综述

钢铁烟气 CO 催化剂失活机制及其改进方法研究进展

甘 敏[1]，马世辉[1]，范晓慧[1]，刘凯杰[2]，廖继勇[3]，季志云[1]，
孙增青[1]，赵改革[1,4]，王兆才[3]，余海钊[3]

（1. 中南大学 资源加工与生物工程学院，湖南 长沙 410083；2. 中国科学院 赣江创新研究院，江西 赣州 341119；
3. 中冶长天国际工程有限责任公司，湖南 长沙 410205；4. 湖南华菱湘潭钢铁有限公司，湖南 湘潭 411101）

摘要：钢铁烧结烟气组成复杂，容易导致 CO 催化剂活性下降，因此抑制催化剂失活、延长催化剂寿命是亟须解决的关键问题。本文就 CO 催化剂的失活机理及其改进工艺进行综述，介绍各种毒害物质的作用机制及其对 CO 催化反应的影响，探究催化剂的失活机理并提出相应预防或恢复措施。催化剂失活主要包括化学中毒、黏结物阻隔、高温失活、水汽中毒、气固反应失效以及机械磨损等原因。结果表明：积碳、结焦和水化反应易在催化剂表面中毒，形成惰性覆盖层阻隔反应进行；长时间高温反应容易导致催化剂表面固结；气固反应中氧气或氯气会和金属活性相反应，形成挥发性氧化物或氯化物进入气相造成物质损耗。此外，采取气流吹拂或催化床层堆叠挤压会降低孔隙结构强度，引发颗粒破碎并粉尘化，影响催化剂的寿命。将金、银贵金属分散支撑在氧化铝或其他非贵金属载体表面，可以降低贵金属消耗量。贵金属在高温热处理中保持稳定的高分散状态，会在催化剂表面形成纳米颗粒，并和过渡金属协同作用造成晶格畸变，构筑活性位点，从而提高催化剂的活性和稳定性。通过工艺设计来轮换参与反应的催化剂是其活性再生的主要手段。将置换下来的废催化剂送入再生系统中，通过洗涤吹拂等方式清洗堵塞孔隙通道的沉积焦炭及侵占位点的毒素，可消除对 CO 催化氧化体系的阻碍。

关键词：烧结烟气；金属催化剂；一氧化碳；中毒失活；活性再生

中图分类号：TF046.4；X701.7 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2024)06－0001－10

doi：10.13403/j.sjqt.2024.06.086

Research progress on deactivation mechanism and its improvement method of CO catalyst in steel gas

GAN Min[1], MA Shihui[1], FAN Xiaohui[1], LIU Kaijie[2], LIAO Jiyong[3], JI Zhiyun[1],
SUN Zengqing[1], ZHAO Gaige[1,4], WANG Zhaocai[3], YU Haizhao[3]

(1. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;
2. Ganjiang Innovation Institute, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341119, Jiangxi, China; 3. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China; 4. Hunan Valin Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd., Xiangtan 411101, Hunan, China)

Abstract: The composition of steel sintering gas is complex, which can easily lead to the decline of CO catalyst activity, so inhibiting catalyst deactivation and prolonging catalyst life are the key problems that need to be solved urgently. The deactivation mechanism of CO catalyst and its improvement process are reviewed, the mechanism of action of various toxic substances and their influence on CO catalytic reaction are introduced, the deactivation mechanism of the catalyst is explored and corresponding prevention or recovery measures are proposed. Catalyst deactivation mainly includes chemical

收稿日期：2024－10－10；**修回日期**：2024－10－21

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51974371)

作者简介：甘 敏(1983—)，男，教授、博士生导师，从事烧结球团新理论与新技术、冶金节能与污染物控制、工业固废无害化与增值利用、多金属矿产资源清洁提取等方面的研究。

通信作者：马世辉(1999—)，男，博士研究生，从事烧结球团烟气末端净化处理与污染物控制方面的研究。

poisoning, binder barrier, high temperature inactivation, water vapor poisoning, gas-solid reaction failure, and mechanical wear. The results show that the carbon deposition, coking and hydration reactions are easy to poison on the surface of the catalyst, and an inert overburden is formed to block the reaction. Long-term high-temperature reaction can easily lead to consolidation on the surface of the catalyst; in the gas-solid reaction, oxygen or chlorine will react with the metal activity to form volatile oxides or chlorides into the gas phase, causing material loss. In addition, the use of air flow blowing or catalytic bed stacking extrusion will reduce the pore structure strength, cause particle fragmentation and dusting, and affect the life of the catalyst. Precious metal consumption can be reduced by dispersing gold and silver precious metals on the surface of alumina or other non-precious metal carriers. Precious metals maintain a stable and highly dispersed state in high-temperature heat treatment, which will form nanoparticles on the surface of the catalyst, and synergistically interact with transition metals to cause lattice distortion and construct active sites, thereby improving the activity and stability of the catalyst. Rotation of catalysts involved in the reaction through process design is the main means of active regeneration. The replaced waste catalyst is sent into the regeneration system to clean the deposited coke that blocks the pore channel and the toxins that occupy the site by washing and blowing, which can eliminate the obstacle to the CO catalytic oxidation system.

Key words: sintering gas; metal catalysts; carbon monoxide; poisoning deactivation; active regeneration

一氧化碳是钢铁烧结过程排放的有毒气体之一，是含碳化合物的不完全燃烧产物。烧结烟气末端处理是 CO 脱除的一个非常重要的过程[1]。固体催化法是常用的 CO 脱除工艺，该方法在催化床层填充贵金属或金属氧化物充当催化剂，通过催化剂表面与烟气中的 CO 组分接触进行反应[2]。催化剂使得 CO 氧化反应速度加快，并起到降低反应活化能的作用。催化效率关键在于所使用的催化剂类型。研究人员探索了各种材料用于制备 CO 氧化催化剂，重点关注成本效益、低温活性、稳定性、抗水性、耐毒性等关键工业性质[3]。与贵金属相比，过渡金属因其原料廉价易得而更适合应用于钢铁工业 CO 低温氧化。多种过渡金属及其氧化物催化剂已被报道用于 CO 的催化氧化，其中，商用铜锰混合氧化物催化剂(Hopcalite 催化剂)被发现在低温下对 CO 氧化反应表现出优异的催化活性，又因其成本低且原材料储量丰富等特点而备受关注[4-5]。

过渡金属催化剂失活是限制钢铁工业烟气 CO 催化工艺发展的一个重大问题。频繁更换催化剂将导致生产线停产，且废催化剂的处理成本非常高[6]。深入研究过渡金属催化剂的失活过程对钢铁工业烟气催化系统的开发、设计和运行具有深远影响[7-8]。在过渡金属催化剂中加入掺杂剂可以提高其对 CO 的催化活性[9]。催化剂的改性是改善其抗水性和活性的重要途径。以 $CuMnO_x$ 为例，在 CO 氧化过程中，O_2 首先转变为活性基团吸附在催化剂表面[10]。$CuMnO_x$ 催化剂表面对 CO 具有较高的催化活性，可归因于 $Cu^{2+} + Mn^{3+} \rightleftharpoons Cu^{+} + Mn^{4+}$ 的共振体系以及 CO 在 Cu^{+} 和 O_2 在 Mn^{3+} 金属位点上的吸附[11-12]。但是这些金属位点容易受到 SO_2、NO_x 的侵占从而失去结合能力。水蒸气也会导致金属催化剂的表面中毒，原因是反应位点被碳酸盐物质饱和侵占，阻碍了进一步的反应。此外由于 CO 发生歧化反应形成固体碳，长期累积形成的焦炭沉积也会导致催化剂活性的下降。这些可归为反应气流中有害物质所造成的催化剂表面中毒。金属催化剂失活的另一个原因是高温下长期反应后，体系中发生了非晶态到结晶态的重结晶相变。表面化学吸附氧和活性晶格氧均变为结构稳定的惰性晶格氧，导致快速失活[13-14]。

为了恢复催化活性，需严格控制反应温度与时间，同时采取措施消除有害物质带来的影响。如通过加热实现中毒金属催化剂的活性再生，使盐物种在表面分解从而释放被阻断的活性位点。催化剂活性的恢复情况很大程度上取决于工艺流程和操作参数的设置[15-16]。如果能够得到有效再生和活化，废催化剂就可以实现高价值利用。为此，本文通过综述过渡金属催化剂在复杂烧结烟气环境中失活的成因、中毒的机理、失活的预防以及催化剂再生方法，以期为延长催化剂的使用寿命、增强抗中毒能力、降低更换催化剂的频率，从而保证生产的连续性和减少固废处理负担与相应的环境污染提供参考与借鉴。

1　CO 催化剂的失活机制

烧结烟气处理系统中金属催化剂活性和选择性对 CO 脱除效率至关重要。随反应时间延长而导致的催化活性降低是烟气催化实践中一个重点关注的问题(图 1)。催化剂中毒失活主要包括六种不同类型：① 化学中毒；② 黏结物阻隔；③ 高温失活；④ 遇水失活；⑤气固反应失活；⑥机械磨损。常见的如 $CuMnO_x$ 等金属催化剂很容易因催化剂中存在的微量水分而失活[17-18]。

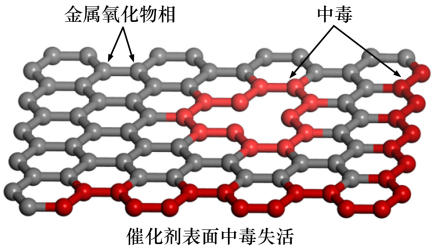


图 1　金属催化剂表面中毒失活

Fig. 1　Surface poisoning and deactivation of metal catalyst

1.1　化学中毒

化学中毒是指催化剂表面形成络合物覆盖导致的失活。烧结烟气中含有 SO_2(300 ~ 800 mg/Nm^3)、NO_x(200 ~ 400 mg/Nm^3)、CO(0.5% ~ 1.0%)和 CO_2(7% ~ 10%)等多种组分，净化后仍含有少量的 SO_2(约 5 ~ 35 mg/Nm^3)、NO_x(约 20 ~ 50 mg/Nm^3)。这些气体产物既可以直接结合金属缺陷位点，又可以和水汽进一步反应形成盐类物质稳定附着于颗粒表面，是毒害过渡金属氧化物的重要因素[19-20]。有害物质在催化剂表面金属活性位点化学结合造成两方面影响：一是反应位点表面含量下降；二是外侧位点被侵占导致气体分子必须先行扩散通过孔隙结构，其平均运动路程增加[21]。常见的导致化学中毒的物质包括卤化物、氰化物、硫化物、铅、磷酸盐、亚硝酸盐等(图 2)。特别是在潮湿环境中，有害物质通过水汽在催化剂表面凝结聚集加剧了毒化效应[22]。自 20 世纪 20 年代的早期研究工作以来，学术界对水分对金属催化剂影响的研究一直在进行，发现在 $CuMnO_x$ 商业催化剂表面，水汽的存在促进了对有害杂质的强吸附。中毒催化剂分为可再生与不可再生两类。SO_2 等有毒物质经常在催化剂表面化学吸附。当吸附键的强度低，副产物结合不稳定时，有害组分停止通入后催化剂的活性逐渐恢复。当副产物在活性位点键合紧密则表现出不可逆失活[23-24]。前人对失活的铜锰废催化剂进行 XPS 表征，通过 Cu(2p)和 Mn(3s)检测图观察催化剂表面铜锰元素的价态转变，发现失活催化剂表面铜物种被还原(Cu 从 Cu^{2+} 到 Cu^{+})而锰物种被氧化(Mn 从 Mn^{3+} 到 Mn^{4+})，这是催化剂表面硫酸盐、磷酸盐、亚硝酸盐等堆积形成络合物覆盖层的征兆[25-26]。

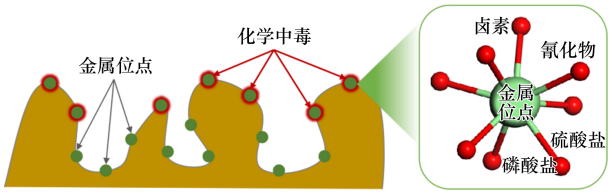


图 2　金属催化剂表面位点化学中毒

Fig. 2　Chemical poisoning of surface sites on metal catalysts

1.2　黏结物阻隔

烟气环境中 CO 催化剂的表面反应往往伴随着焦炭沉积，GGH 换热器之后的烟气温度可升高至 220 ℃，CO 在此温度下会发生歧化反应形成固体碳[27]。此外，烧结废气中含尘量约为 10 mg/m^3，粉尘受潮凝结形成污垢在表面沉积导致催化剂中毒[28]。因此，废气中存在的颗粒物表面填充是导致多孔类催化剂失活的主要原因之一[29-30]。这些阻隔反应位点使得催化剂的有效气体接触面积减少，导致 CO 催化氧化活性下降(图 3)，因此，黏结物的消除是催化剂稳定使用过程需要解决的一个实际问题。焦炭的形成还涉及不同种类的冷凝烃类物质的化学吸附过程，这些有机物充当催化剂毒物，将导致催化剂的化学失活。金属催化剂表面结垢程度通常取决于工业生产环境和设备维护条件。金属催化剂表面积聚了紧密吸附的污垢物质，导致活性下降，这限制了商业应用。目前金属催化剂的失活率在许多方面决定了催化反应器的经济设计和工艺[31]。当焦炭等污染物均匀分散在催化剂颗粒中时，可以通过改变气流方向的措施来清除表面污染物。在反应一段时间后转变反应气体的流动方向，通过逆向吹拂可以有效地控制催化剂表面结垢。但若污染物表面结合过于紧

密无法通过吹拂清除，则需要将废金属催化剂换下并置于燃烧室中，通过在空气中燃烧来再生[32]。

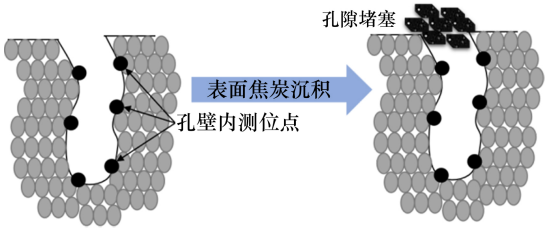


图 3 金属催化剂表面结垢覆盖位点

Fig. 3 Surface fouling coverage sites on metal catalysts

1.3 高温失活

在烧结过程中，烟气温度会因生产工艺的变化而有所不同，其通常在 280 ℃以下，但有时最高会达到 380 ~ 400 ℃。CO 金属催化剂在高温下长期工作会导致表面发生高温失活[33]。金属位点高温失活是指高温下持续反应导致催化剂晶相发生结构重组并消除用于充当反应中心的缺陷部位。金属催化剂表面的重结晶通常在 800 ~ 900 ℃的温度范围，但根据催化材料的不同，许多情况下表面熟化现象在更低的温度下开始。奥斯瓦尔德(Ostwald)熟化过程导致催化相结晶生长进而引起催化表面积损失[34-35]。伴随着催化剂孔结构的消除，活性催化相逐渐被钝化。金属催化剂在高温下逐渐丧失活性位点结构(图 4)。研究人员在 400 ℃下，对常见的 $CuMnO_x$ 催化剂进行热活化，将表面结构重整使得无定形物相转变为高结晶度的尖晶石构造，其中的铜锰金属阳离子分布非常均匀。当环境温度升至 650 ℃时，$CuMnO_x$ 催化剂活性明显降低。因此，后续研究常在商业铜锰混合氧化物催化剂中加入一定量的其他化合物来维持最终产品的高温性能。表面烧结速率主要取决于催化剂颗粒粒度、含氧量、加载速率和反应温度。研究人员[36-37]利用热重分析法对铜锰氧化物催化剂表面的烧结过程进行广泛研究，结果表明，热失活催化剂的结构受产物形成及产率影响。由于局部高温，金属催化剂表面可能发生结构修饰，导致催化剂表面孔隙消弭并板结成致密的壳层结构，比表面积减少且化学性质改变，催化活性丧失[38-39]。

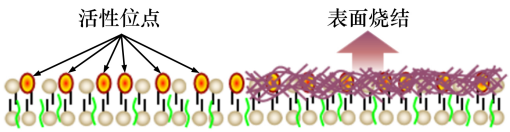


图 4 金属催化剂表面烧结失活

Fig. 4 Surface sintering deactivation of metal catalysts

1.4 遇水失活

烧结烟气经过脱硫喷淋塔的过程中，水分携带着少量的酸液不断蒸发，与废气一起排出，然后在脱碳催化剂颗粒表面冷凝，并形成金属盐类物质导致中毒。脱硫环节带出的水蒸气对后续的 CO 催化氧化工艺有消极影响。商业铜锰催化剂在低温潮湿烟气环境中工作，干燥条件下具有高耐久性，但难以适应潮湿的工作环境，易于发生表面水中毒。其中，含铜材料对反应气体中水蒸气和硫化合物的存在非常敏感。一般来说，水蒸气的吸附能力是决定催化剂活性的主要因素。低浓度水蒸气利于 CO 氧化，而高浓度水蒸气则会降低金属催化剂活性。水蒸气对多孔载体金属材料产生负面影响，一方面水蒸气分子与 CO 竞争吸附，结合金属离子形成羟基化合物从而阻断活性位点；另一方面羟基化合物可进一步接触 CO_2 或 SO_2 形成碳酸盐与亚硫酸盐等络合物，在催化剂表面形成活性较低的覆盖层[40-43]。

碳酸盐物质在铜锰金属氧化物载体等催化剂表面积聚，导致反应速率降低；此外，碳酸盐结构较为稳定，难以在一般烧结烟气对应温度下发生分解，因此需要对失活的废催化剂进行升温重置。通过表面碳酸盐的热分解来恢复金属位点的活性结构，改善 CO 催化氧化反应。前人已有尝试将铜锰氧化物作为载体，向其表面掺杂异种金属元素，通过调节表面结构的方式改善金属催化剂的低温抗水性。例如，采用共沉淀法制备的 CeO_2 负载型 $CuMnO_x$ 催化剂在 300 ℃下煅烧后，由于分布异常、粒径小、比表面积大，该催化剂具有较高的 CO 氧化活性和抗水蒸气中毒能力[44-46]。

1.5 气固反应失活

烧结烟气中 O_2 体积分数为 13% ~ 19%，且矿石、煤燃料和熔剂中含有大量的氯元素，可转化为 HCl 进入烧结烟气中。气相直接吸附在固体表面上，并通过气固反应消耗催化剂表面结构物质。在气固反应过程中，氧气或氯离子的存在会和金

属活性相反应，形成挥发性氧化物或氯化物进入气相，然后，随着输出气流离开反应体系[47]。此外，进料中反应性气体的引入会导致表面活性相所包含的金属价态发生变化，不饱和物相中的空位被填补，结晶度上升从而失去氧结合能力。这种类型的催化剂失活通过使流体、载体或辅助剂与催化相反应以实现活性相到非活性相的转变。水蒸气的存在可促进气体在固体表面溶解与接触，加剧了活性相的转变过程[48-50]。气固反应导致催化剂失活的化学途径有以下几种：① 气相与催化剂表面反应将表面活性相钝化成无活性表面相，或形成挥发性化合物，以气相形式离开催化剂和反应器；② 催化固体载体或催化固体促进剂反应；③ 反应过程中催化相的固态转化。气体与固体的反应产生其他类型的金属物相。然而，金属氧化物、金属硫化物和金属碳化物等是典型的反应产物，其表面成分同样具有一定的反应活性。对于给定的反应，这些物相中的一种或几种可能仍然保留较高的反应性。虽然气固反应未必直接导致金属氧化物转变为新的物相从而直接失活，但是金属元素通过形成挥发性化合物进而脱离固相进入气相中同样会造成物质损失。例如金属元素可在相对较低的温度和高压下接触 CO 发生化合反应形成羰基化合物，卤化物则可在相对较低的温度和低浓度的卤素中形成[51-52]。在脱氢、化合、氧化和酰化等反应中，固体催化剂汽化反应与扩散使得催化剂失活是复杂多组分催化剂降解的重要机制。

1.6　机械磨损

金属催化剂机械磨损的主要形式包括以下几种：① 催化床上层的堆叠挤压导致下层颗粒状催化剂整体破碎；② 催化剂颗粒在运输和使用过程中相互碰撞破碎，特别是在流化床的动态体系中；③ 高速流体的冲击对催化剂外壳或整体涂层的侵蚀。风化磨损表现为颗粒尺寸减小或催化剂颗粒变圆润[53-54]。在实际生产中，通过持续扫描蜂窝状孔隙通道的孔壁来观察催化剂外涂层的损失。催化过程中出现大幅度压降通常表明反应器床层中的催化剂颗粒发生挤压、磨损、破碎和粉尘积聚。这些聚集的颗粒通常比形成它们的原始颗粒和颗粒聚集体的强度低得多[55]。构成多孔颗粒催化剂的大部分材料通常是氧化物、硫化物或氧化物载体以及载体上的活性金属，一般呈现刚性。当施加接近屈服点的外应力时，颗粒在发生塑性变形之前会先发生脆性断裂。脆性断裂是在垂直于施加应力方向的材料横截面上形成和扩展裂纹而发生的。在商用铜锰催化剂中加入 γ-Al_2O_3 或 ZrO_2 等载体可以提高催化剂产品的强度，例如通过凝胶造粒制备的 γ-Al_2O_3 球比商业 γ-Al_2O_3 球强度高 17 倍[56-57]。

2　CO 催化剂抑制失活的方法

2.1　改进催化剂

前人已做出诸多关于改进 CO 催化剂配方或工艺的研究。应用共沉淀法、溶胶 - 凝胶法、反应研磨法、浸渍法和热解法等多种方法合成的金属催化剂对其实际 CO 催化性能影响很大。通过调节 CO 催化剂的制备工艺参数从而改进材料性能，并结合先进技术在原子层面改善材料的微观结构：ZHOU 等[58]采用简易超声喷雾热解法制备用于低温 CO 催化氧化的 $CuMnO_x$ 催化剂，发现喷雾热解温度和前驱体中 Cu 与 Mn 的物质的量之比对铜锰催化剂的活性有显著影响；KONDRAT 等[59]使用超临界反溶剂沉淀法，以金属醋酸盐作为前驱体制备活性尖晶石成分的 CO 氧化催化剂，并调节热处理过程中的氧气浓度和流动条件，控制铜和醋酸锰混合体系的分解，形成支撑在 MnO_x 载体上的铜微晶纳米颗粒或 $CuMnO_x$ 尖晶石结构；MO 等[60]采用水热合成法在单片三维大孔镍泡沫衬底上合成了 Co_3O_4 纳米阵列用于高效 CO 氧化，通过控制反应时间、溶剂极性和沉淀剂使得 Co_3O_4 纳米催化剂呈现出多种新颖的形态；FAN 等[12]利用表面浸渍法将 Ce 物种嵌入 $CuMnO_x$ 载体表面，利用原子特性差异降低表面结晶度，并削弱晶格氧的键合强度同时增加氧物种迁移率，降低了 CO 表面氧化反应的表观活化能。

2.2　添加贵金属

除了调节制备工艺参数外，在过渡金属表面添加贵金属来改变 CO 催化剂配方相关领域也是目前的研究重点。为了减少 CO 催化剂在复杂环境中

的中毒失活，在催化剂中加入少量贵金属(Ag、Au、Pt、Pd 等)可极大延长催化剂的使用寿命并且增加低温下 CO 表面的氧化速率。前人将 Au 掺入铜锰催化剂中改进表面结构并进一步观察较低温度下的失活水平，发现氧化再生过程能够逆转铜锰催化剂的主要失活现象[61-62]。贵金属分散在过渡金属构成的载体表面并在接触面相互发生作用(协同效应，图 5)，产生了活性相，从而增加它们对化学中毒的抵抗力。一方面，将贵金属分散支撑在氧化铝或其他非贵金属载体表面可以降低贵金属消耗量并在高温热处理中保持稳定的高分散状态；另一方面，在过渡金属表面加入少量不同物质作为掺杂剂，如 Au 和 Ag，可以防止有害副产物形成表面结垢[63-65]。同时还要注意，为保护贵金属组分的活性，应当尽量减少废气中含硫气体组分的含量。将脱碳环节设置在脱硫环节之后并强化脱硫工艺，可以更好地控制贵金属组分的硫中毒[66-67]。KOTOBUKI 等[68]研究了 Au 纳米颗粒掺杂并分散在催化剂表面对催化剂的氧储存容量及其与 CO 氧化活性的相关性，发现氧储存容量和 CO 催化效率随 Au 粒度的减小而增大。DEY 等[69]发现通过沉积-沉淀法在过渡金属混合物中添加 Ag 可以提高对 CO 的氧化性，Ag 负载在 $CuMnO_x$ 催化剂中可引入新的活性位点，减少其失活。

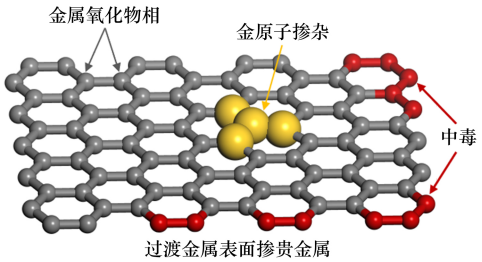


图 5 过渡金属催化剂表面掺杂贵金属

Fig. 5 Surface doping of precious metals on transition metal catalysts

2.3 催化剂活性再生

避免金属催化剂在高温环境中长期工作有利于减少催化剂表面热降解，可通过轮换参与反应的催化剂，将置换下来的废催化剂送入再生系统中，从而延长催化剂的使用寿命。对废催化剂的洗涤可以去除催化剂表面的杂质。随着时间的推移，催化剂表面污垢积累性能下降，需要更换 1 层新的催化剂。常见的高粉尘催化剂寿命约为23 a，可以满足工业要求，但通过选择性催化还原和催化剂再生技术的进步还可使其寿命进一步延长[70-71]。

将废催化剂在喷淋塔中清洗处理并干燥后，可使催化剂恢复到初始性能。清洗通常是指去除表面污染物，例如被沉积焦炭堵塞的孔隙通道或松散粉尘层覆盖的颗粒表面。再生过程中，相对温和的处理用于去除多孔催化剂孔内的毒素，消除其对 CO 催化氧化体系的阻碍。这些处理通常在现场的物料循环系统中进行(图 6)。再生还包括对催化剂的催化活性相的重整，使催化剂表面恢复到原来的状态或具有更高活性的状态[72]。催化剂再生处理可以实现重复使用，其活性恢复程度取决于催化剂的化学成分和回收条件。一般来说，在 1 个反应周期之后，废催化剂的处理要经过两个主要步骤：① 从反应混合物中分离，以便收集催化剂；② 对其进行再生处理。催化剂通过分离漏斗过滤、离心、沉淀或倾析回收。理想情况下，CO 催化剂应该在不经过任何处理的情况下尽可能被多次重复使用。贯彻延长 CO 催化剂寿命和可重复使用性的策略可通过对催化工艺的设计来实现，也可以选择将废催化剂在空气中进行低温干燥或高温煅烧，以便将表面沉积的焦炭等物质热解。在加热再生过程中，采用一系列强有力的洗涤和化学处理来分解表面沉积或堵塞孔道的大分子毒物，然后进行加热分解汽化来恢复催化材料的活性[73-74]。

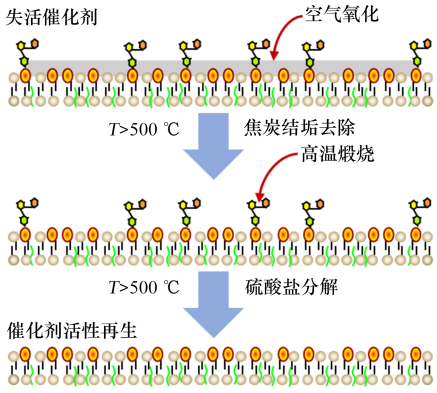


图 6 废催化剂的表面活性再生

Fig. 6 Surface activity regeneration of waste catalysts

深入探究催化剂失活机理对其再生工艺的规

划与发展具有重要意义。在大规模或工业规模的实际应用中，为降低生产成本，催化剂的一个重要特征是它们的“可重复使用”特性[75-76]。通过清洗或者加热的方式去除表面污染物杂质，可使再生催化剂的活性基本恢复到初始水平或者更高。再生催化剂能够保持对复杂环境的适应性，例如抗硫性、抗水性、机械强度和稳定性。

根据再生地点可将废催化剂分为场外再生和场内再生。其中场外再生过程比场内再生过程操作更复杂、周期更长，但是将催化剂运输至专门的反应塔内，可提供更有效的清洁方式并将催化剂重组，这不仅完全恢复了活性且有时比新鲜催化剂的活性更高。而一般在 CO 催化反应器体系内所设置的催化剂再生工艺只能提供部分原始活性（高达 85%）恢复。催化剂活性恢复的关键在于去除沉积碳，并将因煅烧而板结的催化剂颗粒恢复到接近最佳尺寸。再生后的催化剂在相同质量空速下发生催化反应时，由于没有在场外进行颗粒重整，其受到气流磨损时的平均粒度相较于原始催化剂更小，其对 CO 催化的周转率降低了约 1/3[77-78]。评估金属催化剂活性的另一个重要方面是通过设计工艺来预防催化剂的中毒失活。选择正确的工作条件可加强活性金属的分散来延长催化器的寿命。表面中毒可以通过净化反应物来预防，也可以通过在催化剂中添加捕集器或“吸收剂”来在一定程度上缓解酸性气体在金属表面形成沉积盐。通过汽化尽量减少碳或焦炭前体的形成，详细设计催化剂再生工艺条件，控制反应速率，可以防止碳沉积和结焦[79-80]。

3　结　论

（1）过渡金属催化剂末端治理是钢铁工业烧结烟气 CO 组分的最佳处理方法之一。通过合适的工艺设计、元素添加、烟气预处理和先进的催化剂再生设备，可以抑制 CO 催化剂的表面中毒现象并提高氧化活性和稳定性。如何获取低温高活性催化剂以及延长其寿命是烧结烟气催化领域亟须解决的关键问题。

（2）多种因素均可导致 CO 催化剂失活，有些失活因素是可逆的而有些则不可逆，需要制定策略重点限制或预防不可逆失活发生。催化剂中毒最常见原因是 SO_2 等气体在活性位点的侵占，并在水蒸气的促进下进一步形成金属盐从而永久性失活。除了气体吸附以外，影响催化剂失活的主要因素还包括粉尘和焦炭的沉积，形成黏结物阻隔空气接触。工艺参数和煅烧策略也会影响所制备的催化剂活性和稳定性。高速气流磨损颗粒表面，催化床层对下层颗粒的压迫以及粉尘化，长期高温反应使得表面活性物相重结晶失去缺陷位点等，均是在实际生产过程中需要注意的问题。

（3）确定了导致 CO 催化剂失活的主要因素和相关机制，并概括目前限制催化剂活性损失的工艺操作：① 在脱碳环节之前需对烟气中的杂质进行预处理净化，降低有害气体组分的浓度；② 制定有效的催化剂再生工艺，根据实际生产情况考虑场外再生或场内再生。未来研究应侧重于水、焦炭、卤素、磷硫化合物等化学物质以及高速气流和催化床层堆叠挤压等物理因素对 CO 催化剂表面活性相的机械磨损和化学中毒。

参考文献：

[1] CUI L, LIU M Y, YUAN X L, et al. Environmental and economic impact assessment of three sintering flue gas treatment technologies in the iron and steel industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 311: 127703.

[2] DU C C, LU S Y, WANG Q L, et al. A review on catalytic oxidation of chloroaromatics from flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 519 - 544.

[3] HUANG W X. Oxide nanocrystal model catalysts[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(3): 520 - 527.

[4] DEY S, DHAL G C. Synthesis of Hopcalite catalysts by various methods for improved catalytic conversion of carbon monoxide[J]. Materials Science for Energy Technologies, 2020, 3: 377 - 389.

[5] DEY S, DHAL G C, MOHAN D, et al. Application of Hopcalite catalyst for controlling carbon monoxide emission at cold-start emission conditions[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition), 2019, 6(5): 419 - 440.

[6] ARGYLE M, BARTHOLOMEW C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review[J].

Catalysts,2015,5(1):145 – 269.

[7] PUNNIYAMURTHY T,VELUSAMY S,IQBAL J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen[J]. Chemical Reviews,2005,105(6):2329 – 2363.

[8] KIM J, SOVACOOL B K, BAZILIAN M, et al. Decarbonizing the iron and steel industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options[J]. Energy Research & Social Science,2022,89:102565.

[9] DEY S, DHAL G C, MOHAN D, et al. Cobalt doped $CuMnO_x$ catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide[J]. Applied Surface Science,2018,441:303 – 316.

[10] FILIZ B,CIGDEM G. Characterization and CO oxidation activity studies of co-based catalysts[J]. Turkish Journal of Chemistry,2007,31(5):465 – 471.

[11] DEY S,DHAL G C,MOHAN D,et al. Low-temperature complete oxidation of CO over various manganese oxide catalysts[J]. Atmospheric Pollution Research, 2018, 9(4):755 – 763.

[12] FAN X H, MA S H, GAN M, et al. A Ce/Hopcalite catalyst for low-temperature oxidation of CO: Preparation, performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal,2024,484:149636.

[13] VEPREK S,COCKE D L,KEHL S,et al. Mechanism of the deactivation of Hopcalite catalysts studied by XPS, ISS,and other techniques[J]. Journal of Catalysis,1986, 100(1):250 – 263.

[14] NGOROT KEMBO J P, WANG J Y, LUO N, et al. A review of catalytic oxidation of carbon monoxide over different catalysts with an emphasis on Hopcalite catalysts[J]. New Journal of Chemistry,2023,47(44): 20222 – 20247.

[15] LARSSON P O,BERGGREN H,ANDERSSON A,et al. Supported metal oxides for catalytic combustion of CO and VOCs emissions: Preparation of titania overlayers on a macroporous support[J]. Catalysis Today, 1997, 35(1/2):137 – 144.

[16] DEY S,DHAL G C,PRASAD R,et al. Effects of doping on the performance of $CuMnO_x$ catalyst for CO oxidation [J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis,2017,12(3):370 – 383.

[17] ROYER S, DUPREZ D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides[J]. Chem Cat Chem,2011,3(1):24 – 65.

[18] SOLIMAN N K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review[J]. Journal of Materials Research and Technology,2019,8(2):2395 – 2407.

[19] FAN X H, MA S H, GAN M, et al. Review on CO terminal treatment technologies in steel industry[J]. Journal of Cleaner Production,2023,418:138231.

[20] GAN M, FAN X H, YU Z Y, et al. A laboratory-based investigation into the catalytic reduction of NO_x in iron ore sintering with flue gas recirculation[J]. Ironmaking & Steelmaking,2016,43(6):442 – 449.

[21] LU J C,WANG J,ZOU Q,et al. Unravelling the nature of the active species as well as the doping effect over Cu/Ce-based catalyst for carbon monoxide preferential oxidation[J]. ACS Catalysis,2019,9(3):2177 – 2195.

[22] PARK J H,CHO J H,KANG S E,et al. Low-temperature CO oxidation over water tolerant Pt catalyst supported on Al-modified CeO_2[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,2013,30(3):598 – 604.

[23] MARIÑO F, SCHÖNBROD B, MORENO M, et al. CO preferential oxidation over $CuO\text{-}CeO_2$ catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method [J]. Catalysis Today,2008,133:735 – 742.

[24] BALıKÇı DEREKAYA F, KUTAR C, GÜLDÜRÇ. Selective CO oxidation over ceria supported CuO catalysts [J]. Materials Chemistry and Physics,2009,115(2/3): 496 – 501.

[25] LESMANA D, WU H S. Modified oxalic acid co-precipitation method for preparing $Cu/ZnO/Al_2O_3/Cr_2O_3/CeO_2$ catalysts for the OR(oxidative reforming) of M(methanol) to produce H_2(hydrogen)gas[J]. Energy, 2014,69:769 – 777.

[26] NYATHI T M,FADLALLA M I,CLAEYS M. In situ and operando characterisation in the preferential oxidation of carbon monoxide over base metal oxide catalysts: A review[J]. ChemCatChem,2024,16(14):e202400285.

[27] FANG W,WANG C T,LIU Z Q,et al. Physical mixing of a catalyst and a hydrophobic polymer promotes CO hydrogenation through dehydration[J]. Science, 2022, 377(6604):406 – 410.

[28] FAN X H, WONG G, GAN M, et al. Establishment of refined sintering flue gas recirculation patterns for gas

pollutant reduction and waste heat recycling[J]. Journal of Cleaner Production,2019,235:1549 – 1558.

[29] BARTHOLOMEW C H. Mechanisms of catalyst deactivation[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212(1/2):17 – 60.

[30] GUISNET M, RIBEIRO F R. Deactivation and regeneration of zeolite catalysts[M]. London: Imperial College Press,2011.

[31] BARTHOLOMEW C, ARGYLE M. Advances in catalyst deactivation and regeneration[J]. Catalysts,2015,5(2): 949 – 954.

[32] CIMINO S, LISI L. Catalyst deactivation, poisoning and regeneration[J]. Catalysts,2019,9(8):668.

[33] GAN M, JI Z Y, FAN X H, et al. Insight into the high proportion application of biomass fuel in iron ore sintering through CO-containing flue gas recirculation[J]. Journal of Cleaner Production,2019,232:1335 – 1347.

[34] PANG J J, LI W T, CAO Z H, et al. Mesoporous Cu_2O-CeO_2 composite nanospheres with enhanced catalytic activity for 4-nitrophenol reduction[J]. Applied Surface Science,2018,439:420 – 429.

[35] AMADINE O, ESSAMLALI Y, FIHRI A, et al. Effect of calcination temperature on the structure and catalytic performance of copper-ceria mixed oxide catalysts in phenol hydroxylation[J]. RSC Advances,2017,7(21): 12586 – 12597.

[36] LI Z Y, LIU J D, GAO B, et al. Cu-Mn-CeO_x loaded ceramic catalyst for non-thermal sterilization and microwave thermal catalysis of VOCs degradation[J]. Chemical Engineering Journal,2022,442:136288.

[37] BAYÓN R, SAN VICENTE G, MORALES Á. Durability tests and up-scaling of selective absorbers based on copper-manganese oxide deposited by dip-coating[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(6): 998 – 1004.

[38] WANG J Y, GAO F Y, DANG P H, et al. Recent advances in NO reduction with CO over copper-based catalysts: Reaction mechanisms, optimization strategies, and anti-inactivation measures[J]. Chemical Engineering Journal,2022,450:137374.

[39] OTOR H O, STEINER J B, GARCÍA-SANCHO C, et al. Encapsulation methods for control of catalyst deactivation: A review[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(14):7630 – 7656.

[40] OUDAR J. Sulfur adsorption and poisoning of metallic catalysts[J]. Catalysis Reviews, 1980, 22(2): 171 – 195.

[41] NASRI N S, JONES J M, DUPONT V A, et al. A comparative study of sulfur poisoning and regeneration of precious-metal catalysts[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(6):1130 – 1134.

[42] MCLAGAN D S, HUANG H Y, LEI Y D, et al. Application of sodium carbonate prevents sulphur poisoning of catalysts in automated total mercury analysis [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017,133:60 – 62.

[43] MOON H D, LIM T H, LEE H I. Chemical poisoning of Ni/MgO catalyst by alkali carbonate vapor in the steam reforming reaction of DIR-MCFC[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society,1999,20(12):1413 – 1417.

[44] DEY S, DHAL G C, MOHAN D, et al. Characterization and activity of $CuMnO_x/\gamma$-Al_2O_3 catalyst for oxidation of carbon monoxide[J]. Materials Discovery,2017,8:26 – 34.

[45] COSTELLO C K, KUNG M C, OH H S, et al. Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/γ-Al_2O_3[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 232(1/2):159 – 168.

[46] CHO S H, PARK J S, CHOI S H, et al. Effect of water vapor on carbon monoxide oxidation over promoted platinum catalysts[J]. Catalysis Letters,2005,103(3): 257 – 261.

[47] FAN X H, YU Z Y, GAN M, et al. Influence of O_2 content in circulating flue gas on iron ore sintering[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2013, 20(6): 1 – 6.

[48] LI S Y, LIU G, LIAN H L, et al. Low-temperature CO oxidation over supported Pt catalysts prepared by colloid-deposition method[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6):1045 – 1049.

[49] BAUER E, MAN K L, PAVLOVSKA A, et al. Fe_3S_4 (greigite) formation by vapor-solid reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,2(6):1903 – 1913.

[50] PHAM-HUU C, KELLER N, EHRET G, et al. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential[J]. Journal of Catalysis,2001,200(2):400 – 410.

[51] ALBERS M O, COVILLE N J. Reagent and catalyst

induced substitution reactions of metal carbonyl complexes[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1984, 53:227 – 259.

[52] FAGNOU K, LAUTENS M. Halide effects in transition metal catalysis[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2002, 41(1):27 – 47.

[53] GOSSELINK J W, VAN VEEN J A R. Coping with catalyst deactivation in hydrocarbon processing[M]// Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1999:3 – 16.

[54] XU J, BARTHOLOMEW C H, SUDWEEKS J, et al. Design, synthesis, and catalytic properties of silica-supported, Pt-promoted iron Fischer-Tropsch catalysts [J]. Topics in Catalysis, 2003, 26(1):55 – 71.

[55] KALAKKAD D S, SHROFF M D, KÖHLER S, et al. Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts[J]. Applied Catalysis A:General, 1995, 133(2):335 – 350.

[56] DEY S, DHAL G C. Catalytic conversion of carbon monoxide into carbon dioxide over spinel catalysts: An overview[J]. Materials Science for Energy Technologies, 2019, 2(3):575 – 588.

[57] LAMBERT S, CELLIER C, GRANGE P, et al. Synthesis of Pd/SiO_2, Ag/SiO_2, and Cu/SiO_2 cogelled xerogel catalysts: Study of metal dispersion and catalytic activity [J]. Journal of Catalysis, 2004, 221(2):335 – 346.

[58] ZHOU Y, LIU X Y, WANG K, et al. Porous Cu-Mn-O catalysts fabricated by spray pyrolysis method for efficient CO oxidation[J]. Results in Physics, 2019, 12:1893 – 1900.

[59] KONDRAT S A, DAVIES T E, ZU Z L, et al. The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide: Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2011, 281(2):279 – 289.

[60] MO S P, HE H, REN Q M, et al. Macroporous Ni foam-supported Co_3O_4 nanobrush and nanomace hybrid arrays for high-efficiency CO oxidation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 75:136 – 144.

[61] MARAFI M, FURIMSKY E. Hydroprocessing catalysts containing noble metals: Deactivation, regeneration, metals reclamation, and environment and safety[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(6):5711 – 5750.

[62] GIMÉNEZ-MAÑOGIL J, QUILES-DÍAZ S, GUILLÉN-HURTADO N, et al. Catalyzed particulate filter regeneration by platinum versus noble metal-free catalysts: From principles to real application[J]. Topics in Catalysis, 2017, 60(1):2 – 12.

[63] MENG M, ZHA Y Q, LUO J Y, et al. A study on the catalytic synergy effect between noble metals and cobalt phases in Ce-Al-O supported catalysts[J]. Applied Catalysis A:General, 2006, 301(2):145 – 151.

[64] WU S M, YANG X Y, JANIAK C. Confinement effects in zeolite-confined noble metals[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2019, 58(36):12340 – 12354.

[65] SUI X L, ZHANG L, LI J J, et al. Advanced support materials and interactions for atomically dispersed noble-metal catalysts: From support effects to design strategies [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(1):2102556.

[66] KIM K J, LEE Y L, HONG G R, et al. A study on the activity recovery behavior of noble metal catalysts against sulfur poisoning[J]. Catalysis Today, 2024, 425:114361.

[67] JONES J M, DUPONT V A, BRYDSON R, et al. Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion[J]. Catalysis Today, 2003, 81(4): 589 – 601.

[68] KOTOBUKI M, LEPPELT R, HANSGEN D A, et al. Reactive oxygen on a Au/TiO_2 supported catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2009, 264(1):67 – 76.

[69] DEY S, CHANDRA DHAL G, MOHAN D, et al. Synthesis of silver promoted $CuMnO_x$ catalyst for ambient temperature oxidation of carbon monoxide[J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2019, 4(1): 47 – 56.

[70] TRIMM D L. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212(1/2):153 – 160.

[71] DING L, ZHAO H X, NI L, et al. Inhibition mechanism of H_2O on CO oxidation over $CeMnO_x$ catalyst in iron ore sintering flue gas[J]. Catalysis Letters, 2024, 154(11): 5838 – 5848.

[72] SHIMIZU K I, SAWABE K, SATSUMA A. Self-regenerative silver nanocluster catalyst for CO oxidation [J]. ChemCatChem, 2011, 3(8):1290 – 1293.

[73] BIRGERSSON H, ERIKSSON L, BOUTONNET M, et al. Thermal gas treatment to regenerate spent automotive three-way exhaust gas catalysts (TWC)[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 54(3):193 – 200.

(下转第34页)

[65] 李全,王欢,朱荣,等. 二氧化碳作为连铸保护气体的试验研究[J]. 连铸,2015,40(2):5-9.
LI Quan, WANG Huan, ZHU Rong, et al. Experimental research on using CO_2 as shielding gas in continuous casting[J]. Continuous Casting,2015,40(2):5-9.

[66] 王欢,朱荣,刘润藻,等. 二氧化碳在电弧炉底吹中的应用研究[J]. 工业加热,2014,43(2):12-14;17.
WANG Huan, ZHU Rong, LIU Runzao, et al. Application research of carbon dioxide in EAF bottom blowing[J]. Industrial Heating,2014,43(2):12-14;17.

[67] 李层,李欣,魏光升,等. 115 t量子电弧炉 CO_2 喷吹工艺的影响研究[J]. 炼钢,2023,39(6):1-7;22.
LI Ceng, LI Xin, WEI Guangsheng, et al. Study on the influence of CO_2 injection process of 115 t quantum electric arc furnace[J]. Steelmaking, 2023, 39(6):1-7;22.

(上接第10页)

[74] RASMUSSEN S B, KUSTOV A, SKOTTE J, et al. Characterization and regeneration of Pt-catalysts deactivated in municipal waste flue gas[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2006,69(1/2):10-16.

[75] FAN X H, YU Z Y, GAN M, et al. Elimination behaviors of NO_x in the sintering process with flue gas recirculation [J]. ISIJ International,2015,55(10):2074-2081.

[76] CHEN Y G, GUO Z C, WANG Z. Application of modified coke to NO_x reduction with recycling flue gas during iron ore sintering process[J]. ISIJ International, 2008, 48(11):1517-1523.

[77] KUO C H. Design, synthesis, and characterization of transition metal oxide based functional materials for multi-phase catalytic applications[D]. Connecticut: University of Connecticut,2015.

[78] BINDER A J. Synthesis and characterization of support modified nanoparticle-based catalysts and mixed oxide catalysts for low temperature CO oxidation[D]. Knoxville: University of Tennessee,2015.

[79] VÉDRINE J. Heterogeneous catalysis on metal oxides [J]. Catalysts,2017,7(11):341.

[80] ZHANG L L, ZHOU M X, WANG A Q, et al. Selective hydrogenation over supported metal catalysts: From nanoparticles to single atoms[J]. Chemical Reviews, 2020,120(2):683-733.

(上接第20页)

[74] MEI X H, ZHAO Q, MIN Y, et al. Phase transition and dissolution behavior of Ca/Mg-bearing silicates of steel slag in acidic solutions for integration with carbon sequestration[J]. Process Safety and Environmental Protection,2022,159:221-231.

[75] MEI X H, ZHAO Q, ZHOU J Y, et al. Phase transition of Ca- and Mg-bearing minerals of steel slag in acidic solution for CO_2 sequestration[J]. Journal of Sustainable Metallurgy,2021,7(2):391-405.

[76] ZHAO Q, LI J Y, YOU K W, et al. Recovery of calcium and magnesium bearing phases from iron and steelmaking slag for CO_2 sequestration[J]. Process Safety and Environmental Protection,2020,135:81-90.