

黄铁矿催化 CO 还原 NO 性能研究

张 钊¹, 戚 瑞¹, 徐亚欣¹, 龚志军^{1,2*}

(1. 内蒙古自治区高效洁净燃烧重点实验室, 内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010; 2. 内蒙古煤炭绿色开采与绿色利用协同创新中心, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:以黄铁矿作为脱硝催化剂, 探究了其催化 CO 还原 NO 的性能, 并采用 XRF、XRD、SEM-EDS 及 H₂-TPR 对其表征。结果表明, 在 400 °C 时, 黄铁矿具有 78.53% 的 NO 转化率, 且在 500 ~ 800 °C 温度范围内, 其 NO 转化率维持在 100% 保持不变, 在具有优异的 NO 还原性能的同时还具备极高的 N₂ 选择性及良好的 CO 转化率; 黄铁矿在参与催化反应过程中自身分解释放 SO₂, 表面变得粗糙多孔, 更有利于 NO 气体的吸附及还原; 黄铁矿中起催化作用的物质为 FeS₂, 其催化 CO 还原 NO 的反应遵循 Redox 反应机理, 在反应过程中 CO 是通过 S 辅助来还原 NO, S 的存在更有利于吸附在催化剂表面 NO 解离的进行, 使得黄铁矿表现出极高的催化活性。

关键词:黄铁矿; 催化还原; CO; NO; FeS₂

中图分类号: X511, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)06-0109-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.016

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Performance of pyrite-catalyzed CO reduction of NO

Zhang Zhao¹, Qi Rui¹, Xu Yaxin¹, Gong Zhijun^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Efficient Clean Combustion in Inner Mongolia Autonomous Region, College of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. Cooperative Innovation Center for Green Mining and Green Utilization of Inner Mongolia Coal, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: Pyrite was used as denitrification catalyst to investigate the performance in catalytic CO reduction of NO. XRF, XRD, SEM-EDS and H₂-TPR are used for characterization. The results showed that the NO conversion for pyrite was 78.53% at 400 °C and remained constant at 100% in the temperature range of 500~800 °C. It shows excellent NO reduction performance and also possesses very high N₂ selectivity and good CO conversion. The surface of pyrite becomes rough and porous as it decomposes and releases SO₂ during the catalytic reaction. The catalytic substance in pyrite is FeS₂, and its catalytic reduction of NO by CO follows the redox reaction mechanism. In the reaction process, CO is assisted by S to reduce NO, and the presence of S facilitates the adsorption and reduction of NO gas on the catalyst surface, making pyrite highly catalytic.

Key words: pyrite, catalytic reduction, CO, NO, FeS₂

0 引言

钢铁工业带给我国经济发展的同时也造成了环

境的严重污染, 其中, 烧结烟气作为钢铁工业污染物的最大排放源, 其氮氧化物的脱除越来越受到重视, NO_x 不仅对我们生存的环境造成严重的破坏, 还威

收稿日期: 2022-07-01

基金项目: 内蒙古自然科学基金项目 (2019ZD13/2020MS05045)。

作者简介: 张钊, 1998 年出生, 男, 硕士研究生, 主要研究稀土催化材料, E-mail: 1194118818@qq.com; * 通讯作者: 龚志军, 男, 副教授, 主要研究煤的清洁燃烧、燃煤烟气中污染物的控制及烟气治理中环境催化材料的研发, E-mail: gongzj77@163.com。

胁我们人类的身体健康^[1]。烧结烟气^[2]成分复杂,同时含有粉尘、重金属污染物及 SO_x 、 HCl 等有害气体成分,因此,开发廉价易得且高效的催化剂用于脱除烧结烟气中的 NO_x 至关重要。

对于烧结烟气中 NO_x 脱除方法目前比较成熟的为选择性催化还原脱硝(SCR)技术,由于烧结烟气^[3]先经除尘脱硫后温度较低,需将其加热至 SCR 反应所需烟气温度的(300~450℃)。此外,SCR 技术的核心是催化剂,但在反应中存在催化剂中毒失活^[4]的现象,并且 SCR 反应中存在 NH_3 逃逸的严重问题,相关数据表明废弃催化剂^[5]的处理也存在严重的问题。

在烧结过程中通过添加催化剂的方式,利用烧结过程中产生的还原性气体 CO 实现 NO 的脱除,具有重要的研究意义。陈彦广等^[6]研究了在烧结过程中还原气氛区中烧结矿各主要成分对 CO 还原 NO 的影响,研究表明,NO 的转化率随着 CO 体积分数的升高而增加,烧结过程中 O_2 的存在严重抑制 CO 还原 NO 反应的进行,在烧结过程的还原气氛区中实现 NO 的脱除是一种可行的方法。与之相类似的是龚志军等^[7]发明的一种用于煤燃烧过程高温原位催化脱硝的方法,将脱硝催化剂直接加入炉内,利用煤燃烧过程中产生的还原性气体(如 CO、 NH_3 、 CH_4 等)将 NO_x 还原为 N_2 。此外,戚瑞等^[8]研究发现添加稀土尾矿后能够提高半焦燃烧过程中氮氧化物的脱除效率。因此,不论是在烧结矿烧过

程中还是在煤粉燃烧过程中,通过催化剂的作用实现还原性气体 CO 对 NO 的还原是具有可行性的。

本课题组^[9-12]在前期对稀土尾矿催化 CO 还原 NO 的相关研究中发现,经磁选后的磁选尾矿^[9]活性相比于原稀土尾矿有较大的提升,磁选尾矿中黄铁矿的含量由 6.09% 增加至 8.66%,但是对于其活性提高的原因并未明晰。另一项研究通过对稀土尾矿中各种矿物组分进行催化 CO 还原 NO 活性测试确定了黄铁矿这一活性矿物组分。因此笔者以黄铁矿为催化剂展开相关试验研究。

由于矿物催化材料的研究相对较少,对于催化 CO 还原 NO 的催化剂大多以金属氧化物为主,此研究选用铁的硫化物,可以完善矿物催化材料方面的研究内容,明晰稀土尾矿中的活性矿物组分,探究铁的硫化物的相关反应机理,降低脱硝成本,实现黄铁矿这一矿物的高值化利用。

1 试验

1.1 试验材料

试验用黄铁矿取自云南某矿区,粒径在 50~150 目(0.27~0.106 mm),其元素分析结果见表 1。由表 1 可知,黄铁矿中相对含量最多的为金属元素铁,其占比为 50.32%,其次为 S 元素,其占比为 44.48%,其它少量 Si、Al、Ca、P、Co、Ba、Cu、Cl 等元素共占比 5.2%。

表 1 黄铁矿元素分析
Table 1 Elemental analysis of pyrite

%

Fe	S	Si	Al	Ca	P	Co	Ba	Cu	Cl	其他
50.32	44.48	1.77	1.09	0.72	0.54	0.38	0.3	0.17	0.14	0.09

1.2 试验设备及方法

试验装置配套设备如图 1 所示,主要包括立式管式炉、傅里叶红外光谱烟气分析仪和计算机构成的烟气测量及分析系统、配气箱。立式管式炉为主要催化反应设备,型号为 VTL1500 型。傅里叶红外烟气分析仪采集经立式管式炉催化反应后的气体,在计算机上实时显示所测量烟气的成分,型号为 GAS-MET-DX4000 型。配气箱是将来自气瓶的试验气体(CO 、 NO 、 N_2)控制其流量并充分混合后送入立式管式炉中,型号为 GXD08-4E 型。

试验所用气体仅模拟 CO 还原 NO 气体氛围,未考虑其他气体的影响,总的气体流量为 100 mL/min,

其中 NO 初始浓度(体积分数,下同)选取 500×10^{-6} ,CO 浓度为 $3\,000 \times 10^{-6}$,平衡气体选用 N_2 ,计算体积空速(GHSV)为 $14\,000 \text{ h}^{-1}$ 。在试验气体配至所需浓度后,将立式管式炉以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至试验温度(300、400、500、600、700、800℃,每个温度段恒温时间约 15~20 min),记录初始 NO 气体浓度为 NO_{in} ,称取 0.6 g 黄铁矿装入石英玻璃管后放入立式管式炉套管内(黄铁矿用石英棉固定)开始试验,待计算机显示 NO 气体浓度达到平衡后记录此时 NO 气体浓度为 NO_{out} 。NO 转换率按公式(1)计算得到:

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

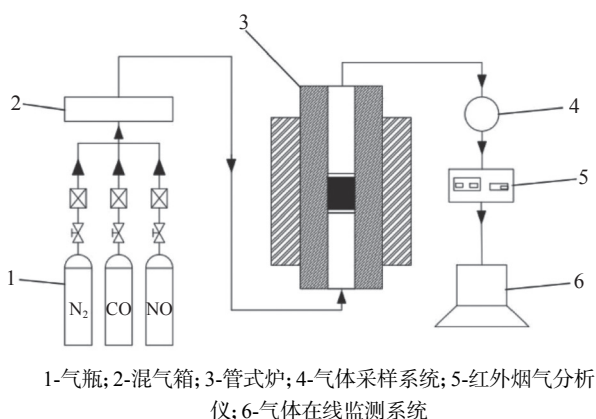


图1 脱硝试验装置设备示意

Fig. 1 Schematic diagram of the denitrification experimental system

2 结果与讨论

2.1 黄铁矿的脱硝活性

试验选用二氧化硅粉末作对照组, 试验结果如图2所示。从图2可以看出对照组中, 试验条件下在 900 ℃ 及以下温度段内, CO 与 NO 几乎不发生反应, 当温度升高至 1 000 ℃ 时, NO 开始与 CO 发生反应, 并且, NO 的浓度由初始 482×10^{-6} 下降至 419×10^{-6} , 此时 NO 转化率为 13.07%。与二氧化硅相比较, 黄铁矿在 400 ℃ 就能实现 55.33% 的 NO 转化率, 并且, 随着温度的继续升高, 黄铁矿表现出优异的催化性能, 即在 500 ~ 1 000 ℃ 温度范围内其能保持 NO 完全转化, 并保持稳定。此外, 在黄铁矿催化 CO 还原 NO 反应过程中并未产生 N_2O 等副产物, 其氮气选择性也维持在较高水平。综上所述, 黄铁矿用于催化 CO 还原 NO 具有可行性, 且其催化活性优异, 具有很好的氮气选择性。

2.2 XRD 表征

为了探究黄铁矿催化 CO 还原 NO 反应路径, 对反应前后的黄铁矿进行 XRD 表征, 结果如图3所示。由图3可以看出, 在催化反应前, 黄铁矿的所有特征衍射峰只有 FeS_2 , 不存在其他物质的特征衍射峰。但经催化反应后, 黄铁矿的主要成分 FeS_2 发生了转变, 转变为 FeS 。据此推断黄铁矿催化 CO 还原 NO 反应中反应路径可以分为两部分: 第一步为 FeS_2 与 NO 反应生成 FeS 的过程, 此过程为黄铁矿中 S 的辅助作用^[13] 实现 NO 分解产生的 O 去除为 SO_2 , 然后通过 CO 将 SO_2 还原为 S_2 , S_2 的产生与试验结束后在石英管上方产生的黄色晶体相对应; 第二步是以 FeS 为主催化 CO 还原 NO 的过程, 具体为在第一步中 FeS_2 失 S 变为 FeS 后产生的阴离子空位作为吸附位点, 吸附 NO 并使 N-O 键断裂产生 N_2 , 在 FeS 上吸附的 O 与 CO 反应生成 CO_2 并再次产生氧空位, 以此循环使得催化 CO 还原 NO 反应的进行。

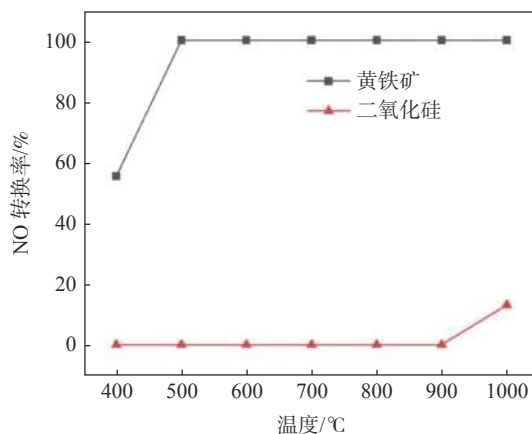


图2 黄铁矿和二氧化硅的 NO 转化率

Fig. 2 NO conversion ratio for pyrite and silica

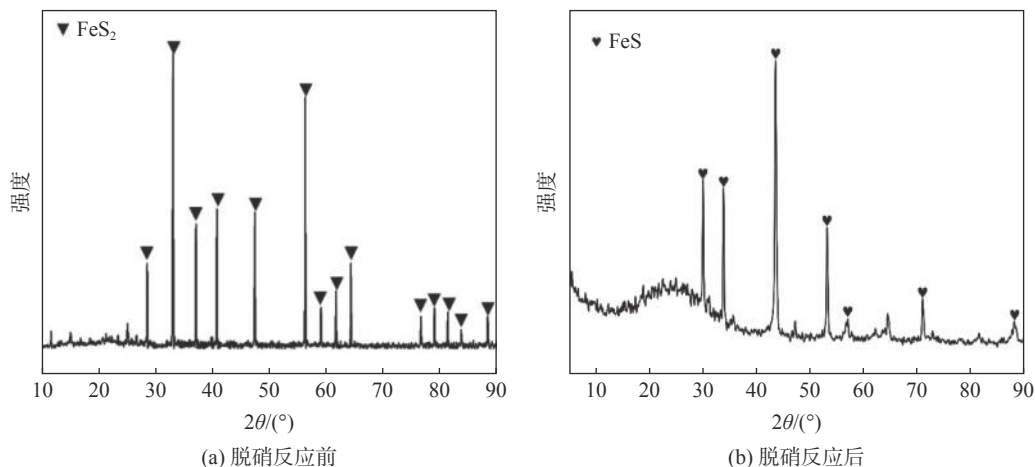


图3 黄铁矿 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of pyrite before and after denitrification reaction

2.3 SEM-EDS 表征

黄铁矿催化 CO 还原 NO 反应前后 SEM 形貌如图 4 所示,EDS 能谱如图 5 所示。从黄铁矿 SEM 图像可以看出在催化反应前,黄铁矿的颗粒表面相对光滑平整,粒径尺寸在 100 μm 左右,催化反应后,黄铁矿颗粒发生了不同程度的破碎,粒径尺寸变小,且颗粒表面多粗糙,呈现出孔状结构,这种现象是在催化反应过程中黄铁矿产生 SO_2 ,导致在颗粒表面产生气孔,这种气孔结构^[10]有利于 CO、NO 进出催化剂及催化剂对 NO 气体的吸附作用,有利于催化还原 NO。

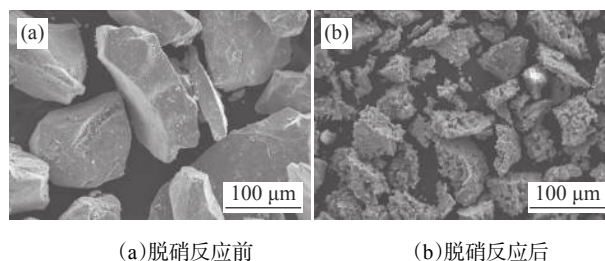
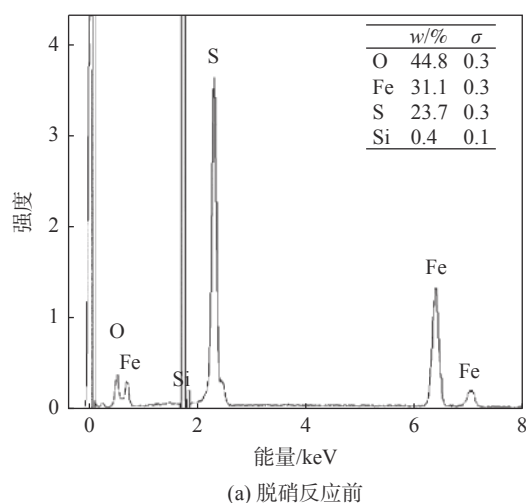


图 4 黄铁矿 SEM 形貌

Fig. 4 SEM image of pyrite before and after denitrification reaction

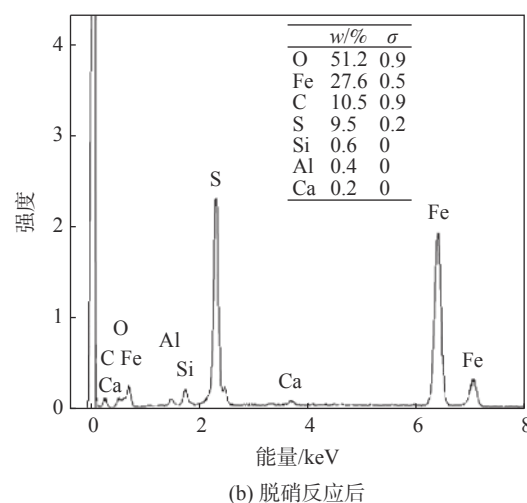


图 5 黄铁矿 EDS 能谱

Fig. 5 EDS spectrum of pyrite before and after denitrification reaction

从黄铁矿催化反应前能谱(a)来看,黄铁矿中主要元素为 O、Fe、S,结合 XRD 结果来看 Fe 与 S 主要为活性组分 FeS_2 ,经催化反应后 EDS 能谱中可以看出 S 元素的相比质量百分比由 23.7% 下降到 9.5%,说明黄铁矿在催化 CO 还原 NO 反应过程中存在 S 元素的消耗。有研究表明^[14]金属硫化物催化剂上活泼 S 物种是反应的活性中心,S 物种流失的原因是其容易与 CO 作用生成 COS,S 物种的流失又进一步导致催化剂的逐渐失活现象,所以,保持催化剂上活泼 S 物种数量是维持 NO 与 CO 之间反应的关键。但在本研究中,黄铁矿从 400 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 整个试验过程中历时约 3 h,最终在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 也能实现 NO 的完全转化,并且最终黄铁矿变成 FeS 存在,并未发生进一步的 S 物种的流失。这与王学海等^[14]的研究不同的原因可能是人为的对催化剂用 SO_2 、CO 气体对催化剂进行预硫化处理所固定的 S 与天然矿物中的 S 元素的形态结构不同,导致其在催化剂中所表现出的稳定性能不同。

2.4 H_2 -TPR 表征

由于黄铁矿在催化 CO 还原 NO 反应过程中表现出极高的催化活性,为了证明黄铁矿这种矿物的氧化还原能力,对黄铁矿做了 H_2 -TPR 表征,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,黄铁矿存在 462.5、509.3、693.8、790.7 $^{\circ}\text{C}$ 处四个还原峰,这正说明黄铁矿具有一定的氧化还原能力。

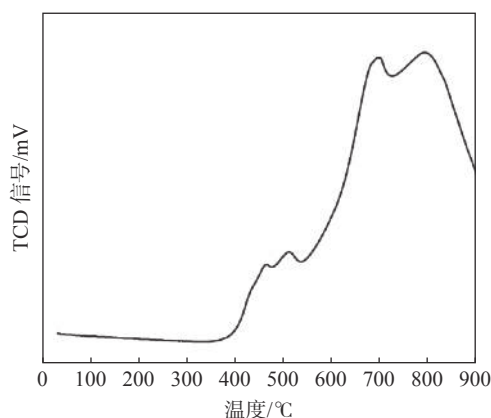


图 6 黄铁矿 H_2 -TPR 图谱

Fig. 6 H_2 -TPR analysis of pyrite

2.5 黄铁矿 TG-MS 分析

对于黄铁矿的热解行为有很多研究,在 N_2 气氛下黄铁矿从 420 $^{\circ}C$ 左右开始发生分解,在 420 ~ 540 $^{\circ}C$ 主要为黄铁矿颗粒表面硫的挥发^[15],在 540 ~ 690 $^{\circ}C$ 黄铁矿进一步分解为磁黄铁矿 FeS_x , $1 < x < 2$,并在此过程中释放大量的气态硫,在 690 $^{\circ}C$ 以上其发生的质量损失速率变得非常缓慢。并且在 840 $^{\circ}C$ 之前,在 CO_2 气氛中^[16-17] 黄铁矿经历与 N_2 气氛中相同的过程。

在本试验中为了研究黄铁矿对于催化 CO 还原 NO 的过程,首先在 N_2 气氛下升温至 800 $^{\circ}C$,之后恒温下分别按不同顺序依次通入 CO/NO 并分别保持 30 min,通过质谱分析其整个过程中的气体变化情况,试验结果如图 7 所示。两组试验通过质谱仪检测到 SO_2 和 CO_2 气体外,未检测到其他气体。由于 CO 分子质量与 NO 相同,试验中未检测 CO 气

体浓度变化。对于图(a),从 TG 曲线可以看出,黄铁矿失重大致从 420 $^{\circ}C$ 开始,失重过程伴随着 SO_2 的释放,当通入 CO 时,可以看到 SO_2 的数值迅速减少以及 CO_2 的产生,10 min 后其数值保持不变,当通入 NO 后, SO_2 数值稍有增加,最后保持不变。图(b)TG 曲线与图(a)基本一致,先通入哪种气体对于黄铁矿的失重影响都不大。

有研究表明^[18],在 CO 环境下,559.58 $^{\circ}C$ 黄铁矿能与 CO 反应生成硫化亚铁(FeS)和羰基硫(COS),由于黄铁矿或硫化亚铁被 CO 直接还原成铁的吉布斯自由能大于 0,所以 CO 不能进一步夺硫生成 Fe 单质,且第一步反应生成的羰基硫在高温(>1 157.31 K)下分解为 CO 和 S,但在 TG-MS 联用的试验中无论是先通入 CO 还是 NO 都均未检测到 COS 气体,进一步证明在 2.2 中推断的黄铁矿的催化反应路径。

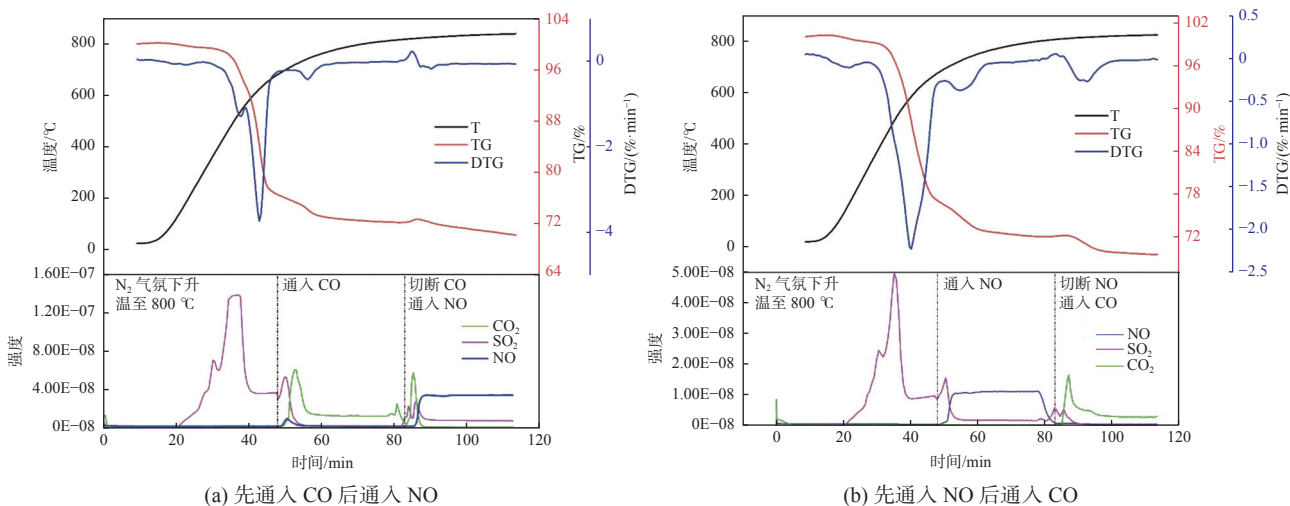


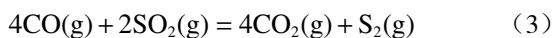
图 7 黄铁矿 TG-MS 图谱

Fig. 7 TG-MS for pyrite with the importing of (a) CO first, then NO and (b) NO first, then CO

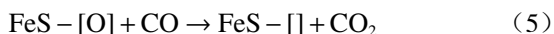
2.6 黄铁矿催化 CO 还原 NO 机理分析

参考文献^[13]及试验结果最终得出黄铁矿催化 CO 还原 NO 反应遵循 E-R 机理。在本试验条件下,其反应路径分为两部分,第一部分为 FeS_2 失 S 辅助 NO 还原为 N_2 ,第二部分为 NO 气体在 FeS 上吸附、解离的过程,具体见式(2)~(5)。

第一步:



第二步:



式中 $[]$ 表示阴离子空位(氧空位), $[O]$ 表示吸附氧。

3 结论

1)黄铁矿对催化 CO 还原 NO 反应具有极高的反应活性,且表现出优异的 N_2 选择性及较高的 CO 转化率,在 500 ~ 1 000 $^{\circ}C$ 温度范围内能实现 NO 的完全转化。

2)黄铁矿催化 CO 还原 NO 反应路径分为两部分,遵循 E-R 反应机理。

3)本研究温度范围为 400 ~ 1 000 $^{\circ}C$,在 500 ~ 1 000 $^{\circ}C$ 温度范围内表现出优异的催化性能,若要考虑将其放在烧结过程中或流化床炉内脱硝还需进一步探究 O_2 对反应的影响。

参考文献

- [1] Su Yaxin, Mao Yuru, Xu Zhang. Coal-fired nitrogen oxide emission control technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
(苏亚欣, 毛玉如, 徐璋. 燃煤氮氧化物排放控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.)
- [2] Zhou Haicheng, Gao Zhifang, Long Hongming, *et al.* NO_x control technology and development trend in sintered flue gas[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(5): 77–88.
(周海成, 高志芳, 龙红明, 等. 烧结烟气中NO_x治理技术及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(5): 77–88.)
- [3] Wen Bin, Song Baohua, Sun Guogang, *et al.* Advances in denitrification technology for iron and steel sintering flue gas[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(1): 103–107.
(温斌, 宋宝华, 孙国刚, 等. 钢铁烧结烟气脱硝技术进展[J]. 环境工程, 2017, 35(1): 103–107.)
- [4] Liang Lei. Preparation and experimental study of low-temperature SCR denitrification catalyst for sintered flue gas[J]. Sintered Pellets, 2021, 46(3): 86–92.
(梁磊. 烧结烟气低温SCR脱硝催化剂的制备及试验研究[J]. 烧结球团, 2021, 46(3): 86–92.)
- [5] Zhang Zhenquan, Zhao Beibei, Li Lanjie, *et al.* Study on selective separation of vanadium, titanium and tungsten from waste SCR denitration catalysts[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(1): 24–31.
(张振全, 赵备备, 李兰杰, 等. 废SCR脱硝催化剂钒、钛、钨选择性分离研究[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(1): 24–31.)
- [6] Chen Yanguang, Guo Zhancheng, Wang Zhi. Simulation study of CO reduction of NO in sintering process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(1): 6–9.
(陈彦广, 郭占成, 王志. 烧结过程中CO还原NO的模拟研究[J]. 钢铁研究学报, 2009, 21(1): 6–9.)
- [7] Gong Zhijun, Wu Wenfei, Li Baowei, *et al.* A high-temperature in situ catalytic denitrification method for coal combustion process: China, CN105854589A[P]. 2016-08-17.
(龚志军, 武文斐, 李保卫, 等. 一种用于煤燃烧过程高温原位催化脱硝方法: 中国, CN105854589A[P]. 2016-08-17.)
- [8] Qi Rui, Gong Zhijun, Hou Limin, *et al.* Study on the performance of catalytic semi-coke denitrification with rare earth tailings[J]. Coal Conversion, 2021, 44(3): 68–75.
(戚瑞, 龚志军, 侯丽敏, 等. 稀土尾矿催化半焦脱硝性能研究[J]. 煤炭转化, 2021, 44(3): 68–75.)
- [9] Wang Jian. Experimental study on the characteristics of catalytic CO reduction denitrification with rare earth tailings[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020.
(王建. 稀土尾矿催化CO还原脱硝特性实验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.)
- [10] Li Na, Zhang Shuning, Mei Zheyue, *et al.* Preparation of rare earth tailings denitrification catalyst and its CO reduction NO performance[J]. Rare Earth, 2019, 40(6): 88–95.
(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.)
- [11] Wang Jian, Gong Zhijun, Meng Zhao lei, *et al.* Experimental study on the catalytic CO reduction of NO from Baiyun Ebo rare earth tailings[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2020, 48(3): 38–44, 72.
(王建, 龚志军, 孟昭磊, 等. 白云鄂博稀土尾矿催化CO还原NO实验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2020, 48(3): 38–44, 72.)
- [12] Wang Jian, Gong Zhijun, Xu Guodong, *et al.* Experimental study on the characteristics of catalytic CO reduction denitrification of rare earth tailings[J]. Rare Metals, 2020, 44(12): 1301–1307.
(王建, 龚志军, 徐国栋, 等. 稀土尾矿催化CO还原脱硝特性试验研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(12): 1301–1307.)
- [13] Lau N T, Fang M, Chan C K. The role of SO₂ in the reduction of NO by CO on La₂O₃S[J]. Journal of Catalysis, 2007, 245(2): 301–307.
- [14] Wang Xuehai, Fang Xiangcheng, Liu Zhongsheng. Study on the simultaneous reduction of NO and SO₂ by CO over Fe/γ-Al₂O₃ catalyst[J]. Industrial Catalysis, 2012, 20(10): 63–67.
(王学海, 方向晨, 刘忠生. Fe/γ-Al₂O₃催化剂上CO同时还原NO和SO₂研究[J]. 工业催化, 2012, 20(10): 63–67.)
- [15] Zhao Liucheng. Study on the neutral roasting of gold-bearing sulfide-non-cyanide gold leaching process[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
(赵留成. 载金硫化物中性焙烧—非氰浸金过程的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.)
- [16] Cheng H, Liu Q, Man H, *et al.* Application of TG-FTIR to study SO₂ evolved during the thermal decomposition of coal-derived pyrite[J]. Thermochimica Acta, 2013, 555(555): 1–6.
- [17] Huang F, Xin S, Mi T, *et al.* Study of pyrite transformation during coal samples heated in CO₂ atmosphere[J]. Fuel, 2021, 292(3): 120269.
- [18] Wang Lei, Ma Jianxin, Lu Xiaofeng, *et al.* Catalytic reduction of SO₂ and NO on rare earth oxides I. Activation characteristics and mechanism of catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2000, (6): 542–546.
(王磊, 马建新, 路小峰, 等. 稀土氧化物上SO₂和NO的催化还原 I. 催化剂的活化特性和机理[J]. 催化学报, 2000, (6): 542–546.)