

γ -Al₂O₃ 酸性修饰稀土尾矿 NH₃-SCR 脱硝性能

付金艳¹,王振峰²,白心蕊¹,崔梦壳¹,武文斐^{1,2*} (1.内蒙古科技大学能源与环境学院,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)

摘要: 为增加脱硝催化剂的酸性位点和比表面积,以稀土尾矿为活性主体,通过物理球磨方式添加 γ -Al₂O₃,制得 NH₃-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%, γ -Al₂O₃ 的脱硝活性为 9.4%,稀土尾矿添加 50% γ -Al₂O₃ 脱硝活性达到了 64.8%,即添 50% γ -Al₂O₃ 后加极大地提高了尾矿的脱硝活性.XRD 实验结果表明:Al₂O₃ 不会与尾矿成分发生反应生成新的物质.SEM 实验结果表明:当添加 γ -Al₂O₃ 低于 50%时, γ -Al₂O₃ 均匀分散在尾矿表面,当添加 65% γ -Al₂O₃ 和 80% γ -Al₂O₃ 时, γ -Al₂O₃ 发生团聚,分散性较差.NH₃-TPD 实验结果表明:添加 γ -Al₂O₃ 为脱硝催化剂增加酸性位点,但是当添加 γ -Al₂O₃ 过低时(15%、35%),吸附 NH₃ 量不足,催化反应进行不完全.BET 实验结果表面:添加 γ -Al₂O₃ 可以增加尾矿的比表面积.

关键词: 稀土尾矿; 拟薄水铝石; 酸性位点; 催化脱硝

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)09-3741-07

Denitration performance of NH₃-SCR from γ -Al₂O₃ acid modified rare earth tailings. FU Jin-yan¹, WANG Zhen-feng², BAI Xin-rui¹, CUI Meng-ke¹, WU Wen-fei^{1,2*} (1.School of Energy and Environment, 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). *China Environmental Science*, 2020,40(9): 3741~3747

Abstract: In order to increase the acidic sites and specific surface area of the denitration catalyst, with rare earth tailings as the active main body, γ -Al₂O₃ was added by physical ball milling to prepare NH₃-SCR catalyst. The denitration temperature was 100~400 °C. The experimental results showed that the denitration activity of the original tailings was 7.6%, the denitration activity of γ -Al₂O₃ was 9.4%, and the denitration activity of rare earth tailings with 50% γ -Al₂O₃ reached 64.8%. That was to say, adding 50wt% γ -Al₂O₃ could denitrification activity of tailings greatly. The XRD results showed that γ -Al₂O₃ can't react with tailings to form new materials. The SEM results showed that γ -Al₂O₃ was uniformly dispersed on the tailings when adding weight of γ -Al₂O₃ was less than 50%. If adding weight of γ -Al₂O₃ was more than 50%, γ -Al₂O₃ agglomerated on the tailings and showed poor dispersion. The results of NH₃-TPD showed that adding γ -Al₂O₃ can enhance the amount of acid sites. And the NH₃ adsorption first increased and then decreased with the increase of addition weight of γ -Al₂O₃. However, if addition weight of γ -Al₂O₃ was too low (15wt%, 35wt%), the amount of NH₃ adsorption was inadequate, resulting in incomplete catalytic reaction. The BET results showed that the specific surface area of tailings could be increased by adding γ -Al₂O₃.

Key words: rare earth tailings; pseudo boehmite; acid sites; catalytic denitration

巨大的能源消耗和污染排放背景下,我国大气污染事件频繁发生^[1],其中氮氧化物造成了严重的空气污染问题,燃烧过程中氮氧化物(NO_x)的排放与一系列严重的环境问题有关^[2],NO_x是酸雨和光化学烟雾的主要成因,会增加人呼吸系统和心脑血管疾病的增加^[3-4].目前主要脱硝技术有选择性催化还原技术(SCR)和选择性非催化还原法脱硝(SNCR).以NH₃为还原剂的选择性催化还原(NH₃-SCR)技术具有装置结构简单,无副产物,不易形成二次污染,并且脱除效率高等优点,使得NH₃-SCR成为工业上应用的主流脱硝技术.

目前NH₃-SCR脱硝催化剂主要有V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂,但其存在低温活性差、抗H₂O和抗硫

性差等问题^[5-6]脱硝催化剂还有贵金属、锰基和多金属催化剂^[7-8].其中氧化铁具有稳定、活性高等特点,近年来被广泛应用于催化领域^[9-13].而CeO₂具有良好的储氧性能、氧化还原性和较好的低温性能,且无毒无害,是良好的NH₃-SCR脱硝催化剂^[14-16].稀土尾矿“贫、细、杂”的天然属性导致尾矿中稀土矿物和铁矿物分散度更高,嵌布更复杂^[17-20].白云鄂博稀土尾矿富含Fe、Mn和Re等多种金属氧化物,而稀土金属氧化物作为脱硝催化剂,在低温下表现出较

收稿日期: 2020-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51866013),内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2019ZD13,2017MS(LH));内蒙古自治区重大基础研究开放课题资助(0406091701)

* 责任作者, 教授, wwf@imust.cn

好的催化活性,具有制备工艺流程短和绿色高效的特点^[21-22].稀土尾矿作为脱硝催化剂的研究较少,目前主要集中在 CO-SCR 催化反应过程,而 CO-SCR 催化反应所需温度较高(约 800℃).本文研究温度较低的 NH₃-SCR 催化反应过程.

因为稀土尾矿中酸性位很少,捕捉到氨气的量很少,导致催化活性较低,所以本文通过添加 γ -Al₂O₃ 进行酸性修饰提高酸性位的数量,捕捉更多的氨气,提高催化活性.本文利用稀土尾矿作为活性物质,采用拟薄水铝石为 γ -Al₂O₃ 的原料来制备催化剂的添加剂,拟薄水铝石在 600℃ 焙烧 2h 后成为 γ -Al₂O₃^[23-24].氧化铝具有耐高温,比表面积大,易于形状控制等优点^[25].通过添加 γ -Al₂O₃ 使稀土尾矿增加酸性位和比表面积^[26-28].用此物理方法制备出具有一定催化活性的矿物材料,为 NH₃-SCR 脱硝催化剂增加酸性位及增大比表面积提供参考.

1 材料与方法

1.1 催化剂材料制备

实验所用原矿取自白云鄂博稀土尾矿,粒径为 75 μ m.标记原矿为样品 1, γ -Al₂O₃ 为样品 2,添加 γ -Al₂O₃ 比例为 15%、35%、50%、65%、80%的样品分别标记为样品 3~7,与拟薄水铝石球磨 2h 以达到充分混合后,放置马弗炉内 600℃ 焙烧 2h,焙烧后将混合粉末与适量去离子水混合,将混合物涂抹至 20 目分样筛上,制成颗粒.放入 100℃ 的烘干箱中 20min 制得催化剂.

1.2 催化剂表征

采用扫描电镜(EM-30)进行催化剂微观形貌分析及能谱仪(EM-30)进行元素分布分析;X 射线衍射(D/MAX2500)进行晶体结构分析,衍射角度 2 θ 范围是 10°~90°,扫描速率为 8°/min;XRF(帕纳科 Axios)进行元素及氧化物进行半定量分析;XPS(赛默飞 EscaLab250Xi)鉴别元素种类和价态,对元素进行定性定量分析;在化学吸附仪(PCA-1200)上进行 H₂ 程序升温(H₂-TPR)和氨的程序升温脱附(NH₃-TPD)实验,对催化剂的酸碱性及氧化还原性进行测试;BET 比表面积及孔径分析仪(3H-2000PS1)对催化剂的比表面积、孔径和孔容进行分析.

1.3 活性测试

采用 NH₃-SCR 催化反应装置(图 1)进行活性测试,催化反应装置主要由 3 部分组成:配气系统、反应系统和数据采集系统.反应混合气体由 500 $\times 10^{-6}$ NO、500 $\times 10^{-6}$ NH₃、3%(体积分数)O₂ 与 N₂ 配平组成.样品放置于反应器加热段,将反应器从室温以 10℃/min 的升温速率加热至 100,150,200,250,300,350,400℃.每个温度的反应时间不少于 30min,采用烟气分析仪(GASMET-DX4000)对进出口 NO_x 浓度进行测量.利用式(1)计算 NO_x 转化率:

$$\eta = \frac{(\text{NO})_{\text{in}} - (\text{NO})_{\text{out}}}{(\text{NO})_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为该工况下 NO 的转化率,%;(NO)_{in} 为该工况下 NO 的进口浓度, $\times 10^{-6}$;(NO)_{out} 为该工况下 NO 的出口浓度, $\times 10^{-6}$.

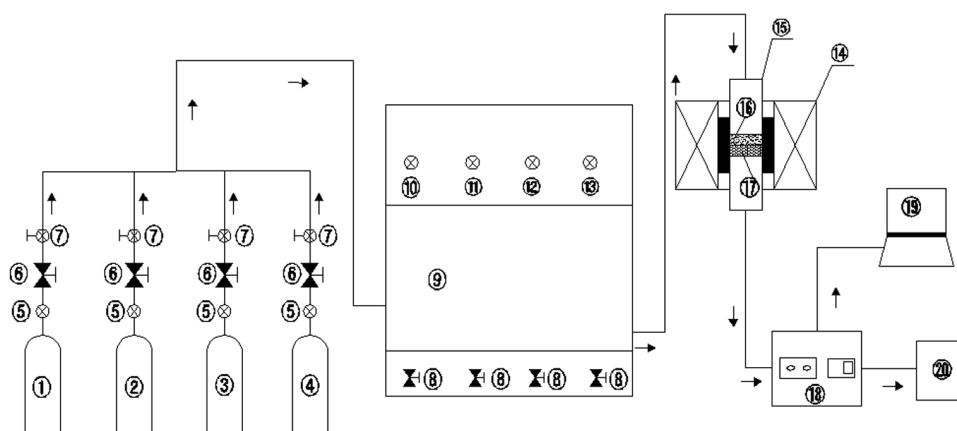


图 1 烟气脱硝反应装置示意

Fig.1 Flue gas denitration reaction device

1.N₂ 瓶;2.NO 瓶;3.NH₃ 瓶;4.O₂ 瓶;5.压力表;6.调压阀;7.流量计;8.调压阀;9.混气箱;10.N₂ 压力表;11.NO 压力表;12.NH₃ 压力表;13.O₂ 压力表;14.保护层及炉壁;15.石英管;16.催化剂;17.石英棉;18.烟气分析仪;19.计算机采集系统;20.尾气处理装置

2 结果与讨论

2.1 催化性能

由图 2 可知,在 100~400℃ 范围内,样品 1 的 NO 转化率低于 10%,在 250℃ 时为 7.6%,而样品 2 在整个温度范围内活性也非常低(9.4%),但是原矿添加 γ - Al_2O_3 样品的 NO 转化率有明显的提升,在 200℃ 时样品 5 达到了 64.8%。 γ - Al_2O_3 的存在增加了催化剂的酸性位点,吸附一定量的 NH_3 ,使之与 NO 和活性物质充分接触,极大提升了原矿的脱硝活性.当添加 γ - Al_2O_3 15% 和 35% 时,吸附 NH_3 量不足,催化反应进行不完全.当添加 γ - Al_2O_3 65% 和 80% 时, γ - Al_2O_3 含量过多,活性物质被覆盖,导致活性降低.

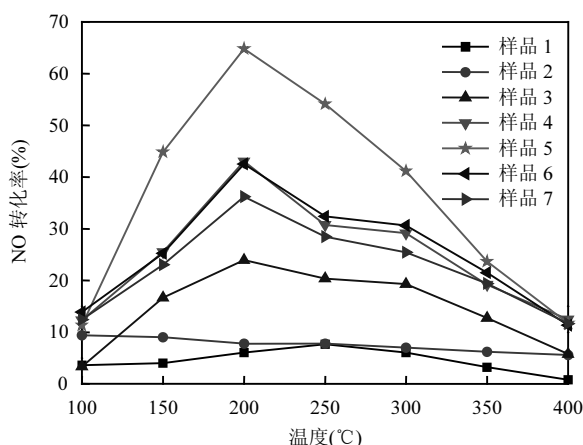


图 2 催化剂的 NO 转化率
Fig.2 NO conversion rate of catalyst
空速为 10000h^{-1} , 样品装载量为 1.2cm^3

2.2 催化剂的形貌及成分

由图 3 可知,随着 γ - Al_2O_3 添加量的增加,矿物暴露度越来越低,但 γ - Al_2O_3 添加量过多(65%, 80%) 时, γ - Al_2O_3 在矿物表面分散度较差.由于添加量过多导致 γ - Al_2O_3 在矿物表面发生团聚,生成小颗粒,团聚现象不利于脱硝的进行.

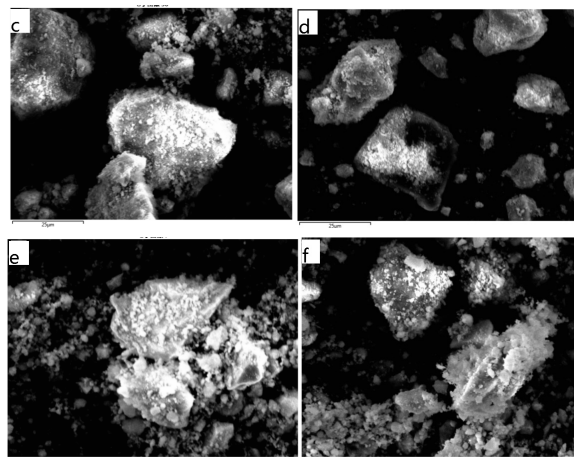
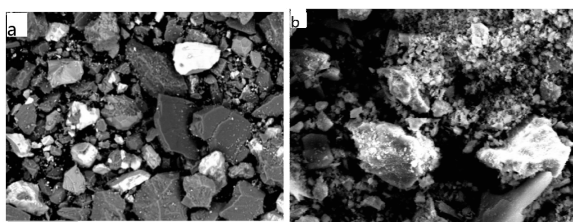


图 3 催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM of catalyst

图 a 为原矿,图 b 为原矿添 15% γ - Al_2O_3 ,图 c 为原矿添 35% γ - Al_2O_3 ,图 d 为原矿添 50% γ - Al_2O_3 ,图 e 为原矿添 65% γ - Al_2O_3 ,图 f 为原矿添 85% γ - Al_2O_3 ,图 a 放大 510 倍,图 b,c,d,e,f 为放大 2000 倍

2.3 催化剂的 XRD 表征

由图 4 可知,所有样品主要矿相为 CaF_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$, BaSO_4 .在原矿添加 γ - Al_2O_3 样品中未检测到 γ - Al_2O_3 的峰,因为 γ - Al_2O_3 高度分散在稀土尾矿上.并且 γ - Al_2O_3 的存在使物相衍射峰降低.

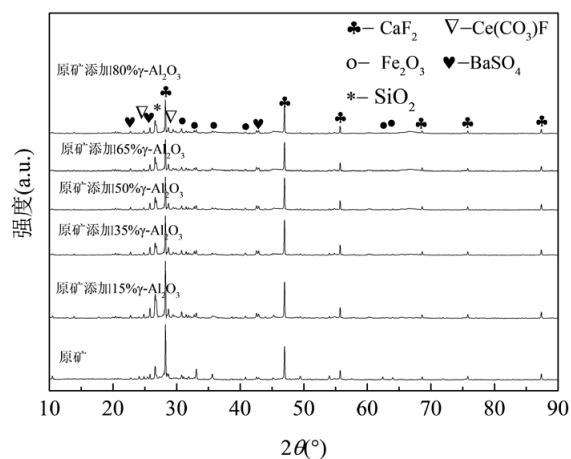


图 4 催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD of catalyst

2.4 催化剂的酸碱性

由图 5 可知,样品 1 在整个温度范围内没有脱附峰,样品 2 在 148, 283℃ 位置有两个较大脱附峰,样品 3 在 158, 201, 315℃ 处有脱附峰,样品 4 在 137, 178, 286℃ 处有脱附峰,样品 5 在 134, 175, 283℃ 处有脱附峰,样品 6 在 150, 187, 290℃ 处有脱附峰,样品 7 在 152, 190, 287℃ 处有脱附峰,因为 L 酸性位上的 NH_3 分子

比 B 酸性位上的 NH_4^+ 更稳定,所以低于 200°C 的脱附峰归因于 B 酸位上 NH_4^+ 的脱附,高于 200°C 归属于 L 酸性位上的 NH_3 的脱附^[23,29-31].本样品随着 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量的增加,脱附峰面积逐渐增大,但 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量过多(65%,80%), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在矿物表面发生团聚,生成小颗粒,其分散度较差,反而脱附量减小,脱硝活性降低.

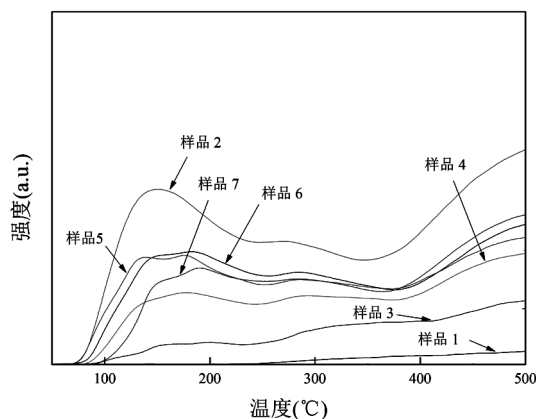


图 5 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线

Fig.5 NH_3 -TPD curve of catalyst

2.5 催化剂的氧化还原性

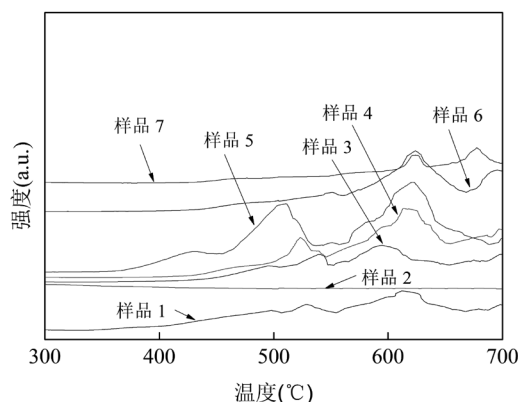


图 6 催化剂的 H_2 -TPR 曲线

Fig.6 H_2 -TPR curve of catalyst

由图 6 可知,在整个温度范围内,样品 2 没有还原峰,样品 1($498, 528, 615^\circ\text{C}$),样品 3($495, 542, 593^\circ\text{C}$),样品 4($470, 524, 616^\circ\text{C}$),样品 5($430, 508, 622^\circ\text{C}$),样品 6($510, 624, 695^\circ\text{C}$)有 3 个还原峰,样品 7 有 2 个还原峰,位于 $623, 678^\circ\text{C}$. $300\sim 550^\circ\text{C}$ 的还原峰归因于 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} ^[32]. $555\sim 628^\circ\text{C}$ 左右的还原峰为 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ^[33]. 700°C 左右的还原峰为 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 与 Fe_3O_4 还原为 Fe_2O_3 ^[34]. 相比较而言,原矿添加

$50\%\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的还原峰较大,其还原能力较强,催化剂脱硝活性较好.测试结果 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间进行电子转移与 XPS 结果对应.

2.6 催化剂的 XPS 表征

如图 7 所示,对 Ce 3d 的谱峰进行分峰拟合,Ce 元素主要有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态存在于化合物中,其中 Ce^{4+} 的特征峰出现在 $882.20, 888.60, 898.00, 900.70, 907.20, 916.15\text{eV}$. Ce^{3+} 的特征峰出现在 $884.40, 880.00, 903.90, 899.30\text{eV}$ ^[35]. 由图 7 可知催化剂中同时存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} ,而且原矿中 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{总}} \approx 0.13$,原矿添加 $15\%\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{总}} \approx 0.23$. Ce^{3+} 的氧化态可以在催化剂表面产生价态不平衡,存在 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 的循环,产生不饱和的化学键和氧空位,有利于促进 NO 氧化成为 NO_2 ^[23]. 原矿添加 $15\%\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 的循环有利于脱硝性能的提高,即原矿添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性要优于原矿的脱硝活性.

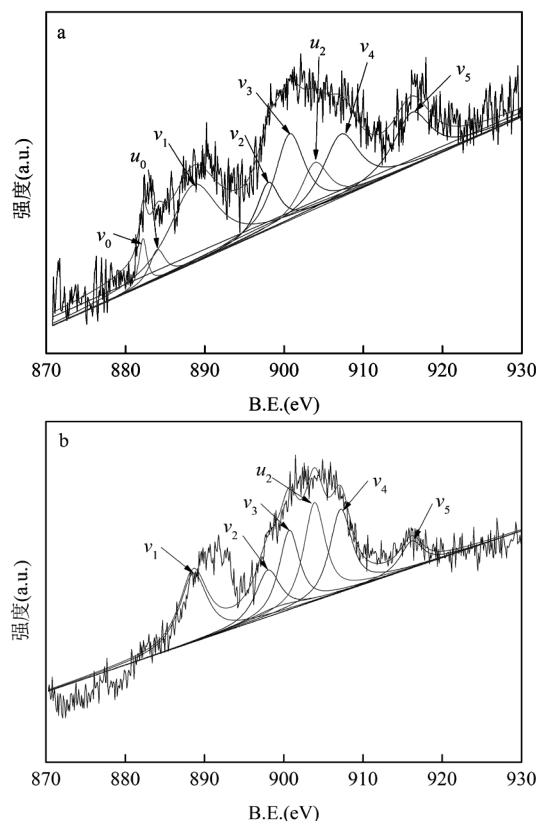


图 7 催化剂 Ce 3d XPS 能谱图

Fig.7 Energy spectrum of Ce 3d XPS

图 a 为原矿,图 b 为原矿添 $15\%\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$V_0\sim V_5$ 为 Ce^{4+} 特征峰, $u_0\sim u_2$ 为 Ce^{3+} 特征峰

如图 8 所示,对 Fe 2p 的谱峰进行分峰拟合,Fe 元素主要有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种价态存在于化合物中,

其中 Fe^{2+} 的特征峰出现在 709.8,722.8eV. Fe^{3+} 的特征峰出现在 711.2,723.4eV^[29,37]. 催化剂中同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 而且原矿中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{总}} \approx 0.55$, 原矿添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{总}} \approx 0.56$. 研究表明原矿添加 15% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fe^{3+} 的存在有利于脱硝性能的提高^[25,36-39]. 因此原矿添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性要优于原矿的脱硝活性.

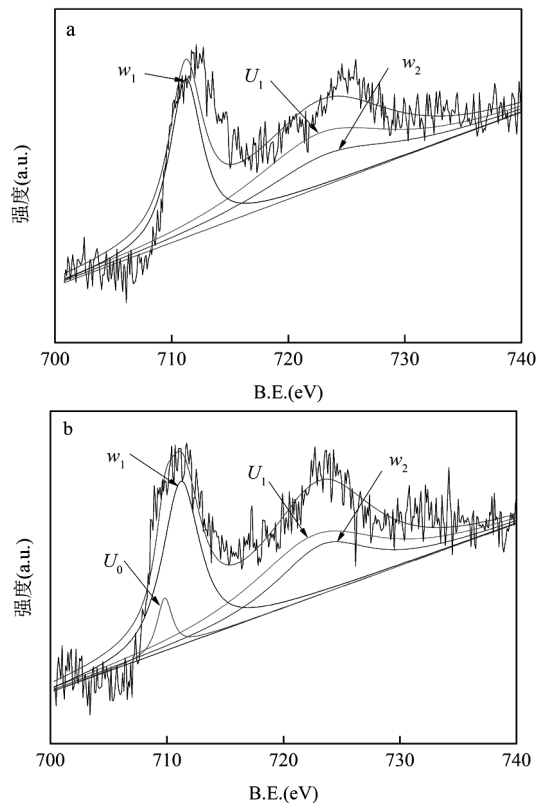


图 8 催化剂 Fe 2p XPS 能谱图
Fig.8 Energy spectrum of catalyst Fe 2p XPS
图 a 为原矿,图 b 为原矿添 15% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 $w_1\sim w_2$ 为 Fe^{3+} 特征峰, $U_0\sim U_1$ 为 Fe^{2+} 特征峰

如图 9 所示,对 O 1S 的谱峰进行分峰拟合,O 元素主要分为吸附氧和晶格氧.两种催化剂分别有两个峰,分别在 530.1eV 和 532.0eV 左右.结合能位于 529.6~530.1eV 归属于吸附氧,标为“ O_α ”;结合能位于 531.3~532.0eV 归属于晶格氧,标为“ O_β ”^[25,29],在 NH_3 -SCR 中,一般认为吸附氧中氧的可移动能力要强于晶格氧,在氧化反应中称为活跃的氧物种.其中被吸附的氧分子可以通过与催化剂发生协同配位、电子转移、解离吸附或进入氧化的晶格等一系列过程而得到活化,容易与 NO 发生反应,此现象对低温 NH_3 -SCR 的脱硝活性能起到良好的促进作用^[23].通

过计算,原矿中化学吸附氧含量占 65.5%,而原矿添加 15% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中化学吸附氧占 81.9%.所以表现为原矿添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的脱硝活性要优于原矿.

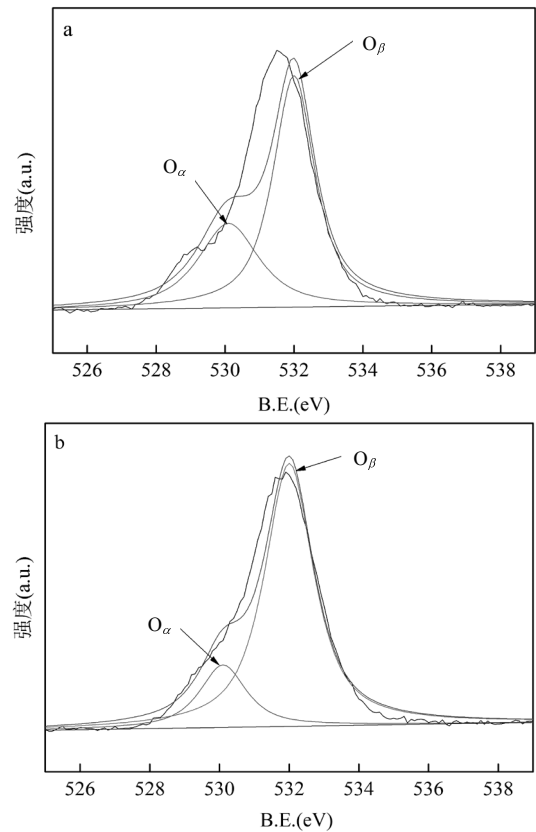


图 9 催化剂 O 1sXPS 能谱图
Fig.9 Energy spectrum of catalyst O1s XPS
图 a 为原矿,图 b 为原矿添 15% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.7 催化剂 BET 表征

如表 1 所示,单独 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为多孔介质,其比表面积较大,孔径较小.而原矿比表面积较小为 0.61 m^2/g ,孔径较大(26.68nm).通过在原矿上添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以增加催化剂的酸性位同时又提高了催化剂的比表面积.

表 1 催化剂的 BET

Table 1 BET of catalyst

样品名称	比表面积(m^2/g)	孔体积(mL/g)	孔径(nm)
原矿	0.61	0.01	26.68
原矿加 15% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	30.80	0.07	13.62
原矿加 35% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	92.79	0.12	8.19
原矿加 50% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	96.28	0.18	7.14
原矿加 65% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	157.97	0.21	9.16
原矿加 85% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	165.35	0.22	7.65
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	368.93	0.41	6.71

3 结论

3.1 γ - Al_2O_3 可以极大程度地提高稀土尾矿的脱硝活性,并且最优添加量为 50%。使用 γ - Al_2O_3 对稀土尾矿进行酸性修饰,可增加催化剂的酸性位点和比表面积,进而氨气可以大量捕捉并向稀土尾矿传送氨气,使 NH_3 与活性物质充分接触并反应。

3.2 γ - Al_2O_3 高度分散在稀土尾矿表面并且 γ - Al_2O_3 不会与尾矿成分发生反应生成新的物质。催化剂中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间进行电子转移,有利于催化反应的进行。

3.3 添加 γ - Al_2O_3 大大提高了催化剂的比表面积, NH_3 被 γ - Al_2O_3 吸附,通过其内部的孔传递到原矿上与原矿中活性物质进行反应,提高催化活性。

参考文献:

- [1] 皮冬勤,陈焕盛,魏巍,等.京津冀一次重污染过程的成因和来源[J]. 中国环境科学, 2019,39(5):109-118.
Pi D Q, Chen H S, Wei W, et al. The causes and sources of a heavy-polluted event in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. China Environmental Science, 2019,39(5):109-118.
- [2] Yang G, Zhao H, Luo X, et al. Promotion effect and mechanism of the addition of Mo on the enhanced low temperature SCR of NO_x by NH_3 over MnO_x/γ - Al_2O_3 catalysts. [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,245(245).
- [3] 杨旭,张小玲,康延臻,等.京津冀地区冬半年空气污染天气分型研究[J]. 中国环境科学, 2017,37(9):3201-3209.
Yang X, Zhang X L, Kang Y Z, et al. Circulation weather type classification for air pollution over the Beijing-Tianjin-Hebei region during winter [J]. China Environmental Science, 2017,37(9):3201-3209.
- [4] Jeon M J, Park S H, Kim J M, et al. Removal of NO_x at low temperature over mesoporous α - Mn_2O_3 catalyst [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014,14(3):2527-2531.
- [5] Phil H H, Reddy M P, Kumar P A, et al. SO_2 resistant antimony promoted $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst for NH_3 -SCR of NO_x at low temperatures [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008,78(3/4):301-308.
- [6] 杜英,姚远. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂脱除 NO 的研究[J]. 能源环境保护, 2014,28(1):22-24.
Du Y, Yao Y. Study of selective catalytic reduction of NO over titanium supported vanadium catalysts [J]. Energy environmental protection, 2014,28(1):22-24.
- [7] 刘亭,王廷春,吴瑞青,等.低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 安全与环境学报, 2012,19(6):42-44.
Liu T, Wang T C, Wu R Q, et al. Research advance review for low-temperature NH_3 -SCR catalysts [J]. Journal of Safety and Environment, 2012,19(6):42-44.
- [8] 陈东.低温 NH_3 -SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 四川化工, 2016, 19(2):42-44.
Chen D. Research progress in low temperature NH_3 -SCR of De-NO_x catalysts. [J]. Sichuan Chemical Industry, 2016,19(2):42-44.
- [9] Ryu J C, Lee D H, Kang K S, et al. Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2008,14(2):252-260.
- [10] He J, Li B, Mao J, et al. Erratum to: Four-electron oxygen reduction from mesoporous carbon modified with Fe_2O_3 nanocrystals [J]. Journal of Materials Science, 2017,52(18):10948-10949.
- [11] Shu Y, Sun H, Quan X, et al. Enhancement of catalytic activity over the iron-modified Ce/TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(48):25319-25327.
- [12] Sorescu M, Xu T, Burnett J D, et al. Investigation of LaFeO_3 perovskite growth mechanism through mechanical ball milling of lanthanum and iron oxides [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(20):6709-6717.
- [13] Chang M J, Wang H, Li H L, et al. Facile preparation of novel $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ hybrid nanostructures for efficient visible light photocatalysis [J]. Journal of Materials Science, 2017.doi:10.1007/s10853-017-1813-z.
- [14] 张光学,周安琪,范海燕,等.铁铈氧化物 SCR 脱硝催化剂的制备及性能[J]. 燃料化学学报, 2015,(10):118-123.
Zhang G X, Zhou A Q, Fan H Y, et al. Preparation of Fe-Ce oxide SCR denitration catalyst and its performance study [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015,(10):118-123.
- [15] 熊志波,路春美,等.铁铈复合氧化物催化剂 SCR 脱硝的改性研究[J]. 燃料化学学报, 2013,41(3):361-367.
Xiong Z B, Lu C H Y, et al. Study on the modification of iron-cerium mixed oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013,41(3):361-367.
- [16] 张志伟,徐斌,张毅敏,等. $\text{GO}/(\text{CeO}_2-\text{TiO}_2)$ 改性复合膜紫外光催化去除氨氮、DOC [J]. 中国环境科学, 2020,40(3):1116-1122.
Zhang Z W, Xu B, Zhang Y M, et al. Ultraviolet photocatalytic removal of ammonia nitrogen and DOC by $\text{GO}/(\text{CeO}_2-\text{TiO}_2)$ modified composite membrane [J]. China Environmental Science, 2020,40(3):1116-1122.
- [17] 张悦,林海,董颖博,等.白云鄂博地区尾矿中铁、铌、稀土、萤石综合回收研究[J]. 稀有金属, 2017,41(7):799-809.
Zhang Y, Lin H, Dong Y B, et al. Comprehensive recovery of iron, niobium, rare earth and fluorite in Bayan Obo tailings [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017,41(7):799-809.
- [18] 余永富.白云鄂博矿稀土、铌资源综合利用研究意义重大[J]. 稀土信息, 2007,(8):8-9.
Yu Y F. Research on comprehensive utilization of rare earth and niobium resources in Bayan Obo Mine is of great significance [J]. Rare Earth Information, 2007,(8):8-9.
- [19] 赵海燕.包钢发展与白云鄂博矿产资源保护的思考[J]. 矿产保护与利用, 2007,(4):9-12.
Zhao H Y. Thoughts of development and ore resources' saving of Baotou Iron & Steel (group) Co.ltd [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2007,(4):9-12.

- [20] 王鑫, 林海, 董颖博, 等. 不同磁浮工艺对综合回收某稀土尾矿中稀土、铁、铈和萤石的影响 [J]. 稀有金属, 2014, 38(5): 846-854.
Wang X, Lin H, Dong Y B, et al. Recovery of rare-earth, iron, niobium and fluorite in rare-earth tailings with different magnetic separation and flotation technologies [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(5): 846-854.
- [21] Liu J, Liu J, Zhao Z, et al. Fe|| η - CeO_2 core-shell catalyst with tunable shell thickness for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. AIChE Journal, 2017, 63(10): 4430-4441.
- [22] Wang T, Zhu C, Liu H, et al. Performance of selective catalytic reduction of NO with NH_3 over natural manganese ore catalysts at low temperature [J]. Environmental Technology, 2017, 39(3): 317-326.
- [23] 乔南利, 杨忆新, 刘清龙, 等. 载体物化性质对锰铈催化剂 NH_3 -SCR 脱硝性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46(6): 733-742.
Qiao N L, Yang Y X, Liu L Q, et al. Influence of different supports on the physicochemical properties and denitration performance of the supported MnCe-based catalysts for NH_3 -SCR [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(6): 733-742.
- [24] Cao F, Su S, Xiang J, et al. Performances of Mn-Ce-Zr/ γ - Al_2O_3 catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO [J]. Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao/Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering, 2015, 35(9): 2238-2245.
- [25] 方祺隆, 朱宝忠, 孙运兰, 等. Mn-Fe/ Al_2O_3 催化剂的低温脱硝性能研究 [J]. 分子催化, 2018, 32(4): 18-27.
Fang Q L, Zhu B Z, Sun Y L, et al. Study on the performance of low temperature de- NO_x based on Mn-Fe/ Al_2O_3 catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2018, 32(4): 18-27.
- [26] 钱怡君, 归柯庭, 梁辉. 负载型 Fe-Ce 催化剂低温 SCR 脱硝性能的研究 [J]. 工程热物理学报, 2015, 36(1): 101-105.
Qian Y J, Gui K T, Liang H, et al. Study on the performance of supported Fe-Ce catalyst for low temperature SCR denitration [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(1): 101-105.
- [27] 陈焕章, 李宏, 李花. 负载型 Mn-Fe/ γ - Al_2O_3 低温脱硝催化剂的性能 [J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1107-1112.
Chen H ZH, Li H, Li H, et al. Denitration performance of supported Mn-Fe/ γ - Al_2O_3 catalyst at low temperature [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(4): 1107-1112.
- [28] 王晓波, 归柯庭. 负载型铁基催化剂低温 SCR 脱硝实验研究 [A]//江苏省工程热物理学会第六届学术会议论文集 [C]. 江苏省工程热物理学会, 2012: 711-716.
Wang X B, Gui K T. Experimental study on low temperature SCR denitration with supported iron-based catalyst [A]//Proceedings of the Sixth Academic Conference of Jiangsu Engineering Thermophysics Society [C]. Jiangsu Engineering Thermophysics Society, 2012: 711-716.
- [29] 王宽岭, 王学海, 刘忠生. Mn-Fe-Ce/ Al_2O_3 /堇青石催化剂低温 NH_3 -SCR 脱硝性能研究 [J]. 当代化工, 2015, 44(9): 2057-2060.
Wang K L, Wang X H, Liu ZH SH. Low-temperature NH_3 -SCR denitrification performance of Mn-Fe-Ce/ Al_2O_3 /cordierite monolithic catalyst [J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(9): 2057-2060.
- [30] Cao F, Su S, Xiang J, et al. The activity and mechanism study of Fe-Mn-Ce/ γ - Al_2O_3 catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. Fuel, 2015, 13(9): 232-239.
- [31] 黄秀兵, 王鹏. CeO_2 修饰 Mn-Fe-O 复合材料及其 NH_3 -SCR 脱硝催化性能 [J]. 无机材料学报, 2020, (4): 1-8.
Huang X B, Wang P. CeO_2 modified Mn-Fe-O composites and their catalytic performance for NH_3 -SCR of NO [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, (4): 1-8.
- [32] Han J, Meeprasert J, Maitarad P, et al. Investigation of the facet-dependent catalytic performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(3): 1523-1533.
- [33] Neri G, Visco A M, et al. Au/iron oxide catalysts: Temperature programmed reduction and X-ray diffraction characterization [J]. Thermochimica Acta, 1999, 329(1): 39-46.
- [34] Fang N, Guo J, Shu S, et al. Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}$ catalyst for NO removal by NH_3 -SCR [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 114-123.
- [35] 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, 2019, (4): 1-7.
Huang Y N, Wang Z F, Wu W F, et al. Study on Denitration performance of rare earth tailings catalyst [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, (4): 1-7.
- [36] Mu K D, Oliver R K, Martin Er, et al. Characterization and catalytic investigation of Fe-ZSM-5 for urea-SCR [J]. Catalysis Today, 119 (1-4): 137-144.
- [37] Liu F, He H. Structure-Activity relationship of iron titanate catalysts in the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(40): 16929-16936.
- [38] Gérard D, Valade D, Ariel G V, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2005, 55(2): 149-155.
- [39] Zhang D, Yang R T. NH_3 -SCR of NO over one-pot Cu-SAPO-34 catalyst: Performance enhancement by doping Fe and MnCe and insight into N_2O formation [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 543(5): 247-256.

作者简介: 付金艳(1996-), 女, 内蒙古赤峰人, 内蒙古科技大学硕士研究生, 主要从事稀土尾矿基催化剂制备研究。