

# 矿物材料在催化脱硝方面的应用进展

胡志斐<sup>3</sup>, 王振峰<sup>\*1,2</sup>, 汪思瀛<sup>3</sup>, 武文斐<sup>3</sup>, 侯丽敏<sup>1,2</sup>, 张凯<sup>3</sup>, 白心蕊<sup>3</sup>

1. 内蒙古科技大学 工业技术研究院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010

中图分类号: TD985; X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0161-05  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.023

**摘要** 近年来, 在传统催化材料的研究基础上, 伴随着矿物材料应用的不断发展, 催化材料和矿物材料的研究者们认识到矿物经过处理后可以作为催化剂或者催化剂载体使用。锰矿、稀土矿、铁矿、蒙脱石、高岭土、坡缕石等, 在经过一系列物理化学方法处理后可用于制备催化剂且有较好的催化性能。一部分金属氧化物矿物具有较好的氧化还原能力, 用来做催化剂的活性组分; 而另一部分矿物因其具有一定的特性, 如比表面积大、孔隙结构丰富和能提供酸位点等优点, 可以用来做催化剂的载体。上述矿物经过长期的地质演变形成特殊的物理结构和存在状态, 充分挖掘矿物原有的表面性质、活性位点、价键形态等微观信息, 并通过一系列的改性处理方法, 可制备出高效绿色的催化产品。

**关键词** 矿物材料; 催化材料; 脱硝

## 1 引言

氮氧化物是大气中主要的有害污染物之一, 可引起人和动物的呼吸道疾病, 也可导致臭氧消耗、酸雨和光化学烟雾等环境危害。目前, 氮氧化物排放控制技术中, 以  $\text{NH}_3$  为还原剂的选择性催化还原 (SCR) 技术为主。采用不同的 SCR 催化剂, 脱硝活性呈现不同的效果<sup>[1-4]</sup>。选择催化剂时, 应考虑采购成本、可用性和收率<sup>[3]</sup>。目前主流 SCR 脱硝催化剂是以  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2$  为载体,  $\text{TiO}_2$  一般占催化剂总质量的 80% 以上<sup>[5]</sup>, 操作温度须在 350 °C 左右<sup>[6]</sup>, 产品催化性能和稳定性高, 可大规模应用, 但其造价相对较高, 工艺程序复杂, 失活后的  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$  有毒会造成二次污染, 而且易受高浓度二氧化硫和粉尘的影响<sup>[7]</sup>。工业主要应用于稀土组分催化剂的制备方法有浸渍法、物理混合法、溶胶-凝胶法和共沉淀法等。采用以上方法制备的催化剂尽管具有活性高、氮气选择性好、温度窗口宽等优点, 但仍存在原料和制备成本高, 工序复杂, 化学药剂用量大, 产生废水过多等问题。

近年来, 天然矿物通过改性、负载制备催化剂的研

究逐渐受到广泛关注。挖掘矿物原有的表面性质、活性位点、价键形态等微观信息, 并通过一系列的改性处理方法, 可制备出高效绿色的催化产品, 矿物材料不仅满足作为催化剂或催化剂载体的基本要求, 而且具有资源优势和经济优势, 但矿物脱硝催化材料的研究仍处于较初期阶段, 各方面性能指标和处理手段有待进一步提高。

2018 年国家最新的氮氧化物排放标准普遍小于 30 mg/Nm<sup>3</sup>, 环境压力使得对氮氧化物排放标准越来越高。《国家环境保护标准“十三五”发展规划》指出加强工业企业大气污染综合治理和推动低碳循环发展, 2020 年 SCR 脱硝催化剂预计消费量将高达 27.5 万 m<sup>3</sup>, 可见新型矿物脱硝催化剂的研究意义重大。

## 2 锰矿在催化脱硝方面的应用

锰氧化物催化剂在低温段有较高催化氧化还原活性, 具有高浓度的表面晶格氧, 但是锰氧化物催化剂易受到  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  及碱金属的影响。研究者们通过改性掺杂其它活性金属或直接使用天然锰矿作为催化剂可以大程度提升催化剂本身性能的同时, 也可以降低

收稿日期: 2020-12-06

基金项目: 内蒙古教育厅基金 (ZJNY20090), 内蒙古自然科学基金项目 (2019ZD13), 内蒙古自治区重大基础研究开放课题资助 (0406091701)

作者简介: 胡志斐 (1996-), 男, 湖北孝感人, 硕士研究生, 主要从事矿物材料用于脱硝催化剂的研究, E-mail: 1970960941@qq.com。

通信作者: 王振峰 (1984-), 男, 吉林白山人, 博士, 主要从事稀土清洁冶金的研究, E-mail: wzf2010@126.com。

H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub> 和碱金属对催化剂的影响。

Choi 等<sup>[8]</sup>制备了天然锰矿(NMO)和 V/TiO<sub>2</sub> 的混合物在反应温度低于 200 °C 时催化剂活性明显提高。该混合物在低温下表现出较高的氧化还原性能,并且在更宽的温度范围(300 ~ 180 °C)下具有催化作用,活性得到了改善。此外,混合物催化剂受到 H<sub>2</sub>O 影响程度下降。通过表征发现低温下 SCR 反应活性与晶格氧催化的氧化还原特性密切相关,NMO 与 V/TiO<sub>2</sub> 的混合物改善了催化剂的氧化还原特性,因此提高了低温活性。Wang 等<sup>[9]</sup>发现安徽省庆阳市的天然锰矿具有良好低温催化活性和 N<sub>2</sub> 选择性,在 150 ~ 300 °C 之间 NO 转化率超过 85%。分别加入 H<sub>2</sub>O 或 SO<sub>2</sub> 会抑制催化活性,但切断 SO<sub>2</sub> 时可以恢复活性。与单独添加 SO<sub>2</sub> 相比,同时添加 H<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 可提高 SCR 活性。通过表征发现非晶态 MnO<sub>x</sub> 的形成,高浓度晶格氧和表面吸附的氧基团以及诸多可还原物种是天然锰矿催化剂表现出出色 SCR 性能的原因。Zhu 等<sup>[10]</sup>选择硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)作为前驱体,使用浸渍法制备钾中毒的天然锰矿石催化剂。发现天然锰矿石催化剂具有优异的抗碱性性能和低温脱硝性能。通过表征发现在促进和抑制 NO<sub>x</sub> 转化之间存在竞争机制,这两种作用的结合导致天然锰矿石表现出优异的耐碱性。首先,中毒的催化剂比新鲜的催化剂 NH<sub>3</sub> 的吸附能力强(更多的酸性位),这对 NO<sub>x</sub> 转化有利。其次,钾中毒催化剂的比表面积较小,Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, O<sub>α</sub> 的浓度较低,从而抑制 NO<sub>x</sub> 转化。

利用锰矿制备的脱硝催化剂与 Mn 基催化剂一样具有良好的低温脱硝活性。但是锰矿形成过程经历了高温高压和长久的地质作用,使得其结构稳定、晶型发育完善,说明了其有足够的稳定性、抗硫性、抗水性和耐碱性,但同时也表明必须经过一系列的活化处理(如球磨、酸洗和焙烧等),锰矿才能用于催化剂的制备。

## 2 稀土矿物在催化脱硝方面的应用

白云鄂博稀土精矿富含 La、Ce、Pr、Nd 等稀土元素(其 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占 71% 左右,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占 15% 左右,Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占 6% 左右,Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占 5% 左右)并伴随少量的过渡金属,与诸多 Ce 基脱硝催化剂所含的活性物质相符,但其低温催化活性较弱,表面性质和孔隙结构的改造是提高氟碳铈精矿催化脱硝活性的重要因素。稀土尾矿是稀土矿物在富集选矿过程中的剩余产物,由于技术等原因,尾矿里面仍含有丰富的碱土金属、过渡金属和稀有金属等元素<sup>[15]</sup>。稀土尾矿堆积量巨大且有用矿物品位较高,是一种存在潜在价值的二次资源。稀土尾矿中同时含有 Fe、稀土元素以及微量的 Mn、Ti、Co 等元素。前者可作为催化剂的主要活性组分,后者则以掺

杂的方式进入到催化剂中,起到助剂的作用,在催化性能和稳定性方面有着不可多得的天然优势。

### 2.1 稀土精矿在催化脱硝方面的应用

王凯兴<sup>[11]</sup>对比了 500 °C 焙烧的白云鄂博稀土精矿和未焙烧的白云鄂博稀土精矿用于 NH<sub>3</sub> - SCR 的脱硝性能。结果表明在 200 ~ 400 °C 范围内,随着温度的升高,500 °C 焙烧过的稀土精矿催化剂和未焙烧过的稀土精矿催化剂的脱硝效率均明显上升。在 400 °C 时,经 500 °C 焙烧过的稀土精矿催化剂的脱硝效率达 47%,未焙烧过的稀土精矿催化剂的脱硝效率达 40%,且 500 °C 焙烧后的稀土精矿的催化脱硝效率明显高于未处理的稀土精矿。张舒宁<sup>[12]</sup>利用碳酸氢钠和草酸对稀土精矿进行改性得到碱、酸共处理改性的稀土精矿,并将改性后的稀土精矿按照 1 : 1 的质量比例与拟薄水铝石( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体)混匀搅拌后干燥、焙烧制备成脱硝催化剂。结果表明在催化剂制备温度为 500 °C、反应温度为 400 °C、V(NH<sub>3</sub>) : V(NO) 比为 1 : 1、O<sub>2</sub> 浓度为 4% 时改性催化剂的脱硝效率最佳可达 70.8%,N<sub>2</sub> 选择性最高可达 88.5%。Kai Zhang<sup>[13]</sup>利用焙烧弱酸—弱碱浸出法对稀土精矿粉进行除杂改性,得到催化剂的活性组分;以拟薄水铝石为载体,通过混合和捏合制备了催化剂。结果表明,活性组分中 Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> 含量增加,且分布均匀。样品晶粒细化,比表面积增大,活性位点增多。Ce 以 Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 的形式存在。铁以 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的形式存在,Fe<sup>3+</sup> 含量丰富。部分 Ce、La、Nd、Pr、Fe、Mn 等组分在制备过程中形成固溶体,增加了协同催化效果。在反应温度 400 °C、NO 含量 600 × 10<sup>-6</sup> g/L、NH<sub>3</sub> : NO 比为 1.5 : 1、O<sub>2</sub> 浓度为 4% 的条件下,催化剂的脱硝率为 92.8%。

### 2.2 稀土尾矿在催化脱硝方面的应用

朱超<sup>[14]</sup>研究了白云鄂博稀土尾矿的 CO - SCR 脱硝性能,考虑了碳氮比、稀土尾矿焙烧方式等因素。结果表明碳氮比为 4 : 1、温度为 900 °C 时,未焙烧尾矿催化下 NO 转化率高达 97%;在 900 °C 下,未焙烧稀土尾矿、氧气气氛下焙烧的稀土尾矿和一氧化碳气氛下焙烧的稀土尾矿均达到各自最高脱硝率,分别为 97%、78%、98%。李娜<sup>[15]</sup>以天然白云鄂博稀土尾矿作为脱硝活性组分,拟薄水铝石( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体)为载体,采用混捏法制备用于 CO 作为还原剂气氛下脱硝反应的催化剂。在反应温度为 600 °C 条件下探究焙烧温度、活性组分与载体质量比、矿料粒径和 CO 与 NO 比例等因素对脱硝效率的影响。结果表明在焙烧温度为 700 °C、活性组分与载体之比为 1 : 1、矿料粒径为 300 ~ 400 目、CO : NO 为 1 : 4 时脱硝效率达 56.7%。

黄雅楠<sup>[16-17]</sup>将稀土尾矿研磨后经不同温度焙烧,制备出稀土尾矿基脱硝催化剂。脱硝性能测试表明:在 500 ~ 900 °C 反应温度段,400 °C 焙烧稀土尾矿样品呈现出最优的催化脱硝性能。稀土尾矿焙烧温度为 400 °C,反应温度为 800 °C 时,催化剂的脱硝效率最佳,可达 90% 以上。付金艳<sup>[18]</sup>以稀土尾矿为活性主体,通过物理球磨方式添加  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,制得  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂,脱硝温度为 100 ~ 400 °C。结果表明:原尾矿脱硝活性为 7.6%, $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的脱硝活性为 9.4%,稀土尾矿添加 50% 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  脱硝活性达到 64.8%。

稀土矿在形成过程中经历了复杂的地质作用,而具有一定的耐高温能力和良好的机械性能。稀土矿含有的赤铁矿、独居石、氟碳铈矿等均有催化活性。对其进行简单的处理就可以得到效果较好的催化剂。稀土矿物的矿物组成成分复杂,矿物组分与矿物组分连接关系复杂。锰云石、萤石矿中总体上活性元素、助体元素分散度较好,石英、黄铁矿中总体上活性元素、助体元素分散度较差。所以在处理尾矿的时候可以焙烧来改变石英和黄铁矿中活性元素的分布,因为焙烧后黄铁矿和石英的晶型和孔隙结构会发生改变。

### 3 铁矿物在催化脱硝方面的应用

铁氧化物具有较好的氧化能力,而且铁的氧化物在中高温具有较好的脱硝活性和  $\text{N}_2$  选择性,以及较好的抗硫性和机械强度。因此有研究者直接以铁矿石为原料制备脱硝催化剂,并通过加热处理、掺杂过渡金属元素、微波改性等方法来改变催化剂的活性温度窗口和提高脱硝性能。

李骞<sup>[19]</sup>通过热处理含锰天然菱铁矿制备了铁锰复合型金属氧化物催化剂。热处理后的天然菱铁矿具有发达的纳米多孔结构、大比表面积、丰富的表面酸性位点、活性组分和吸附态氧等特点。热处理温度为 500 °C 时,催化剂在 200 ~ 400 °C 内的脱硝效率可达 100%,同时  $\text{N}_2$  选择性在 69% 以上。刘祥祥<sup>[20]</sup>以菱铁矿粉末为研究对象,运用混合法制备了压片成型和窝状成型的改性菱铁矿 SCR 脱硝催化剂。对于压片成型菱铁矿催化剂,Mn 和 Ce 的掺杂均能提高催化剂的比表面积、降低了结晶度、增强了表面酸性,且有利于低温脱硝;Mn-Ce 共掺杂时,Mn、Ce 间的协同作用能提高催化剂的脱硝性能,Mn 和 Ce 的掺杂量分别为 3% 和 1% 时效果最好,脱硝率可达到 90% 以上且温度窗口较宽。对于蜂窝状成型催化剂,煅烧温度为 450 ~ 550 °C 时,对脱硝效率影响较小;掺杂 Mn 能提高催化剂的低温活性;使用硝酸锰做前驱体溶液具有溶解度高、易热解的优点。卢慧霞<sup>[21]</sup>以菱/锰铁矿石作为研究对象,运用煅烧、掺杂 Ce 元素、微波改性等手段制

备 SCR 脱硝催化剂。菱铁矿和锰铁矿煅烧温度为 450 °C 时主要产物分别为  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,550 °C 及以上煅烧温度时主要产物分别为  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$ 。菱铁矿掺杂 Ce 提高了催化剂的比表面积,结构趋于无序,增强表面酸性,抑制  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结晶,有利于提升催化剂性能。锰铁矿掺杂 Ce 时,Ce 会覆盖活性位,而对催化剂产生抑制作用;随着 Ce 掺杂量的提高,Mn-Ce 之间的协同作用加强而抵消部分抑制作用。微波改性可以增大催化剂的比表面积,抑制结晶,改善晶体粒度,增加表面酸性。许夏<sup>[22]</sup>采用混合搅拌法研究了菱铁矿掺杂 Mn、W 元素对催化剂的活性温度窗口的影响。单独掺杂 3% Mn 和 3% W 时,催化剂温度窗口分别拓宽至 180 ~ 330 °C 和 240 ~ 390 °C。同时掺杂 1% Mn 和 3% W 时催化剂在 210 ~ 390 °C 内脱硝效率超过 90%。掺杂后,催化剂的比表面积增大,结晶程度变弱、酸性增强。

### 4 其它矿物在制备催化剂载体方面的应用

一些矿物材料由于其巨大的比表面积、丰富的孔洞和孔道、较强的离子交换性等特性,而广泛地应用于制备催化剂的载体<sup>[23]</sup>。钱文燕<sup>[24]</sup>以蒙脱土为载体制备了铝离子为层间阳离子的铝柱撑黏土(Al-PILC),用浸渍法将铁离子负载到铝柱撑黏土制备成催化剂(Fe/Al-PILC),并应用于  $\text{C}_3\text{H}_6$  选择性还原 NO 反应。发现 9Fe/Al-PILC(9 为催化剂中铁的质量分数)在 400 ~ 550 °C 的脱硝效率在 98% 以上,而且催化剂具有较好的抗硫性和抗水性;9Fe/Al-PILC 存在较多的铁氧低聚物种  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,而单核  $\text{Fe}^{3+}$  物种和低聚  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  是影响中低温 SCR 活性的重要物质。马腾坤<sup>[25]</sup>以 Mn 和 Ce 分别作为活性组分和助剂、硅藻土和海泡石分别部分替代锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  为载体,采用分步共混法制备了脱硝催化剂 Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$ -X(X 代表硅藻土或者海泡石)。结果表明硅藻土或者海泡石的替代量为 6% 时,Mn-Ce 催化剂的脱硝活性提高,且反应温度在 90 ~ 180 °C 时,催化剂的脱硝活性顺序为 Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$ -硅藻土 > Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$ -海泡石 > Mn-Ce/ $\text{TiO}_2$ 。因为,硅藻土或海泡石部分取代锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  提高了催化剂的比表面积、改善了催化剂的孔结构和表面孔结构形貌,而且使得催化剂中  $\text{TiO}_2$  的结晶度有一定程度的降低。刘向辉<sup>[26]</sup>采用浸渍法将 Mn 负载到白云石质凹凸棒土(DPC)上,制备了脱硝催化剂。研究结果表明 Mn 的负载量为 10% 时,反应温度在 300 °C 时脱硝效率达到 90%。负载 Mn 后 DPC 中原有白云石物质被破坏,使得催化剂比表面积减小,但有利于  $\text{MnO}_x$  更好的分散在催化剂表面。而且催化剂含有一定量的  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  和高价 Mn,从而脱硝性能有了较大的提

升。

采用天然非金属矿物为原料经过一系列的处理(碱溶、水热等)可得到具有一定特性的催化剂载体<sup>[27, 28]</sup>。如海泡石是一种天然一维的纳米纤维状矿物,具有较大的比表面积和酸性位点,可用作低温 SCR 催化剂的载体。

## 5 结语

采用传统方法制备的催化剂具有活性高、氮气选择性好、温度窗口宽等优点,而且已经成功制备出大量纳米尺度或一维的催化产品,同时对催化反应机理进行了深入的研究,以上研究为矿物催化材料的发展提供了很好的借鉴。矿物催化材料具有资源优势、经济优势及环境优势,除借鉴传统的催化剂的制备方式外,亦采用常规选矿方法如磁选、浮选和球磨等(除杂或研细),使用酸碱对矿物表面处理,以及微波和超声等处理方式来制备矿物材料,将为催化材料制备提供一个新的领域。

### 参考文献:

- [1] SZYMASZEK A, MOTAK M, SAMOJEDEN B. The application of modified layered double hydroxides in selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia (NH<sub>3</sub> - SCR) [J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2020, 22(1): 61 - 67.
- [2] LIU K, HUO Y, YAN Z, et al. Inhibitory role of excessive NH<sub>3</sub> in NH<sub>3</sub> - SCR on CeWO<sub>x</sub> at low temperatures [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(9): 2721 - 2757.
- [3] CHIANG K Y, LU C H, CHIEN K L. Enhanced energy efficiency in gasification of paper - reject sludge by a mineral catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(21): 14186 - 14194.
- [4] 张建超,王秋麟,金晶,等. SCR 催化剂低温协同脱除二噁英和 NO<sub>x</sub> 研究进展 [J]. 应用化工, 2019, 48(1): 211 - 217.
- [5] HIROHUMI SHINJOH. Rare earth metals for automotive exhaust catalysts [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 37(18): 1061 - 1064.
- [6] AIJUAN XIE, XINGMENG ZHOU, XIAOYAN HUANG, et al. Cerium - loaded MnO<sub>x</sub>/ attapulgite catalyst for the low - temperature NH<sub>3</sub> - selective catalytic reduction [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 49: 230 - 241.
- [7] JUAN YANG, HONGTAO MA, YO YAMAMOTO, et al. SCR catalyst coated on low - cost monolith support for flue gas denitration of industrial furnaces [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 513 - 521.
- [8] CHOI S H, LEE D K, HONG S I, et al. Characterization of Mixtures of Natural Manganese Ore with V/TiO<sub>2</sub> in Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Environmental Engineering, 2009, 26(11): 1607 - 1613.
- [9] WANG T, ZHU C, LIU H, et al. Performance of selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over natural manganese ore catalysts at low temperature [J]. Environmental Technology, 2017: 1 - 10.
- [10] ZHU B, YIN S, SUN Y, et al. Novel Natural Manganese Ore NH<sub>3</sub> - SCR Catalyst with Superior Alkaline Resistance Performance at a Low Temperature [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018, 97(4): 911 - 916.
- [11] 王凯兴,龚志军,靳凯,等. 稀土精矿催化剂对选择性催化还原脱硝性能及表面吸附特性的研究 [J]. 稀土, 2019, 40(6): 57 - 65.
- [12] 张舒宁,张凯,龚志军,等. 焙烧温度对改性稀土精矿 NH<sub>3</sub> - SCR 催化剂脱硝活性的影响 [J]. 稀土, 2020, 41(1): 18 - 25.
- [13] KAI ZHANG, JINHAO ZHU, SHUNING ZHANG, et al. Prepare a catalyst consist of rare earth minerals to denitrate via NH<sub>3</sub> - SCR [J]. Green Processing and Synthesis, 2020, 9(1): 191 - 202.
- [14] 朱超,龚志军,靳凯,等. CO 气氛下稀土尾矿的催化脱硝特性研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(6): 25 - 32.
- [15] 李娜,张舒宁,梅哲跃,等. 稀土尾矿脱硝催化剂的制备及其 CO 还原 NO 性能研究 [J]. 稀土, 2019, 40(6): 88 - 95.
- [16] 黄雅楠,王振峰,武文斐. 稀土尾矿催化剂脱硝性能研究 [J]. 稀有金属, 2020, 44(9): 981 - 987.
- [17] ZHENFENG WANG, YANAN HUANG, WENFEI WU et al. Denitrification performance of rare earth tailings - based catalysts [J]. Green Processing and Synthesis, 2019, 8(1): 865 - 872.
- [18] 付金艳,王振峰,白心蕊,等. γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸性修饰稀土尾矿 NH<sub>3</sub> - SCR 脱硝性能 [J]. 中国环境科学, 2020, 40(9): 3741 - 3747.
- [19] 李寿. 热处理天然菱铁矿的 NH<sub>3</sub> - SCR 研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [20] 刘祥祥. 菱铁矿 SCR 脱硝催化剂的改性及成型研究 [D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [21] 卢慧霞. 菱/锰铁矿石低温 SCR 脱硝催化剂的制备及改性研究 [D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [22] 许夏,归柯庭. Mn、W 掺杂菱铁矿催化剂对柴油机尾气 SCR 脱硝性能的影响 [J]. 环境工程, 2019, 37(9): 125 - 130.
- [23] 周述慧,叶巧明. 矿物材料在催化领域中的应用 [J]. 四川化工, 2008(2): 25 - 28.
- [24] 钱文燕,苏亚欣,杨溪,等. Fe/Al - PILC 催化 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 选择性还原 NO 的试验研究 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(12): 1499 - 1507.
- [25] 马腾坤,孔晓华,房晶瑞,等. Mn - Ce/TiO<sub>2</sub> 催化剂载体掺杂非矿材料改性对其脱硝活性的影响 [J]. 环境工程, 2019, 37(6): 1 - 4.
- [26] 刘向辉,张娜,白宏科,等. MnO<sub>x</sub>/DPC 催化剂 SCR 脱硝活性研究 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2020(3): 75 - 78.
- [27] 曹利,连子,黄学敏. MnCeO<sub>x</sub>/沸石催化剂对工业典型 VOCs 的催化性能 [J]. 环境工程, 2020, 38(1): 48 - 53.
- [28] 吴琼. MnO<sub>x</sub>/SEP 催化剂的制备及低温 SCR 脱硝性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.

# Application Progress of Mineral Materials in Catalytic Denitrification

HU Zhifei<sup>3</sup>, WANG Zhenfeng<sup>\*1,2</sup>, WANG Siying<sup>3</sup>, WU Wenfei<sup>3</sup>, HOU Limin<sup>1,2</sup>, ZHANG Kai<sup>3</sup>, BAI Xinrui<sup>3</sup>

1. Institute of Industrial Technology, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Polymetallic Resources in Baiyun Obo Mine, Inner Mongolia Autonomous Region, Baotou 014010, China;

3. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

**Abstract:** In recent years, on the basis of traditional catalytic materials and with the continuous development of the application of mineral materials, researchers have realized that some kinds of minerals can be used as catalysts or supports after treatment. Metal oxide minerals such as manganese ore, rare earth ore and iron ore, as well as non-metal oxide minerals such as montmorillonite, kaolin, palygorskite treated with physical and chemical methods, can be used to prepare denitration catalysts with better catalytic performance. Metal oxide minerals with good redox ability, can be used as active components of catalysts. Minerals with certain characteristics: such as large specific surface area, rich pore structure, providing acid sites, can be used as a catalyst carrier. The above-mentioned minerals have formed a special physical structure and state of existence through long-term geological evolution. The original surface properties, active sites, valence bond forms and other microscopic information of the minerals can be fully excavated, and through a series of modification treatment methods, green catalytic products with high-efficiency can be prepared.

**Key words:** mineral materials; catalytic materials; denitrification

**引用格式:**胡志斐,王振峰,汪思瀛,武文斐,侯丽敏,张凯,白心蕊. 矿物材料在催化脱硝方面的应用进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):161-165.

Hu ZF, Wang ZF, Wang SY, Wu WF, Hou LM, Zhang K, and Bai XR. Application progress of mineral materials in catalytic denitrification[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 161-165.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)