节能环保与综合利用

烧结烟气条件下微波催化直接分解 NO 脱硝试验

易钰涵[1]，康建刚[2]，余春沐[1]，杨本涛[2]，魏进超[2]，周继承[1]，徐文涛[1]
（1. 湘潭大学 化工学院，湖南 湘潭 411105；2. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205）

摘要：复杂烧结烟气条件下，实现低温高效直接分解 NO 具有极大挑战性。在低温过量 O_2 且含 SO_2 和 CO_2 气氛下，本文通过研制 $CeO_2/MgCo_2O_4-40\%BaCO_3$ 催化剂用于微波催化高效直接分解 NO，并考察该催化剂的脱硝和抗硫性能；通过 XRD 和 TEM 表征分析催化剂失活以及改性后失活得到改善的原因。结果表明：当进入气体中 CO_2 体积分数为 5% 时，该微波催化剂的脱硝率几乎保持稳定；引入 CeO_2 后，该微波催化剂的抗硫性能明显提升，在 SO_2 体积分数为 0.1% 气氛下，当反应温度仅为 250 ℃ 时，该微波催化剂可实现 99.9% 的 NO 转化率和 99.9% 的 N_2 选择性；TEM 结果表明，反应前后，该催化剂的形貌特征无明显差异。本文建立的微波催化直接分解 NO 的脱硝新方法，可为复杂烧结烟气条件下绿色深度脱硝提供新途径。

关键词：NO 直接分解；微波催化；$CeO_2/MgCo_2O_4-40\%BaCO_3$；脱硝性能；抗硫性能；抗二氧化碳性能
中图分类号：TF046.4；X701.7；O643.36$^+$1　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000－8764(2024)02－0099－08
doi：10.13403/j.sjqt.2024.02.030

Research on direct decomposition of NO by microwave catalysis under condition of sintering flue gas

YI Yuhan[1], KANG Jiangang[2], YU Chunmu[1], YANG Bentao[2], WEI Jinchao[2],
ZHOU Jicheng[1], XU Wentao[1]
(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China;
2. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: It is a great challenge to realize direct decomposition of NO at low temperature and high efficiency under complex sintering flue gas conditions. A $CeO_2/MgCo_2O_4-40\%BaCO_3$ catalyst is developed for the efficient direct decomposition of NO in microwave catalysis under the condition of low temperature with excess O_2 and some SO_2 and CO_2, and then the denitration performance and sulfur resistance of the catalyst are investigated. XRD and TEM characterization are used to analyze the catalyst deactivation and the reasons for the improvement of the deactivation after modification. The results show that the denitrification rate of the microwave catalyst is almost stable when the volume fraction of CO_2 in the inlet gas is 5%. After CeO_2 is introduced, the sulfur resistance of the microwave catalyst is obviously improved. Under the atmosphere of 0.1% SO_2 volume fraction and the reaction temperature is only 250 ℃, the microwave catalyst could achieve 99.9% NO conversion and 99.9% N_2 selectivity. TEM results show that there is no obvious difference in the topography features of the catalyst before and after the reaction. The new denitration method of direct decomposition of NO by microwave catalysis established in this paper can provide a new way for green deep denitration under complex sintering flue gas condition.

Key words: direct decomposition of NO; microwave catalysis; $CeO_2/MgCo_2O_4-40\%BaCO_3$; denitration performance; sulfur resistance; carbon dioxide resistance

收稿日期：2022－11－01；**修回日期：**2023－02－10
基金项目：中冶长天科研开发基础研究基金资助项目(2020JCYJ02)；国家自然科学基金面上项目(22178295)
作者简介：易钰涵(1998—)，男，硕士研究生，从事微波催化脱硝的研究。
通信作者：徐文涛(1988—)，男，教授，博士生导师，从事微波多相催化反应工程及其在化工、能源与环境领域的应用研究。

氮氧化物(NO_x)是我国主要大气污染物之一[1-2]，会导致如烟雾、光化学烟雾、臭氧消耗和酸雨等严重的环境问题[3-4]。钢铁厂排放的烧结烟气中组分极其复杂，除 NO_x 外，还含有 SO_2、H_2O、O_2、CO_2 等。2019 年 4 月，生态环境部等部门联合印发《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》，提出 NO_x 排放质量浓度小时均值不高于 50 mg/m^3。现阶段，部分企业选用低温选择性催化还原法(SCR)来处理烧结烟气 NO_x 的超低排放，但 SCR 脱硝技术存在运行费用较高、需要添加有毒的还原剂、烟气泄露和排放未反应完全且有毒的 NH_3 等缺陷，因此，非常有必要开发高效环保的脱硝新方法。直接催化分解 NO 脱硝由于不需要 NH_3、CO、CH_4 等还原剂，不产生二次污染，被认为是最具吸引力的方法，但此反应活化能高达 364 kJ/mol，在动力学上很难进行[5-6]。到目前为止，在常规反应模式下被广泛报道的直接分解 NO 的催化剂，有金属氧化物类和分子筛催化剂等。金属氧化物通常仅在非常高的反应温度下对直接分解 NO 表现出良好的催化性能，但存在严重的氧阻碍现象，同时烟气中的 SO_2、CO_2 和水气也会导致金属氧化物类催化剂失活。近年来，利用微波辐射加速化学反应引起了人们极大的兴趣。黄卡玛等[7]研究发现微波能够改变分子之间的相互作用，显著提高某些化学反应的速度和改变反应的机制。唐军旺[8]对 Fe/ZSM-5 催化剂的脱硝性能进行了研究，结果表明在微波加热模式下 Fe/ZSM-5 直接分解 NO 可达到 70% 的脱除率；同时，Fe/ZSM-5 催化剂在常规加热模式下几乎没有催化分解 NO 的活性。但到目前为止，在复杂烧结烟气条件下(SO_2 质量浓度 < 35 mg/m^3；O_2、H_2O、CO_2 体积分数分别为 16%、10%、5%)，微波催化直接分解 NO 尚未见报道，因此急需开发在该条件下微波催化直接催化分解 NO 的新方法。由于 SO_2、CO_2、H_2O 等组分会导致直接分解 NO 催化剂的催化活性下降或中毒，因此实现复杂烧结烟气条件下低温高效微波催化直接分解 NO 脱硝的关键是构筑高性能的微波催化剂。

$MgCo_2O_4$ 尖晶石催化剂是极具潜力的 NO 直接分解的微波催化剂，其制造成本低而且能够在高温下长周期运行[9]。研究表明，$MgCo_2O_4$-$BaCO_3$ 用于直接分解 NO 的催化活性，其在反应温度为 250 ℃时，$MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂在微波模式下能够实现 99.9% 的 NO 转化率，并且几乎不会生成 NO_2、N_2O 等副产物[10]。然而，该项研究没有考察 $MgCo_2O_4$-$BaCO_3$ 在复杂烧结烟气条件下微波催化直接分解 NO 脱硝的活性，因此，需对现有催化剂改性或研发新型催化剂，以实现在复杂烧结烟气条件下高效分解 NO。有研究发现，SCR 中 CeO_x 的掺杂能够减缓 MnO_x/TiO_2 催化剂的硫中毒，提高 MnO_x/TiO_2 的抗硫性能[11]。对于直接分解 NO 反应，CeO_x 掺杂是否能够提高尖晶石催化剂的抗硫性能，目前未见报道。因此，本文尝试在 $MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂中掺杂 CeO_x，考察烧结烟气条件下微波催化直接分解 NO 的抗 SO_2 性能，并最终建立烧结烟气条件下微波催化直接分解 NO 脱硝的新方法，为复杂烧结烟气条件下绿色深度脱硝提供新途径。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

按照化学计量比将一定量的前驱体盐 $Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$、$Ba(NO_3)_2$ 溶于 200 mL 蒸馏水，在室温下超声混合 15 min，置于 40 ℃恒温水浴锅中搅拌 15 min。逐滴加入一定量的 K_2CO_3 水溶液(2 mol/L)，并继续搅拌 60 min 使其充分反应，随后将其于 40 ℃下静置 2 h。通过过滤收集产物，用蒸馏水洗涤数次，将所得产物置于 120 ℃鼓风干燥箱中干燥 12 h(过夜)。最后，将所得产物研磨成粉，置于 700 ℃马弗炉中煅烧 4 h，即得到一系列 $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂样品。

1.2 催化剂活性测试

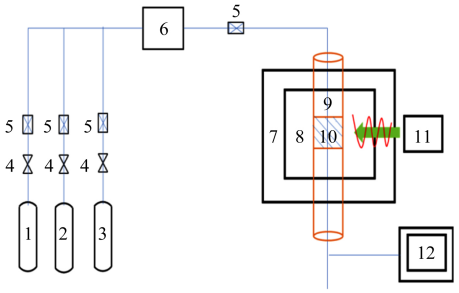
长仪微波催化反应器及工艺流程如图 1 所示。在微波反应装置上进行微波催化直接分解 NO 的活性测试，设置反应压力为常压，通过调节微波的输入功率以控制反应床层的温度。将优化过的热电偶插入到催化剂床层中以精确测量反应温度。在试验过程中，所用的尖晶石催化剂用量为 2 g，进气总流率为 120 mL/min。采用在线 NO_x 分析仪

对反应器出口气体的NO 和 NO_2的质量浓度进行检测。利用配备热导检测器的 Agilent 7890A 气相色谱检测出口气体中 N_2O 的质量浓度。在之前催化剂的活性测试试验中，反应器出口尾气中几乎没有检测到 N_2O，因此，分别使用式(1)、(2)计算 NO 转化率和 N_2 选择性。

$$X(NO)=\frac{C_0(NO)-C_1(NO)}{C_0(NO)}\times 100\% \quad (1)$$

$$S(N_2)=\frac{C_0(NO)-C_1(NO)-C_1(NO_2)}{C_0(NO)-C_1(NO)}\times 100\% \quad (2)$$

式中：$X(NO)$为 NO 的转化率,%；$S(N_2)$为 N_2 的选择性,%；$C_0(NO)$为进口气中 NO 的质量浓度，mg/N^3；$C_1(NO)$表示出口气中 NO 的质量浓度 mg/N^3；$C_1(NO_2)$为出口尾气中 NO_2 的质量浓度，mg/N^3。



1—NO；2—O_2；3—N_2；4—阀门；5—质量流量计；6—预混器；7—微波腔体；8—隔热层；9—石英反应器；10—反应床层；11—微波发生器；12—NO_x 在线分析仪

图 1　长仪微波催化反应器及工艺流程

Fig. 1　Microwave catalytic reactor and process flow chart of the analyzer

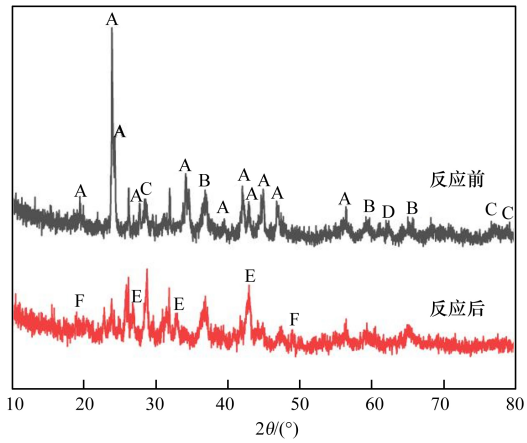
1.3　催化剂表征

采用 XRD 和投射电镜对催化剂性能进行表征。X 射线粉末衍射(XRD)采用日本某公司生产的 X 射线衍射仪，该仪器测试催化剂参数的扫描范围为 5°～90°(扫描速度为 10°/min，扫描步幅为 0.02°)，采取 Cu Kα 靶为射线源，管电压为 40 kV、管电流为 250 mA。透射电子显微镜(TEM)采用日本某公司生产的透射电子显微镜，型号为 JEM-2100。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

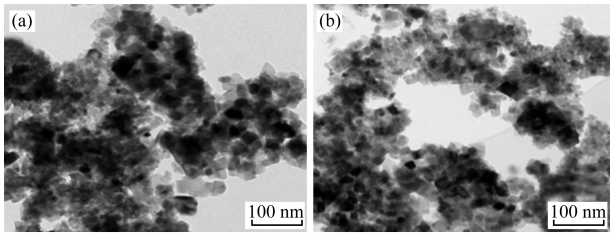
在 SO_2 体积分数为 0.1% 的气氛下反应前、后 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可知：主要衍射峰为 $MgCo_2O_4$ 相和 $BaCO_3$ 相，同时出现了 CeO_2 以及少量的 CoO 衍射峰；证明反应后，制备的 Ce 改性负载型尖晶石基催化剂中，部分 $BaCO_3$ 的衍射峰消失，并出现 $BaSO_4$、$Ce(SO_4)_2$ 的衍射峰。反应前、后 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 的 TEM 表征分别如图 3 所示。由图 3(a)和图 3(b)对比可知，该催化剂的颗粒形状不一，且具有一定的棱角；在 SO_2 体积分数为 0.02% 的气氛下反应前后该催化剂的形貌特征无明显差异。



A—$BaCO_3$；B—$MgCo_2O_4$；C—CeO_2；D—CoO；E—$BaSO_4$；F—$Ce(SO_4)_2$。

图 2　X 射线粉末衍射(XRD)图谱

Fig. 2　Characterization diagram of X-ray powder diffraction(XRD)



(a) 反应前；(b) 反应后

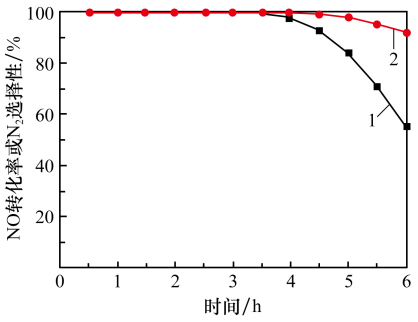
图 3　TEM(透射电子显微镜)表征图谱

Fig. 3　TEM(transmission electron microscope) characterization diagram

2.2　催化剂的抗硫性能试验

控制催化剂床层温度为 250 ℃，通入 NO、SO_2 体积分数均为 0.1% 的混合气体后，得到 $MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 的 NO 转化率和 N_2 选择性

随反应时间的变化如图 4 所示。由图 4 可知，前 3.5 h 催化剂的 NO 转化率都超过了 99%，前 4 h 催化剂的 N_2 选择性均为 99% 以上，但随后，催化剂的活性出现了较大程度的下降，6 h 时 NO 的脱除率衰减至 55%，N_2 的选择性为 92.3%，这说明高 SO_2 会导致催化剂失活。



1—NO 转化率；2—N_2 选择性。

图 4 SO_2 体积分数为 0.1%的气氛下反应时间对 $MgCo_2O_4$ −40%$BaCO_3$ 的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on $MgCo_2O_4$ −40%$BaCO_3$ in 0.1% SO_2 atmosphere

CeO_x 的掺杂能够减缓 MnO_x/TiO_2 催化剂的中毒，提高 MnO_x/TiO_2 的抗硫性能。因此，在 $MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 催化剂中掺杂 CeO_x，测试催化剂在微波反应模式下的抗 SO_2 性能。在通入体积分数均为 0.1% 的 NO、SO_2，同时共存体积分数为 5% 的 O_2 条件下，考察微波模式 100 ~ 400 ℃下催化剂的脱硝活性，结果如表 1 所示。由表 1 可以看出，随着催化剂床层温度的升高，4 种催化剂的脱硝活性均呈现出先上升再降低的趋势，即使在 100 ℃的极低温度下，$MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$、5% $CeO_2/MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$、10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$、20% $CeO_2/MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$ 的 NO 转化率分别为 85.9%、87.4%、86.7%、83.8%，在催化剂床层温度为 200 ℃时，4 种催化剂的 NO 转化率已经达到 90% 以上。可见，在低温的情况下，即使有 SO_2 存在的情况下，4 种催化剂的瞬时活性也能维持在很高的水平；当反应温度为 250 ℃或 300 ℃时，4 种催化剂都几乎实现了 NO 的完全分解。这说明 Ce 负载 $MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$ 催化剂在高 SO_2 体积分数气氛下仍能保持较高的转化率。

保持其他反应条件不变，延长反应时间，进一步考察 $MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 与 $CeO_2/MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 在 0.1% SO_2、0.1% NO 与 5% O_2 共存气氛条件下的抗硫性能，试验结果如图 5 所示。由图 5 可知，5% $CeO_2/MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 与 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 的抗硫性能较 $MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$ 有了明显的提高，在 6 h 的 NO 转化率记录值分别为 88.4% 和 92.8%，远高于 $MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 上的 74.5%，而 20% $CeO_2/MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 表现出的 NO 转化率相比其他两种 Ce 改性负载型尖晶石基催化剂有明显的降低，表明掺杂适量的 CeO_2 对 $MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$ 在 SO_2 气氛下脱硝稳定性有所改善。

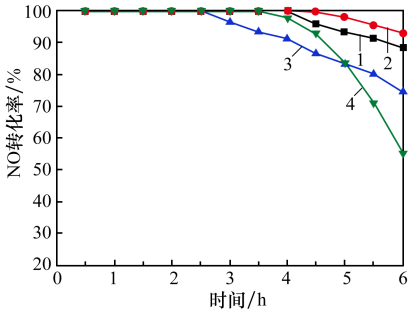
由图 2 的 XRD 样品可看出，反应后 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ − 40% $BaCO_3$ 催化剂样品出现了 $BaSO_4$ 的衍射峰，而 $BaCO_3$ 的衍射峰也随之减少，证明催化剂失活的原因是在反应过程中，$BaCO_3$ 相与进气中高体积分数的 SO_2 反应生成 $BaSO_4$ 从而失去储存 NO_x 的作用[10]。Ce 的掺杂能够减缓催化剂的失活，可能是 SO_2 优先与 CeO_2 组分反应，从而减少 $BaCO_3$ 组分被 SO_2 过度反应来减缓催化剂的中毒。

选取在高 SO_2 体积分数气氛下活性最好的 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$进行稳定性测试，

表 1 不同催化剂床层温度下微波催化直接分解 NO 的反应结果

Table 1 Reaction results of microwave catalytic direct decomposition of no under different catalyst bed temperatures

催化剂名称	NO 转化率/%						
	100 ℃	150 ℃	200 ℃	250 ℃	300 ℃	350 ℃	400 ℃
$MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$	85.9	88.2	93.6	99.9	99.9	99.2	96.4
5% $CeO_2/MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$	87.4	89.4	91.4	99.9	99.9	99.2	93.4
10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$	86.7	91.3	94.3	99.9	99.9	98.0	95.1
20% $CeO_2/MgCo_2O_4$ −40% $BaCO_3$	83.8	87.6	91.9	99.9	99.9	96.5	94.7

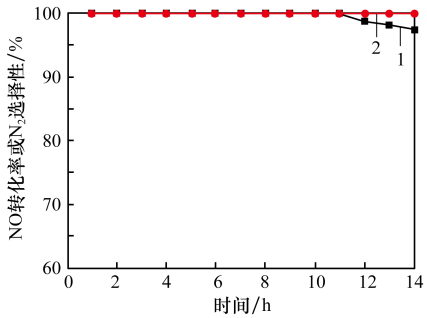


1—5% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$；2—10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$；3—20% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$；4—$MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$。

图 5　0.1% SO_2 气氛下反应时间对 $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 的影响

Fig. 5　Effect of reaction time on $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ in 0.1% SO_2 atmosphere

将进气中 SO_2 的体积分数从 0.1% 降低至 0.02%，在微波反应模式下，考察 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂直接分解 NO 的稳定性，进气为 0.1% NO、0.02% SO_2 同时共存体积分数为 5% 的 O_2，试验结果如图 6 所示。由图 6 可知：前 11 h，NO 几乎完全转化为 N_2 和 O_2，第 12 h 出现轻微衰减，14 h 仍保持在 97% 以上。由图 3(a)、(b)可以看出，反应后催化剂的形貌特征无明显差异，这说明 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂在有 5% O_2 存在且通入 0.1% NO 混合 0.02% SO_2 的气氛下具有优异的稳定性。

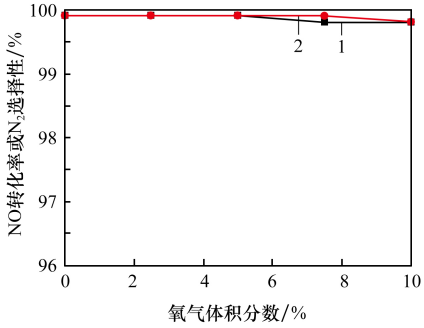


1—NO 转化率；2—N_2 选择性。

图 6　0.02% SO_2 气氛下反应时间对 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 的影响

Fig. 6　Effect of reaction time on 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ in 10% SO_2 atmosphere

为了进一步证明在微波催化反应模式下 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂在不同反应条件下的高催化性能，控制其他条件不变的情况下，通过改变进气中 O_2 的流量研究高体积分数 SO_2(0.1%)气氛下 O_2 体积分数对 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂分解 NO 催化活性的影响，结果如图 7 所示。由图 7 可以看出，即使在高体积分数 SO_2 气氛下，10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂的 NO 转化率和 N_2 选择性几乎不受 O_2 体积分数变化的影响。值得注意的是，即使在共存 10% O_2 的情况下，10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂的 NO 转化率也高达 99.9%，极高 N_2 选择性表明几乎所有 NO 都直接转化为 N_2 和 O_2。



1—NO 转化率；2—N_2 选择性。

图 7　SO_2 气氛下氧气体积分数对 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 的 NO 转化率和 N_2 选择性的影响

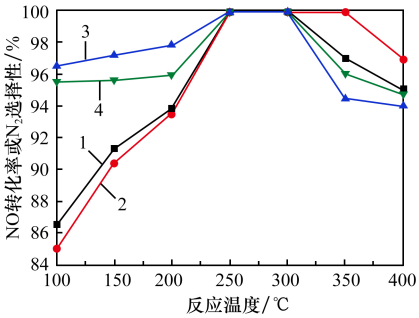
Fig. 7　Oxygen concentration in SO_2 atmosphere 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$

相关研究表明，微波辐射会导致极性分子比非极性分子更容易被活化[12-13]，吸附在催化剂表面上的 NO 能够被微波电磁场有效的活化。NO 和 O_2 分子都能够被物理吸附在活性位上。然而，在微波催化反应模式下，只有 NO 分子可以在活性位点上由物理吸附变成化学吸附从而进一步转化成 N_2。同时，由于微波选择效应，物理吸附的 O_2 分子在如此低的温度下不能被活化，导致 O_2 分子没有足够的活性与 NO 反应形成 NO_2[14-15]。试验结果表明，在微波催化反应模式下，即使存在高体积分数的 SO_2，10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂仍能表现出优异的抗氧阻抑性。

2.3　催化剂同时抗硫、抗水性能试验

据广泛报道，在常规反应模式下，进气中的水蒸气会抑制金属氧化物催化剂上的分解反应[3,16]，由此测试微波模式在高 SO_2 体积分数气氛下水蒸气对 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 复合催化剂活性的影响，结果如图 8 所示。由图 8

可知，在 5% 水蒸气条件下，10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂的 N_2 选择性略有下降，但是 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂在含水蒸气条件下仍能在 250 ℃ 和 300 ℃ 的温度条件下实现 99.9% 的 NO 转化率和 99.9% 的 N_2 选择性。因此，10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂在高 SO_2 体积分数气氛下在微波催化反应模式中对水蒸气具有优异的抗性。



1—无水气氛下 NO 转化率；2—含水气氛下 NO 转化率；3—无水气氛下 N_2 选择性；4—含水气氛下 N_2 选择性。

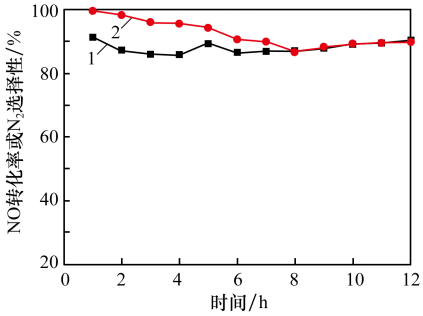
图 8 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 同时抗硫抗水试验结果

Fig. 8 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ simultaneous sulfur and water resistance test

在常规反应模式下，由于 H_2O 分子和 NO 分子的竞争吸附[13,17]，引入水蒸气后脱硝率会一定程度降低。然而，H_2O 是强极性分子，具有很好的吸波性能。在实际反应中，当 H_2O 分子吸附在催化剂上时，H_2O 分子能够与催化剂在微波场中作用，形成一个极强的耦合效应，使 H_2O 分子从吸附物脱附，或者弱化 H_2O 分子在催化剂表明的吸附。而且，在微波催化反应模式下，H_2O 分子有可能促进 NO 转化成 NO_2，这将在直接分解 NO 反应中起到重要作用。试验结果表明，即使存在高体积分数的 SO_2，10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂仍然能够在水蒸气存在下表现出优良的催化活性。

2.4 催化剂抗 CO_2 试验

将催化剂床层温度控制在 250 ℃，控制进气组分为 5% O_2、0.1% NO、5% CO_2，考察反应时间对 $MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂直接分解 NO 的影响，结果如图 9 所示。由图 9 可知：在刚通入 CO_2 时，催化剂的 NO 脱除率为 91.5%，低于先前仅含 5% O_2、0.1% NO 的试验结果[10]；持续稳定通入 CO_2 后，催化剂的脱硝率逐渐稳定，第 12 h 的记录值为 90.3%，仍保持较高的活性，表明催化剂的抗 CO_2 性能较好。



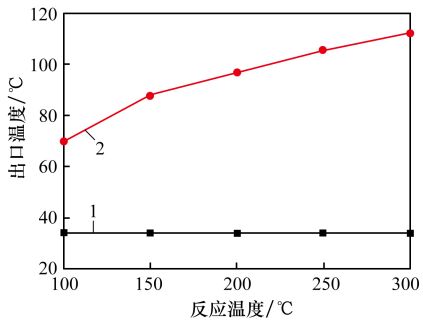
1—NO 转化率；2—N_2 选择性。

图 9 CO_2 气氛下反应时间对 $MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on $MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ catalyst in CO_2 atmosphere

2.5 不同反应模式下出口尾气温度的对比

对比常规反应和微波催化反应模式下出口尾气的温度，结果如图 10 所示。由图 10 可知：在微波催化反应模式下，催化剂床层附近出口尾气温度始终维持在 34 ℃左右；然而，在常规反应模式下，随着床层温度由 100 ℃增加到 300 ℃，出口尾气温度由 70 ℃增加到 112 ℃，同时 N_2、O_2 和 NO 能够被同时加热；然而，在微波催化反应模式下，只有 NO 能够被加热，体积分数仅仅为 0.1 % 的 NO 对尾气温度几乎无影响。N_2 几乎对微波透明，因此，体积分数为 99.9% 的 N_2 在经过反应床层后，温度几乎不会发生变化。在微波催化反应模式下，进口气体不需要预热，而出口尾气在反应后维持在室温。因此，微波催化反应模



1—微波催化反应模式；2—常规反应模式。

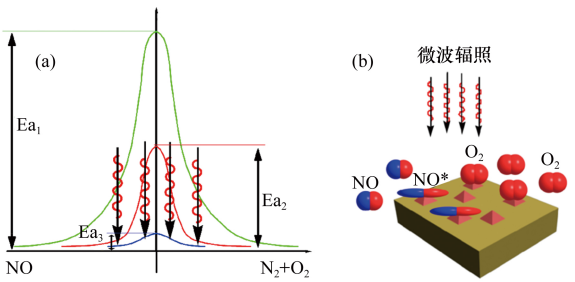
图 10 不同反应模式下出口尾气温度的对比

Fig. 10 Comparison of outlet tail gas temperature under different reaction modes

式能够极大地减少反应过程中的热损失从而降低能源消耗，这为钢铁行业的节能减排提供了新途径。

3　微波效应机理

微波催化反应模式下催化剂直接分解 NO 生成 N_2 和 O_2 的反应能够在较低的反应温度下高效进行。其原因是催化剂低的表观活化能，其在微波催化反应模式下具有微波催化效应，如图 11(a)所示。因此，表观活化能降低是导致催化剂在微波辐照下催化活性增加的原因[10,15]。当 10% $CeO_2/MgCo_2O_4$ – 40% $BaCO_3$ 催化剂直接分解 NO 时，反应气中共存废气 O_2，NO 的转化率和 N_2 的选择性然均接近于 100%（图 7），几乎没有改变。这是由于微波电磁场能作用于极性分子使其活化，可以推测，吸附在催化剂表面上的 NO 能够被微波电磁场有效活化。如图 11(b)所示，NO 和 O_2 分子都能够被物理吸附在活性位上。然而，在微波催化反应模式下，只有活化的 NO 分子可以在活性位点上由物理吸附变成化学吸附，从而将 CO 进一步转化成 N_2。同时，由于微波的选择效应，O_2 分子在低温下不易被活化。因此，O_2 与 NO 反应生成 NO_2 的反应几乎不会发生。



（a）微波催化效应；（b）微波选择效应

Ea_1—常规反应模式(无催化剂)；Ea_2—常规反应模式(加入催化剂)；Ea_3—微波催化反应模式(加入催化剂)。

图 11　微波催化效应与微波选择效应

Fig. 11　Microwave catalytic effect and microwave selective effect

4　结　论

（1）催化剂的活性测试表明，开发的 $CeO_2/MgCo_2O_4$-$BaCO_3$ 复合催化剂作为新型微波催化剂，在复杂烧结烟气条件下，对存在 SO_2 以及过量 O_2 的气氛下仍表现出良好的催化性能，在 250 ℃的低温下，就能实现 NO 几乎完全转化为 N_2。

（2）催化剂的稳定性测试结果表明，在一定量的 CO_2 气氛下，$MgCo_2O_4$-$BaCO_3$ 仍能保持高效工作；$MgCo_2O_4$-$BaCO_3$ 催化剂在 0.1% SO_2 气氛下持续工作，活性出现一定程度的下降，加入 Ce 改性后，催化剂的失活现象得到很好改善；XRD 表征结果表明，CeO_2 能减缓催化剂活性组分与 SO_2 反应；TEM 表征发现，在反应前、后 $CeO_2/MgCo_2O_4$-$BaCO_3$ 的表面形貌几乎未发生变化；同时，催化剂具有优异的抗硫、抗水性能，即使在超氧的条件下，催化剂在 SO_2 气氛中仍能高效工作。

（3）本文建立的在烧结烟气条件下微波催化直接分解 NO 脱硝新方法，可为复杂烧结烟气条件绿色深度脱硝提供新途径。

参考文献：

[1] 陈旺生，张成刚，胡发立，等. 硫酸改性烧结矿催化剂脱硝性能研究[J]. 烧结球团，2019，44(5)：65 – 69.
CHEN Wangsheng，ZHANG Chenggang，HU Fali，et al. Study on denitrification performance of sinter catalyst modified by sulphate[J]. Sintering and Pelletizing，2019，44(5)：65 – 69.

[2] 韦晋科，陈阳，黎柳升，等. Cr 改性 VPO/TiO_2 低温 SCR 催化剂脱硝及抗硫、抗水性能[J]. 烧结球团，2021，46(6)：8 – 14.
WEI Jinke，CHEN Yang，LI Liusheng，et al. Performance of Cr-modified VPO/TiO_2 low temperature SCR catalyst on denitration and resistance of sulfur and water[J]. Sintering and Pelletizing，2021，46(6)：8 – 14.

[3] IMANAKA N，MASUI T. Advances in direct NO_x decomposition catalysts[J]. Applied Catalysis A General，2012，431：1 – 8.

[4] SUN Q，WANG Z，WANG D，et al. A review on the catalytic decomposition of NO to N_2 and O_2：Catalysts and processes[J]. Catalysis Science & Technology，2018，8(18)：4563 – 4575.

[5] LISI L，PIRONE R，RUSSO G，et al. Cu-ZSM-5 based monolith reactors for NO decomposition[J]. Chemical Engineering Journal，2009，154(1 – 3)：341 – 347.

[6] ZHU J，WEI Y C，CHEN W C，et al. Graphitic carbon nitride as a metal-free catalyst for NO decomposition[J]. Chemical communications，2010，46(37)：6965 – 6967.

[7] 黄卡玛,杨晓庆. 微波加快化学反应中非热效应研究的新进展[J]. 自然科学进展,2016,16(3):273-279.
HUANG Kama, YANG Xiaoqing. Recent advances in nonthermal effects of microwave accelerated chemical reactions[J]. Progress in Natural Science,2016,16(3):273-279.

[8] 唐军旺. 微波辐射下NO转化的研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2001.
TANG Junwang. Conversion of NO with microwave irradiation[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics of Chinese Acade,2001.

[9] ZAMUDIO M A,BENSAID S,FINO D,et al. Influence of the $MgCo_2O_4$ preparation method on N_2O catalytic decomposition[J]. Industrial & engineering chemistry research,2011,50(5):2622-2627.

[10] XU W T, WANG Q G, PENG K, et al. Development of $MgCo_2O_4$-$BaCO_3$ composites as microwave catalysts for the highly effective direct decomposition of NO under excess O_2 at a low temperature[J]. Catalysis Science & Technology,2019,9(16):4276-4285.

[11] MA Z X,SHENG L P,WANG X W,et al. Oxide catalysts with ultrastrong resistance to SO_2 deactivation for removing nitric oxide at low temperature[J]. Advanced Materials,2019,31(42):1903719.

[12] CONNER W C, TOMPSETT G A. How could and do microwaves influence chemistry at interfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2008,112(7):2110-2118.

[13] TANG J, ZHANG T, LIANG D, et al. Direct decomposition of NO by microwave heating over Fe/NaZSM-5[J]. Applied Catalysis B Environmental,2002,36(1):1-7.

[14] PENG K, ZHOU J C, XU W T, et al. Microwave irradiation-selective catalytic reduction of NO to N_2 by activated carbon at low temperature[J]. Energy & Fuels,2017,31(7):7344-7351.

[15] XU W T,ZHOU J C,OU Y P,et al. Microwave selective effect:A new approach towards oxygen inhibition removal for highly-effective NO decomposition by microwave catalysis over $BaMn_xMg_{1-x}O_3$ mixed oxides at low temperature under excess oxygen[J]. Chemical Communications,2015,51(19):4073-4076.

[16] TOFAN C, KLVANA D, KIRCHNEROVA J. Decomposition of nitric oxide over perovskite oxide catalysts: effect of CO_2, H_2O and CH_4[J]. Applied Catalysis B Environmental,2002,36(4):311-323.

[17] WANG X D,ZHANG T,XU C H,et al. Microwave effects on the selective reduction of NO by CH_4 over an In-Fe_2O_3/HZSM-5 catalyst[J]. Chemical Communications,2000(4):279-280.

(上接第73页)

[18] 王海云,王剑平,张果,等. 改进FPN的Mask R-CNN工业表面缺陷检测[J]. 制造业自动化,2020,12(42):35-40.
WANG Haiyun, WANG Jianping, ZHANG Guo, et al. Industrial surface defect detection based on improved FPN Mask R-CNN[J]. ManufacturingAutomation,2020,12(42):35-40.

[19] WU Y, CHEN Y, YUAN L, et al. Rethinking classification and localization for object detection[C]// IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition(CVPR). Seattle:IEEE,2020.

[20] IZMAILOV P, PODOPRIKHIN D, GARIPOV T, et al. Averaging weights leads to wider optima and better generalization[Z/OL]. arXiv,(2018.3.14)[2019.2.25]. https://arxiv.org/abs/1803.05407.

(上接第82页)

[21] 钟文,衷水平,唐定,等. 紫金山铜矿微裂纹特性及其对磨矿动力学的影响[J]. 有色金属(选矿部分),2022(2):58-65.
ZHONG Wen, ZHONG Shuiping, TANG Ding, et al. Characteristics of microcracks and its effect on grinding dynamics in Zijinshan copper mine[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2022(2):58-65.