

利用有色金属尾矿制备 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂 用于 CO₂ 重整 CH₄ 制合成气

蒋武, 李凝¹⁾, 韦立宁, 邓明海, 彭楠楠

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541006)

摘要: 以尾矿为载体原料, 经不同温度焙烧预处理、等体积浸渍制备了一系列负载型 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂并用于 CO₂ 重整 CH₄ 制合成气, 重点考察了载体原料的焙烧温度对催化剂性能的影响. 用 ICP-AES, XRD 测定了有色金属尾矿的成分, 用 H₂-TPR, CO₂-TPD, TPO 等对催化剂的还原性能、吸附性能、抗积炭性能进行了表征. 结果表明, 载体原料经 850 °C 焙烧后所负载的镍催化剂在 800 °C 条件下 CO₂ 转化率为 78.5%, CH₄ 转化率为 71.2%, CO 和 H₂ 选择性分别达到 92.2%, 89.5%.

关键词: 有色金属尾矿; 复合载体; Ni 基催化剂; CO₂ 重整 CH₄; 积炭

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

矿产资源是人类赖以生存和发展的基础, 促进了经济的发展和社会的进步, 但产生的尾矿引发了诸多问题: 占用大量土地资源; 造成环境污染和生态破坏; 引发地质灾害; 造成大量金属与非金属资源的流失^[1-3]. 全球每年因矿产资源开发所产生的尾矿达 5.0×10^9 t 以上, 其中仅我国尾矿年产生量就达约 3×10^8 t. 金属尾矿储量大、利用率低, 我国工业固体废弃物综合利用率已达 60% 左右, 而金属尾矿作为存量最大固体废弃物, 其利用率却不足 10%^[4]. 因此, 加强对尾矿资源综合开发利用, 使之变废为宝, 变害为利, 实现尾矿资源的无害化、减量化、资源化, 对于节约资源、改善环境, 实现矿产资源的优化配置和推动循环经济的发展, 具有十分显著的综合效益. 尾矿主要利用途径有两类: 直接利用和间接利用. 直接利用常见用于道路的路基料、回填矿区采空区的填充料以及土壤改良剂等; 间接利用则是根据尾矿的矿物成分、物理特性, 制造高附价值的尾矿产品, 包括制造各种功能材料、复合材料、光学制品、化工产品、玻璃制品、混凝土骨料、建筑用砖、建筑陶瓷、工美和日用陶瓷、铸石和水泥等^[5-7]. 将有色金属尾矿直接制备成催化材料, 国内外未有报道. 催化剂载体的晶型结构会在焙烧过程中发生转变^[8], 有色金属尾矿作为催化剂载体原料在焙烧过程中晶型结构会发生

变化, 同时还伴有含硫化合物的氧化脱硫 (如 FeS₂) 和其它矿物成分的分解 (如 CaCO₃), 因此载体原料焙烧预处理温度会显著影响催化剂的表面性能. 我们以有色金属尾矿为载体原料, 通过焙烧处理、等体积浸渍制备了一系列 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂, 同时以 CO₂ 重整 CH₄ 制合成气为探针反应考察了催化剂的活性、选择性和抗积炭性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

先将尾矿沙于 120 °C 下干燥 12 h, 干燥后碾磨 15 min (出料粒径 < 76 μm), 之后置于高温炉中不同温度 ($t = 750$ °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C) 焙烧处理 4 h, 取出后二次碾磨 5 min, 按化学计量等体积浸渍硝酸镍 (AR) 水溶液, 600 °C 焙烧 4 h 制得含镍 10% 的 Ni 基催化剂, 样品按焙烧温度分别标记为: PC-750、PC-800、PC-850、PC-900 和 PC-950.

1.2 表征

尾矿成分及含量通过 IRIS Intrepid 型电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 仪测定: 分光系统采用中阶梯光栅+棱镜; 检测器为 CID 半导体检测器; 进样系统采用同心型雾化器, 旋流型雾化室. 分析参数: RF 发生器功率 1 150 W, 雾化器压

收稿日期: 2012-06-02; 修回日期: 2012-07-30.

基金项目: 广西科技开发项目 (11107021), 国家自然科学基金项目 (21166006).

作者简介: 蒋武, 男, 生于 1987 年, 硕士研究生.

1) 通讯联系人, 李凝 (教授), Email: lining5891539@163.com.

力 0.18 MPa，泵速 130 r/min，长波积分时间为 10 s，短波积分时间为 15 s，进样系统冲洗时间 30 s，辅助气流量 0.5 L/min.

比表面积在北分集团公司生产的 ST-2000B 比表面孔径测定仪上进行，将载体粉末在 120 ℃ 温度下干燥 20 min，待冷却后，以 Al₂O₃ 为参比样，H₂ 作载气，在液氮温度下吸附 N₂，用 BET 公式计算比表面积.

X 射线检测采用日本理学公司 RigakuD/max-3BX 型 X 射线粉晶衍射仪，Cu 靶，λ=0.154 nm，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 2θ=10°~80°.

H₂-TPR、CO₂-TPD、TPO 在天津先权公司生产的 TP-5000 多用途吸附仪上进行，称取粒径 0.45~0.28 mm 的样品 0.1 g 装入石英管内，N₂(20 mL/min)200 ℃吹扫 30 min，降至室温后通入 H₂/N₂ 混合气(H₂ 体积百分比为 10%，总流量 20 mL/min)，基线平稳后以 10 ℃/min 速率从室温升至 850 ℃，记录 H₂-TPR 曲线. 在 TPD 实验中称取样品 0.2 g 装入石英管内，通入 H₂ 从常温以 20 ℃/min 的速率升温到 750 ℃，氢气气氛下 750 ℃保持 1 h 后降到室温，切换 Ar 气(20 mL/min)吹扫至基线平稳，脉冲吸附 CO₂ 至峰面积不再变化为止，Ar 气吹扫至基线平稳后，以 10 ℃/min 速率从室温升至 800 ℃，记录 CO₂-TPD 曲线. 将 CO₂ 重整 CH₄ 反应 5 h 后的催化剂于 Ar 气氛围下降至 300 ℃吹扫 30 min 后再降至室温，从中称取 0.1 g 装入吸附仪上的石英管内，通入 O₂/N₂ 混合气(O₂ 体积百分比 5%，总流量为 20 mL/min)，基线平稳后以 10 ℃/min 速率从室温升至 850 ℃，记录 TPO 曲线.

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在 LW-5 型固定床微型反应器上进行，使用内径为 3 mm 的 U 型管反应器，将催化剂压片、粉碎过筛后称取粒径 0.45~0.28 mm 的颗粒 0.2 g 装于反应器中. 反应前样品于 750 ℃下用 H₂/N₂ 混合气还原 1 h，进料混合气中 CH₄ 与 CO₂ 的摩尔比为 1:1，反应气体空速 2×10⁴ mL/(h·g·cat). SP-6890 型气相色谱仪在线分析，Ar 气作载气，TDX-01 柱，TCD 检测器.

2 结果与讨论

2.1 载体原料的成分分析

表 1 为有色金属尾矿的元素组成及含量的 ICP-AES 检测结果，结果表明有色金属尾矿所含的

主要元素成分为 Si、Fe、Ca、S 及少量的 Zn、Al、K、As、Mg(含量低于 0.1% 未予列出). 其中 Si、Ca、Al、K、Mg 等元素对应的氧化物因为具有热稳定性好、给电子能力强等特性，常用作催化剂载体或助剂，同时尾矿中 Fe 等过渡金属元素氧化物本身也是很好的活性组分，还原后可以和活性组分 Ni 起协同作用^[9,10]，增进催化效果.

表 1 尾矿主要元素组成及含量

Table 1 Major elements composition and its content in tailing	
Element name	Percent of mass ω/(A)%
O	—
Si	17.645
Ca	13.364
Fe	7.424
S	6.077
Zn	2.570
Al	2.494
K	0.633
As	0.557
Mg	0.542
Other	—
Total	100

图 1 为有色金属尾矿的 XRD 谱图，在 2θ=20.8°、26.6°、36.5°、39.4°、50.1°、59.9°、68.1° 和 68.3° 位置出现了 SiO₂ 特征衍射峰；在 2θ=23.1°、29.4°、36.0°、43.2°、47.1°、47.5°、48.5°

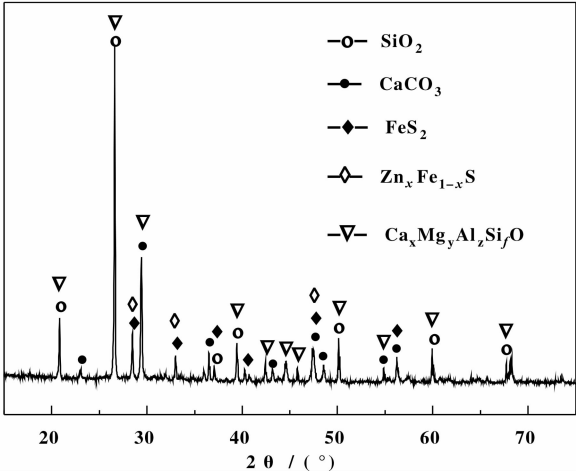


图 1 尾矿的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of tailing

和 57.4° 位置出现了 CaCO_3 特征衍射峰；在 $2\theta=28.5^\circ$ 、 33.0° 、 37.0° 、 40.7° 、 47.4° 、 56.3° 、 59.0° 和 64.3° 位置出现了 FeS_2 特征衍射峰；在 $2\theta=28.5^\circ$ 、 33.0° 、 47.4° 、 56.3° 、 59.0° 、 69.3° 、 76.6° 和 78.9° 位置出现了 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 特征衍射峰；在 $2\theta=20.8^\circ$ 、 26.6° 、 29.5° 、 39.3° 、 42.4° 、 45.5° 、 50.0° 、 60.0° 和 67.8° 位置出现了钙镁铝硅酸盐特征衍射峰。XRD 表征结果表明，有色金属尾矿主要物相组成为 SiO_2 、 CaCO_3 、 FeS_2 、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 、钙镁铝硅酸盐。

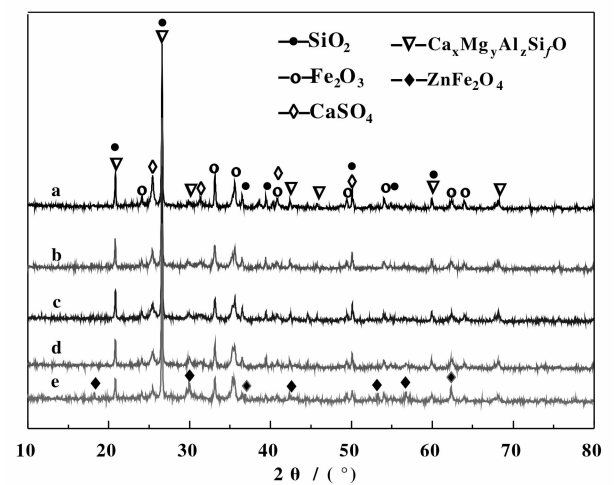


图 2 不同温度焙烧后的所得复合载体 XRD 图谱
Fig.2 X-ray powder diffraction patterns of composite carriers after calcined at different temperature
a: calcination temperature 750 °C ; b: calcination temperature 800 °C ; c: calcination temperature 850 °C ; d: calcination temperature 900 °C ; e: calcination temperature 950 °C

2.2 SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 晶相结构和比表面积

图 2 是不同温度焙烧后的所得复合载体的 XRD 谱图，与图 1 相比，产物的晶相结构出现了显著变化。当焙烧温度在 750 ~850 °C 范围，尾矿中原有的 CaCO_3 、 FeS_2 、 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 等成分特征衍射峰消失，在 $2\theta=24.1^\circ$ 、 33.1° 、 35.6° 、 40.8° 、 49.4° 、 54.0° 、 62.4° 和 64.0° 位置现了 Fe_2O_3 的特征衍射峰，在 $2\theta=25.4^\circ$ 、 31.3° 、 38.6° 、 40.8° 、 49.1° 位置出现了 CaSO_4 特征衍射峰，表明载体原料在高温焙烧过程中发生了化学反应， FeS_2 被氧化为 Fe_2O_3 ，而气相产物 SO_x 又与 CaCO_3 分解产物 CaO 部分反应生成 CaSO_4 [11-13]。同时，组分 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 被氧化为 ZnO 和 Fe_2O_3 ， ZnO 高度分散，未见其特征衍射

峰。焙烧温度为 900 °C 时，钙镁铝硅酸盐的特征衍射峰强度有增强，钙镁铝硅酸盐存在形式由粘土类复合氧化物向陶瓷相或固溶体发生转变 [14-16]。当焙烧温度为 950 °C 时，除了生成 Fe_2O_3 、 CaSO_4 以及陶瓷相钙镁铝硅酸盐外，复合载体 XRD 图谱在 $2\theta=18.2^\circ$ 、 30.0° 、 36.9° 、 42.9° 、 53.2° 、 56.7° 和 62.3° 位置出现了 ZnFe_2O_4 特征衍射峰，表明该温度下，材料中原有的 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 被氧化生成了铁酸锌尖晶石。

不同温度焙烧后的所得 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 复合载体比表面积分别为：7.9 m^2/g (750 °C)，8.7 m^2/g (800 °C)，8.4 m^2/g (850 °C)，3.7 m^2/g (900 °C)，2.3 m^2/g (950 °C)，随着焙烧温度的升高，复合载体比表面积下降，原因是原料中以钙镁铝硅酸盐为主的氧化物或复合氧化物由粘土型结构逐渐转变为硅酸盐陶瓷或固溶体导致的。

2.3 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂还原性能

图 3 是不同催化剂的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图，在 428 ~ 450 °C 之间有一个低温峰，该峰归属于催化剂表面 NiO 的还原，其还原峰温比纯 NiO 的还原峰温高，表明活性物种与 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 复合载体形成了

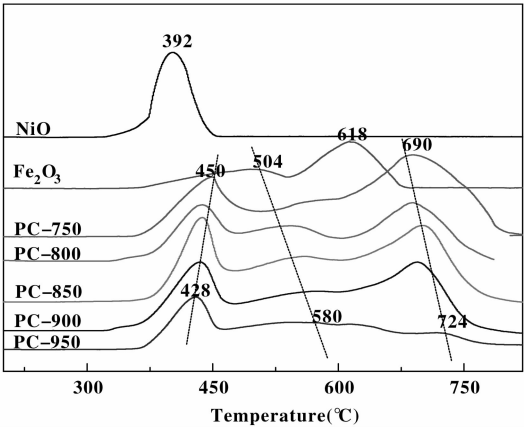


图 3 不同样品催化剂、 NiO 、 Fe_2O_3 的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 图
Fig.3 $\text{H}_2\text{-TPR}$ profiles of different catalysts, single nickle oxide and single ferric oxide

较强的相互作用而使还原温度升高，这对提高催化剂的稳定性是有利的 [17,18]。载体原料的焙烧温度升高，其催化剂表面 NiO 的还原温度略有下降。在 470 ~760 °C 范围各催化剂均出现两个还原峰，归属催化剂中的 Fe_2O_3 的还原，同纯 Fe_2O_3 相比，载体原料的焙烧温度越高，该范围内两还原峰温均升高。在 504 ~580 °C 范围内出现的还原峰归属于催化

剂中 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ 的还原, 而 $690 \sim 724\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内出现的还原峰可归为 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的还原^[19], 同时伴有 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 焙烧形成的复合氧化物的还原. 载体原料的焙烧温度越高, 对应 Fe_2O_3 还原谱图中两还原峰面积越小, 表明焙烧温度过高, 原料中的 Fe 物种形成了 ZnFe_2O_4 为主的尖晶石结构而难以被还原^[20].

2.4 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂 H₂ 吸附性能

图4是不同催化剂的 H₂-TPD 谱图, 随着载体原料焙烧温度升高, SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 负载 Ni 基催化剂 H₂ 脱附峰面积先增大后减小, 由于 Ni 负载量相同, SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 复合载体比表面积越大, 活性组分在其表面的分散度越高, 活性中心数目增多^[21]. 载体原料焙烧温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 各样品谱图出现了两个 H₂ 脱附峰, 主峰温从 $116\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $184\text{ }^\circ\text{C}$, 说明对应 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂具有两类活性中心, 分别来自还原态的 Ni^0 和 Fe^0 , 且以 Fe^0 为主导的活性组分与载体的强相互作用使得 H₂ 脱附峰温随着载体原料焙烧温度升高而升高; 而载体焙烧温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PC-950 样品只有一个 H₂ 脱附峰, 且脱附峰温下降到 $91\text{ }^\circ\text{C}$, 原因是其所含 Fe 物种形成了 ZnFe_2O_4 为主的尖晶石结构而难以被还原, 导致 H₂ 脱附峰温降低, 脱附面积减小.

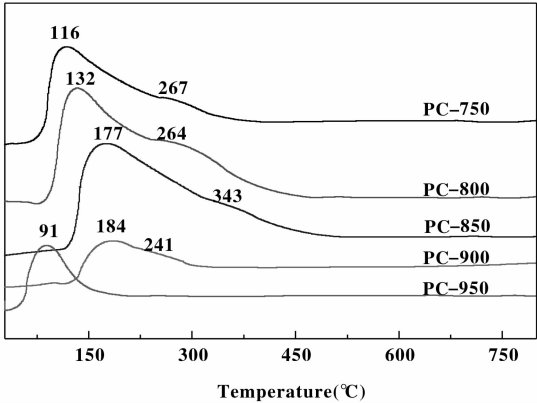


图4 不同催化剂的 H₂-TPD 图

Fig. 4 H₂-TPD profiles of the different catalysts

2.5 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂 CO₂ 吸附性能

图5是不同催化剂的 CO₂-TPD 图谱, 各催化剂分别在 $118\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $113\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $122\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现明显的 CO₂ 的脱附峰. PC-750, PC-850 以及 PC-850 样品的 CO₂ 脱附峰面积随载体原料焙烧温度升高而有所增加, 而 PC-900 和 PC-950 样品 CO₂

脱附峰面积迅速减小, 但峰温有所提高. 结果表明, 载体原料的焙烧温度影响 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂表面的碱中心数和碱强度, 其原因是, 焙烧温度升高, 原料中的 CaCO_3 分解为 CaO , 继而部分 CaO 与另一焙烧产物 SO_x 反应转变成 CaSO_4 . 同时焙烧温度升高, 原钙镁铝硅酸盐的结构也随之改变, 表面缺陷和羟基数下降, 引起复合载体表面碱中心数下降^[22,23]. 焙烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对应 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 基催化剂 (即 PC-850) 的 CO₂ 脱附峰面积较大, 说明此时原料中 CaCO_3 彻底分解, 且产物 CaO 活性较高.

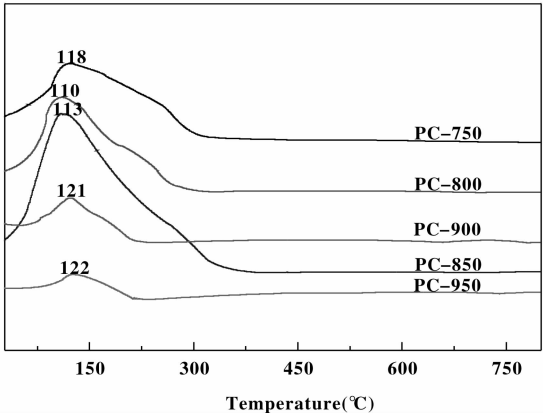


图5 不同样品催化剂的 CO₂-TPD 图

Fig. 5 CO₂-TPD profiles of the different catalyst samples

2.6 Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 催化剂活性及选择性

图6是催化剂初活性结果. 载体原料焙烧温度不同, 所得 SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 复合载体负载 Ni 催化剂的活性略有差异. 其中 PC-850 催化剂在相同温度下 CO₂ 的转化率较高, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 反应时 CO₂ 转化率为 78.5% , 原因在于该催化剂表面碱性中心较多, 有利于 CO₂ 的吸附和反应^[24], 而 PC-800 催化剂, 由于比表面积较大, 载体与活性组分 Ni 之间的相互作用较强, 使得活性组分更为分散, 催化剂表面存在较多的 Ni 与 Fe 活性中心, 有利于 CH₄ 的解离, 因而同温度下 CH₄ 转化率较高, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 反应时 CH₄ 转化率为 76.6% . CO₂ 的的转化率比同温度下 CH₄ 的转化率稍高, 原因是 CO₂ 在重整过程中发生了逆水煤气反应^[25, 26].

图7是不同催化剂在催化 CO₂重整 CH₄ 反应过程中 CO 及 H₂ 的选择性图, PC-850 催化剂 CO 及 H₂ 选择性都较高, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时重整反应 CO 选择性达 92.2% , H₂ 选择性达 89.5% , 这是因为该催化剂

比表面积大,活性中心数和碱中心数较多,在 CO_2 重整 CH_4 反应过程中,活性中心有利于 CH_4 深度

解离成 H_2 和 C ,强碱性中心提高了催化剂对 CO_2 的吸附,有利于消炭反应^[27-30].

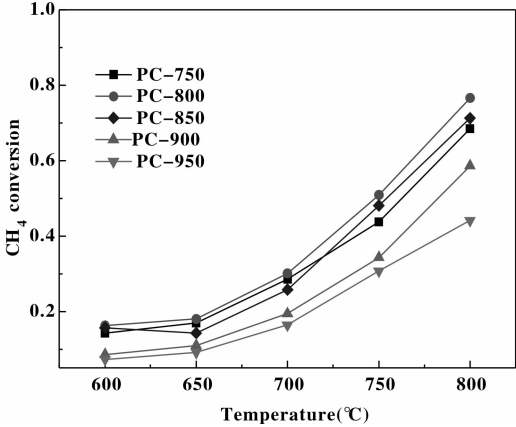
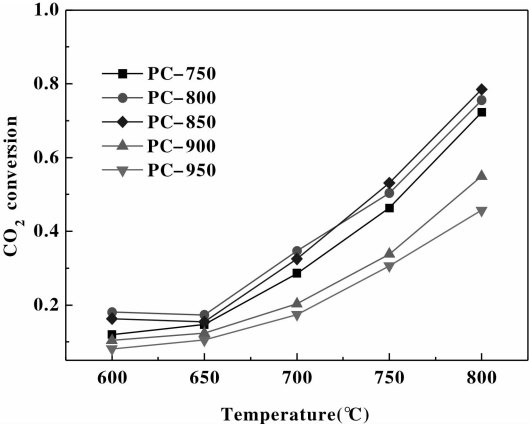


图 6 不同样品催化剂催化 CO_2 重整 CH_4 活性评价

Fig. 6 Catalytic activities of the different catalyst samples in CO_2 reforming CH_4

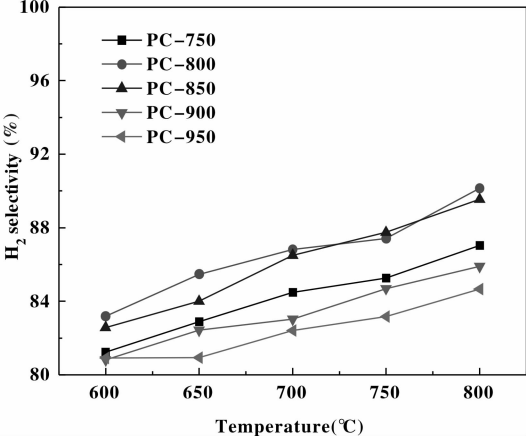
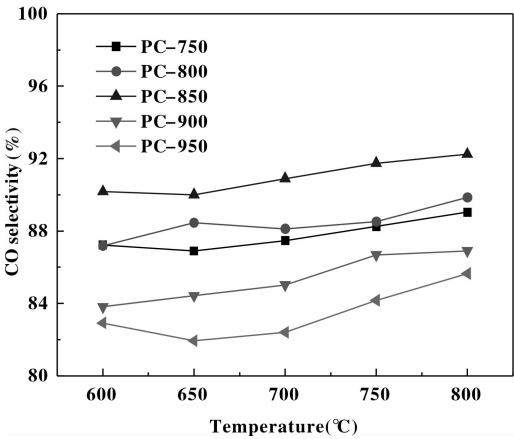


图 7 不同样品催化剂催化 CO_2 重整 CH_4 反应 CO 及 H_2 选择性图

Fig. 7 Selectivities of CO and H_2 in CO_2 reforming CH_4 catalyzed by different samples

2.7 $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂稳定性及抗积炭性能

通常导致 CO_2 重整 CH_4 镍基催化剂活性降低的原因来自两个方面:活性组分的烧结和流失;催化剂表面大量积炭.图 8 为不同样品甲烷转化率与反应时间关系图,可以看出 PC-850 催化剂稳定性较好,反应 30 h 后其活性只是稍有降低,而 PC-750 催化剂反应 22 h 后催化活性出现明显下降趋势,PC-950 催化剂则在反应不到 20 h 就完全失活.催化剂稳定性出现较大差异的原因是 PC-850 样品比表面较大,活性组分与载体的相互作用较强,且同时具有较多的碱性中心,该催化剂具有较好的抗烧结和抗积炭能力.

图 9 是不同催化剂的 TPO 图,PC-900 和 PC-950 催化剂积炭较为严重,且表面积炭为较难去除

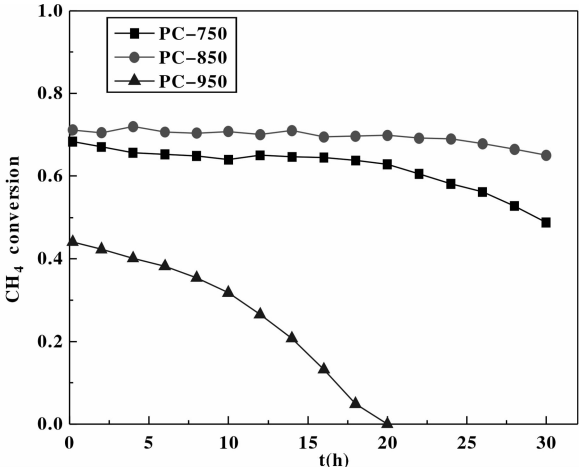


图 8 甲烷转化率与反应时间关系图(反应温度 800 °C)

Fig. 8 CH_4 conversion over the catalysts with different time when CO_2 reforming CH_4 at 800 °C

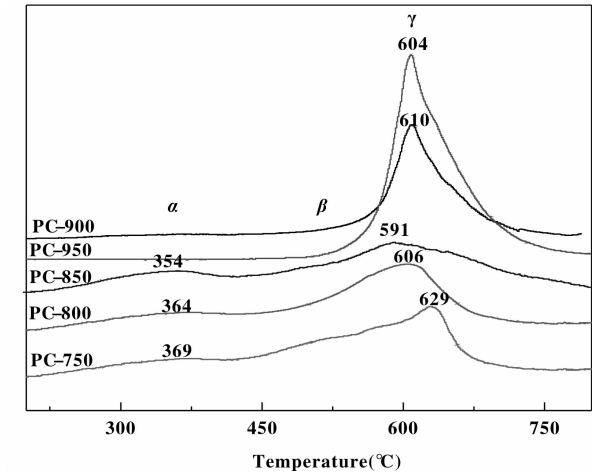


图9 不同催化剂重整反应后的 TPO 图

Fig.9 TPO profiles of different catalyst samples after CO₂ reforming CH₄

的 γ 炭^[29]. 原因可能是高温焙烧过程载体原料的晶型结构发生转变, 所得 SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 复合载体比表面积减小, 载体与活性组分间的相互作用变弱, 催化剂碱性中心数和活性中心数减少, 但是在重整反应过程中, 碱性中心数的减少比活性中心的减少对反应的影响更为显著, 导致积炭反应速率远大于消炭反应速率, 生成的炭得不到及时消除而交叠聚集在催化剂表面^[22,31]. 当载体原料的焙烧温度为 750 ℃, 800 ℃ 及 850 ℃ 时, 其对应催化剂因具有较多的碱中心, 积炭量减少, 且在催化剂表面出现了三类炭物种, 除生成 γ 碳外还存在低温段较易去除的 α 炭和 β 炭^[27,29], 进而抑制了 γ 炭的生成速率, 对保持催化剂的稳定性是有利的^[32]. 各催化剂具体积碳量如表 2.

表 2 不同样品催化剂反应后积炭量	
Table 2 Carbon deposition on catalysts after reaction for 5 h	
Samples	Carbon amount(%)
PC-750	12. 82
PC-800	8. 79
PC-850	6. 27
PC-900	15. 58
PC-950	27. 31

3 结 论

通过尾矿的成分及物相分析可知尾矿中主要组

成为 SiO₂、CaCO₃、FeS₂、Zn_xFe_{1-x}S、钙镁铝硅酸盐, 实验结果表明尾矿作为载体原料经高温焙烧后, 产物中以 SiO₂-CaO-Fe₂O₃ 为主的复合体系适合作为催化剂的载体. 当焙烧温度高于 900 ℃ 时, 产物中开始形成硅酸盐陶瓷或固溶体, 这会造成载体粉末致密度提高, 比表面积减小. 850 ℃ 是较为合适的载体原料处理温度, 该条件下所制备的催化剂性能较好.

参考文献:

[1] Yan Quan-xiang (晏全香). Research on reclaiming tailings in the treatment of aluminum silicate (尾矿再利用中铝硅酸盐矿物处理现状研究) [J]. *China Mining Magazine* (中国矿业), 2011, **20**(7): 59-61

[2] Shu Yong-bao (束永保), Li Pei-liang (李培良), Li Zhong-xue (李仲学). Risk assessment on tailings dam break losses (尾矿库溃坝事故损失风险评) [J]. *Metal Mine* (金属矿山), 2010(8): 156-159

[3] Liu Jun (刘军). Resource treatment and comprehensive utilization for metallurgical solid wastes (冶金固体废弃物资源化处理与综合利用) [J]. *China Environmental Protection Industry* (中国环保产业), 2009, 35-37

[4] Zhao Wu (赵武), Huo Cheng-li (霍成立), Liu Ming-zhu (刘明珠). Research progress on the comprehensive utilization of non-ferrous metal mine tailings (有色金属尾矿综合利用的研究进展) [J]. *China Resources Comprehensive Utilization* (中国资源综合利用), 2011, **29**(3): 24-27

[5] He Yi-feng (何奕锋). Preparation of nano-silica from a tailings (利用某尾矿制备纳米二氧化硅的研究) [D]. *Doctoral dissertation of Guangdong University of Technology* (广东工业大学博士论文), 2008

[6] Ma Jin-ping (马金平). Comprehensive recycle and utilization of mineral resources (矿产资源综合回收与利用) [J]. *China Mining Magazine* (中国矿业), 2010, **19**(9): 57-59

[7] Zhao Rui-min (赵瑞敏). Comprehensive utilization of iron tailings in china (我国铁矿尾矿综合利用) [J]. *Metal Mine* (金属矿山), 2009, (07): 23-27

[8] Niu Chun-yan (牛春艳), Xu Zhan-lin (徐占林). Preparation and properties of La₂NiO₄ perovskite-like oxides in different calcination temperature (不同焙烧温度制备的类钙钛矿型复合氧化物 La₂NiO₄ 的性能研究) [J]. *Bulletin Of The Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报), 2010, **29**(5): 1 231-1 234

- [9] Wang Ya-quan, Qi Sui-tao, Hou Yong-jiao. CO hydrogenation catalyzed by supported Ni-Cu bimetallic catalysts [J]. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, **70**(2): 213-271
- [10] Baitao L, Shigeru K, Yuya M, *et al.* Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane [J]. *J. Catal.*, 2007, **245**(1): 144-155
- [11] Han Xiang-yu (韩翔宇), Chen Hao-kan (陈皓侃), Li Bao-qing (李保庆). Development of sulfur capture mechanism of limestone in coal combustion process (石灰石在煤燃烧过程中固硫反应机理研究进展) [J]. *Coal Conversion* (煤炭转化), 2000, **23**(1): 22-27
- [12] Marsh D W, Ulrich son D L. Rate and diffusional study of the reaction of calcium oxide with sulfur dioxide [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1993, **40**(3): 423-433
- [13] Lu Chun-mei (路春美), Xu Bing-son (许炳松). Model for sulphur absorption reaction of limestone for fbc (用于流化床燃烧脱硫的石灰石固硫反应模型) [J]. *Journal Of Fuel Chemistry And Thecnology* (燃料化学学报), 1997, **25**(4): 339-346
- [14] Wu Ji-guang (吴继光), Zhou Han-wen (周汉文). Dynamic experimental research on phase transformation of kaolin under high temperature within microzone (高岭土高温物相转变的微区动态实验研究) [J]. *Non-Metallic Mines* (非金属矿), 2008, **31**(6): 10-15
- [15] Gualtieri A, *et al.* Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. part II: mullite formation [J]. *Phys. Chem. Mineralis*, 1995, (22): 215-222
- [16] Liu Shuang (刘爽). Study of sintering and phase composition on a mixture of clay and calcite (粘土和方解石混合物的烧结及相组成) [J]. *Foreign Refractories* (国外耐火材料), 2004, **29**(5): 45-48
- [17] Hu Y H, Ruckenstein E. Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2002, **44**(3): 423-453
- [18] Hu Y H, Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming [J]. *Advance In Catalysis*, 2004, **48**: 297-345
- [19] Wang Ji-dong (王继东), Song Wei-min (宋为民), Yin Yuan-gen (尹元根). Studies on the reduction behaviour and surface reaction of ferrite spinel with butene pulse (铁酸盐尖晶石催化剂的脉冲反应性能) [J]. *Acta Physico-Chmica Sinica* (物理化学学报), 1990, **6**(2): 239-245
- [20] Apostolescu N, Geiger B, Hizbullah K, Jan M T, Kureti S. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts [J]. *Appl Catal B: Envi*, 2006, **62**(1~2): 104-112
- [21] Li Yuan (李苑), Luo Lai-tao (罗来涛), Li Chang-quan (李长全). Effect of ZnO on Au-Pd/CeO₂ catalysts in the partial oxidation of methanol (ZnO 对 Au-Pd / CeO₂ 催化剂甲醇部分氧化制氢性能的影响) [J]. *J. Mol. Catal (China)* (分子催化), 2009, **23**(5): 448-453
- [22] Li Chun-lin (李春林), FU Yi-lu (伏羲路), Bian Guo-zhu (卞国柱). Performance of Ni/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ catalyst prepared by different methods for carbon dioxide reforming of methane (不同方法制备的 Ni/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 催化剂对 CH₄-CO₂ 重整反应的催化性能) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2003, **24**(3): 187-192
- [23] Liu Jin-ju (刘金聚), Li Ning (李凝), Fan Xi-lin (范细林), *et al.* The effect of oxides doping on the property of ZrO₂/Al₂O₃ catalyst (掺杂物对负载型 ZrO₂/A l₂O₃ 的催化性能的影响) [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2009, **23**(5): 454-458
- [24] Liu Shui-gang (刘水刚), Li Jun-ping (李军平), Zhao Ning (赵宁), *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over mesoporous Ni/CaO-ZrO₂ nanocomposite (介孔 Ni/CaO-ZrO₂ 纳米复合物催化甲烷和二氧化碳重整) [J]. *Chinese Journal Of Catalysis* (催化学报), 2007, **28**(11): 1 019-1 023
- [25] Xu Jun-ke (徐军科), Shen Li-hong (沈利红), Zhou Wei (周伟), *et al.* Mechanism of biogas reforming for hydrogen production over Ni-Co bimetallic catalyst (Ni-Co 双金属催化剂上沼气重整制氢机理) [J]. *Acta Physico-Chmica Sinica* (物理化学学报), 2011, **27**(3): 697-704
- [26] Li X C, Wu M, Lai Z H. Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane [J]. *Appl. Catal. A*, 2005, **290**: 81-86
- [27] Zeng Shang-hong (曾尚红), Zhang Lei (张蕾), Zhang Xiao-hong (张晓红), *et al.* Catalytic performance of Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts for carbon dioxide reforming of methane (CH₄/CO₂ 重整制合成气 Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂性能研究) [J]. *Journal of the chinese society of rareearths* (中国稀土学报), 2011, **29**(4): 422-427
- [28] Hu Quan-hong (胡全红), Li Xian-cai (黎先财), Yang Chun-yan (杨春燕), *et al.* Preparation of BaTi_{1-x}Ni_xO₃ catalysts and their catalytic performance for CO₂ reforming of CH₄ (BaTi_{1-x}Ni_xO₃ 催化剂的制备及其 CH₄/CO₂ 重整性能研究) [J]. *Natural gas chemical industry*

- (天然气化工), 2011, **36**(4): 13-16
- [29] Liu Xin-mei(刘欣梅), Gao Xiao(高 晓), Li Xiang(李翔). Structure and anti-carbon capacity of ZrO₂-Al₂O₃ mixed oxides in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. (用于 CH₄/CO₂ 重整反应 Ni/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的结构和抗积炭性能) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2011, **32**(1): 149-154
- [30] Yang Wei-hong(杨伟红), Liu Jin(刘 瑾), Bi Wen-feng(毕文峰), *et al.* Preparation and properties of Ni/MgO catalysts for carbon dioxide reforming of methane (CO₂ 重整甲烷用 Ni/MgO 催化剂的制备及性能研究) [J]. *Advances in fine petrochemicals* (精细石油化工进展), 2010, **11**(5): 28-30
- [31] Sun Nan-nan(孙楠楠), Wen Xia(闻 霞), Wang Feng(王 峰), *et al.* Influence of Ni content on catalytic performance of Ni-CaO-ZrO₂ catalysts in CH₄-CO₂ reforming (Ni 含量对介孔 Ni-CaO-ZrO₂ 催化剂上 CH₄-CO₂ 重整反应的影响研究) [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2010, **27**(10): 1 004-1 008
- [32] Li Chun-yi(李春义), Yu Chang-chun(余长春), Shen Shi-kong(沈师孔). Studies on the reasons for carbon deposition over Ni/Al₂O₃ catalyst in partial oxidation of CH₄ to Syngas with TPO Technique (Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 部分氧化制合成气反应积碳的原因) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2001, **22**(4): 377-382

Utilizing Non-ferrous Metal Tailings to Prepare Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ Catalyst for CO₂ Reforming of CH₄ to Syngas

JIANG Wu, LI Ning, WEI Li-ning, DENG Ming-hai, PENG Nan-nan

(School of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: Utilizing calcined non-ferrous metal tailings as supports material to prepared a series of Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ catalysts by incipient impregnation then employed in the CO₂ reforming of CH₄ to syngas, the appropriate calcination temperature of supports has been emphatically studied. ICP-AES, XRD were used to analysis the composition of tailings and the performance of the catalysts were also characterized by H₂-TPR, CO₂-TPD, TPO at the same time. The results showed that the Ni-based catalyst whose support calcined at 850 °C had a better reducibility, absorptive, carbon deposition resisting property and high catalytic activity. The conversion of CO₂ and CH₄ were 78.5% and 71.2%, the selectivity of CO and H₂ were respectively achieved 92.2% and 89.5% when CO₂ reforming of CH₄ at 800 °C.

Key words: nonferrous metal tailings; composite supports; Ni-based catalyst; CH₄/CO₂ reforming; carbon deposition