2$ 时催化剂具有最佳脱硝性能。

因此,选择在 Mn_{0.8}Fe_{0.2}O₂ 催化剂基础上分别掺杂不同比例的 V,摩尔比设定为 V_x-Mn_{0.8}Fe_{0.2}O₂($x=0.05、0.1、0.2、0.3、0.4$,其中 x 为 V 与 Mn 的摩尔比)。

催化剂具体制备过程如下:1) 准确称取 1.96 g CH₃(COO)₃Mn·4H₂O、0.808 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 以及 x g V₂O₅($x=0.091、0.182、0.363、0.545、0.726$ g),放于 40 mL 的超纯水中充分搅拌 1 h;2) 充分溶解后边搅拌边滴加质量分数为 25% 的氨水溶液,控制终点 pH=10^[18],继续搅拌 5 h,将搅拌好的沉淀混合物进行洗涤后离心至上清液 pH=7;3) 得到的固体在 80 °C 下干燥 10 h,研磨成粉末放入马弗炉,以 5 °C/min 的升温速率升到 600 °C(此最佳温度由前期烧结温度条件实验确定),保温 5 h,自然降温至室温即可得到目标产物。

1.2 催化剂结构与形貌表征

采用 JSM-6360LV 型电子扫描显微镜(SEM)对材料进行表面微观形貌观察和能谱面扫描元素成分分析。扫描电镜工作条件为:电子加速电压 20.0 kV,放大倍数 0~100000 倍,采用日本 Rigaku D 公司 TTR III 型 X 射线衍射仪(XRD)对所合成的材料进行物相结构的检测,Cu 靶($\lambda=1.5406$ Å),工作电压 40.0 kV,扫描范围 2θ 为 10°~80°,扫描速度为 10 (°)/min,采用 Thermo Fisher 公司 ESCALABXi+ 测定固体表面的电子结构和表面组成的化学成分。

1.3 催化剂催化性能表征

通过实验室自制装置对合成的催化剂进行脱硝性能检测实验。实验体系由配气系统、催化系统、检测系统 3 个部分组成,配气系统由装有 CO、NO 标准气的钢瓶和配气仪组成,催化系统由固定反应器和管式电阻炉组成,检测系统为德国 MRU 公司 VARIO PLUS 型增强型烟气分析仪。

1.3.1 催化剂脱硝性能表征

采用抗高温石英棉将 0.5 g 催化剂固定于石英管中部,放置于程序控温的管式电阻炉中进行反应。然后通入反应气体: $w(\text{CO})=500 \times 10^{-6}$, $w(\text{NO})=500 \times 10^{-6}$,平衡气氛为氮气,再经过程序性升温控制以 5 °C/min 的速度从 50 °C 升至 400 °C 进行脱硝

率测试。利用烟气分析仪检测并实时记录出口处 NO 浓度,脱硝率(η)计算公式如下:

$$\eta = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \times 100\% \quad (1)$$

式中: α 为进口处 NO 浓度; β 为出口处 NO_x 浓度,包括 NO 和 NO_2 。

1.3.2 催化剂抗硫脱硝性能表征

催化剂抗硫脱硝性能测试的前序操作与 1.3.1 一致,只是待脱硝率在 400 °C 稳定后再以 CO 和 SO_2 浓度比为 2:1($w(\text{SO}_2)$ 为 200×10^{-6} 、 400×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 600×10^{-6}) 通入 CO 和 SO_2 ,即可考察催化剂在 400 °C,不同浓度 SO_2 气氛下脱硝率的变化。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 CO-SCR 性能测试及分析

2.1.1 催化剂脱硝性能检测

图 1 所示为催化剂样品在 150~400 °C 的脱硝性能曲线。由图 1 可知,不同比例 V 的掺杂均使样品脱硝率随温度的升高呈上升趋势。当掺 V 比例为 0.05~0.3 时样品的脱硝性能呈正向提升,对比发现,在 150~400 °C 范围内, $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的脱硝性能较好; 300 °C 时, $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品脱硝率可达到 90.36%; 400 °C 时, $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的脱硝率达到 94.42%。当提升 V 掺杂量为 0.4 时,脱硝率反而有所下降,说明适量的 V 掺杂对 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂有很大的促进作用。同时,由脱

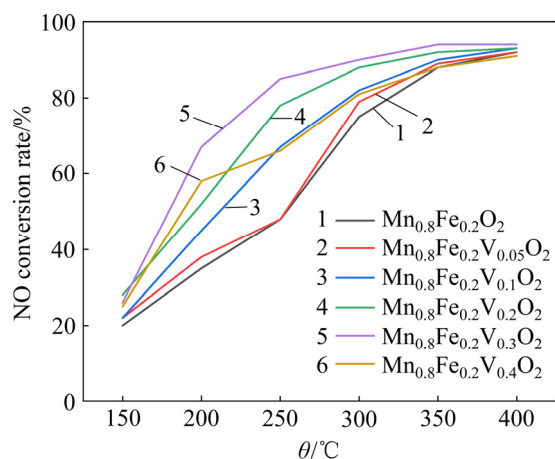


图 1 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的脱硝率曲线

Fig. 1 Denitrification rate curves of $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$

硝性能对比可以看出, V 掺杂对催化剂的改性主要体现在低温脱硝性能的提高。

2.1.2 催化剂抗硫脱硝性能检测

图 2(a)所示为 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品在 400 °C 不同浓度 SO_2 的条件下的脱硝性能曲线。由图 2(a)可知,随着 SO_2 浓度的增大, $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的脱硝率呈下降趋势。当 $w(\text{SO}_2)=2 \times 10^{-4}$ 时,样品反应 4 h 后的脱硝率仅为 63%; 当 $w(\text{SO}_2)=6 \times 10^{-4}$ 时,样品反应 4 h 后脱硝率仅为 30%,相比于在无 SO_2 气氛下反应的脱硝率降低了 60%。反应一段时间后停止通入 SO_2 ,样品的脱硝率均有一定的回升,对比发现当 SO_2 浓度较低时停止通入 SO_2 样品的脱硝率能得到有效的恢复; 当 SO_2 浓度较高时即使停止通入 SO_2 ,样品的脱硝率基本不会有很大的变化。推测是过高的 SO_2 浓度会使样品表面的 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3

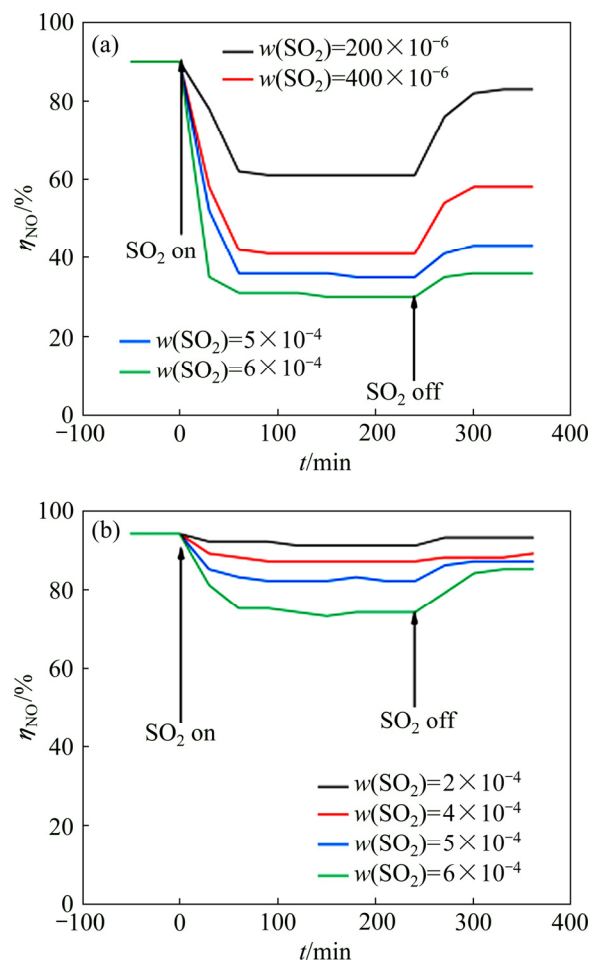


图 2 不同 SO_2 浓度下样品的脱硝率曲线

Fig. 2 Denitrification rate curves of samples at different SO_2 concentration: (a) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (b) $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$

硫酸化,生成相应的硫酸盐沉积在催化剂表面导致样品失活。

图2(b)所示为 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品在400℃不同浓度 SO_2 的条件下的脱硝性能曲线。由图2(b)可以看出,通入 SO_2 对样品脱硝率影响较小,当 $w(\text{SO}_2)=2\times 10^{-4}$ 时,样品反应4h后脱硝率为88%;当 $w(\text{SO}_2)=6\times 10^{-4}$ 时,样品反应4h后脱硝率仍能保持在75%以上,反应一段时间后停止通入 SO_2 ,样品的脱硝率均有一定的回升。对比 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的抗硫性可知掺V后样品的抗硫性能有了极大的提升,较低 SO_2 浓度对样品的脱硝率几乎没有影响,在高浓度 SO_2 气氛下样品脱硝率仍能保持在75%以上。

2.2 XRD 表征及分析

图3所示为 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 及 Mn_2O_3 标准卡片PDF#41-1442的XRD谱。其中 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂在 23.1° 、 32.9° 、 38.2° 、 47.3° 、 49.3° 、 55.1° 、 67.4° 处出现衍射峰,分别对应于 Mn_2O_3 的(211)、(222)、(400)、(422)、(431)、(440)、(631)晶面^[18]。对于 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂,随着掺V比例的增大,衍射峰强度呈下降的趋势,说明V的掺入降低了催化剂的结晶度。当掺V比例小于0.2时可以看出XRD谱主要呈现的物相为 Mn_2O_3 ,并未观察到与Fe、V物种相关的峰。以共沉淀法制备的催化剂中Fe、V物质的存在形式一般为氧化物(Fe_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 等)^[19-20],可以推断,Fe、V物质以无定形态存在或者掺入 Mn_2O_3 晶格中,导致

无法检测到相关物质。随着掺V比例的增加,XRD谱显示在 28.1° 及 29.3° 开始出现了 V_2O_5 的特征衍射峰。当掺V比例增加到0.4时,催化剂主要物相则表现为 V_2O_5 。

2.3 SEM 表征及分析

图4所示为 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的扫描电子显微镜图片。由图4可知,通过共沉淀法所制备的样品为不规则颗粒,颗粒尺寸较小且分散均匀。在对比掺V前后样品的形貌可以看出掺V后样品颗粒尺寸有小幅增大且当掺V量为0.2和0.3时颗粒表面较为粗糙且存在着细小的裂纹(见图4(d)和(e))。由脱硝结果可知, $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂具有最佳的脱硝效率,推测是由于该掺杂量的样品在制备过程中更容易产生晶格缺陷,从而暴露更多的活性位点促进催化反应的进行。图4(g)和(h)所示分别为 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 进行抗硫反应4h后样品的扫描电子显微镜图片。由图6可以看出,反应后的 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品表面覆盖大量的白色产物,根据图6中的XPS分析可知,白色产物对应着 MnSO_4 的生成。而反应后的 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品表面仅有少量细小颗粒,对应S单质的生成。说明掺V能有效地阻止催化剂的硫酸化。

图5所示为 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的X射线能谱元素面分布分析(SEM-EDAX)结果。分别为扫描区域Mn、Fe、V、O元素分布图,证实了Mn、Fe和V物质的存在,且各元素在样品中分散均匀。

2.4 N_2 物理吸附测试

$V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的 N_2 物理吸附测试结果见表1。由表1可以看出,随着V掺杂量的增大,催化剂的比表面积逐渐减小,孔径也呈下降趋势,但是对孔容的影响无明显的规律。根据 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的脱硝率曲线可知, $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品有着最好的脱硝性能,但是其比表面积和孔容孔径都相对较小。由此可知,比表面积大小对样品脱硝性能的影响并不能起到决定性作用。 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品抗硫后比表面积、孔容、孔径都有小幅的降低,推测是样品抗硫反应过程中生成的含硫物质附着在样品上所导致。

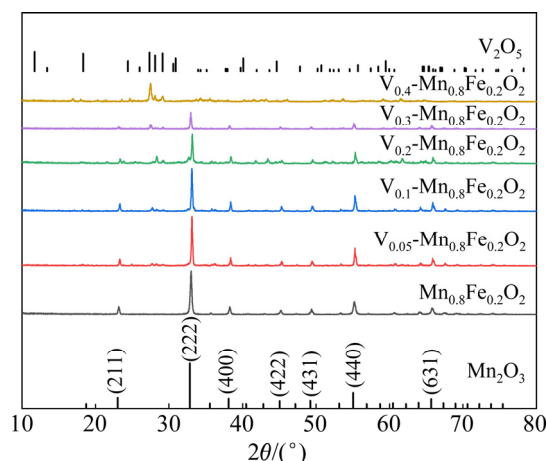


图3 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ and $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$

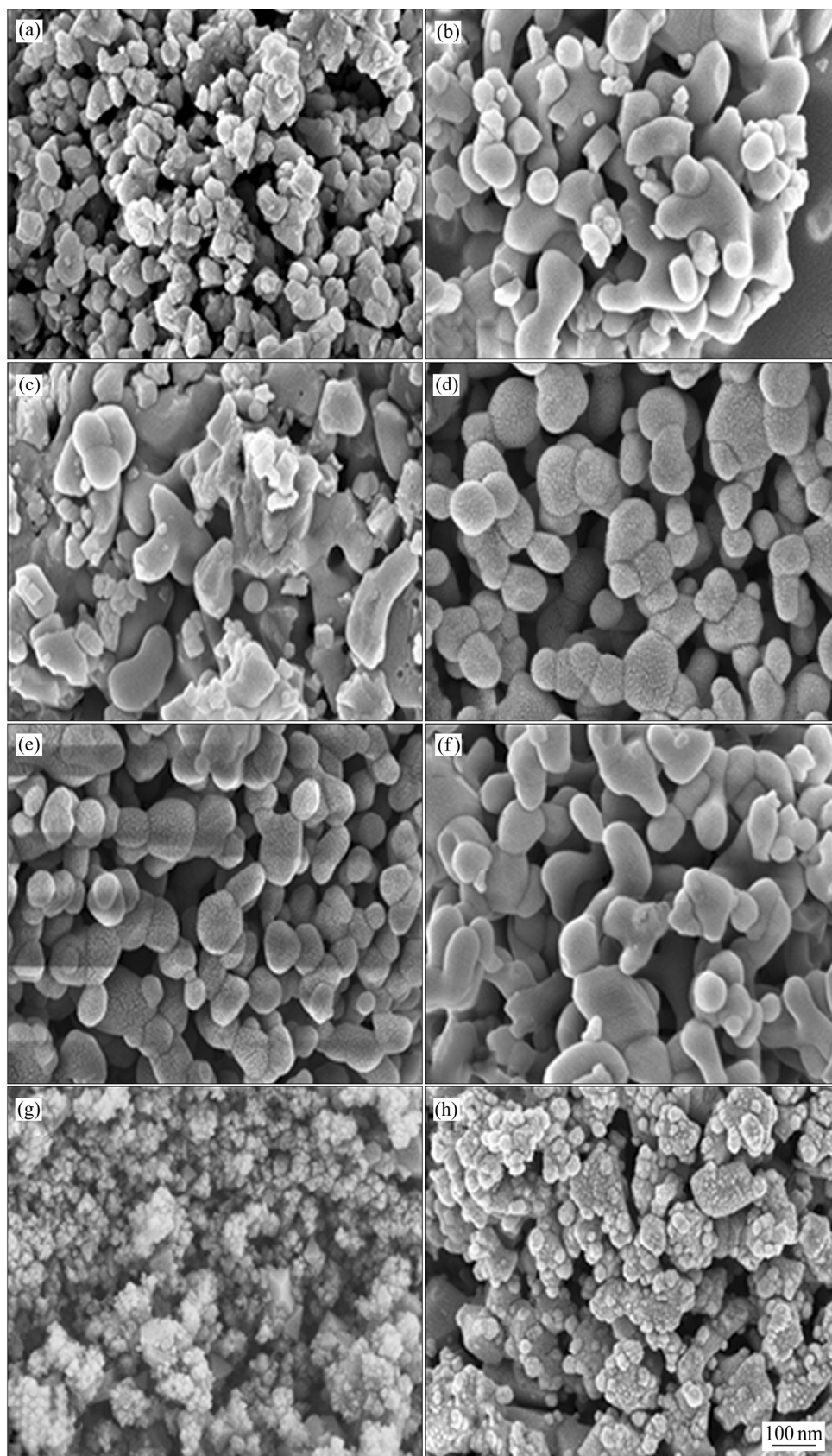


图 4 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 与 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ and $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$: (a) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (b) $V_{0.05}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (c) $V_{0.1}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (d) $V_{0.2}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (e) $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (f) $V_{0.4}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (g) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction; (h) $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction

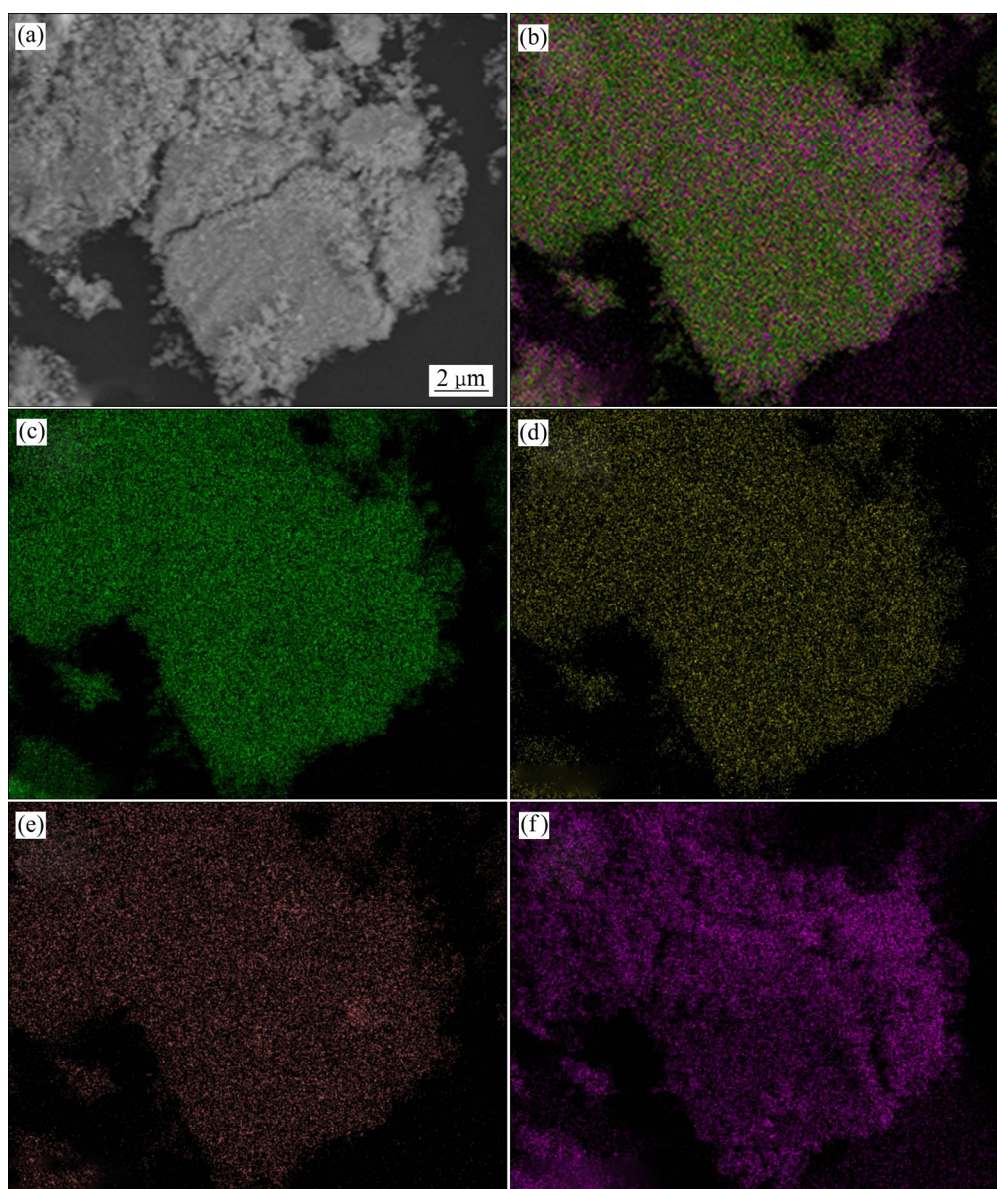


图 5 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的 SEM 像及相应的 EDAX 元素面扫描分布

Fig. 5 SEM images and EDAX element mappings distribution of $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$: (a) SEM image; (b) Element Overlay; (c) Mn; (d) Fe; (e) V; (f) O

表 1 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的 N_2 物理吸附测试

Table 1 N_2 physical adsorption test of $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ sample

Sample	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Entrance/($10^{-2}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
$\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	49.702	0.208	2.76
$V_{0.05}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	47.568	0.196	2.28
$V_{0.1}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	46.325	0.198	1.96
$V_{0.2}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	43.256	0.165	1.85
$V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	42.169	0.183	1.83
$V_{0.4}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	36.432	0.168	1.65
$V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction	40.598	0.149	1.49

2.5 XPS 表征及分析

对 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应前后的样品进行 XPS 检测, 通过计算 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 掺 V 前后和抗硫反应后 Mn 和 V 的价态及含量, 对比分析掺 V 后对样品脱硝及抗硫脱硝性能的影响。

图 6 所示为 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应前后的 Mn 2p 光谱。图 7 所示为 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应前后的 Mn 2p 光谱。反应前金属 Mn 在样品中主要以 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 形式存在, 而抗硫反应后由于硫酸盐的生成金属 Mn 在样品中主要以 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 形式存在。Mn 2p_{3/2} 轨道出现在 641.4 eV 处, 图 6(a) 对 Mn 2p_{3/2} 轨道分峰拟合后可以得到两个峰, 分别为 641.2 eV(Mn^{3+})、642.5 eV(Mn^{4+}), 图 6(b) 对 Mn 2p_{3/2}

轨道分峰拟合后可以得到三个峰, 分别为 640.1 eV(Mn^{2+})、641.2 eV(Mn^{3+})、642.5 eV(Mn^{4+})^[21]。同样, 图 7(a) 对 Mn 2p_{3/2} 轨道分峰拟合后可以得到两个峰, 分别为 641.2 eV(Mn^{3+})、642.5 eV(Mn^{4+}); 图 7(b) 对 Mn 2p_{3/2} 轨道分峰拟合后可以得到三个峰, 分别为 640.1 eV(Mn^{2+})、641.2 eV(Mn^{3+})、642.5 eV(Mn^{4+})。

通过对图 6 和 7 中峰面积计算可以得出 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{V}_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应前后的不同 Mn 物种的相对含量, 其结果如表 2 所示。其中抗硫反应前 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 中锰氧化物表现出 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 价态, 多价态使锰氧化物表现出优异的氧化还原性能, 表面存在多种类型的不同

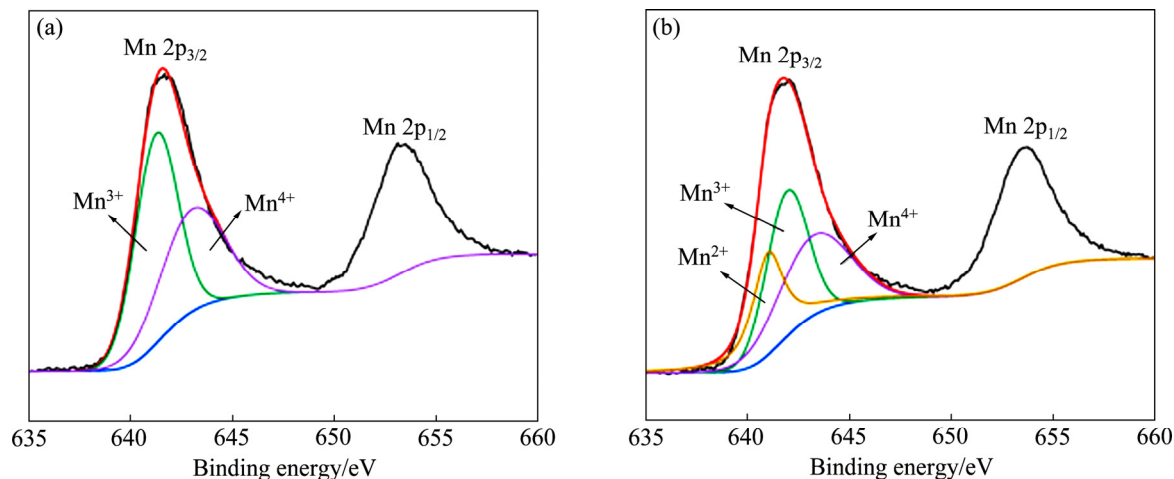


图 6 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的 Mn 2p 光谱

Fig. 6 Mn 2p XPS spectra of $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$: (a) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (b) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction

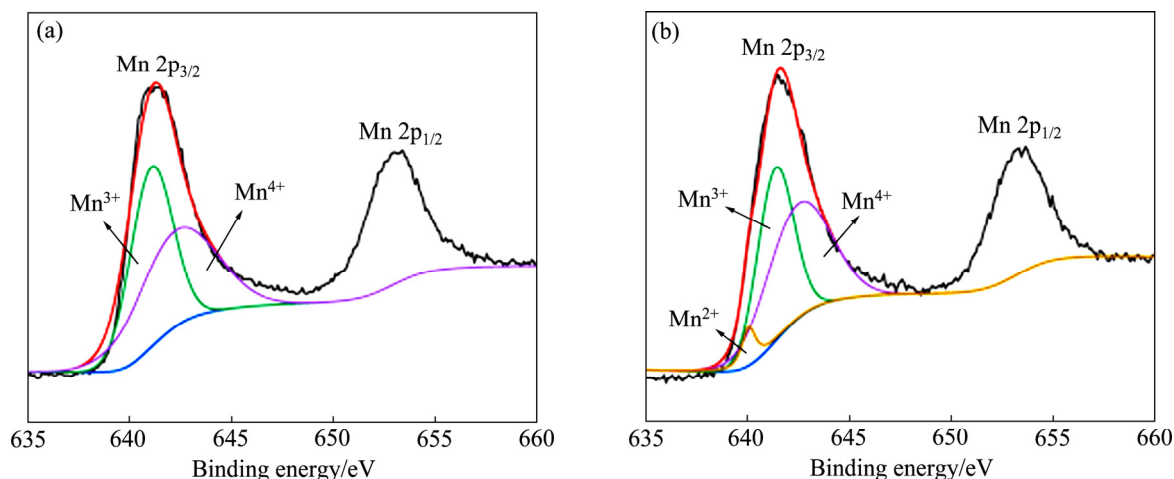


图 7 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的 Mn 2p 光谱

Fig. 7 Mn 2p XPS spectra of $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$: (a) $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (b) $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction

稳定活性氧^[22],有利于提高催化性能。对比掺V前后锰氧化物的价态可知,V的加入使得 Mn^{4+} 的比例增加,表明Mn和V之间存在相互作用,促进了 Mn^{3+} 向 Mn^{4+} 的转化。不同 MnO_x 活性由大到小依次为: MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_4 、 Mn_3O_4 。因此, $\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{2+})$ 的比值越高则催化剂的脱硝能力越强^[23]。通过对比 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的脱硝性能可看出,高价态Mn更为活跃,有助于提高催化剂的脱硝性能^[24-25]。由图6(b)和7(b)可知, $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应后各价态Mn之间存在着这样的关系: $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ 。从表2可以看出, $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 反应后 Mn^{2+} 的含量高达27.9%,说明在反应过程中很大一部分锰氧化物活性组分被还原成 MnSO_4 ,而 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 反应后 Mn^{2+} 的含量仅为4.4%,说明V的加入能有效地抑制硫酸盐的生成。Mn的多种价态中, Mn^{4+} 的脱硝反应性能最强,生成 MnSO_4 的同时 Mn^{4+} 减少,故而催化剂性能降低。

表2 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应前后Mn元素含量分析

Table 2 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ analysis of Mn before and after sulfur resistance reaction

Sample	Mass fraction/%		
	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}
$\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	—	56.5	44.5
$\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	—	47.7	52.3
$\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction	27.9	36.8	35.3
$\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction	4.4	45.1	50.5

图8所示为 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应前后的V 2p光谱。由图8可见,分峰拟合后出现三个峰,分别为515.7 eV(V^{3+})、516.3 eV(V^{4+})、517.1 eV(V^{5+})^[26-27]。通过图8可以通过峰面积计算 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 中的不同V物种的相对含量,其结果如表3部分所示。由表3可以看出,抗硫反应后 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 中 V^{3+} 、 V^{4+} 的占比显著减少, V^{5+} 含量增多,相关研究表明催化剂中低价钒(V^{3+} 、 V^{4+})的比例越高,催化剂脱硝性能越好^[28]。这也是 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 进行抗硫反应后样品脱硝率有所下降的原因之一。

图9所示为 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的O 1s光谱。通过XPS Peak软件可以将其拟合为两个峰,与金属离子的氧化还原性质有关,电子结合能较低的峰(528~529 eV)属于晶格氧峰,一般称为 O_β 。电子结合能较高的峰(531~532 eV)属于化学吸附氧峰,一般称为 O_α 。其中晶格氧主要是给催化剂提供氧空位的氧物种,在脱硝反应中主要作为NO的吸附位,对脱硝性能的提高有着重要的作用。从图中可以看出催化剂中主要以 O_β 为主,对比 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂中 O_β 的含量可以看出,掺V可以在一定程度上提升催化剂中晶格氧的含量。同时 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的脱硝性能明显优于 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的,这也说明了晶格氧含量的增加有助于提高催化剂的脱硝性能。

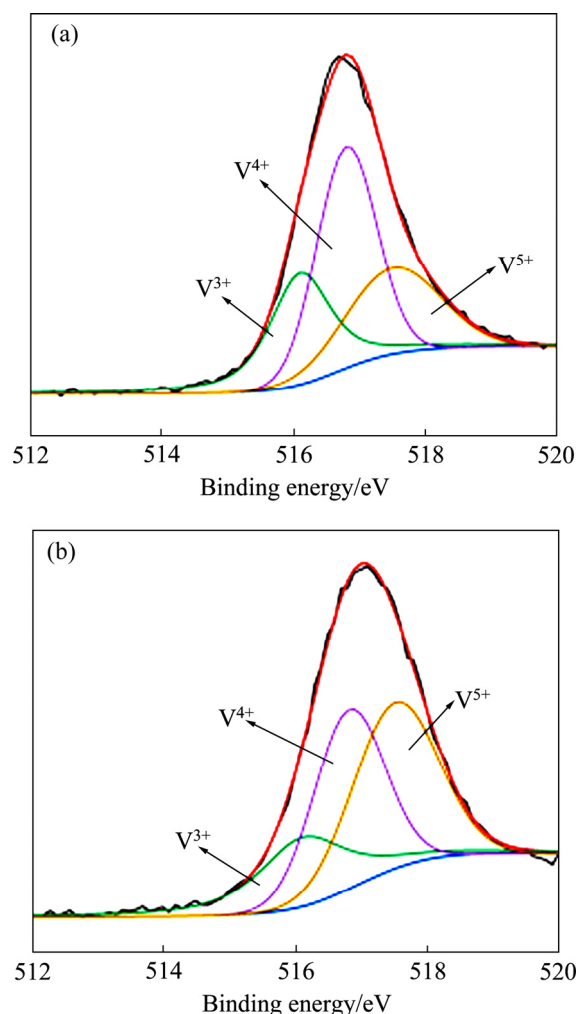


图8 $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的V 2p XPS光谱

Fig. 8 V 2p XPS spectra of $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$: (a) $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (b) $\text{V}_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction

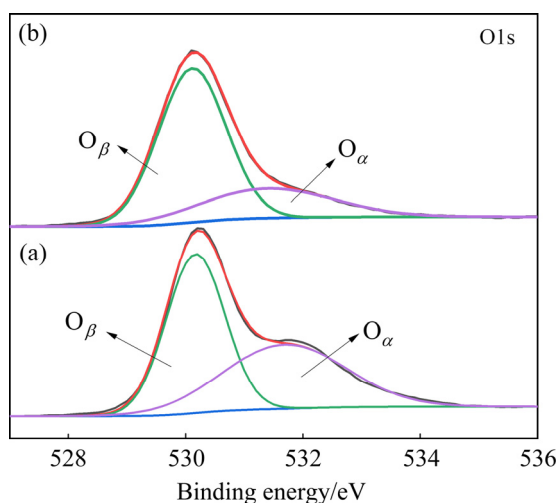
图 9 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的 O 1s XPS 光谱

Fig. 9 O 1s XPS spectra of $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$: (a) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$; (b) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance

表 3 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应前后 V 元素含量分析

Table 3 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ analysis of V before and after sulfur resistance reaction

Sample	Mass fraction/%			$[n(\text{V}^{4+}+\text{V}^{3+})/n(\text{V}^{n+})]/\%$
	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}	
$V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	29.17	43.88	26.94	73.06
$V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction	23.12	36.42	40.46	59.54

图 10 所示为 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应后的 S 2p 光谱。其中 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应后在 S 2p 轨道 168.5 eV 出现明显的特征峰, 该峰归属于 SO_4^{2-} 。由此可知, $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 在抗硫反应过程中会生成大量的硫酸盐物质, 导致催化剂上硫酸盐的不断沉积和部分活性组分的硫酸化, 表面硫酸盐的沉积使孔道发生阻塞, 催化剂表面活性位减少, 从而脱硝性能显著降低。 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应后在 S 2p 轨道 164.0 eV、168.5 eV 出现明显的特征峰, 分别归属于 S 单质和 SO_4^{2-} , 说明 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 的作用主要是催化 CO 还原 SO_2 , 其主要化学反应有^[29]:

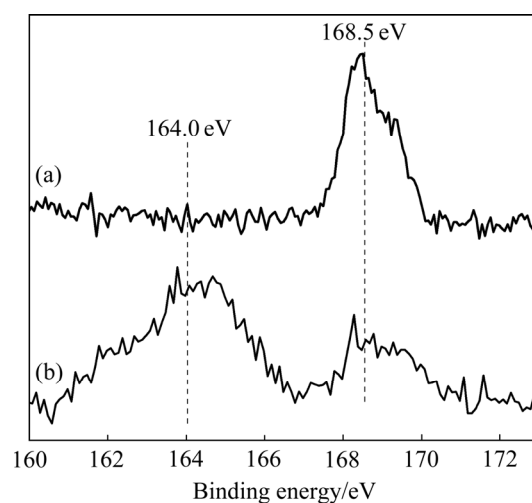
图 10 $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 抗硫反应后的 S 2p XPS 光谱

Fig. 10 S 2p XPS spectra of $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ and $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$: (a) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction; (b) $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ after sulfur resistance reaction

由此可见, $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 主要是通过将 SO_2 还原为价态更低的 S 单质从而减少了硫酸盐的生成, 这也是 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 在 SO_2 气氛下仍能保持较高脱硝性能的原因。

3 结论

1) 通过共沉淀法成功制备出 $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂, 制备的样品呈纳米级不规则颗粒存在, 颗粒尺寸在 20~100 nm 之间, 其主要物相为 Mn_2O_3 , 铁及钒以高度分散氧化物形式分散于催化剂中。

2) $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂脱硝性能最好, 在 300 °C 和 400 °C 时, 其脱硝性能分别能达到 90.36% 和 94.42%。 $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂在 400 °C、 $V(\text{CO}):V(\text{NO}):V(\text{SO}_2)$ 为 3:1:1 的反应条件下反应 4 h 后, 其脱硝率仍能保持在 80% 以上。

3) $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂中钒与锰的协同作用有助于活性物质的产生, 提高 Mn^{4+} 的比例。脱硫反应后生成硫酸盐物质, Mn^{4+} 和 V^{4+} 比例的减少导致脱硝率降低。

4) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂抗硫后主要产物为硫酸盐, $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 催化剂抗硫后主要产物为 S 单质, 减少了硫酸盐的生成, 这也是掺 V 后样品抗硫性能提升的重要原因。

REFERENCES

- [1] PATEL A, SHUKLA P, PAN G T, et al. Influence of copper loading on mesoporous alumina for catalytic NO reduction in the presence of CO[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2350–2361.
- [2] LIU T, QIANG J, YAO Y, et al. Research on SCR of NO with CO over the $\text{Cu}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}$ mixed-oxide catalysts: Effect of the grinding[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 430: 43–53.
- [3] LAIS F O, ALCINEIA C O, JESUINA C S, et al. Selective catalytic reduction of NO_x by CO (CO-SCR) over metal-supported nanoparticles dispersed on porous alumina[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(1): 464–476.
- [4] ZHANG Li, QIN Yi-hong, CHEN Bai-zhen, et al. Catalytic reduction of SO_2 by CO over CeO_2 - TiO_2 mixed oxides[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(11): 2960–2965.
- [5] 张 丽, 秦毅红, 陈白珍. CO- NO_x - SO_2 体系化学平衡分析[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(1): 27–33.
- ZHANG Li, QIN Yi-hong, CHEN Bai-zhen. Chemical equilibrium analysis of CO- NO_x - SO_2 system[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2015, 46(1): 27–33.
- [6] 龙佳驹, 何汉兵, 李忠濮, 等. Ni 掺杂型 OMS-2 低温抗硫脱硝性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(8): 8084–8090.
- LONG Jia-ju, HE Han-bing, LI Zhong-pu, et al. Low-temperature and anti-sulfur catalytic performance of Ni_x -OMS-2 for NO-CO[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(8): 8084–8090.
- [7] 何汉兵, 马小鹏, 李忠濮, 等. 钴铁双金属有机骨架及其炭化产物的低温脱硝性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(12): 12001–12006.
- HE Han-bing, MA Xiao-peng, LI Zhong-pu, et al. Low-temperature catalytic performance of cobalt-iron bimetallic organic framework and its carbonized products for NO-CO[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(12): 12001–12006.
- [8] ZHANG Li, HUANG Lei, QIN Yi-hong, et al. Structure and denitration performance of carbon-based catalysts prepared from Cu-BTC precursor[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(5): 980–988.
- [9] WANG Jian-cheng, CHEN Ying, TANG Lei, et al. One-step hydrothermal synthesis of Cu-SAPO-34/cordierite and its catalytic performance on NO_x removal from diesel vehicles[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(11): 3330–3336.
- [10] 李立清, 吴绍康, 李海龙, 等. CeO_2 - TiO_2 催化剂低温协同控制燃煤 NO_x 与汞[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(3): 1049–1057.
- LI Li-qing, WU Shao-kang, LI Hai-long, et al. Simultaneous removal of NO_x and mercury over CeO_2 - TiO_2 catalyst at low flue gas temperature[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, 47(3): 1049–1057.
- [11] DONOVAN A P, BALU S U, PANAGIOTIS G S. TiO_2 -supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 : I. Evaluation and characterization of first row transition metals[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221(2): 421–431.
- [12] 吴碧君, 刘晓勤, 肖 萍, 等. Mn-Fe/ TiO_2 低温 NH_3 选择性还原 NO 催化性能及其反应机制[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(17): 51–56.
- WU Bi-jun, LIU Xiao-qin, XIAO Ping, et al. Catalytic performance and mechanism of Mn-Fe/ TiO_2 for low-temperature selective reduction of NO with NH_3 [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(17): 51–56.
- [13] 付国友, 何汉兵, 张 丽, 等. Fe-Mn/ETS-10 催化剂制备及其 CO-SCR 的脱硝性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(11): 2616–2626.
- FU Guo-you, HE Han-bing, ZHANG Li, et al. Preparation of Fe-Mn/ETS-10 catalyst and its CO-SCR denitrification performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(11): 2616–2626.
- [14] WU Zhong-biao, JIANG Bo-qiong, LIU Yue. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79(4): 347–355.
- [15] 崔 晶, 黄华存, 董文华, 等. 脱硝性能 V_2O_5 - WO_3 - CeO_2 / TiO_2 催化剂的制备及其[J]. *化工环保*, 2019, 39(2): 178–183.
- CUI Jing, HUANG Hua-cun, DONG Wen-hua, et al. Preparation and denitration performance of V_2O_5 - WO_3 - CeO_2 / TiO_2 catalyst[J]. *Environmental Protection of*

- Chemical Industry, 2019, 39(2): 178–183.
- [16] YANG Wei-wei, LIU Fu-dong, XIE Li-juan, et al. Effect of V_2O_5 additive on the SO_2 resistance of a Fe_2O_3/AC catalyst for NH_3 -SCR of NO_x at low temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(10): 2677–2685.
- [17] 贾 勇, 张 松, 戴 波, 等. 负载型磷酸氧钒低温脱硝催化剂的制备及其抗硫抗水性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 125–133.
- JIA Yong, ZHANG Song, DAI Bo, et al. Preparation of low-temperature $DeNO_x$ catalyst of supported vanadium phosphate and its resistance to sulfur dioxide and water vapor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 125–133.
- [18] NAJJAR R, AWAD R, ABDELI-GABER A M. PHYSICAL. Properties of Mn_2O_3 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at different pH values[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2019, 32(4): 885–892.
- [19] XIN Ying, LI Qian, ZHANG Zhao-liang. Zeolitic materials for $DeNO_x$ selective catalytic reduction[J]. Chem Cat Chem, 2018, 10(1): 29–41.
- [20] 孙克勤. 选择性催化还原脱硝的理论及实验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007: 13–19.
- SUN Ke-qin. Theoretical and experimental study of SCR $DeNO_x$ for coal-fired flue gas[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007: 13–19.
- [21] KANG M, PARK E D, KIM J M, et al. Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH_3 at low temperatures[J]. Applied Catalysis A General, 2007, 327(2): 261–269.
- [22] HAN Li-ying, DONG Li-hui, YAO Yan-yan, et al. Preparation and evaluation of copper manganese oxide as a high-efficiency catalyst for CO oxidation and NO reduction by CO[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(23): 12757–12770.
- [23] KAPTEIJN F, SINGOREDJO L, ANDREINI A, et al. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxides with ammonia[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1994, 3(2/3): 173–189.
- [24] TANG Xing-fu, LI Jun-hua, SUN Liang, et al. Origination of N_2O from NO reduction by NH_3 over β - MnO_2 and α - Mn_2O_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1/2): 156–162.
- [25] 杨 超, 刘小青, 黄碧纯, 等. Zr 改性 $MnO_x/MWCNTs$ 催化剂的结构特征与低温 SCR 性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(10): 1895–1902.
- YANG Chao, LIU Xiao-Qing, HUANG Bi-Chun, et al. Structural properties and low-temperature SCR activity of zirconium-modified $MnO_x/MWCNTs$ catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(10): 1895–1902.
- [26] SALVI A M, GUASCITO M R, DEBONIS A, et al. Lithium intercalation on amorphous V_2O_5 thin film, obtained by r.f. deposition, using in situ sample transfer for XPS analysis[J]. Surface and Interface Analysis, 2010, 35(11): 897–905.
- [27] EBERHARDT M A, PROCTOR, HOUALLA, et al. Investigation of V oxidation states in reduced V/Al_2O_3 catalysts by XPS[J]. Journal of Catalysis, 1996, 160(1): 27–34.
- [28] ZHU Zhen-ping, LIU Zhen-yu, NIU Hong-xian, et al. Promoting effect of SO_2 on activated carbon-supported vanadia catalyst for NO reduction by NH_3 at low temperatures[J]. Journal of Catalysis, 1999, 187(1): 245–248.
- [29] 方朝君, 闫常峰, 余美玲. 同时脱硫脱硝技术的应用与发展现状[J]. 化工进展, 2010(S1): 361–365.
- FANG Chao-jun, YAN Chang-feng, YU Mei-ling. Application and development status of simultaneous desulfurization and denitrification technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010(S1): 361–365.

Preparation of $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ catalyst and its anti-sulfur denitration performance

HE Han-bing^{1,2,3}, ZHANG Ye-lin¹, ZENG Jing¹, ZHANG Li¹, ZHENG Ya-jie¹, MA Ying⁴

- (1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. National Key Laboratory of Environmental Protection Mining and Metallurgy Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China;
4. Yongqing Environmental Protection Co., Ltd., Changsha 410001, China)

Abstract: In order to better adapt to the needs of industrial denitration, this paper selected cheap ferrous metals Mn and Fe as the main raw materials of the catalyst, and greatly improved the low temperature denitration performance and sulfur resistance performance of ferromanganese catalyst by doping V. In this paper, $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ catalyst was prepared by co-precipitation method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to investigate the effects of V_2O_5 supplemental amount on the structure, morphology and anti-sulfur denitration performance of $Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ catalyst. The results show that the main phase of $V_x\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ catalyst is Mn_2O_3 , which has good homogeneity and fine particles. $V_{0.3}\text{-Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ catalyst has more performance sites and better anti-sulfur denitration performance. The denitration rate can reach 90.36% at 300 °C, which is about 100 °C lower than the temperature when the denitration performance of $Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ catalyst reaches 90%. At the same time, under the reaction condition of $V(\text{CO}):V(\text{NO}):V(\text{SO}_2)$ is 3:1:1, the denitration rate of the catalyst can still keep above 80%.

Key words: ferromanganese catalyst; V_2O_5 doping; catalytic denitration; CO-SCR; NO

Foundation item: Project(2017GK4010) supported by the Scientific Technology Program of Strategic Emerging Industries and Major Achievement Transformation in Hunan Province, China; Projects (2019JJ40378, 2020JJ4685) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(HB201908) supported by the Open Foundation of State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, China; Project(JKF20-02) supported by the Open Foundation of Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, China

Received date: 2021-03-16; **Accepted date:** 2021-08-02

Corresponding author: ZENG Jing; Tel: +86-15116335400; E-mail: zengjing@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)