铁酸一钙的制备及其催化氧化烧结烟气中甲烷的性能研究

石智昊，石 焱，胡长庆，杨广庆，宋长鹤
（华北理工大学 冶金与能源学院，河北 唐山 063210）

摘要：本文采用柠檬酸溶胶－凝胶法成功制备了负载于堇青石蜂窝陶瓷上的纳米铁酸一钙（$CaFe_2O_4$）整体式催化剂。通过工艺优化，确定最佳制备参数：柠檬酸与钙铁离子的摩尔比为 2.5，焙烧温度为 700 ℃。表征结果表明，该条件下合成的 $CaFe_2O_4$ 结晶度良好，衍射峰强度显著增强；材料具有较大的比表面积，且孔径分布呈现双峰特征——主分布集中于微孔区（平均孔径 1.88 nm），同时伴有平均孔径为 7.31 nm 的介孔结构。微观形貌显示，催化剂骨架由纳米颗粒交联构成，表面粗糙且富含孔隙。活性评价结果表明，该催化剂对甲烷氧化燃烧表现出优异的催化活性，其起燃温度（T_{50}）和完全转化温度（T_{90}）分别为 492 ℃和 575 ℃，显著优于空白对照组。

关键词：溶胶－凝胶法；铁酸一钙；堇青石；甲烷；催化剂
中图分类号：X701；TQ426 **文献标志码**：A **文章编号**：1000－8764（2026）03－0144－11
doi：10.13403/j.sjqt.2026.03.057

Preparation of calcium ferrite and research on its catalytic oxidation performance for methane in sintering flue gas

SHI Zhihao, SHI Yan, HU Changqing, YANG Guangqing, SONG Changhe
(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210, Hebei, China)

Abstract: The citric acid sol-gel method is used to prepare a mono-calcium nanoferrite ($CaFe_2O_4$) integrated catalyst loaded onto cordierite honeycomb ceramics. Through process optimization, the optimal preparation parameters are determined as: a molar ratio of citric acid to calcium-iron ions of 2.5, and a calcination temperature of 700 ℃. Characterization results show that under these conditions, $CaFe_2O_4$ synthesized has good crystallinity and significantly increased diffraction peak intensity; The material has a large specific surface area and a bimodal pore size distribution—mainly concentrated in microporous regions (average pore size 1.88 nm), accompanied by mesoporous structures with an average pore size of 7.31 nm. The microstructure shows that the catalyst framework is composed of crosslinked nanoparticles, with a rough and porous surface. Activity evaluation results show that this catalyst demonstrates excellent catalytic activity against methane oxidative combustion, with ignition temperatures (T_{50}) and complete conversion temperatures (T_{90}) of 492 ℃ and 575 ℃ respectively, significantly better than the blank control group.

Key words: sol-gel method; calcium ferrite; cordierite; methane; catalyst

钢铁工业是国民经济发展的基础与支撑行业，也是资源能源密集型和高污染产业。烧结是钢铁冶炼前的重要原料预处理工艺，为高炉炼铁提供优质原料。研究数据显示，烧结排放的污染气体约占整个钢铁流程的 47%[1]，其中可挥发性有机化合物（VOCs）作为关键污染组分，长期面临系统性监测与治理缺失[2]。甲烷是烧结烟气中的一种具有代表性的 VOCs 气体。一方面，甲烷作为强效

收稿日期：2025－10－11；**修回日期**：2025－11－25
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52174312）；河北省自然科学基金－高端钢铁冶金联合基金资助项目（E2021209151）
作者简介：石智昊（2000—），男，研究生在读，从事铁酸钙处理烧结烟气中可挥发性有机物方面的研究。
通信作者：石 焱（1980—），女，博士，教授，从事冶金环保、冶金节能、冶金资源综合利用等方面的研究。

温室气体，可显著放大碳中和进程中的气候负压[3-4]；另一方面，甲烷作为臭氧前体物，可导致光化学烟雾及 $PM_{2.5}$ 复合污染物产生[5]，严重危害人体健康。在此背景下，我国生态环境部于 2023 年印发了《甲烷排放控制行动方案》[6]，该方案旨在系统性地控制甲烷排放，并将其作为协同治理大气污染、应对气候变化的关键举措。

目前针对甲烷催化氧化技术，研究多集中于贵金属催化剂和部分过渡金属氧化物，贵金属催化剂成本高昂[7]，而过渡金属氧化物则存在活性与高温稳定性不足的问题[8]。因此，开发具有高活性、稳定性与低成本的新型催化剂，是实现烧结烟气甲烷减排的关键。在高碱度烧结矿中，铁酸钙是构成其结构的关键黏结相[9]，该相的含量与其晶体形貌特征，是显著制约烧结矿最终冶金性能的核心因素[10]，在铁矿石烧结矿中，铁酸钙的形成主要源自二元系铁酸盐，其核心组成主要包括铁酸二钙、铁酸一钙和铁酸半钙等[11]。由于铁酸钙来自烧结矿，故与贵金属催化剂比，其成本相对低廉。

铁酸钙具有一定的催化能力。亓峰[12]通过制备铁酸一钙($CaFe_2O_4$)复合催化剂，研究了其在汽油脱硫中的应用。试验结果表明，该催化剂的脱硫效率显著，是一种性能优良的脱硫材料。铁酸钙对有机污染物也表现出良好的催化降解能力。研究表明，$CaFe_2O_4$ 对 2 - 氯苯酚的去除效率达 86.1%，且具备良好的可重复使用性，第三次循环后对 2 - 氯苯酚去除率仍可达 70.5%，过程中无需任何再生处理(如重新煅烧或洗涤)[13]，揭示了铁酸钙在有机化合物控制中的潜在价值与良好的稳定性。尹志凡等[14]通过光催化实验证实了 $CaFe_2O_4$ 对典型氯代芳烃污染物 1,2 - 二氯苯具有显著的催化降解效果，降解率可达 82%，并揭示了其表面羟基自由基主导的非均相氧化机理，为铁酸钙在有机污染物治理中的应用提供了理论支撑。综上所述，铁酸钙在催化处理 VOCs 气体中具有一定的优势。

铁酸钙主要有两种来源：一类是在试验室可控条件下，通过物理化学方法人工合成的纳米颗粒(NPs)；另一类则是在工业烧结过程中，铁矿石自然形成的铁氧体复合物[15]。需要指出的是，传统烧结工艺制备的 $CaFe_2O_4$ 常含有杂质，难以满足高纯度需求[16]。为准确考察烧结矿中 $CaFe_2O_4$ 对甲烷的催化降解效果，排除其他杂质干扰，本研究采用溶胶凝胶法制备高纯度 $CaFe_2O_4$-NPs，并将其负载到热稳定性好，兼具较高孔隙率和比表面积的堇青石蜂窝载体上[17]。通过参数优化确定最佳合成条件，制备 $CaFe_2O_4$-NPs/堇青石负载催化剂，系统研究其对烧结烟气 VOCs 中甲烷的催化降解性能，并深入探究其反应机制，为利用铁酸钙精准控制烧结烟气甲烷排放提供重要的理论基础和技术路径。

1　试验方案

1.1　样品制备

以四水合硝酸钙与九水合硝酸铁为前驱体，按 $n(Fe):n(Ca)=2:1$ 计量，精确称量相应试剂，溶于去离子水中，搅拌至完全溶解，最终定容并配制成总金属离子浓度为 0.4 mol/L 的混合溶液。随后，向该溶液中加入柠檬酸，其用量为 Ca、Fe 离子总摩尔量的 2.5 倍，并在 90 ℃水浴锅中搅拌至凝胶状态，将被草酸溶液改性处理过的堇青石蜂窝空白载体浸渍于凝胶中，使凝胶涂覆到堇青石空白载体上，将样品于 180 ℃烘箱中发泡 3 h，随后将其转移至马弗炉中，以 5 ℃/min 的升温速率程序升温至特定温度，并于该目标温度下恒温处理 2 h，得到 $CaFe_2O_4$-NPs/堇青石负载催化剂。

1.2　催化脱除试验

试验装置由供气系统、固定床反应器、气体分析系统组成，试验装置如图 1 所示。本装置采用人工配气的方法模拟烧结 VOCs 烟气，将配置好的气体通过混气装置使气体混合均匀。固定床反应器由石英管及微波管式炉组成，微波管式炉通过设定普通加热模式，可隔绝微波通过物理传热方式进行精准温度控制，石英管内径为 3.6 cm，长度为 100 cm，其中石英管加热腔覆盖部分为主要反应段，用于填装负载纳米级 $CaFe_2O_4$ 的堇青石蜂窝载体和空白堇青石蜂窝载体。气体分析系统为便携式气体检测仪，连接固定床反应器末端尾气，监测气体浓度。

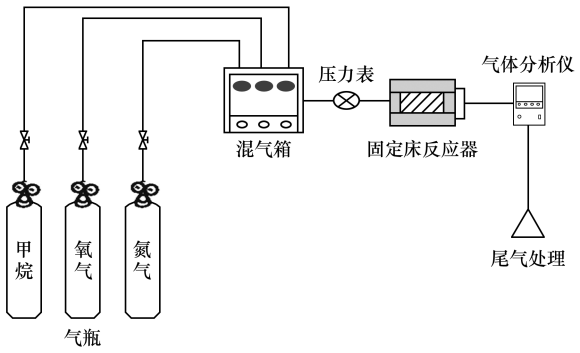


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

催化性能试验中，$CaFe_2O_4$-NPs/堇青石整体式催化剂对甲烷的脱除率为进气口浓度与出气口浓度差值和进气口浓度之比见式(1)。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：η 为脱除率,%；C_0 为 CH_4 进气口质量浓度，mg/m^3；C 为 CH_4 出气口质量浓度，mg/m^3。

催化性能试验中，$CaFe_2O_4$-NPs/堇青石整体式催化剂对甲烷的矿化率为出气口 CO_2 浓度和进气口 CO_2 浓度的差值，与进气口甲烷浓度之比：

$$\partial = \frac{C_{CO_2,out} - C_{CO_2,in}}{C_{toluene,in}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：∂ 为矿化率,%，代表 CH_4 转化为 CO_2 的能力；$C_{CO_2,out}$ 为出气口 CO_2 质量浓度，mg/m^3；$C_{CO_2,in}$ 为进气口 CO_2 质量浓度，mg/m^3；$C_{toluene,in}$ 为进气口 CH_4 质量浓度，mg/m^3。

1.3 催化剂表征

(1) X 射线衍射技术(XRD)。物相鉴定采用 X 射线衍射分析。测试在配备 Cu 靶(Cu Kα 辐射，波长 λ = 1.540 6 Å)的 X 射线衍射仪上进行。为获得高信噪比的衍射图谱，工作电压和电流分别设置为 40 kV 和 40 mA。扫描采用连续的 θ ~ 2θ 耦合模式，扫描范围(2θ)为 5° ~ 90°，扫描速率为 5°/min。获得的原始数据随后经由 Jade6.0 软件进行处理，并与标准 PDF 卡片进行比对，以确定物相组成。

(2) N_2 等温吸附脱附在(BET)。表征样品的比表面积与孔隙结构。测试前样品需在 300 ℃、真空度 10^{-2} Pa 条件下进行 3 h 脱气预处理，以彻底消除其表面吸附的杂质分子，随后在 −196 ℃ 温度下进行 N_2 吸附 − 脱附测试。本文采用 BET 模型和 BJH 模型，根据等温线数据计算样品的比表面积和孔径分布。

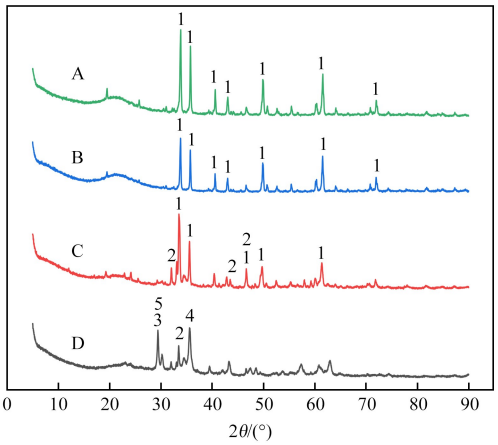
(3) 飞纳台式扫描电镜(SEM)。对样品的微观形貌、粒径及元素组成进行表征。测试前为避免荷电效应并增强样品表面导电性，预先对其进行镀金处理，随后将处理后的样品牢固粘贴于导电胶上并固定于金属样品台。在高真空模式下，利用二次电子探测器于特定加速电压下观察其表面形貌并统计颗粒尺寸分布。此外，配合使用 X 射线能谱仪，选择代表性微区进行点扫描分析，以确定该特定位置的元素种类及定量比例。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 $CaFe_2O_4$ 制备的影响

2.1.1 XRD 结果与分析

本研究探究在柠檬酸为金属离子 2.5 倍、不同煅烧温度下(500、600、700、800 ℃)溶胶凝胶法制备 $CaFe_2O_4$-NPs 的物相组成，XRD 结果如图 2 所示。由图 2 可知，500 ℃时，无 $CaFe_2O_4$-NPs 生成，是因为煅烧温度较低，溶胶中未分解的有机物煅烧时形成积碳，与 CaO 发生碳热反应生成 $CaCO_3$，$CaCO_3$ 的包裹效应及碳质屏障抑制了 Fe_2O_3 与 CaO 的界面扩散，导致 $CaFe_2O_4$-NPs 成核受阻。600 ℃时，同时出现 $Ca_2Fe_2O_5$-NPs 和 $CaFe_2O_4$-NPs 的特征



煅烧温度/℃：A—800；B—700；C—600；D—500

1—$CaFe_2O_4$；2—$Ca_2Fe_2O_5$；3—$CaCO_3$；

4—Fe_2O_3；5—CaO。

图 2 不同煅烧温度对 $CaFe_2O_4$ 的 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of $CaFe_2O_4$ at different calcination temperatures

衍射峰，说明在二元铁酸钙生成过程中 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 在反应界面发生反应最先生成 $Ca_2Fe_2O_5$ 相，随后在 $Ca_2Fe_2O_5$ 基体上又形成了 $CaFe_2O_4$ 相。在 700 ℃和 800 ℃下均形成结晶度较高的 $CaFe_2O_4$-NPs 衍射峰，表明$CaFe_2O_4$-NPs 的高纯度合成。且 800 ℃下的衍射峰更尖锐，半高宽化更小，根据谢乐公式[18]，此时晶粒尺寸较大，结构更完整，晶格排列更规则，说明 Fe_2O_3 与 CaO 在高温下具有较强的结合能力。综上，煅烧温度是支配 $CaFe_2O_4$-NPs 晶相纯度的关键参数。

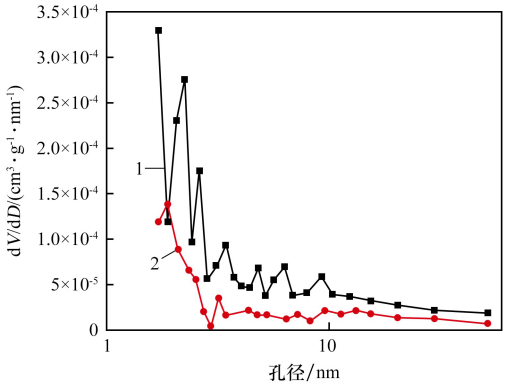
2.1.2　BET 结果与分析

利用柠檬酸溶胶凝胶法制备 $CaFe_2O_4$-NPs，柠檬酸用量为钙铁离子摩尔量的 2.5 倍，烧制温度分别为 500、600、700、800 ℃的样品氮吸脱附测试分析结果如表 1 所示，分别标记为 $CaFe_2O_4$-NPs_{500}、$CaFe_2O_4$-NPs_{600}、$CaFe_2O_4$-NPs_{700}、$CaFe_2O_4$-NPs_{800}。由表 1 结果可知，$CaFe_2O_4$ 比表面积随温度升高而降低，结合 XRD 图像可知，500 ℃煅烧样品未出现 $CaFe_2O_4$ 特征衍射峰，说明此时 $CaFe_2O_4$ 还处于结晶成核状态。当温度升至 600 ℃及以上时，样品凝聚结晶成块化，样品比表面积降幅趋缓，孔容变化趋于稳定，$CaFe_2O_4$ 开始成核结晶生长，且柠檬酸配位基团的氧化燃烧反应趋于完全，主要是固相反应过程中生成 $CaFe_2O_4$ 晶粒的持续生长与晶粒团聚变化引起。烧制温度分别为 700、800 ℃的孔径分布曲线如图 3 所示。由图 3 可知，$CaFe_2O_4$-NPs_{700}和 $CaFe_2O_4$-NPs_{800} 主要以微介孔为主，此类孔隙特征可有效降低气体扩散阻力，提供更多活性位点负载空间，提升吸附性能[19]。经过对比，几组煅烧温度试验中柠檬酸配量为 2.5

表 1　不同煅烧温度对 $CaFe_2O_4$ 的 BET 比表面积、孔容、孔径影响

Table 1　BET surface area, pore volume, and pore size of $CaFe_2O_4$ at different calcination temperatures

催化剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
$CaFe_2O_4$-NPs_{500}	335.135 9	1.937 96	5.782 6
$CaFe_2O_4$-NPs_{600}	177.789 0	0.237 79	5.350 0
$CaFe_2O_4$-NPs_{700}	152.927 0	0.279 49	7.310 4
$CaFe_2O_4$-NPs_{800}	145.779 0	0.263 44	7.228 9



煅烧温度/℃：1—700；2—800。

图 3　不同煅烧温度下制备的 $CaFe_2O_4$ 孔径分布曲线

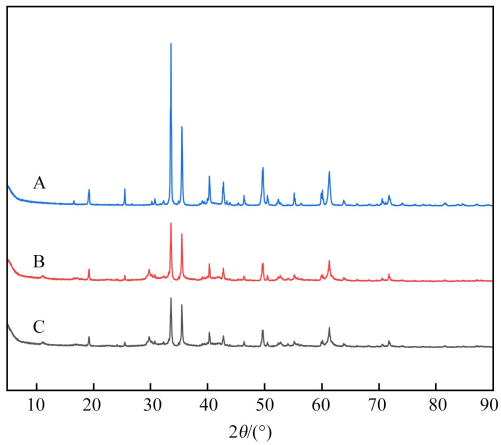
Fig. 3　Pore size distribution curves of $CaFe_2O_4$ at different calcination temperatures

倍、煅烧温度为 700 ℃时得到的 $CaFe_2O_4$-NPs 物理吸附性能数据最优，具体表现：孔径分布以微孔为主，平均孔径为 7.31 nm，比表面积为 152.93 m^2/g，孔容为 0.27 cm^3/g。

2.2　柠檬酸用量对 $CaFe_2O_4$ 制备的影响

2.2.1　XRD 结果与分析

为探究柠檬酸用量对合成 $CaFe_2O_4$-NPs 的影响，试验在 700 ℃的煅烧温度下，制备了柠檬酸与金属离子摩尔比分别为 1.5、2.5、3.5 的样品，其 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可知，所有样品均呈现尖锐且单一的 $CaFe_2O_4$ 衍射峰，未见杂相，且随着柠檬酸用量增多，$CaFe_2O_4$ 的衍射峰逐渐增高，表明较高柠檬酸比例通过更充分的络合作用，为晶核提供了更优的生长环境，有效促进$CaFe_2O_4$



柠檬酸用量/倍：A—3.5；B—2.5；C—1.5

图 4　不同柠檬酸用量制备的 $CaFe_2O_4$ XRD 分析

Fig. 4　XRD analysis of $CaFe_2O_4$ prepared with different amounts of citric acid

晶体的发育。具体而言，当柠檬酸用量为 1.5 ~ 2.5 倍时，样品已形成晶相稳定的 $CaFe_2O_4$。当用量增加至 3.5 倍时，其衍射峰强度显著增强，半高宽减小，表明产物的结晶度更高，晶体结构更完整。

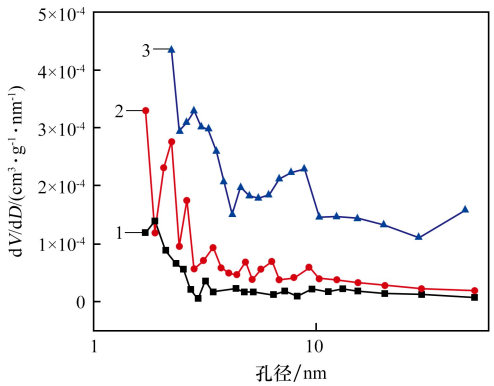
2.2.2 BET 结果与分析

不同柠檬酸用量(金属离子的 1.5、2.5、3.5 倍)下制备的 $CaFe_2O_4$-NPs 样品的比表面积与孔结构(700 ℃煅烧)结果如表 2 和图 5 所示。由表 2 和图 5 可知，样品主要以微介孔为主，样品的比表面积随柠檬酸用量增加呈先增后减趋势。当柠檬酸用量为金属离子 1.5 倍时，其提供的羧基配位点不足，可能会与金属离子形成链状络合物[20]，导致 $CaFe_2O_4$ 前驱体网络结构不均匀、发泡不充分，进而影响了煅烧后产物的微观形貌。当柠檬酸用量增至 2.5 倍时，柠檬酸根离子与金属离子充分络合配位，形成网状络合物[21]，生成更为均一且稳定的 $CaFe_2O_4$ 前驱体，其在发泡过程中释放出更多CO_2和水蒸气等气体，在固体骨架内留下大量孔道，最终获得大比表面积和发达的孔隙结构，根据研究[22]，吸附氧比例会随着比表面积增大而增加，从而具有更好的吸附性。当柠檬酸用量增至 3.5 倍时，过量的柠檬酸根在发泡或煅烧后可能产生碳残留，进而影响了 $CaFe_2O_4$ 的微观孔隙结构[23]。综上，当柠檬酸为金属离子总摩尔量的 2.5 倍时，所制备的 $CaFe_2O_4$ 样品具有更优的孔隙结构。

表 2 不同柠檬酸用量对 $CaFe_2O_4$ 比表面积、孔容、孔径影响

Table 2 Specific surface area, pore volume, and pore size of $CaFe_2O_4$ prepared with different citric acid amounts

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
柠檬酸 1.5 倍	121.672	0.246 56	7.527 4
柠檬酸 2.5 倍	152.927	0.279 49	7.310 4
柠檬酸 3.5 倍	132.667	0.236 82	6.368 9



柠檬酸用量/倍：1—1.5；2—2.5；3—3.5。

图 5 不同柠檬酸用量煅烧后孔径分布

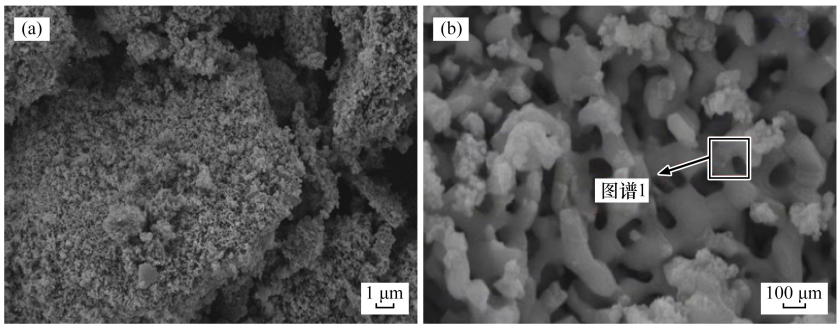
Fig. 5 Pore size distribution of samples calcined with different citric acid amounts

2.3 $CaFe_2O_4$ 的 SEM 结果与分析

柠檬酸溶胶凝胶法制备的 $CaFe_2O_4$ 样品(柠檬酸 2.5 倍，煅烧温度 700 ℃)的微观形貌及元素组成分析分别如图 6、7 所示。由图 6(a)、(b)可知，在柠檬酸为 2.5 倍、煅烧温度为 700 ℃条件下制备出的 $CaFe_2O_4$ 的呈块状形貌。通过 Image 软件对高分辨 SEM 图像统计分析，获得样品平均粒径为 86.32 nm，显微结构表明，材料骨架由纳米颗粒交联而成，表面粗糙，内部形成多级孔道结构，这种由纳米级空隙网络共同构建的结构，因其差异化的孔隙分布，在甲烷吸附存储及催化氧化反应中展现出潜在优势。图 7 为图 6 中图谱 1 的 EDS 点扫分析，其表明样品主要由 Ca 和 Fe 元素组成，各自的原子百分比分别为 13.19% 和 26.85%，该比例与 $CaFe_2O_4$ 中 Ca 与 Fe 的理论化学计量比 1∶2高度吻合，这一结果证实了样品主要物相为 $CaFe_2O_4$，且点扫区域的成分均匀性良好。

3 热力学分析

$CaFe_2O_4$ 催化甲烷燃烧的机理目前普遍遵循 Two-term 机理[24-25]，该机理由表面吸附氧与晶格氧共同主导，Two-term 机理主要过程：甲烷与催化剂表面晶格氧发生反应，消耗活性氧生成 CO_2 和 H_2O，同时在催化剂表面形成氧空位，氧空位作为活性位点，一方面促进 O_2 的吸附与解离，另一方面驱动内部晶格氧向表面迁移，维持催化循环。铁酸钙在催化甲烷燃烧的过程中，其还原行为包括多价态氧化物的生成，包括 Fe_2O_3、FeO、Fe[26]。根据研究，在复合铁酸钙还原行为中发现 $CaFe_2O_4$ 在不同气氛还原过程中对还原产物的影响规律，结果表明在较低还原气氛下还原产物会有 Fe_3O_4 和 FeO 产生[27]。综上所述，为阐明 $CaFe_2O_4$



（a）1 μm；（b）100 nm。

图 6　煅烧温度 700 ℃下 $CaFe_2O_4$ 的 SEM 分析

Fig. 6　SEM analysis of $CaFe_2O_4$ calcined at 700 ℃

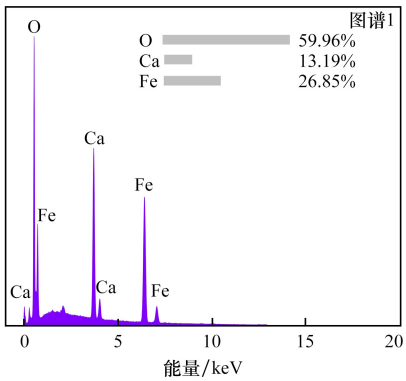


图 7　煅烧温度 700 ℃下 $CaFe_2O_4$ 的 EDS 分析

Fig. 7　EDS analysis of $CaFe_2O_4$ calcined at 700 ℃

在烧结烟气中对甲烷的脱除机制，有氧条件下可能发生的关键反应路径如下所示。完全氧化反应方程式：

$$2CaFe_2O_4 + CH_4 + 2O_2 = 2CaO + 2Fe_2O_3 + CO_2 + 2H_2O \quad (3)$$

$$6CaFe_2O_4 + CH_4 + O_2 = 6CaO + 4Fe_3O_4 + CO_2 + 2H_2O \quad (4)$$

$$2CaFe_2O_4 + CH_4 + O_2 = 2CaO + 4FeO + CO_2 + 2H_2O \quad (5)$$

$$2CaFe_2O_4 + 2CH_4 + O_2 = 2CaO + 4Fe + 2CO_2 + 4H_2O \quad (6)$$

部分氧化反应方程式：

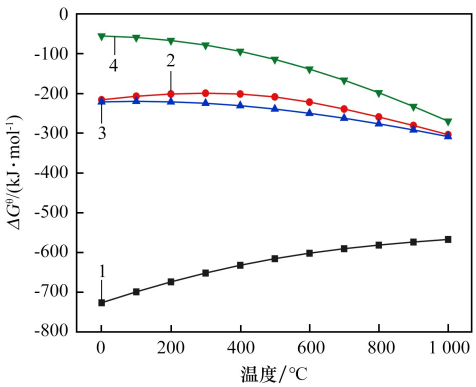
$$4CaFe_2O_4 + 2CH_4 + O_2 = 4CaO + 4Fe_2O_3 + 2CO + 4H_2 \quad (7)$$

$$12CaFe_2O_4 + 6CH_4 + O_2 = 12CaO + 8Fe_3O_4 + 6CO + 12H_2 \quad (8)$$

$$CaFe_2O_4 + 3CH_4 + O_2 = CaO + 2FeO + 3CO + 6H_2 \quad (9)$$

$$CaFe_2O_4 + 5CH_4 + O_2 = CaO + 2Fe + 5CO + 10H_2 \quad (10)$$

根据热力学第二定律，在化学反应中，若 $\Delta G^\theta < 0$，说明该反应倾向于自发正向进行；若 $\Delta G^\theta > 0$，则说明该反应在热力学上不可自发进行，需要外界输入能量驱动反应[28]。根据 HSC Chemistry6. 0 软件的反应平衡模块，计算出反应式（3）~（10）在不同温度下的吉布斯自由能变化值 ΔG^θ，对 CH_4 和 $CaFe_2O_4$ 发生部分氧化反应和完全氧化反应进行吉布斯自由能随反应温度变化关系进行研究，其结果如图 8、9 所示。



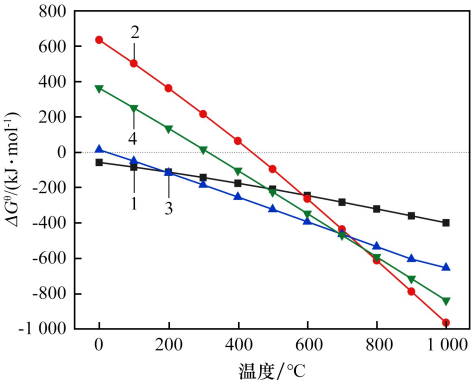
1 ~4—式（3）~（6）。

图 8　$CaFe_2O_4$ 与 CH_4 完全氧化反应 ΔG^θ 随温度的变化

Fig. 8　Variation of ΔG^θ with temperature for the complete oxidation of CH_4 with $CaFe_2O_4$

由图 8 可知，在有氧条件下，$CaFe_2O_4$ 与 CH_4 的完全氧化反应倾向于自发正向进行。其中，式（3）的反应在较低温度下更易正向进行，但随温度升高，其自发进行的趋势减弱。推测原因在于：低温下生成 Fe_2O_3 氧释放量小，CH_4 的还原性恰好匹配该路径，使反应易于发生；而温度升高促使

铁氧化物释放氧的倾向增强，导致该反应的热力学驱动力下降。与之相反，式(4)～(6)的正向反应随温度升高，其自发性显著增强。此外，由图 9 可知，部分氧化反应在约 200 ℃开始自发进行，且式(7)～(10)的 ΔG^{θ} 值随温度升高显著向负值方向增大。综上所述，基于 Ellingham 图[29]及 ΔG^{θ} – T 曲线分析可知，在 0～1 000 ℃范围内，CH_4 与 $CaFe_2O_4$ 的气 – 固异相反应在热力学上具有自发性。

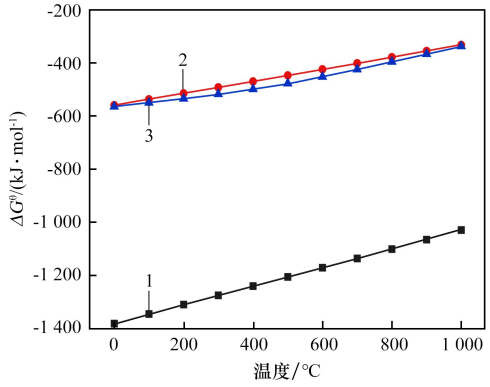


1～4—式(7)～(10)。

图 9 $CaFe_2O_4$ 与 CH_4 部分氧化反应 ΔG^{θ} 随温度的变化

Fig. 9 Temperature dependence of ΔG^{θ} for the partial oxidation of CH_4 by $CaFe_2O_4$

根据前文分析，$CaFe_2O_4$ 在催化过程中会转变为铁氧化物和钙氧化物，造成催化作用减弱，本研究进一步探究其循环再生过程，式(11)～(13)为有氧条件下钙氧化物与铁及其氧化物生成 $CaFe_2O_4$ 的反应方程式，其 ΔG^{θ} 随温度的变化如图 10 所示。由图 10 可知，3 个反应的自发趋势均随温度升高而减弱，相比较而言，式(11)的 ΔG^{θ} 相对更小，反应更易自发进行。综上所述，在有氧条件下，铁及其氧化物会与 CaO 在一定温度下重新生成 $CaFe_2O_4$，以实现 $CaFe_2O_4$ 的循环再生。



1～3—式(11)～(13)。

图 10 有氧条件下生成 $CaFe_2O_4$ 反应 ΔG^{θ} 随温度的变化

Fig. 10 Variation of ΔG^{θ} for the formation of $CaFe_2O_4$ in the presence of oxygen as a function of temperature

有氧条件下 $CaFe_2O_4$ 生成方程式：

$$2CaO + 4Fe + 3O_2 = 2CaFe_2O_4 \quad (11)$$

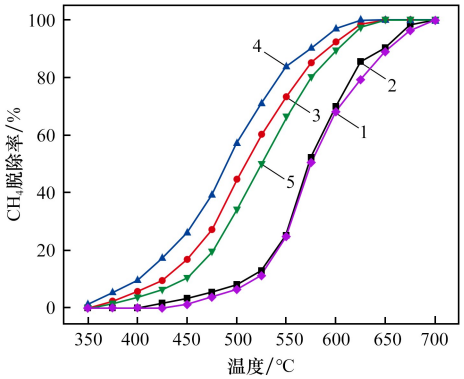
$$2CaO + 4FeO + O_2 = 2CaFe_2O_4 \quad (12)$$

$$6CaO + 4Fe_3O_4 + O_2 = 6CaFe_2O_4 \quad (13)$$

4 催化性能测试

为检验前述表征结果，采用不同煅烧温度制备的 $CaFe_2O_4$，开展了模拟烟气中甲烷的催化脱除试验。催化性能试验条件：本研究共制备 5 种样品用于对比，包括一组未负载的堇青石空白对照组和 4 组柠檬酸用量为钙铁离子摩尔量 2.5 倍的试验组，在不同温度(500、600、700、800 ℃)下烧制的 $CaFe_2O_4$-NPs/堇青石负载催化剂。这些样品分别标记为空白对照组、$CaFe_2O_4$-NPs_{500}、$CaFe_2O_4$-NPs_{600}、$CaFe_2O_4$-NPs_{700}、$CaFe_2O_4$-NPs_{800}。每种负载催化剂均制备 5 个平行样品，净负载量统一控制为 5 g。测试在固定床反应器中进行，反应温度范围为 300～700 ℃，每隔 25 ℃设置一个测量点。每次测量前均在目标温度下恒温 10 min，使用便携式 VOCs 气体分析仪对出口气体浓度进行 3 次平行测定，以降低实验随机误差。模拟烟气组成为 716 mg/m³ 甲烷，体积分数为 5% 氧气，并以氮气作为保护气，以 100 ml/min 的流量通过固定床反应器，试验中以甲烷脱除率和矿化率作为关键性能评价指标，测试结果分别如图 11、12 所示。

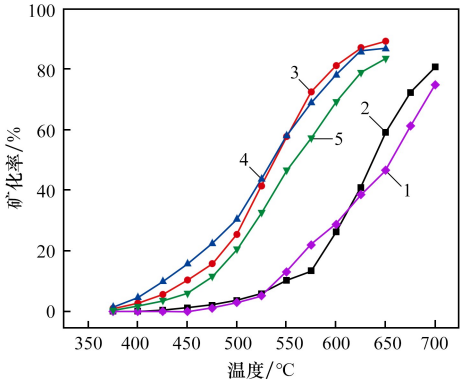
由图 11 可知，4 种催化剂随着温度的升高对 CH_4 的脱除效率最终都达到 100%，催化性能 $CaFe_2O_4$-NPs_{700} > $CaFe_2O_4$-NPs_{600} > $CaFe_2O_4$-NPs_{800} > $CaFe_2O_4$-NPs_{500} > 空白对照组，其中 $CaFe_2O_4$-NPs_{600}、$CaFe_2O_4$-NPs_{700}、$CaFe_2O_4$-NPs_{800} 催化性能明显高于 $CaFe_2O_4$-NPs_{500}，根据 XRD 结果可知，煅烧温度为 500 ℃时，$CaFe_2O_4$-NPs_{500} 未能完成充分结晶化，存在未反应的 $CaCO_3$、游离态 Fe_2O_3 及中间相 $CaFe_2O_5$ 等多晶相共存现象，导致材料表面氧空位浓度低于完全结晶化的铁酸钙结构，最终导致其催化脱除性能不高。$CaFe_2O_4$-NPs_{600}、$CaFe_2O_4$-NPs_{700}、



1—空白对照组；2—$CaFe_2O_4$-NPs_{500}；3—$CaFe_2O_4$-NPs_{600}；4—$CaFe_2O_4$-NPs_{700}；5—$CaFe_2O_4$-NPs_{800}。

图 11　$CaFe_2O_4$-NPs 催化剂和对照组对甲烷催化的脱除率

Fig. 11　Methane removal efficiency of the $CaFe_2O_4$-NPs catalyst and the control group



1—空白对照组；2—$CaFe_2O_4$-NPs_{500}；3—$CaFe_2O_4$-NPs_{600}；4—$CaFe_2O_4$-NPs_{700}；5—$CaFe_2O_4$-NPs_{800}。

图 12　$CaFe_2O_4$-NPs 催化剂和对照组对甲烷催化的矿化率

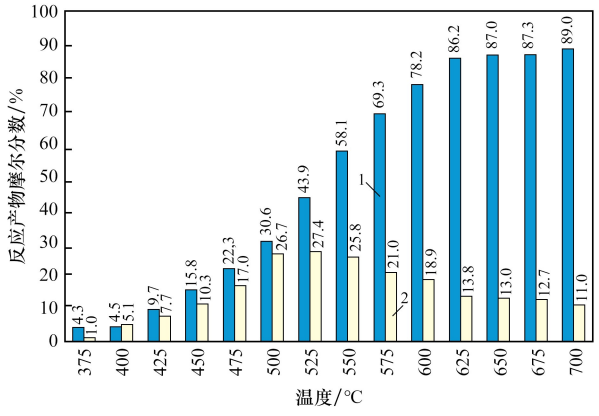
Fig. 12　Methane mineralization efficiency over the $CaFe_2O_4$-NPs catalyst and the control group

$CaFe_2O_4$-NPs_{800}均呈现高度结晶的特征峰，表明其晶体发育成熟。$CaFe_2O_4$-NPs_{600}中含有 $CaFe_2O_5$ 和 $CaFe_2O_4$ 两种物相，处于 $CaFe_2O_5$ 向 $CaFe_2O_4$ 相变的过渡阶段，其催化性能高于 $CaFe_2O_4$-NPs_{800}。出现这种现象的主要原因：$CaFe_2O_5$ 特有的 Fe-O 八面体配位结构有利于氧空位的再生，其性能可能优于 $CaFe_2O_4$；其次可能是过高的煅烧温度使 $CaFe_2O_4$ 在制备过程中自发聚集成更大尺寸团聚体，从而使其比表面积减小，氧空位浓度降低。根据研究，纳米材料的性能与其微观结构密切相关。减小晶粒尺寸能够显著增大材料的比表面积，进而促使更多活性位点和氧空位的形成。这种结构优化有助于实现催化活性与稳定性的同步提升，并增强材料对甲烷的吸附与脱除能力[30]。$CaFe_2O_4$-NPs_{700} 和 $CaFe_2O_4$-NPs_{800} 晶向单一，$CaFe_2O_4$-NPs_{700}催化剂的 T_{50}（脱除率达到 50% 时的温度）和 T_{90}（脱除率达到 90% 时的温度）分别为 492 ℃和 575 ℃，其催化性能要优于比表面积更小的 $CaFe_2O_4$-NPs_{800}催化剂，比空白对照组的 T_{50} 和 T_{90}分别要低 83 ℃和 75 ℃。这证明 $CaFe_2O_4$ 对于 CH_4 氧化燃烧具有良好的催化活性。

由图 12 可知，$CaFe_2O_4$-NPs_{600}、$CaFe_2O_4$-NPs_{700}、$CaFe_2O_4$-NPs_{800}的矿化率显著大于空白对照组。$CaFe_2O_4$-NPs_{700}在650 ℃矿化率达 87%，较对照组提高 41%，说明甲烷分子中的碳元素几乎完全转化为 CO_2，有效避免了中间产物 CO 的积累。此外，在 525 ℃以前，$CaFe_2O_4$-NPs_{700}的矿化率维持在较高水平，分析其原因：一方面，图 8 证实了 $CaFe_2O_4$ 与 CH_4在有氧条件下自发反应倾向显著，CO_2的转化效率较高；另一方面是由于 $CaFe_2O_4$-NPs_{700}表面丰富的活性位点和氧空位进一步强化了深度氧化过程。$CaFe_2O_4$-NPs_{600}在 650 ℃时能达到 89.4%，较对照组提高了 43%，且在温度高于 550 ℃时，矿化率大于 $CaFe_2O_4$-NPs_{700}。分析其原因：$CaFe_2O_4$-NPs_{600}中含有的 $CaFe_2O_5$ 在结构上较 $CaFe_2O_4$ 多一个 CaO 基元，这一结构差异为其催化性能提升提供了物质基础，在氧化过程中，H_2O 的存在强化了催化剂的动态循环，CO_2与 CaO 反应生成 $CaCO_3$，随后在高温条件下发生热分解再生 CaO 并释放 CO_2，加快了 CO_2离开催化剂表面的速度，提升了 $CaFe_2O_4$-NPs_{600}对甲烷催化的矿化率。

$CaFe_2O_4$-NPs_{700}催化剂作用下 CH_4氧化燃烧反应产物摩尔分数随温度的演变规律如图 13 所示。由图 13 可知，当温度≤400 ℃时，CO 在碳氧化物中的占比高于 CO_2，分析其原因：一方面可能与催化剂表面活性位点受限导致 CH_4的不完全氧化相关，该现象可能引发积碳副反应；另一方面根据图 9，CH_4在有氧条件下的部分氧化反应吉布斯自由能小于零，证明该反应在此温度下更倾向于自发进行，导致 CO 生成量显著增加。随着温度上升至 525 ℃，体系中 CO 和 CO_2的比例均呈现上升

趋势，且 CO_2 的增长幅度高于 CO，说明 CH_4 的部分氧化燃烧和完全氧化燃烧同时进行，该试验数据也与图 8、9 的吉布斯自由能热力学分析数据相对应。进一步分析反应选择性数据发现，CO_2 选择性由 450 ℃时的 15.8% 提升至 550 ℃时的 58.1%，证实温度升高不仅强化了 CH_4 直接完全氧化反应，同时促进了中间产物 CO 的深度氧化过程。当温度达到 625 ℃时，CO 所占体积分数为 13.8%，CO_2 所占体积分数为 86.2%，CH_4 中的碳转化率达到了 100%，并且随着温度的升高，CO 与 CO_2 的体积分数变化幅度趋于平缓，说明此时催化反应体系接近热力学平衡状态。对反应过程中生成的 CO，可采用以下方式进行处理：使用 Pt 涂层金属蜂窝催化剂或铁铈氧化物催化剂对 CO 进行催化脱除；通过高温氧化燃烧技术将其进一步转化为 CO_2；或采用烧结烟气循环技术，将含 CO 的烟气返回烧结过程作为助燃空气，以实现资源化利用[31-33]。上述方法均可有效处理含 CO 废气，避免其对环境造成污染。综上所述，$CaFe_2O_4$ 在催化 CH_4 氧化燃烧的过程中，部分氧化和完全氧化路径并存，且随反应温度升高，深度氧化路径逐渐主导反应进程，在 625 ℃时实现 CH_4 的完全转化。



1—CO_2；2—CO。

图 13 $CaFe_2O_4$-NPs_{700} 催化 CH_4 氧化产物摩尔分数的温度依赖性三维分布

Fig. 13 Temperature-dependent 3D distribution of product mole fractions during CH_4 oxidation over $CaFe_2O_4$-NPs_{700}

5 结 论

（1）采用柠檬酸溶胶－凝胶法制备 $CaFe_2O_4$-NPs/堇青石催化剂的最佳条件：柠檬酸用量为金属离子的 2.5 倍，煅烧温度为 700 ℃。所得催化剂结晶度高，具有发达的微孔结构（平均孔径为 7.31 nm）和高比表面积；其骨架由纳米粒子交联构成，表面粗糙且孔隙丰富，有利于气体吸附与扩散。

（2）该催化剂对模拟烟气中 CH_4 的脱除效果显著，575 ℃时脱除效率达 90%，650 ℃时矿化率较空白组提高 41%。热力学分析与实验结果表明，CH_4 氧化燃烧在 400 ℃即自发进行，375～700 ℃区间存在部分与完全氧化共存现象，随温度升高完全氧化主导，625 ℃时 CH_4 碳转化率达 100%。

（3）$CaFe_2O_4$-NPs/堇青石作为一种低成本、高活性、可循环的非贵金属催化剂，适用于钢铁烧结烟气末端治理。通过耦合烧结余热将反应温度控制在 500～650 ℃，可实现 CH_4 的高效低碳减排，契合钢铁行业绿色转型与碳中和的战略需求。

参考文献：

[1] 胡玖林，周浩宇，刘前，等. 铁矿烧结工艺过程 CO 生成机理及减排关键技术[J]. 中国冶金，2025，35(2)：94－101.
HU Jiulin，ZHOU Haoyu，LIU Qian，et al. Mechanism of CO generation and key emission reduction technologies in iron ore sintering process[J]. China Metallurgy，2025，35(2)：94－101.

[2] 张嘉妮，肖海麟，刘鹏，等. 挥发性有机物治理技术评估与展望[J]. 环境工程，2023，41(9)：54－60.
ZHANG Jiani，XIAO Hailin，LIU Peng，et al. Assessment and outlook of volatile organic compounds control technologies[J]. Environmental Engineering，2023，41(9)：54－60.

[3] 范欣依，石万才，孙振宇. 甲烷——温室效应中的“隐形杀手”与绿色转机[J]. 大学化学，2025，40(11)：1－10.
FAN Xinyi，SHI Wancai，SUN Zhenyu. Methane：The “invisible killer” in the greenhouse effect and its green turning point[J]. 大学化学，2025，40(11)：1－10.

[4] 唐建华. 暗藏的温室气体——甲烷[J]. 化学教育，1990(6)：4－6.
TANG Jianhua. The hidden greenhouse gas：methane[J]. Chinese Journal of Chemical Education，1990(6)：

4 – 6.

[5] 肖扬新,涂宇航,骆元婕,姜琳,张建华. 从工艺废气到清洁能源:半导体行业氢资源再生驱动能源结构转型[J]. 西安工业大学学报,2025,45(2):301 – 322.
XIAO Yangxin, TU Yuhang, LUO Yuanjie, et al. From process exhaust gases to clean energy: hydrogen resource recycling in the semiconductor industry driving energy structure transformation[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2025, 45(2): 301 – 322.

[6] 生态环境部,外交部,国家发展改革委,等. 甲烷排放控制行动方案[J]. 节能与环保,2023(11):4.
Ministry of Ecology and Environment, Ministry of Foreign Affairs, National Development and Reform Commission, et al. Methane emission control action plan[J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2023(11): 4.

[7] 赵旭腾,侯进,王一男,等. 钯基催化剂氧化低浓度甲烷的研究进展[J]. 能源环境保护,2023,37(2):106 – 116.
ZHAO Xuteng, HOU Jin, WANG Yinan, et al. Research progress on palladium-based catalysts for oxidation of low-concentration methane[J]. Energy and Environmental Protection, 2023, 37(2): 106 – 116.

[8] 张鑫,陈耀强,史忠华,等. 过渡金属氧化物催化剂上甲烷催化燃烧的研究[J]. 化学研究与应用,2002(3):352 – 354.
ZHANG Xin, CHEN Yaoqiang, SHI Zhonghua, et al. Study on catalytic combustion of methane over transition metal oxide catalysts[J]. Chemical Research and Application, 2002(3): 352 – 354.

[9] 李国旺,韩秀丽,刘磊,等. 烧结成矿过程中铁酸钙特征与冶金性能定量关系[J]. 烧结球团,2023,48(1):44 – 49.
LI Guowang, HAN Xiuli, LIU Lei, et al. Calcium ferrite characteristics and metallurgical performance in sintering mineralization[J]. Sintering and Pelletizing, 2023, 48(1): 44 – 49.

[10] 范欣生,都昱,郭兴敏. 烧结过程中铁矿粉粒度组成对适宜黏结相量的影响[J]. 钢铁钒钛,2023,44(6):117 – 125.
FAN Xinsheng, DU Yu, GUO Xingmin. Effect of iron ore fines size distribution on optimal binder phase content during sintering[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(6): 117 – 125.

[11] 石焱,宋长鹤,刘建爽,等. 铁酸二钙的制备及催化烧结烟气甲烷的特性研究[J]. 钢铁钒钛,2022,43(4):80 – 86.
SHI Yan, SONG Changhe, LIU Jianshuang, et al. Preparation of dicalcium ferrite for catalyzing methane in sintering flue gas[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(4): 80 – 86.

[12] 亓峰. 碳酸钙/铁酸钙复合催化剂制备及其催化性能[J]. 无机盐工业,2018,50(3):77 – 80.
QI Feng. Calcium carbonate/calcium ferrite composite catalyst for catalysis[J]. Inorganic Salt Industry. 2018, 50(3): 77 – 80.

[13] CHAVEANGHONG S, KOBKEATTHAWIN T, TRAKULMUTUTA J, Photocatalytic removal of 2-chlorophenol from water by using waste eggshell-derived calcium ferrite[J]. RSC Advances, 2023, 13 (26): 17565 – 17574.

[14] YIN Z F, FAN S Y, LI X Y, et al. Mechanism research of catalytic degradation of 1,2-dichlorobenzene over highly efficient hollow calcium ferrite by in situ FTIR spectra [J]. Materials Today Energy, 2022, 26: 100996.

[15] HAN X L, DUAN B W, LIU L, Preparation and applications of calcium ferrite as a functional material: A review[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2025, 32(2): 292 – 310.

[16] 郭兴敏. 烧结过程中铁酸钙生成及其矿物学[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.
GUO X M. Formation and mineralogy of calcium ferrite in sintering process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.

[17] 孙立梅,谷丽梅,王刚,等. 堇青石负载 Pd-Pt 型催化剂的制备及催化甲烷燃烧性能[J]. 应用化学,2024,41(11):1620 – 1628.
SUN Limei, Gu Limei, WANG Gang, et al. Pd-Pt/cordierite catalyst for methane combustion[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry. 2024, 41 (11): 1620 – 1628.

[18] 戴超华,成震今,周君儒. 全谱拟合法与谢乐公式计算铂纳米晶粒尺寸探讨[J]. 冶金分析,2022,42(12):72 – 76.
DAI Chaohua, CHENG Zhenjin, ZHOU Junru. Estimating platinum nanocrystallite size via whole pattern fitting and scherrer formula[J]. Metallurgical Analysis. 2022, 42(12): 72 – 76.

[19] 李坤权,张琪. 微介孔结构对生物质碳吸附亚甲基蓝

的影响[J]. 环境工程,2019,37(5):99 – 104.
LI Kunquan, ZHANG Qi. Role of micro-mesoporous mtructure in methylene blue adsorption on biomass carbon[J]. Environmental Engineering. 2019, 37 (5): 99 – 104.

[20] 赵德峻,王玮,吴梦龙,等. 柠檬酸浓度对钙钛矿型催化剂结构及其催化性能的影响研究[J]. 合成化学,2021,29(12):1059 – 1064.
ZHAO Dejun, WANG Wei, WU Menglonget al. Effect of citric acid concentration on the structure and catalytic performance of perovskite catalysts[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry. 2021,29(12):1059 – 1064.

[21] 魏国强,周欢,吴宪爽,等. 溶胶 – 凝胶法制备 $NiFe_2O_4$ 载氧体及其化学链制氢反应性能[J]. 石油学报(石油加工),2020,36(6):1398 – 1406.
WEI Guoqiang, ZHOU Huan, WU Xianshuang et al. $NiFe_2O_4$ oxygen carrier via sol-gel method for chemical looping hydrogen production[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). 2020, 36(6): 1398 – 1406.

[22] 蔡静文. 镧钴钙钛矿型催化剂的制备及其催化甲烷燃烧性能的研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2017.
CAI Jingwen. Preparation and catalytic methane combustion performance of lanthanum-cobalt perovskite catalysts[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.

[23] 孙朝. 铁酸钙载氧体化学链制氢及 CO_2 还原基础研究[D]. 南京:东南大学,2019.
SUN Zhao. H_2 production and CO_2 reduction via chemical looping with calcium ferrite oxygen carrier[D]. Nanjing: Southeast University,2019.

[24] MARS P, VAN KREVELEN D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 1954, 3: 41 – 59.

[25] 楚培齐,王赛飞,赵世广,等. 甲烷催化燃烧反应机理及催化剂研究进展[J]. 燃料化学学报,2022,50(2):180 – 194.
CHU Peiqi, WANG Saifei, ZHAO Shiguanget al. Research progress on reaction mechanisms and catalysts for catalytic combustion of methane[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technolog. 2022,50(2):180 – 194.

[26] SIRIWARDANE R, RILEY J, TIAN H J, et al. Chemical looping coal gasification with calcium ferrite and barium ferrite via solid-solid reactions[J]. Applied Energy, 2016,165:952 – 966.

[27] 丁成义. 复合铁酸钙结晶和还原行为研究[D]. 重庆:重庆大学,2019.
DING Chengyi. Study on crystallization and reduction behavior of calcium ferrite composite[D]. Chongqing: Chongqing University. 2019.

[28] 张丽丹,鄢红,贾建光,等. 物理化学教程[M]. 化学工业出版社:2024:343.
ZHANG Lidan, YAN Hong, JIA, Jianguang et al. Textbook of physical chemistry[M]. Chemical Industry Press:2024:343.

[29] 王记江,吕俊芳,刘启瑞,等. Ellingham 图中几种金属氧化物线的分析和讨论[J]. 延安大学学报(自然科学版),2000(3):45 – 47.
WANG Jijiang, LV Junfang, LIU, Qirui, et al. A study on metal oxide lines in the ellingham diagram[J]. Journal of Yan'an University(Natural Science Edition),2000(3): 45 – 47.

[30] 方祥,马婧,俞凯还,等. MXene 基材料摩擦学和吸波性研究进展[J]. 中国表面工程,2025,38(6):41 – 79.
FANG Xiang, MA Jing, YU Kaihuan, et al. Research progress in tribological and microwave absorption properties of MXene-based materials[J]. China Surface Engineering,2025,38(6):41 – 79.

[31] 成毅. 烧结烟气低浓度 CO 脱除优化处理研究[D]. 杭州:浙江大学,2020.
CHENG Yi. Study on optimized treatment for low-concentration CO removal from sintering flue gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2020.

[32] 左国辉,张新朝,赵玉会,等. 蓄热氧化技术治理烧结烟气 CO 的分析与应用[J]. 冶金动力,2025(4):79 – 82.
ZUO Guohui, ZHANG Xinchao, ZHAO Yuhui, et al. Treatment and utilization of regenerative thermal oxidation for CO in sintering flue gas[J]. Metallurgical Power,2025(4):79 – 82.

[33] 刘大海. 烧结烟气在循环流化床燃烧脱除污染物机理及成果[J]. 山西冶金,2025,48(8):224 – 226.
LIU Dahai. Mechanism and results of pollutant removal by circulating fluidized bed combustion of sintering flue gas[J]. Shanxi Metallurgy,2025,48(8):224 – 226.