

海绵铁负载锰脱硝催化剂的制备及性能研究

宋博, 沈振兴, 王紫彤, 彭勤, 徐红梅, 杨柳, 莫欣雨

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对氮氧化物(NO_x)污染控制问题, 研究了一种基于海绵铁(HMT)负载锰的高效 NH_3 选择性催化还原(NH_3 -SCR)脱硝催化剂。使用 2 mol/L 硝酸对 HMT 进行改性, 并在此基础上浸渍负载锰前驱体(质量分数为 15%)后, 经 450 °C 煅烧获得脱硝催化剂 HMT-2M-15Mn-450。在固定床反应器中, 研究了 HMT-2M-15Mn-450 的脱硝活性、抗硫抗水性和长时间使用稳定性等。通过 X 射线衍射、X 射线光电子能谱和扫描电镜等表征手段, 研究了 HMT-2M-15Mn-450 催化剂中锰和 HMT 的相互作用。研究表明: 在空速为 50 000 m^3/h 时, HMT-2M-15Mn-450 在 200~250 °C 的 NO 转化率超过 90%; HMT-2M-15Mn-450 在 200 °C 连续使用 12 h 后 NO 转化率仍超过 95%, 且具有较强的抗硫抗水中毒性能。研究结果可为铁基矿物材料在烟气脱硝领域的资源化高值利用提供参考。

关键词: 海绵铁; NH_3 -选择性催化还原; 催化剂; 氮氧化物; 脱硝

中图分类号: X511 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202601005 **文章编号:** 0253-987X(2026)01-0041-12

Study on the Preparation and Performance of Manganese-Based Denitration Catalyst Supported on Sponge Iron

SONG Bo, SHEN Zhenxing, WANG Zitong, PENG Qin,

XU Hongmei, YANG Liu, MO Xinyu

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the issue of nitrogen oxides (NO_x) pollution control, a high-efficiency NH_3 -selective catalytic reduction (NH_3 -SCR) denitration catalyst based on manganese supported on sponge iron (HMT) is developed. The HMT is modified with 2 mol/L nitric acid, impregnated with a manganese precursor (mass fraction of 15%), and calcined at 450 °C to obtain the denitration catalyst designated as HMT-2M-15Mn-450. The denitration activity, resistance to sulfur and water poisoning, and long-term stability of HMT-2M-15Mn-450 are investigated in a fixed-bed reactor. The interaction between manganese and HMT in the HMT-2M-15Mn-450 catalyst is characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). The results demonstrate that at a space velocity of 50 000 m^3/h , the NO conversion efficiency of HMT-2M-15Mn-450 exceeds 90% within the temperature range of 200—250 °C. After 12 hours of continuous operation at 200 °C, the NO conversion rate remains above 95%, and the catalyst exhibits strong resistance to sulfur and water poisoning. The findings provide a valuable reference for the high-value utilization of iron-based mineral

收稿日期: 2025-04-28。 作者简介: 宋博(1998—), 男, 博士生; 沈振兴(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目:

陕西省重点研发计划产业链项目(2024SF-ZDCYL-05-06)。

网络出版时间: 2025-08-05

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250804.1654.006>

materials in the field of flue gas denitration.

Keywords: sponge iron; NH_3 -selective catalytic reduction; catalyst; nitrogen oxide; denitration

氮氧化物(NO_x)是大气主要污染物之一,它与酸雨、光化学烟雾等的形成密切相关^[1]。氨选择性催化还原(NH_3 -SCR)是目前最有效的脱硝技术之一。 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 是 NH_3 -SCR最常用的商业催化剂,能在300~400℃下高效工作^[2-3],但 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 也面临中、低温效果差、生物毒性高等问题^[4]。另外,铁、锰等过渡元素的金属氧化物在制备中、低温(100~250℃) NH_3 -SCR催化剂方面的研究日趋成熟。锰氧化物凭借丰富的价态和吸附氧(O_2)等特点,在低温范围具有良好的脱硝活性,但也存在抗 SO_2 、水中毒能力差等问题^[5]。锰氧化物自身易团聚、易失活,必须借助载体的协同作用来提升其活性和稳定性。铁氧化物则具有较强的抗中毒性能,与掺杂金属之间的电子相互作用可以显著提高氧化还原性能^[6]。因此,锰铁(Mn-Fe)基催化剂在 NH_3 -SCR领域具有显著优势,在中、低温活性和抗中毒性方面表现突出,受到了研究人员的广泛关注。

相较于直接合成锰铁类脱硝催化剂,以富含金属氧化物(如赤泥、钢渣、尾矿等)的矿物或工业固废为载体,通过负载活性组分(如Mn、Fe纳米颗粒)构建复合催化剂更具显著优势:一方面可大幅降低原材料成本,同时实现固废资源化利用;另一方面,矿物或固废载体中天然存在的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 等组分可提供酸位点并增强活性相分散度,与负载的活性物种形成协同催化效应,兼具经济性、环保性与工程适配性的多重价值。

海绵铁(HMT)是一种以零价铁(Fe^0)为主要成分的多孔材料,具有比表面积大、抗压强度高优点^[7],已被广泛用于废水处理领域。HMT可显著增强人工湿地中的硝酸盐和磷酸盐的去除率^[8],以及降低循环冷却水中水垢的生成。在生物法中,HMT能作为载体负载活性污泥形成的固定化微生物系统,能够为体系中各种好氧、兼氧及厌氧微生物的协同共生提供良好的生活环境^[9]。近年来,随着资源循环利用和绿色催化理念的提出,开发以HMT为载体的低成本高性能脱硝催化剂成为研究新方向。HMT的表面特性为活性金属,如Mn的负载提供锚定作用,从而促进其均匀分散,防止Mn组分团聚失活。此外,HMT中的Fe本身具有一定的SCR活性,并在协同催化、抗中毒性方面呈现互补优势。

HMT在水环境治理中的应用已有较成熟的研究基础,但其在气相催化,尤其是 NH_3 -SCR领域的应用仍鲜有报道。因此,基于HMT的结构和化学特性,开发其在 NO_x 控制中的应用,不仅有助于拓展其材料功能边界,也为构建高效、低成本、绿色环保的脱硝催化剂提供了新路径。本文以海绵铁为载体,采用浸渍法负载不同量的Mn制备催化剂,考察其在 NH_3 -SCR反应中的脱硝性能,并结合不同表征手段探讨其结构-性能关系,为HMT在脱硝领域的应用提供参考。

1 实验方案

1.1 材料设备

HMT购自中国河南省某公司, HNO_3 和Mn(NO_3)₂购自中国上海国药试剂有限公司(分析级),其他设备包括管式炉、干燥箱、水浴搅拌器、气体分析仪等。

1.2 制备方法

将HMT粉末清洗干净,85℃烘干。制备流程如图1所示,将5g的HMT放入10mL浓度为2mol/L的硝酸中静置3h,随后用去离子冲洗至中性,85℃烘干,标记为HMT-2M。将2g HMT-2M放入40mL去离子水中,按照不同质量分数负载量放入适量 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,在80℃下水浴搅拌4h,随后烘干。将烘干后的样品在450℃下空气氛围煅烧2h即可获得催化剂“HMT-2M- x Mn-450”, x 代表负载量(质量分数)。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、拉曼光谱、X射线光电子能谱(XPS)、氨气程序升温脱附(NH_3 -TPD)、氢气程序升温还原(H_2 -TPR)等方法对催化剂进行了表征。

1.4 实验操作

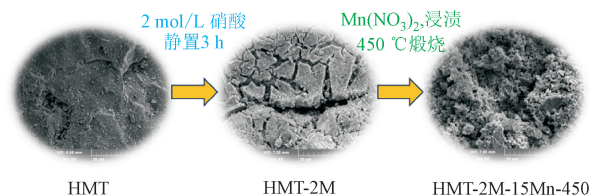
图1是反应装置示意图,采用内径8mm的石英管放置催化剂,实验前使用 N_2 冲洗反应器。混合气体组分包括 $\varphi(\text{NO})=500\times 10^{-6}$, $\varphi(\text{NH}_3)=500\times 10^{-6}$, $\varphi(\text{O}_2)=5\%$, N_2 为载气,空速(GHSV)为50000 m^3/h 。进行催化剂中毒实验时向混合气体引入 $\varphi(\text{SO}_2)=200\times 10^{-6}$ 和 $\varphi(\text{H}_2\text{O})=5\%$ 。表观活化能(E_a)用阿伦尼乌斯方程(Arrhenius)计算。

NO 转化率(C_{NO})和 N_2 选择性(S_{N_2})计算式如下

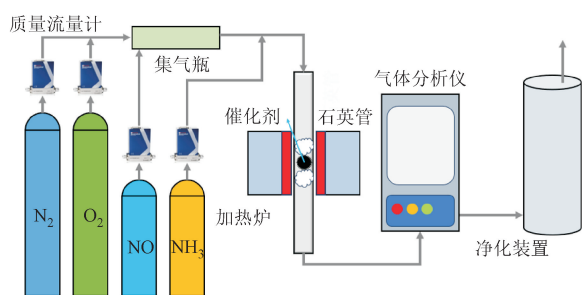
$$C_{NO} = \frac{c_{NO-in} - c_{NO-out}}{c_{NO-in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{N_2} = \frac{c_{NO-in} + c_{NH_3-in} - c_{NO-out} - c_{NH_3-out} - 2c_{N_2O-out}}{c_{NO-in} + c_{NH_3-in} - c_{NO-out} - c_{NH_3-out}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_{NO-in} 、 c_{NO-out} 、 c_{NH_3-in} 、 c_{NH_3-out} 和 c_{N_2O-out} 分别是进气口和出气口 NO、 NH_3 和 N_2O 的浓度。



(a) 催化剂制备流程图



(b) 固定床反应器示意图

图1 材料制备和反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the material preparation and reaction device

2 结果与讨论

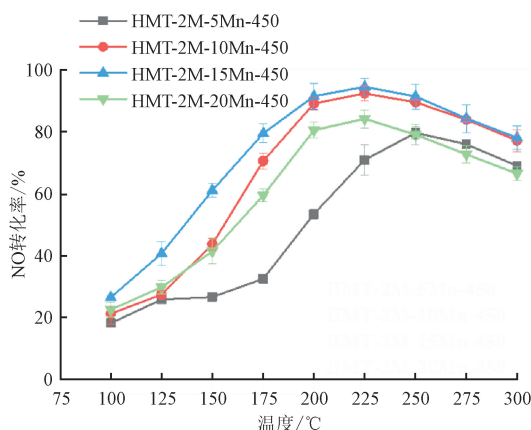
2.1 脱硝效果

图2显示了不同样品在 NH_3 -SCR 反应中的 NO 转化率、 N_2 选择性及表观活化能。在图2(a)中,100~300℃内所有负载锰 HMT 样品的 NO 转化率均显著优于原始 HMT。其中, HMT-2M-15Mn-450 在 225℃ 时 NO 转化率超过 95%,并在 200~250℃ 范围内,脱硝效果超过 90%,表现出较好的活性。HMT-2M-10Mn-450 也具有较好的脱硝性能,整体略低于 HMT-2M-15Mn-450。进一步比较不同锰负载量的样品可发现,随着 Mn 负载量由 5% 增加至 15%,脱硝效果逐渐提高;而当 Mn 负载量进一步增加至 20% 时,脱硝效果下降,可能与过量 Mn 导致活性物种团聚、比表面积下降有关^[6]。

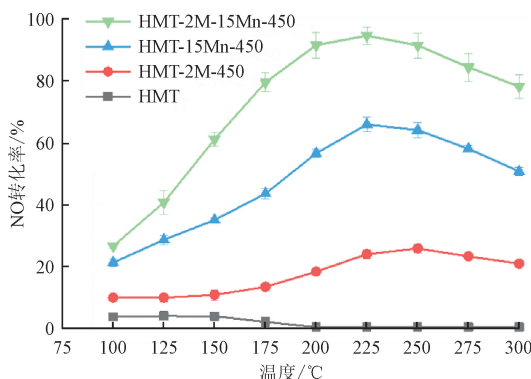
图2(b)是 HMT-2M-15Mn-450 相关对照组的脱硝效果,包括直接负载 Mn(HMT-15Mn-450)、单一酸处理(HMT-2M-450)以及原始 HMT 等。原

始 HMT 几乎不具备 SCR 活性,其 NO 转化率在整个测试温度范围内均低于 10%。这主要归因于其表面主要以 Fe^0 形式存在,缺乏有效的氧化还原活性中心和表面吸附位点。与 Fe_2O_3 等铁氧化物相比, Fe^0 难以在反应过程中提供可逆的电子转移路径,也不利于高活性表面氧物种(如吸附氧 O_a)的生成。直接负载 Mn 或单一酸处理均难以获得高效脱硝效果。将二者结合后,催化性能显著提升,进一步验证了酸改性与 Mn 组分之间的协同作用有利于活性组分分散与界面结构优化。

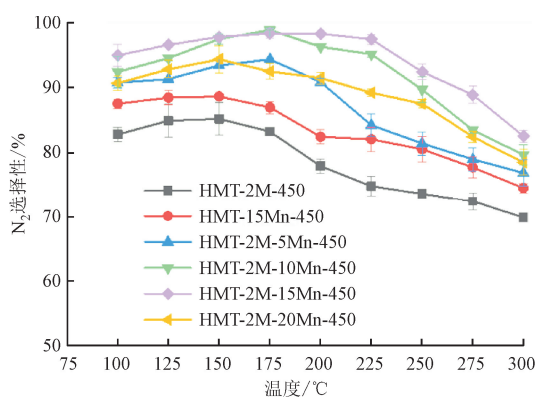
图2(c)显示了各样品的 N_2 选择性。除 HMT-2M-450 与 HMT-15Mn-450 外,其他样品的 N_2 选择性相对较高,且均随着温度的增加逐渐下降。HMT-2M-10Mn-450 和 HMT-2M-15Mn-450 的整体选择性最优,副反应较少,有利于 NO 向 N_2 的高效转化。图2(d)展示了部分样品的 E_a 。HMT-2M-15Mn-450 的 E_a 为 2.87 kJ/mol,显著低于其他样品,说明其在低温下具备更高的反应动力学优势。综合上述结果可知,HMT-2M-15Mn-450 催化剂在 NO 转化率、 N_2 选择性及表观活化能等关键指标上表现最优,适用于中、低温 SCR 反应条件,其优异性能归因于酸改性-Mn 组分之间的协同作用。



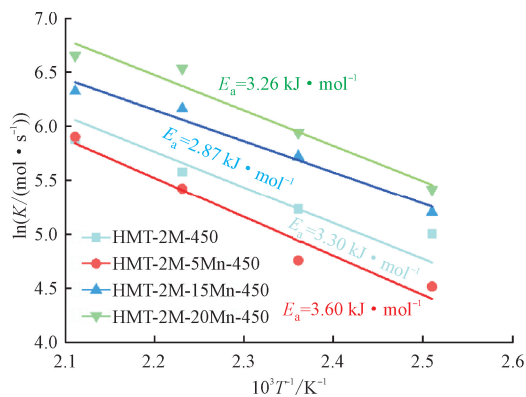
(a) 不同锰负载量催化剂的 NO 转化率



(b) 对照组催化剂的 NO 转化率



(c) 不同催化剂的氮气选择性



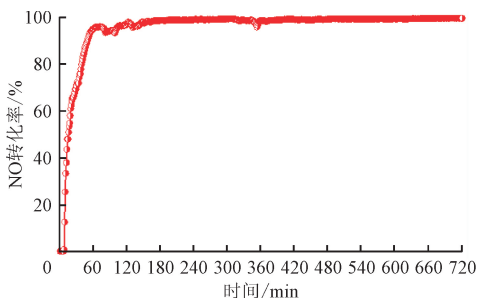
(d) 不同催化剂的表观活化能

图 2 不同催化剂的脱硝性能

Fig. 2 Denitration performance of different catalysts

2.2 运行稳定性和抗中毒性

图 3 展示了 HMT-2M-15Mn-450 在 200 °C 下连续使用 12 h 的脱硝效果。初始阶段 (0~30 min) 脱硝效果迅速上升, NO 转化率在 60 min 时已超过 95%, 随后趋于稳定, 并在整个反应过程中维持在 98%±1%。这表明 HMT-2M-15Mn-450 具有良好的反应活性与稳定性。此外, N₂ 选择性在初始阶段快速升高至 96% 以上, 并在 720 min 反应过程中基本维持稳定, 表明副反应 (如 NH₃ 氧化、N₂O 生成) 被有效抑制^[10]。



(a) NO 转化率

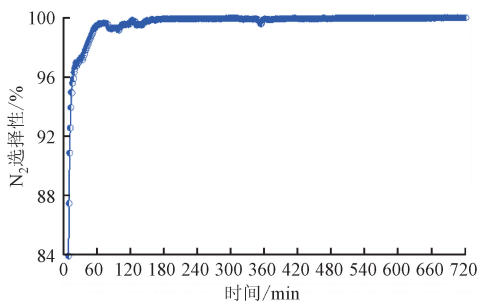
(b) N₂ 选择性

图 3 HMT-2M-15Mn-450 长时间使用的脱硝性能

Fig. 3 Long-term operation denitration performance of

HMT-2M-15Mn-450

图 4 展示了 HMT-2M-15Mn-450 在 SO₂ 和 H₂O 环境中的抗中毒性能。在前 30 min, NO 转化率均超过 95%, 30 min 时分别通入 SO₂ 和 SO₂ + H₂O。仅通入 SO₂ 后, NO 转化率先快速下降至 80%, 随后逐渐缓慢上升, 最后稳定在 91%。关闭 SO₂ 后, NO 转化率迅速上升至 95% 以上。

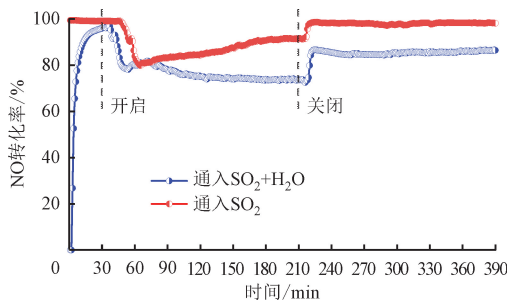


图 4 HMT-2M-15Mn-450 的抗中毒性能

Fig. 4 Anti-poisoning performance of HMT-2M-15Mn-450

这说明 HMT-2M-15Mn-450 具有良好的抗 SO₂ 中毒能力。通入初期脱硝效果的快速衰减与 SO₂ 对催化剂表面活性中心产生了短期抑制作用有关, SO₂ 与表面酸位点或金属氧化物发生化学反应生成硫酸盐或亚硫酸盐沉积, 阻碍 NH₃ 吸附及反应中间体迁移^[11]。NO 转化率随后逐渐回升说明 HMT-2M-15Mn-450 具备一定的自我恢复能力。这可能与表面酸位点数量充足、Mn 氧化物的氧化还原缓冲作用有关, 有助于减少 SO₂ 与活性位点间的不可逆反应^[10]。SO₂ 和 H₂O 一起通入后, NO 转化率快速下降至 70% 并逐渐稳定, 这与 H₂O 增强 SO₂ 在催化剂表面的吸附和硫酸盐的生成有关^[12-13]。关闭后, NO 转化率逐渐恢复至 87%, 但没有回归到初始水平。SO₂ 与表面酸性位点或 Mn/Fe 氧化物反应形成硫酸盐类物质, H₂O 则促进其吸附与迁移, 导致活性位点被稳定覆盖, 从而部分不可逆

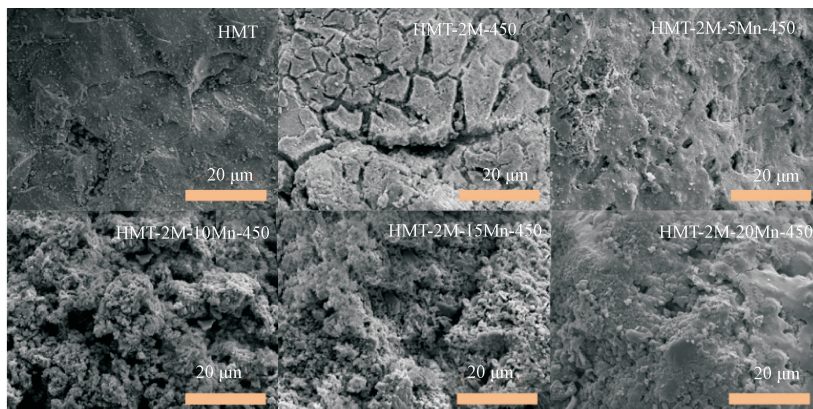
失活。在 SO_2 和 H_2O 共存下, NO 转化率仍可稳定在 87% 以上, 显示出 HMT-2M-15Mn-450 具有较强的抗中毒能力。

2.3 表面形貌

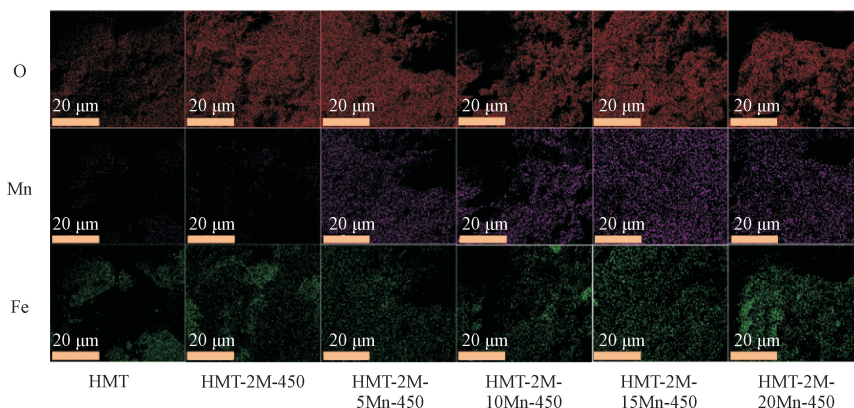
图 5 展示了相关样品的表面形貌及元素分布图谱。在图 5(a) 的 SEM 图像中, 原始 HMT 表面较为光滑, 结构致密, 孔隙结构不明显, 其天然形貌缺乏对活性组分的承载与分散能力。经过硝酸处理和 450°C 煅烧处理后, HMT-2M-450 表面形成大量裂纹、孔洞与粗糙结构。这说明, 酸处理能有效去除表面杂质, 并显著改善表面形貌, 有助于提升后续金属组分的负载和分散。在此基础上, 随着 Mn 负载量的增加, 样品表面逐渐出现形貌差异。HMT-2M-5Mn-450 表面初步出现颗粒状沉积, 说明低负载条件下 Mn 开始附着于载体表面; HMT-2M-10Mn-450 表面颗粒数量增多, 分布均匀, 表面粗糙度进一步提升; HMT-2M-15Mn-450 样品表现出最明显的活性组分分布特征, 片层结构清晰、锰颗粒沉积均匀且无明显团聚, 显示出良好的金属分散性和载体协同结构, 为其优异的脱硝性能提供了形貌支撑。继

续增加负载量后, HMT-2M-20Mn-450 表面颗粒呈现出局部团聚趋势, 部分区域出现块状物沉积, 过高负载导致 Mn 在表面堆积。这对其比表面积、孔隙率和孔体积均造成负面影响, 抑制反应物分子的扩散与活性位点的暴露, 从而降低脱硝效果^[14]。

在图 5(b) 的元素分布图中, 原始 HMT 表面的 Fe、O 信号最弱, 且 Fe 元素主要集中在局部区域, 分布不均匀, 说明其表面主要以 Fe^0 为主, 氧化程度较低, 且表面结构较为致密。经酸处理后 HMT-2M-450 的 Fe 和 O 信号强度显著增强, 元素分布更加均匀, 表明表面 Fe 暴露度提高, 且部分 Fe 已被氧化为 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} , 这与 SEM 观察到的裂纹、孔洞结构形成一致。加上负载后, 随着负载量增加, Mn 的信号逐步增强, HMT-2M-15Mn-450 样品的 Fe、Mn 及 O 信号最强且分布最均匀, 说明该配比下金属氧化物分散性最优。因此, 酸处理和适合的 Mn 负载量有助于改善 HMT 的表面结构和元素分布特性。HMT-2M-15Mn-450 表现出最佳的微观结构特征和良好的分散性, 为其优异的脱硝效果提供了重要的形貌基础。



(a) 不同催化剂的 SEM 图



(b) 不同催化剂的元素分布

图 5 不同催化剂的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of different catalysts

2.4 结构特性

图 6 是 HMT-2M-15Mn-450 的热质量曲线。在 50~300 ℃ 范围内,样品的总质量损失小于 1.5%,并且差热曲线未观察到明显的吸热或放热峰。这表明 HMT-2M-15Mn-450 在该温度范围内并无显著相变或分解反应,仅存在少量吸附水或羟基的脱附过程。HMT-2M-15Mn-450 在 300 ℃ 下表现出良好的热稳定性,为其应用于中、低温脱硝反应提供了热力学基础和结构保障。

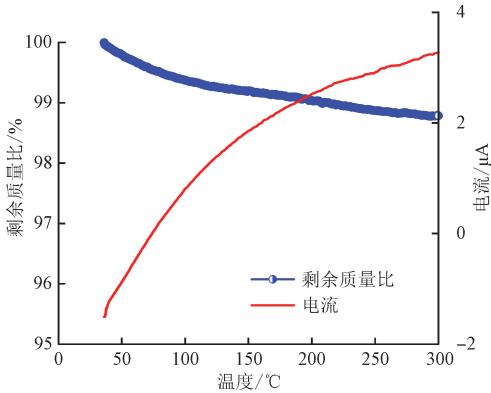
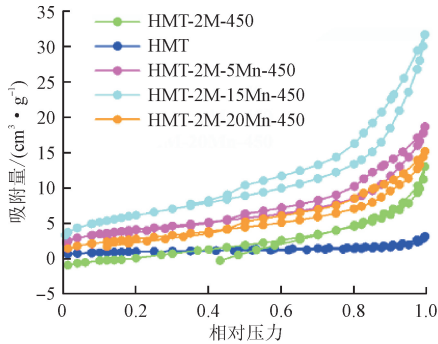


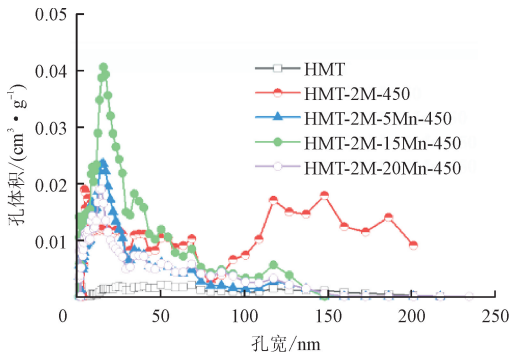
图 6 HMT-2M-15Mn-450 的热质量曲线
Fig. 6 TG curve of HMT-2M-15Mn-450

图 7 和表 1 是各样品的氮气吸附脱附曲线、孔径分布及孔体积结果。除 HMT 外,其他样品等温线均呈典型的Ⅳ型等温线类型,表明其具有介孔结构^[15-16]。HMT 的比表面积为 2.91 m²/g,孔体积仅为 0.003 5 cm³/g,平均孔径为 3.82 nm,整体结构较为致密,孔隙发育不充分。酸处理后,HMT-2M-450 的比表面积略提升至 4.29 m²/g,孔体积亦增长,反映出酸处理能在一定程度上去除杂质、清除堵塞孔道。负载 Mn 后,样品的比表面积显著提高,HMT-2M-5Mn-450、HMT-2M-15Mn-450 分别达到 14.03 m²/g 和 21.53 m²/g,对应的孔体积也分别提升至 0.025 8 cm³/g 和 0.044 6 cm³/g,表明适量 Mn 的引入不仅未造成孔道堵塞,反而有助于表面活性位点的暴露与孔结构的进一步发展。其中 HMT-2M-15Mn-450 的孔结构最发达,平均孔径约为 6.77 nm,有利于气体反应物的扩散与催化反应过程的进行^[17]。Mn 负载量增加至 20% 时,HMT-2M-20Mn-450 的比表面积下降至 9.87 m²/g,结合 SEM 图像可以判断出是过量 Mn 氧化物团聚导致孔道堵塞,从而降低了比表面积与孔体积。在孔径分布图中,原始 HMT 的孔径集中在较小范围,酸洗处理后孔径范围拓展,负载 Mn 后孔径分布拓宽。HMT-2M-15Mn-450 的中等孔径与最大孔体积有助于反

应物分子的快速扩散和产物脱附。



(a)不同催化剂的氮气吸附脱附曲线



(b)不同催化剂的孔径分布

图 7 不同催化剂的氮气物理吸附图谱

Fig. 7 Physical adsorption spectra of nitrogen with different catalysts

表 1 不同催化剂样品的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of different catalyst samples

催化剂样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
HMT	2.91	0.003 5	3.82
HMT-2M-450	4.29	0.019 8	15.21
HMT-2M-5Mn-450	14.03	0.025 8	6.28
HMT-2M-15Mn-450	21.53	0.044 6	6.77
HMT-2M-20Mn-450	9.87	0.022 4	7.03

图 8 是不同催化剂样品的 XRD 图谱,其中 PDF # 97-024-5851 为 Fe₂O₃ 的标准卡片。原始 HMT 具有较明显的 Fe 氧化物特征峰,酸处理后,衍射峰强度显著减弱,推测其部分晶体结构被破坏或转变为非晶态结构。负载 Mn 后,XRD 图谱中未观察到新的 Mn 氧化物(如 MnO₂、Mn₂O₃ 等)特征峰,Fe 氧化物特征峰的强度随着 Mn 负载量的增加逐渐减弱。Mn 氧化物未出现明显特征峰,说明其在催化剂表面呈高度分散状态或以无定形结构存在,这种状态有利于形成更多活性位点并提升催化反应效率。

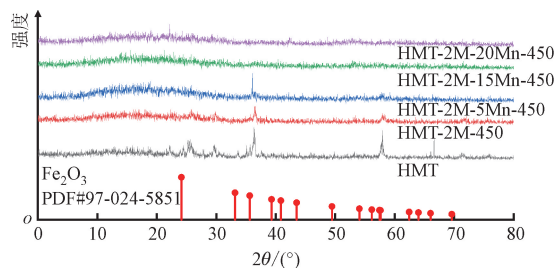


图8 不同催化剂的XRD图谱

Fig. 8 XRD pattern of different catalysts

为进一步探究金属氧化物的存在状态,采用拉曼光谱对各样品进行分析,如图9所示。HMT几乎不显示明显的特征拉曼峰,说明其中活性金属氧化物结构较弱或信号被强背景所掩盖。经酸洗处理后,HMT-2M-450在 $200\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 区间出现多个弱峰,可归属于Fe—O键振动模式^[18]。它们对应于无定形Fe氧化物或羟基配位结构。说明酸处理不仅暴露了部分表面活性位点,还能生成非晶态Fe—O。负载Mn后的样品出现多个强烈峰。HMT-2M-15Mn-450在 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,000\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 区间内出现了大量Fe—O、Mn—O特征峰。这表明,HMT-2M-15Mn-450中 MnO_x 和 FeO_x 的无定形结构最为丰富,活性位点充分暴露,且存在部分Mn-Fe协同作用。作为对比,低负载样品(HMT-2M-5Mn-450)与高负载样品(HMT-2M-20Mn-450)中拉曼峰强度均低于HMT-2M-15Mn-450,表明过量或不足的负载均可能导致金属氧化物分散性下降或团聚,从而影响表面结构暴露度。结合XRD和拉曼分析结果可知,适量酸处理有助于改善HMT表面金属组分的分散状态,适量Mn负载(HMT-2M-15Mn-450)能够显著提高表面无定形 MnO_x 和 FeO_x 的丰富度和可暴露性,从而为脱硝反应提供更多的活性位点。

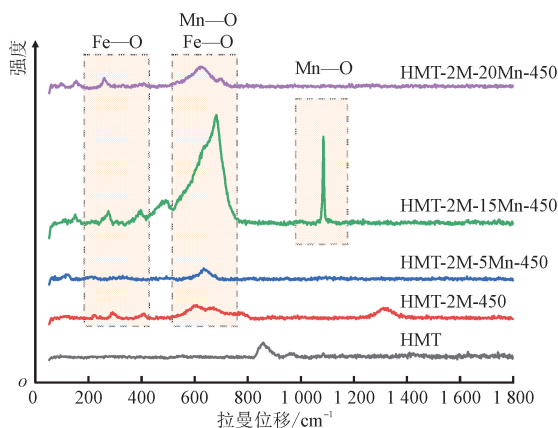


图9 不同催化剂的拉曼图谱

Fig. 9 Raman pattern of different catalysts

在红外光谱中所有样品在 $3\,600\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 内出现一个宽阔吸收带,可归属为表面羟基的伸缩振动^[14,19],如图10所示。随着Mn负载量的增加,该羟基吸收带逐渐增强,HMT-2M-15Mn-450和HMT-2M-20Mn-450样品表现明显,这说明在载体表面高度分散的Mn氧化物能诱导生成更多的羟基位点。在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应于吸附水中H—O—H的弯曲振动。 $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内主要体现金属和氧的特征振动。HMT和HMT-2M-450可以观察到Fe—O的特征,负载Mn的样品中能观察到清晰的Mn—O和Fe—O特征。HMT-2M-5Mn-450峰位数量偏少且振幅较弱,这与Mn氧化物分布不足有关。HMT-2M-15Mn-450样品的M—O峰位数量适中、分布均衡、强度较高。HMT-2M-20Mn-450的峰强度与HMT-2M-15Mn-450相比有所下降,这与其表面Mn氧化物的团聚沉积有关。

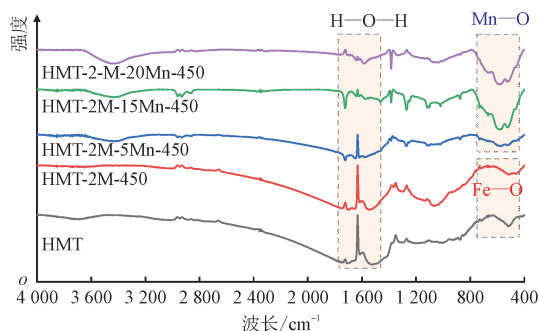


图10 不同催化剂的红外图谱

Fig. 10 FTIR pattern of different catalysts

2.5 表面位点

对各样品进行XPS表征,结果如图11及表2所示。在图11(a)中,所有样品均表现出C—H(284.8 eV 附近)、C—O(286.2 eV 附近)和C=O(288.6 eV 附近)特征峰^[20-21],说明它们表面含有一定数量的含氧官能团。酸处理后,HMT-2M-450的C—O与C=O组分略增强,这与酸处理引入的羧基等基团有关^[22]。在图11(b)中, 533 eV 附近为C—O物种, $531\sim 532\text{ eV}$ 处为表面吸附氧(O_a), 529 eV 附近则归属于晶格氧(O_b)^[2,23]。HMT的 O_a 占比 41.14% ,C—O占比高达 58.86% ,说明其表面主要由有机官能团构成,活性氧较少。酸处理后,HMT-2M-450中 O_a 占比上升至 47.76% ,表明酸处理显著增强了 O_a 的暴露。负载Mn后的样品出现了 O_b 的特征峰,随Mn负载量的增加逐渐增加。HMT-2M-15Mn-450具有较多的 O_b 和 O_a ,Mn负载不仅转变了原始氧官能团的分布,而且有效促进了 O_b 和 O_a 的富集。

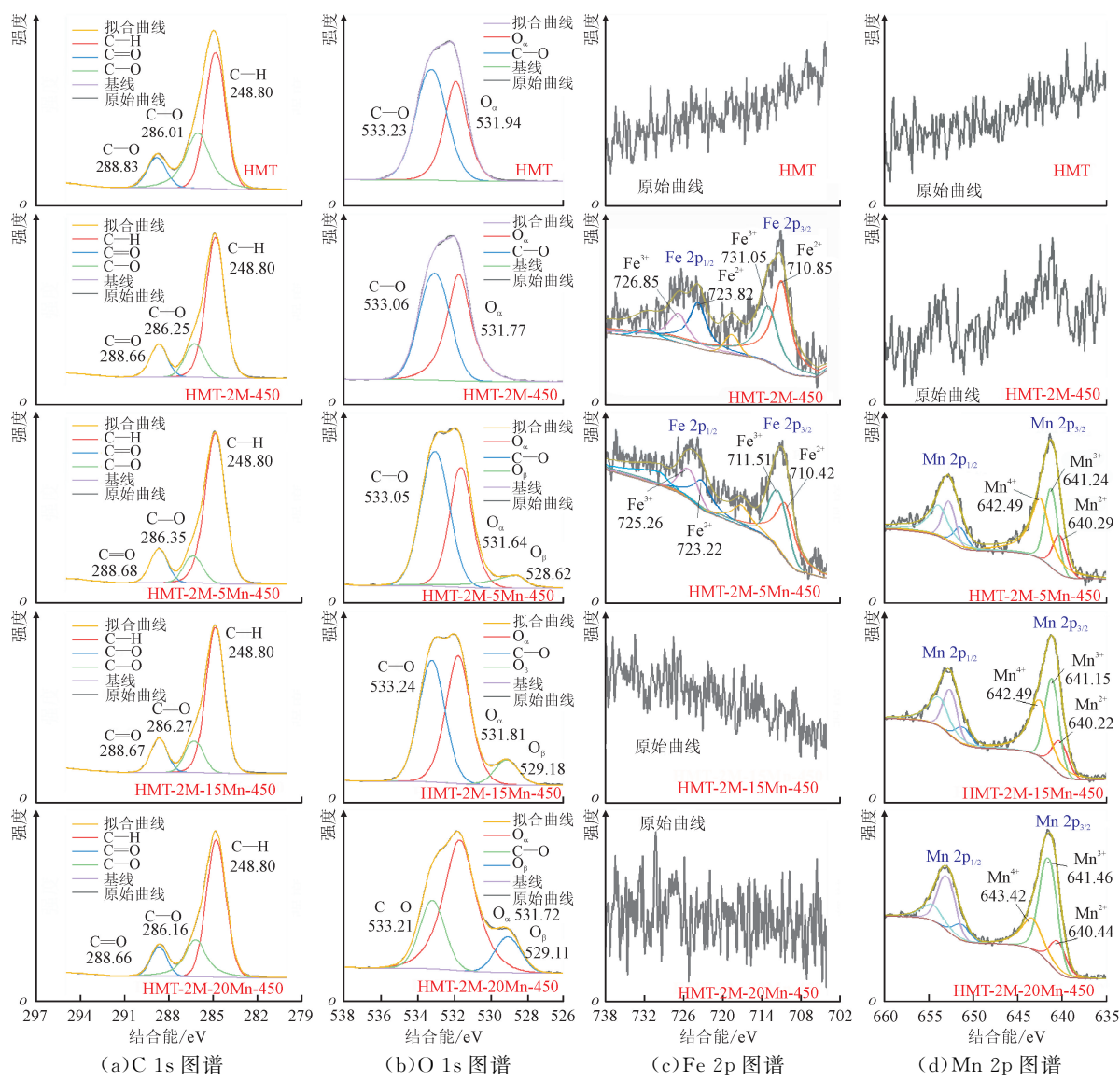


图 11 不同催化剂的 XPS 图谱
Fig. 11 XPS pattern of different catalysts

表 2 不同催化剂的 XPS 结果
Table 2 XPS results of different catalysts

催化剂样品	参数	O			Mn			Fe	
		O _α	O _β	C—O	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
HMT	面积	96 261		137 747					
	占比/%	41. 14		58. 86					
HMT-2M-450	面积	128 550		140 593				6 055	8 815
	占比/%	47. 76		52. 24				40. 72	59. 28
HMT-2M-5Mn-450	面积	71 956	15 387	96 872	5 688	4 066	1 790	8 312	9 161
	占比/%	39. 06	8. 35	52. 59	49. 27	35. 22	15. 51	47. 57	52. 43
HMT-2M-15Mn-450	面积	106 656	19 384	103 559	12 221	10 185	4 217		
	占比/%	46. 45	8. 44	45. 11	45. 90	38. 26	15. 84		
HMT-2M-20Mn-450	面积	181 938	36 239	67 690	12 004	27 855	7 512		
	占比/%	63. 64	12. 68	23. 68	25. 34	58. 80	15. 86		

注:表中面积指样品曲线包含的面积,占比为各特征峰面积占总面积的百分比。

在图 11(c)中,HMT 未出现明显的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 特征峰,这主要是由于铁元素以 Fe^0 为主,且表面覆盖了较厚的氧化层。经过酸处理后的 HMT-2M-450 出现了较为清晰的 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 特征峰,表明酸处理过程暴露了部分 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} [24-25]。随着 Mn 负载量的增加,Fe 的 XPS 信号逐渐消失。HMT-2M-5Mn-450 的 $\text{Fe } 2p$ 特征峰强度略微强于 HMT-2M-450,但 HMT-2M-15Mn-450 和 HMT-2M-20Mn-450 的 $\text{Fe } 2p$ 特征峰几乎消失,说明 Fe 在这些样品中被严重遮蔽。结合 SEM 图像中样品(HMT-2M-20Mn-450)表面出现的块状沉积现象,可以认为较高 Mn 负载量在表面形成了致密的 Mn 氧化物包覆层,从而屏蔽了大部分 Fe 位点的 XPS 探测信号。这也间接表明 Mn 氧化物与载体发生了较强的相互作用,改变了表面元素分布。

在图 11(d)中,仅在负载 Mn 的样品中出现明显信号,HMT-2M-5Mn-450、HMT-2M-15Mn-450 与 HMT-2M-20Mn-450 在 640~644 eV ($\text{Mn } 2p_{3/2}$) 处出现 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 与 Mn^{2+} 的多重峰结构,说明 Mn 以多价态形式共存 [10, 26]。HMT-2M-15Mn-450 中 Mn^{4+} 面积占比最高(45.9%),说明适量 Mn 负载(质量含数为 15%)有利于高价态 Mn 的形成。 Mn^{4+} 具有较强的氧化还原循环能力,有助于增强 NO 的氧化和 NH_3 的活化 [2],这也是 HMT-2M-15Mn-450 脱硝效果相对最强的一个原因。此外,引入 Mn 伴随着表面 O 含量持续提升,表明 Mn 氧化物负载促进了表面氧物种的富集。

图 12 是不同催化剂的 H_2 -TPR 图谱。HMT 几乎无明显还原峰,仅在高温区($>600^\circ\text{C}$)出现微弱的峰。这与其表面以稳定的 Fe^0 为主,几乎不存在易还原的 Fe 氧化物等有关,氧化还原活性弱。经过酸处理和 Mn 负载后,样品出现明显的 H_2 还

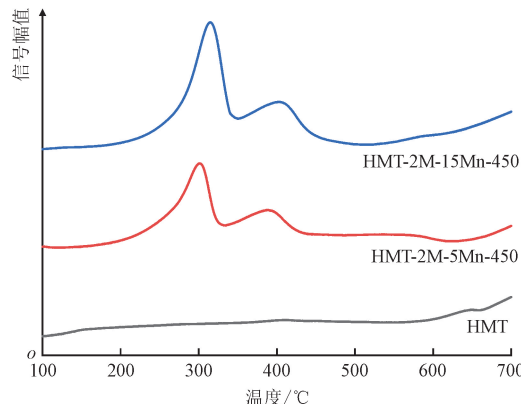
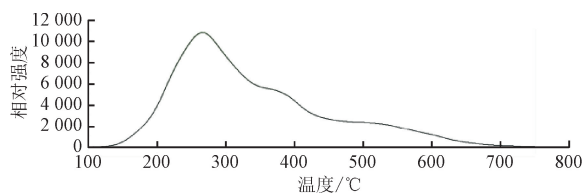


图 12 不同催化剂的 H_2 -TPR 图谱

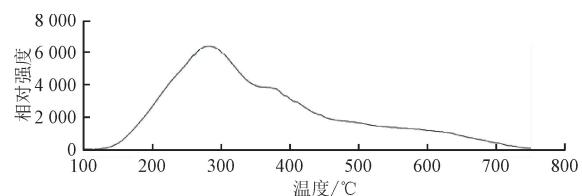
Fig. 12 H_2 -TPR pattern of different catalysts

原峰。HMT-2M-5Mn-450 和 HMT-2M-15Mn-450 在 300°C 和 400°C 均出现两个明显的还原峰,分别对应 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ / $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 等还原过程 [27-28]。HMT-2M-15Mn-450 的还原峰强度显著增强且峰面积增加,这与更多的 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 以及 Fe^{3+} 参与还原反应有关。从中可以看出,酸处理 Mn 负载能显著增加 HMT 的氧化还原能力,在中、低温区展现出更强的电子迁移与氧迁移能力。

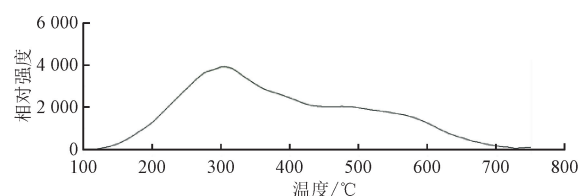
采用 NH_3 -TPD 对不同催化剂的表面酸性进行分析,结果如图 13 所示。3 种催化剂均显示出较强的 NH_3 脱附峰,表明其表面存在多种酸位点。低温区($150 \sim 300^\circ\text{C}$)主要对应弱酸位点,中温区($300 \sim 450^\circ\text{C}$)主要为中强酸位点,高温区($450 \sim 650^\circ\text{C}$)则归因于强酸位点 [2]。随着 Mn 负载量的增加,样品整体脱附峰面积逐渐扩大,表明表面酸位点数量同步提升。HMT-2M-15Mn-450 样品在中温区域($200 \sim 400^\circ\text{C}$)表现出强烈的 NH_3 脱附峰,说明其表面富含中强酸位点,这被认为对 NH_3 的吸附与逐步解吸具有良好的可逆性,更有利于 NH_3 -SCR 反应在较宽温度范围内稳定进行。



(a) HMT-2M-20Mn-450



(b) HMT-2M-15Mn-450



(c) HMT-2M-5Mn-450

图 13 不同催化剂的氨气化学吸附图谱

Fig. 13 NH_3 -TPD pattern of different catalysts

2.6 结构-性能分析

对 HMT-2M-15Mn-450 进行了瞬态实验,结果如图 14 所示。0~30 min 内 NO 吸附到达稳定状

态,随后启动实验。在 30 min 时通入 O_2 , $w(NO)$ 缓慢下降,表明 O_2 的引入促进了 NO 的氧化(部分 NO 氧化生成 NO_2),以及表面 O_a 的生成^[29]。在 60 min 时关闭 O_2 , $w(NO)$ 逐渐回升至初始值。NO 氧化过程逐渐停止。90 min 时通入 NH_3 , $w(NO)$ 迅速下降,随后又逐渐上升,在此期间 $w(NH_3)$ 在 $w(NO)$ 下降期间保持平稳,随后随着 $w(NO)$ 上升也逐渐增加。这与 NH_3 和表面残留 NO_2 、硝酸盐类物种及 O_a 发生 SCR 反应有关^[30]。 $w(NO)$ 上升则与表面 NO_2 与 O_a 物种的耗尽,以及表面酸位点逐渐被 NH_3 覆盖饱和有关,体现出该体系中埃利-里德尔(E-R)机制与朗缪尔-欣谢尔伍德机制(L-H)机制的协同存在。

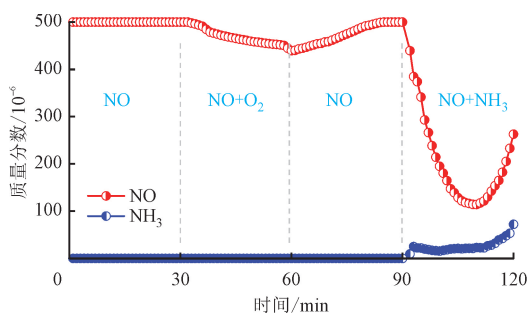


图 14 HMT-2M-15Mn-450 的瞬态响应实验结果

Fig. 14 Result of transient response experiment of HMT-2M-15Mn-450

结合上述讨论, HMT-2M-15Mn-450 的结构-性能关系如图 15 所示。硝酸处理有效破除原始 HMT 致密表面(见图 5(a)), 形成多级孔道(BET 比表面积为 $21.53 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布优化至 $5\sim 30 \text{ nm}$), 并暴露出较多的部分 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 位点, 其介孔结构有利于反应气体的吸附和扩散。质量分数为 15% 的 Mn 负载在 HMT 表面构建无定形金属氧化物相(XRD 微弱特征峰, 拉曼光谱 Mn—O/Fe—O 协同振动), 实现 Mn 高度分散(EDS 元素分布均匀)与多价态共存。 $Mn^{4+}/Mn^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 氧化还原对与高活性 O_a 在表面能形成大量酸位点, 有利于 NH_3 的活化和反应中间体的转化。拉曼光谱进一步揭示其表面存在大量缺陷结构和无定形 Mn 氧化物, 有利于氧迁移和表面活性氧的生成。中强酸位点与介孔结构的空间匹配有效调控 L-H 与 E-R 反应路径, 实现 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 内大于 90% 的 NO 转化率($E_a=2.87 \text{ kJ/mol}$)及超过 95% 的 N_2 选择性。HMT-2M-15Mn-450 在 200°C 下连续运行 12 h 后 NO 转化率仍保持在 95% 以上, 说明其具有良好的热稳定性与抗失活能力。因此, HMT-2M-15Mn-450 通过载体改性和 Mn 负载的协同调控实现了结构优化、酸性增强和氧化还原性能提升, 从而赋予其优异的中低温脱硝活性与长期运行稳定性。

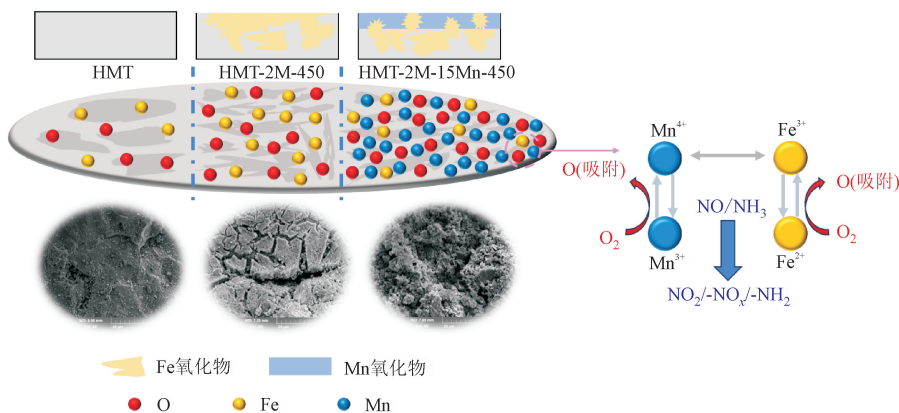


图 15 HMT-2M-15Mn-450 的结构-性能关系示意图

Fig. 15 Structure-effect schematic diagram of HMT-2M-15Mn-450

3 结 论

本文以 HMT 为载体, 通过酸改性与负载锰协同调控的方法制备 NH_3 -SCR 脱硝催化剂, 考察其中低温脱硝反应中的性能表现, 并结合多种手段探讨了催化剂的结构-性能关系, 得到如下主要结论。

(1) 以 2 mol/L 硝酸对 HMT 进行预处理, 可有效破除表面致密结构、生成多级孔道并暴露更多活性位点, 有利于后续金属组分的负载与分散。在质量分数为 15% 的 Mn 负载量和 450°C 煅烧条件下, 形成的 HMT-2M-15Mn-450 催化剂具有较高的比表面积、中等孔径与较大孔容, 为 SCR 反应提供良好扩散通道。

(2)HMT-2M-15Mn-450 催化剂在 200~250 °C 温度范围内 NO 转化率超过 90%,温区宽,表观活化能最低;在空速 50 000 m³/h 条件下展现出良好的稳定性及较好的抗 SO₂/H₂O 中毒能力。

(3)XPS 和 TPR 等表征结果表明,催化剂中富含 Mn⁴⁺、O₆ 和中强酸性位点,在 SCR 反应中协同促进 NH₃ 吸附、NO 氧化及中间物种反应。结果验证了酸处理与锰负载的协同作用是提升 HMT 基催化剂低温脱硝性能的关键因素,为 HMT 等铁基矿物材料的资源化高值利用提供了理论依据和技术参考。

参考文献:

- [1] FAN Hao, WANG Rui. Low-temperature NH₃-SCR reaction over 3D Cu/Fe-TiO₂-rGO composite catalyst synthesized by photoreduction method [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450(Part 2): 138152.
- [2] SONG Kunli, SHI Jianwen, ZHOU Xinya, et al. Design of dual-ligand coordination in metal organic frameworks for breaking the seesaw effect between de-NO_x activity and N₂ selectivity [J]. Applied Catalysis: B Environment and Energy, 2024, 354: 124131.
- [3] LI Maofan, GAO Meng, HE Guangzhi, et al. Mechanistic insight into the promotion of the low-temperature NH₃-selective catalytic reduction activity over Mn₂Ce_{1-x}O_y catalysts: a combined experimental and density functional theory study [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(9): 3875-3882.
- [4] LIU Zhi, SUN Guangxun, CHEN Chong, et al. Fe-Doped Mn₃O₄ spinel nanoparticles with highly exposed Fe_{oct}-O-Mn_{tet} sites for efficient selective catalytic reduction (SCR) of NO with ammonia at low temperatures [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(12): 6803-6809.
- [5] SONG Kunli, GUO Kaiyu, MAO Siman, et al. Insight into the origin of excellent SO₂ tolerance and de-NO_x performance of quasi-Mn-BTC in the low-temperature catalytic reduction of nitrogen oxide [J]. ACS Catalysis, 2023, 13(7): 5020-5032.
- [6] CHENG Siqing, XU Fang, YANG Shan, et al. Modulating the activity and SO₂ resistance of α-Fe₂O₃ catalysts for NH₃-SCR of NO_x via crystal facet engineering [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(20): 8955-8965.
- [7] SUN Yongqing, JU Kai, CAO Yixi, et al. Enhanced nitrate removal and nitrogen-selective conversion mechanism of a combined sponge iron/biochar/manganese sand system [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2022, 181: 343-353.
- [8] LI Jianmin, ZENG Wei, LIU Hong, et al. Performances and mechanisms of simultaneous nitrate and phosphate removal in sponge iron biofilter [J]. Biore-source Technology, 2021, 337: 125390.
- [9] 张致远, 李羽佳, 张政, 等. 海绵铁在污水处理中的研究及应用现状 [J]. 化工时刊, 2024, 38(3): 44-47. ZHANG Zhiyuan, LI Yujia, ZHANG Zheng, et al. Research and application status of sponge iron in wastewater treatment [J]. Chemical Industry Times, 2024, 38(3): 44-47.
- [10] SONG Kunli, GAO Chen, LU Peng, et al. Bimetallic modification of MnFeO_x nanobelts with Nb and Nd for enhanced low-temperature de-NO_x performance and SO₂ tolerance [J]. Fuel, 2023, 331(Part 1): 125861.
- [11] WEI Lingang, GUO Ruitang, ZHOU Jue, et al. Chemical deactivation and resistance of Mn-based SCR catalysts for NO_x removal from stationary sources [J]. Fuel, 2022, 316: 123438.
- [12] SUN Hong, LIU Zhigang, WANG Ying, et al. Novel metal-organic framework supported manganese oxides for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: promotional role of the support [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380: 120800.
- [13] YAN Qinghua, CHEN Sining, ZHANG Cheng, et al. Synthesis and catalytic performance of Cu₁Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_x mixed oxide as low-temperature NH₃-SCR catalyst with enhanced SO₂ resistance [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2018, 238: 236-247.
- [14] FAN Hao, SHEN Zhenxing, WANG Xiuru, et al. Kiwi twig biochar recycling promoting the reduction of NO by a MnO₂ catalyst [J]. Applied Surface Science, 2022, 596: 153644.
- [15] SONG Bo, SHEN Zhenxing, WANG Zitong, et al. Resource utilization of red mud with biochar to prepare high-efficiency denitration catalysts [J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 502: 145386.
- [16] YUAN Lei, SHEN Jimin, CHEN Zhonglin, et al. Role of Fe/pumice composition and structure in promoting ozonation reactions [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2016, 180: 707-714.
- [17] XU Junqiang, LIU Qing, ZHENG Tao, et al. Comparing low-temperature NH₃-SCR activity, operating temperature window and kinetic properties of the Mn-Fe-Nb/TiO₂ catalysts prepared by different methods [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 356 (Part B): 129906.
- [18] DAS S, HENDRY M J. Application of Raman spec-

- troscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes [J]. *Chemical Geology*, 2011, 290(3/4): 101-108.
- [19] FAN Hao, FAN Jie, CHANG Tian, et al. Low-temperature Fe-MnO₂ nanotube catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(19): 6553-6563.
- [20] ZHOU Wei, RAJIC L, MENG Xiaoxiao, et al. Efficient H₂O₂ electrogeneration at graphite felt modified via electrode polarity reversal: utilization for organic pollutants degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 428-439.
- [21] GAO Chao, WANG Nanfang, PENG Sui, et al. Influence of Fenton's reagent treatment on electrochemical properties of graphite felt for all vanadium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 193-202.
- [22] CHEN Xu, WANG Lida, JIN Jingjing, et al. Bifunctional boron-nitrogen-containing graphite felt cathode for highly efficient treatment on dye wastewater depending on the metal-free electro-Fenton process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 347: 127600.
- [23] LIU Jiaming, JI Zhiyong, SHI Yabin, et al. Effective treatment of levofloxacin wastewater by an electro-Fenton process with hydrothermal-activated graphite felt as cathode [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266(Part 3): 115348.
- [24] GONG Zhiqiang, MA Jun, WANG Dong, et al. Insights into modified red mud for the selective catalytic reduction of NO_x: activation mechanism of targeted leaching [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122536.
- [25] SONG Bo, WANG Zhaoyang, LI Junfeng, et al. Volcanic rock: a new type of particle electrode with excellent performance, which can efficiently degrade norfloxacin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131940.
- [26] LI Yonglong, LI Guobo, ZOU Yu, et al. Unveiling the remarkable de NO_x performance of MnMoVO_x catalysts via dual regulation of the redox and acid sites [J]. *Applied Catalysis: B Environment and Energy*, 2024, 344: 123612.
- [27] LI Junchen, ZHANG Cheng, LI Quan, et al. Promoting mechanism of SO₂ resistance performance by anatase TiO₂ {001} facets on Mn-Ce/TiO₂ catalysts during NH₃-SCR reaction [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 251: 117438.
- [28] NIU Cihang, WANG Baorui, XING Yi, et al. Thulium modified MnO_x/TiO₂ catalyst for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with ammonia [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 125858.
- [29] LIU Shanjian, FENG Xiangdong, LIU Zhuwei, et al. Nitrogen doping in porous biochar from cotton stalk with H₃PO₄ activation for reduction of NO_x with NH₃-SCR at low temperatures: characteristics and catalytic activity analysis [J]. *Fuel*, 2023, 332(Part 2): 126256.
- [30] FENG Xiangdong, LIU Shanjian, YUE Kang, et al. Insight into the promotional effect of Mn-modified nitrogenous biochar on the NH₃-SCR denitrification activity at low temperatures [J]. *Energy*, 2023, 285: 129323.

(编辑 杜秀杰)