

# 锰尾矿的硝酸浸出行为及浸出产物催化性能研究

陈燕<sup>1</sup>, 贺文广<sup>1</sup>, 喻璐<sup>1</sup>, 刘德华<sup>1</sup>, 童雪菲<sup>1</sup>, 吴泓利<sup>2</sup>,  
何氏宇<sup>2</sup>, 刘清才<sup>2</sup>, 刘维燥<sup>2</sup>

(1. 中国石油西南油气田分公司 重庆气矿, 重庆 400021;  
2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘要:**研究了利用低品位锰尾矿制备高效的锰基和沸石基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂, 以实现固废资源化利用和低温烟气氮氧化物的有效控制。采用单因素法和响应曲面法优化了硝酸初始浓度、液固体积质量比、浸出温度和浸出时间等工艺参数, 并对浸出产物所制备的催化剂进行催化性能测试。结果表明: 在优化工艺条件下, 锰浸出率达 98%; 锰基和沸石基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂在 200~350 °C 温度范围内脱硝性能优异, NO 转化率最高达 98%。通过合理优化浸出工艺参数, 可实现低品位锰尾矿的高效利用, 并制备出具有显著脱硝效果的催化剂, 该催化剂在工业应用中具有广阔前景。

**关键词:** 锰尾矿; 制备; 催化剂; 响应曲面法; 优化; 脱硝; 固废; 资源化

**中图分类号:** TF803.21; X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)05-0551-08

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.011

锰氧化物<sup>[1-3]</sup>具有良好的氧化还原性能和表面化学特性, 可用于制备  $\text{NH}_3$ -SCR ( $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}_x$ ) 催化剂。在锰矿开采和加工过程中产生的低品位锰尾矿, 不仅是锰氧化物的重要来源之一, 还含有许多有价值的元素<sup>[4-5]</sup>。同时, 这些尾矿的堆积不仅占用土地资源, 还可能对环境造成污染, 因此, 将其转化为锰氧化物, 进而制备  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂具有重要意义。但目前关于利用锰矿制备脱硝催化剂的研究相对较少, 现有研究多集中在对锰矿进行直接负载改性方面<sup>[6-10]</sup>, 而对锰矿催化剂的深入改性研究仍处于初级阶段; 此外, 由于锰矿的比表面积较小, 导致改性效果不够理想, 因此, 在低温烟气氮氧化物控制和固废资源化利用方面仍面临诸多挑战。

针对上述问题, 研究了利用低品位锰尾矿制备  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂的一种新方法。首先通过酸浸处理锰尾矿, 制备含锰液相前驱体及浸出渣, 并以此分别制备锰基及沸石基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂。再通过单因素试验和响应曲面法优化了浸出工

艺参数, 并测试了所制备催化剂的催化性能, 以期实现固废资源化利用和大气污染物控制的双重效益。

## 1 试验部分

### 1.1 原料、试剂及仪器

原料: 锰尾矿, 取自重庆市秀山县溶溪镇, 干燥后过 200 目筛, 用 XRF 分析其化学成分, 结果见表 1。主要成分为氧、硅、锰、铝和钙等, 锰质量分数为 11.7%, 远低于冶炼品位标准。

表 1 锰尾矿的化学成分 %

氧	硅	锰	铝	钙	铁	镁	其他
36.8	28.7	11.7	7.7	6.1	2.4	2.1	4.5

试剂: 硝酸、钛酸四丁酯 (TNBT)、氨水、硝酸铈 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠, 均为分析纯, 购于成都市科龙化工试剂厂。

仪器: X 射线荧光光谱仪 (XRF-180), 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES 5100 SVDV),

收稿日期: 2024-04-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52174382)。

第一作者简介: 陈燕 (1976—), 女, 本科, 高级工程师, 主要研究方向为节能减排。

通信作者简介: 刘维燥 (1992—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为湿法冶金。E-mail: liuwz@cqu.edu.cn。

X射线衍射仪(X-Ray Diffraction),扫描电子显微镜(GeminiSEM 300),马弗炉,水(油)浴锅,干燥箱,真空过滤机,烧杯,抽滤瓶等。

## 1.2 试验方法

1)浸出:试验在烧杯中进行。首先配制一定体积的硝酸溶液并放入烧杯中,之后将烧杯置于水浴锅中;按照一定升温速度升至设定温度后,取一定量锰尾矿样品,加入到硝酸溶液中,在搅拌速度 300 r/min 下搅拌浸出反应一定时间;浸出结束后固液分离,得到锰浸出液及浸出渣;用去离子水多次洗涤浸出渣,之后置于烘箱中干燥,备用;将锰浸出液定容至 1 L,并移取 5 mL 稀释至 50 mL,采用 ICP 法测定其中锰浓度,计算锰浸出率  $\gamma$ 。计算公式如下:

$$\gamma = \frac{\rho V}{mw} \times 100\%$$

式中: $\rho$ —浸出液中锰质量浓度,mg/L; $V$ —浸出液体积,L; $m$ —锰尾矿样品质量,g; $w$ —锰尾矿样品中锰质量分数,%。

根据单因素条件试验确定各试验条件及合适的取值范围,再采用响应曲面法中 Central Composite Design(CCD)法设计试验条件的上下水平值。

2)锰基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂的制备:将锰浸出液稀释至 150 mL 并放入烧杯中,加入  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 TNBT,之后滴加氨水持续搅拌,直至产生大量絮凝沉淀物;老化 12 h 后,用去离子水多次洗涤沉淀物至洗涤液 pH=7,将沉淀物在 120 °C 下干燥 12 h,之后再于 500 °C 下煅烧 4 h 并粉碎,直至粒径在 0.25 ~ 0.85 mm 范围内,得锰基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂样品,记为 Mn-Ce-Ti。

3)沸石基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂的制备:首先取 1 g 浸出渣,加入 0.9 g NaOH,二者在 500 °C 下进行煅烧改性;煅烧后产物与 1 g 结构导向剂混合,加入 10 mL 水制成碱性浆料;将浆料倒入 15 mL 的聚四氟乙烯衬里不锈钢高压釜中,在 100 °C 的油浴锅中磁搅拌 12 h;过滤,冲洗,得沸石样品。

去离子水中加入一定量  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,制得 0.5 mol/L 含铜源盐溶液;量取一定体积该溶液放入烧杯中,加入一定量 X 型沸石,之后将烧杯置于水浴锅中于 50 °C 下搅拌 2 h;然后加入一定量氨水,调节溶液 pH 至 8 左右;将所得混合物过滤,用去离子水洗涤至中性,于 80 °C

下干燥 12 h,并在空气气氛中于 500 °C 下煅烧 3 h,得沸石铜交换沸石 X 催化剂,记为 Cu-X 催化剂。

4)脱硝测试平台:SCR 反应中通入的模拟烟气总流量为 200 mL/min,其组成为:0.01%NO、0.001% $\text{NH}_3$ 、10% $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ ,使用的催化剂空速约为 24 000  $\text{h}^{-1}$ 。此外,额外通入 0.001% $\text{SO}_2$  和 10% $\text{H}_2\text{O}$  测试催化剂的抗硫抗水性能,同时相应减少其余气体流量,以保证模拟烟气总流量不变。以 25 °C 为间隔,记录每个温度点的气体浓度,测试过程中,待各气体浓度稳定后再计数。以 NO 转化率为指标评价催化剂脱硝性能。NO 转化率  $x$  计算公式如下:

$$x = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中: $[\text{NO}]_{\text{in}}$ 、 $[\text{NO}]_{\text{out}}$ —进入反应器前、经反应器后排放的 NO 体积分数, $10^{-6}$ 。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浸出工艺参数对锰尾矿浸出行为的影响

采用单因素试验法分别考察硝酸初始浓度、液固体积质量比、浸出温度、浸出时间对锰浸出率的影响。

#### 2.1.1 硝酸初始浓度的影响

液固体积质量比 3/1,浸出温度 60 °C,浸出时间 40 min,硝酸初始浓度对锰浸出率的影响试验结果如图 1 所示。

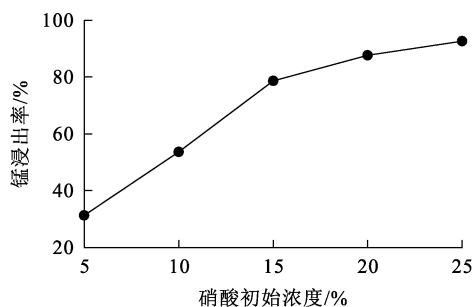


图 1 硝酸初始浓度对锰浸出率的影响

由图 1 看出,硝酸初始浓度对锰浸出影响明显;硝酸初始浓度从 5% 升至 15% 时,锰浸出率明显增大,这是因为在液固体积质量比不变条件下,硝酸浓度越高,可提供的  $\text{H}^+$  越多,能促使锰尾矿加速溶解,从而提高锰浸出率;硝酸初始浓度大于

20%时,锰浸出率升高幅度变小。考虑到硝酸溶液过高可能导致锰尾矿中的硅铝同时浸出,降低硝酸利用率。因此,确定最佳硝酸初始浓度为 20%。

### 2.1.2 液固体积质量比的影响

硝酸初始浓度 20%,浸出温度 60℃,浸出时间 40 min,液固体积质量比对锰浸出率的影响试验结果如图 2 所示。

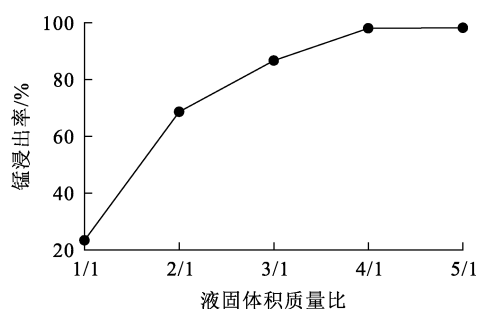


图 2 液固体积质量比对锰浸出率的影响

由图 2 看出,液固体积质量比对锰浸出率影响显著:液固体积质量比为 1/1 时,锰浸出率仅为 23%,这是由于浸出剂含量过低导致浸出不完全;随液固体积质量比继续增大,锰浸出率随之先迅速增大后增幅逐渐减缓,当增至 4/1 时,锰浸出率达最大,为 98%;继续增大液固体积质量比,锰浸出率基本保持不变。因此,确定液固体积质量比应控制在 4/1 以下。

### 2.1.3 浸出温度的影响

液固体积质量比 3/1,硝酸初始浓度 20%,浸出时间 40 min,浸出温度对锰浸出率的影响试验结果如图 3 所示。

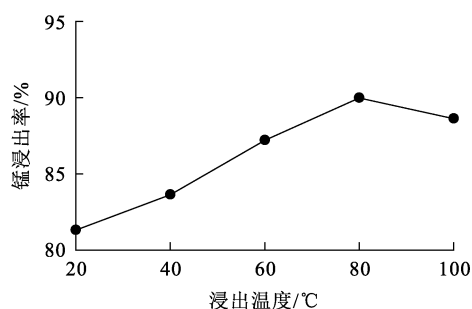


图 3 浸出温度对锰浸出率的影响

由图 3 看出,温度升高对锰浸出率影响不大:温度为 20℃时,锰浸出率为 81%;温度升至 80℃时,锰浸出率升至 90%;进一步升高温度至 100℃,锰浸出率略微下降,这可能是由于硝酸在高温下易挥发,造成损失,使锰浸出率降低。因此,确定浸出温度以不超过 80℃为宜。

### 2.1.4 浸出时间的影响

液固体积质量比 3/1,硝酸初始浓度 20%,浸出温度 60℃,浸出时间对锰浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

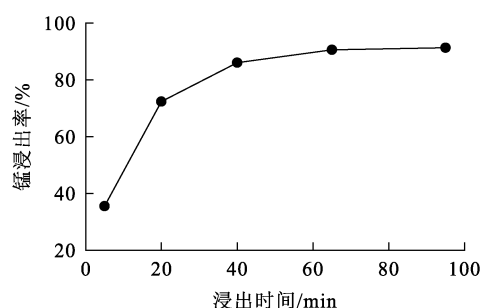


图 4 浸出时间对锰浸出率的影响

由图 4 看出,浸出时间对锰浸出率影响较明显:锰浸出率随浸出时间延长而升高,浸出 65 min 时,达最大,为 86%;继续延长浸出时间,锰浸出率基本保持不变。因此,确定浸出时间以不超过 65 min 为宜。

## 2.2 响应曲面法优化浸出工艺

### 2.2.1 优化试验因素及水平

试验采用 Design-Expert® software (Ver. 13.0) 中心复合设计 (CCD) 对硝酸浸出低品位碳酸锰尾矿的浸出过程中的各因素对锰浸出率的影响试验进行设计和分析,主要研究了硝酸浓度 (A)、液固体积质量比 (B)、浸出温度 (C) 与浸出时间 (D) 4 因素 5 水平对锰浸出率的影响。响应曲面法优化试验因素及水平见表 2。

### 2.2.2 优化方案及结果分析

采用响应面法系统研究了硝酸浓度、液固体积质量比、浸出温度与浸出时间对锰浸出率的影响并进行优化。采用软件 Design-Expert 设计的响应面试验方案及结果见表 3。

表 2 响应曲面法优化试验因素及水平

水平	因素			
	A 硝酸浓度/%	B 液固体积质量比/(mL·g <sup>-1</sup> )	C 浸出温度/°C	D 浸出时间/min
-2	3.75	1.5	25	5
-1	7.50	2.5	40	20
0	11.25	3.5	55	35
1	15.00	4.5	70	50
2	18.50	5.5	85	65

表 3 响应曲面法优化试验方案及结果

序号	因素				锰浸出率/%
	A 硝酸浓度/%	B 液固体积质量比/(mL·g <sup>-1</sup> )	C 浸出温度/°C	D 浸出时间/min	
1	3.75	3.5	55	35	34.56
2	7.50	2.5	40	20	25.75
3	7.50	2.5	40	50	35.85
4	7.50	2.5	70	20	36.56
5	7.50	2.5	70	50	41.71
6	7.50	4.5	40	20	52.68
7	7.50	4.5	40	50	59.31
8	7.50	4.5	70	20	62.35
9	7.50	4.5	70	50	68.35
10	11.25	1.5	55	35	28.86
11	11.25	3.5	25	35	47.66
12	11.25	3.5	55	5	73.16
13	11.25	3.5	55	65	74.52
14	11.25	3.5	55	35	75.65
15	11.25	3.5	55	35	78.12
16	11.25	3.5	55	35	79.13
17	11.25	3.5	55	35	79.30
18	11.25	3.5	55	35	81.09
19	11.25	3.5	55	35	81.44
20	11.25	3.5	85	35	84.32
21	11.25	5.5	55	35	97.69
22	15.00	2.5	40	20	55.55
23	15.00	2.5	40	50	61.30
24	15.00	2.5	70	20	65.44
25	15.00	2.5	70	50	68.51
26	15.00	4.5	40	20	86.24
27	15.00	4.5	40	50	91.42
28	15.00	4.5	70	20	96.85
29	15.00	4.5	70	50	98.94
30	18.75	3.5	55	35	89.56

用最小二乘法对各因素的相互影响及二次多项式进行分析,并舍去不显著项( $P>0.1$ )得锰浸出率与硝酸浓度(A)、液固体积质量比(B)、浸出温度(C)和浸出时间(D)的二次多项式如下:

自变量为实际值:

$$\gamma = -173.66 + 11.03A + 42.59B + 0.93C + 1.68D - 0.0032CD - 0.013AC - 0.013BC - 0.0007AD + 0.013BD + 0.33AB - 0.34A^2 - 4.38B^2 - 0.0041C^2 - 0.016D^2;$$

自变量为代码值:

$$\gamma = 96.72 - 9.41A + 13.68B - 0.59C - 0.59D - 0.95CD - 1.31AC - 0.35BC - 0.012AD + 0.19BD + 1.65AB - 8.4A^2 - 3.7B^2 - 1.63C^2 - 3.7D^2.$$

用上述二次多元回归方程进行方差分析,结果见表 4。可以看出:模型的  $F$  值为 44.11,  $P$  值小于 0.000 1, 相关系数  $R_{\text{Adj}}^2$  与  $R_{\text{Pre}}^2$  的绝对值差值小于 0.2, 信噪比大于 4。表明此模型高度显著,能较好地描述各变量与响应值之间的变化关系。

表 4 响应面模型的方差分析

来源	统计数据				
	平方和	自由度	均方差	$F$	$P$
模型	12 888.83	14	920.63	44.11	<0.000 1
A	52.87	1	52.87	2.53	0.132 3
B	413.17	1	413.17	19.80	0.000 5
C	0.4431	1	0.443 1	0.021 2	0.886 1
D	1.72	1	1.72	0.082 3	0.778 1
AB	24.58	1	24.58	1.18	0.295 0
AC	8.69	1	8.69	0.416 3	0.528 6
AD	0.0014	1	0.001 4	0.000 1	0.993 6
BC	1.09	1	1.09	0.0521	0.822 6
BD	0.5891	1	0.589 1	0.028 2	0.868 8
CD	8.05	1	8.05	0.385 8	0.543 9
$A^2$	579.95	1	579.95	27.79	<0.000 1
$B^2$	527.40	1	527.40	25.27	0.000 2
$C^2$	23.20	1	23.20	1.11	0.308 4
$D^2$	376.65	1	376.65	18.05	0.000 7

相关系数  $R^2=0.976 2, R_{\text{Adj}}^2=0.954 2, R_{\text{Pre}}^2=0.873 1$ , 信噪比=23.68

### 2.2.3 响应曲面分析与优化

不同浸出因素对锰浸出率相互关系的三维响应曲面如图 5 所示。

由图 5(a)看出,硝酸浓度与液固体积质量比之间的相互影响显著:在硝酸浓度和液固体积质量比尽可能小时,预测锰浸出率低于 0%,而硝酸浓度和液固体积质量比同时超过一定阈值时,锰浸出率超过 100%。这说明增大硝酸浓度和液固体积质量比均能有效提高浸出率。

由图 5(b)看出:浸出温度在低硝酸浓度下对锰浸出率的影响最为显著,硝酸浓度为 3.75% 时,浸出温度从 25 °C 升至 85 °C,锰浸出率可从 27% 增至 40%;但硝酸浓度超过 12.75% 时,改变浸出

温度,锰浸出率基本保持不变,说明浸出温度在高硝酸浓度条件下对锰浸出率影响不明显。

由图 5(c)看出:硝酸浓度与浸出时间相互影响显著,但当硝酸浓度超过 15% 或浸出时间超过 40 min 后,硝酸浓度与浸出时间对锰浸出率的交互作用并不明显。由图 5(d)看出:液固体积质量比对锰浸出率的影响较浸出温度明显,但会受到浸出剂 pH 的交互作用的影响。

由图 5(e)看出:随液固体积质量比增大和浸出时间延长,锰浸出率显著升高,但浸出时间超过 40 min 后,锰浸出率升高趋势变缓,说明浸出一定时间后,锰的浸出反应已经达到相对稳定状态,进一步延长浸出时间度浸出率提升作用有限。

由图 5(f)看出:浸出温度与浸出时间两因素之间的交互作用较弱。的组合呈现相对平缓的三维响应曲面,表明二者

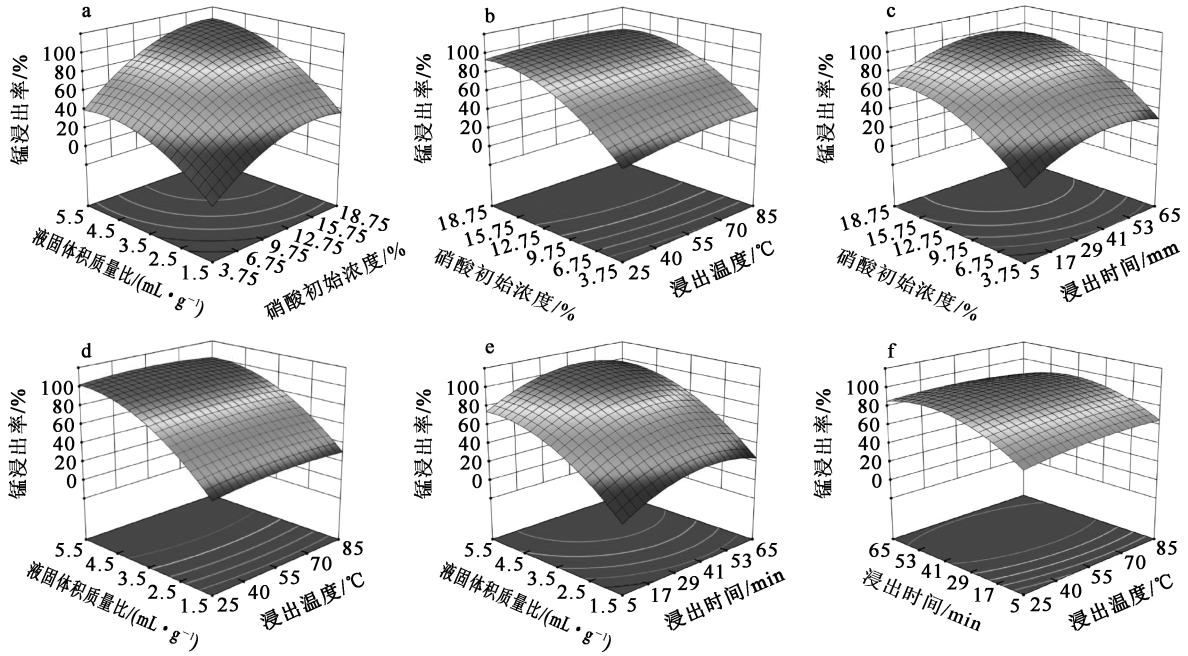


图 5 不同浸出因素对锰浸出率相互关系的三维响应曲面

### 2.2.4 浸出工艺优化验证试验

通过模型对试验条件进行优化及结果预测,得到建议优化条件为:硝酸浓度 19.35%,液固体体积质量比 3.54/1,浸出温度 48.23 °C,浸出时间 42.53 min,此时预测锰浸出率为 90.000 1%。为验证模型的准确性,在模型建议的优化条件下进行了 3 次重复验证试验,结果见表 5。可以看出:3 次试验的锰浸出率在 88.03%~92.36%之间,与预测值 90.000 1%高度吻合,且相对误差均小于 3%。这表明所建立的预测模型准确可靠。

表 5 验证试验结果

试验序号	锰浸出率/%	相对误差/%
1	88.03	2.20
2	87.32	2.98
3	92.36	2.62

## 2.3 浸出产物的表征

### 2.3.1 XRF 分析

锰尾矿及最佳浸出条件下所得浸出渣的 XRF 分析结果见表 6。可以看出:浸出渣中锰质量分数降至 0.2%,基本浸出完全;少量铁也被浸出至浸出液中;硅、铝等其他组分仍部分保留在浸出渣中。

表 6 XRF 分析结果

项目	氧	硅	锰	铝	钙	铁	镁
锰尾矿	36.8	28.7	11.7	7.7	6.1	2.4	2.1
浸出渣	41.1	42.6	0.2	8.1	0.1	1.1	6.8

### 2.3.2 XRD 分析

锰尾矿及最佳浸出条件下所得浸出渣的 XRD 分析结果如图 6 所示。可以看出:锰尾矿中  $MnCO_3$  的衍射峰基本消失,表明  $CO_3^{2-}$  和  $H^+$  已反应完全;浸出渣中几乎没有杂质峰,而尾矿中  $SiO_2$  的衍射峰则非常强烈,表明被覆盖的石英完全暴露。

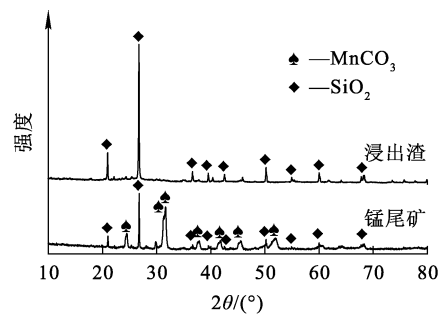


图 6 锰尾矿和浸出渣的 XRD 分析结果

### 2.3.3 FT-IR 分析

为进一步确认锰尾矿及最佳条件下所浸出渣的组成,对其进行 FT-IR 表征,结果如图 7 所示。可以看出:锰尾矿在 726、862 和 1 395  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带与  $\text{CO}_3^{2-}$  的伸缩振动峰相对应,浸出渣中  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征峰完全消失,这与 XRD 分析结果一致;锰尾矿 O—Si—O 的伸缩振动峰(466  $\text{cm}^{-1}$ )和 Si—O(Al—O)的伸缩振动峰(1 033  $\text{cm}^{-1}$ )分别在硝酸浸出后右移至 443 和 962  $\text{cm}^{-1}$ ,这可能是由于浸出渣中的铝暴露导致<sup>[11-12]</sup>。

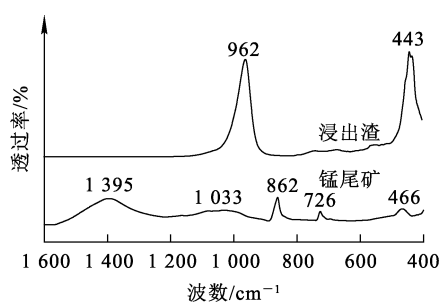


图 7 锰尾矿和浸出渣的 FT-IR 分析结果

### 2.3.4 FT-IR 分析

锰尾矿及最佳浸出条件下所得浸出渣的 SEM 分析结果如图 8 所示。可以看出:锰尾矿表面形态不规则,呈光滑块状结构,并伴随部分絮状

颗粒;相对铀尾矿,浸出渣表面的絮状物质和大块颗粒明显减少,整体呈光滑的片状颗粒形态,且一些片状颗粒聚集在一起,形成块状结构,这反映了硅铝内部骨架结构的暴露。

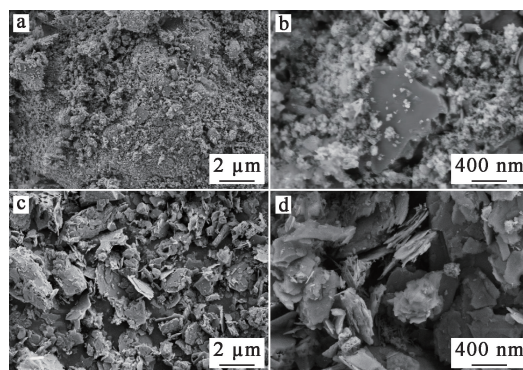


图 8 锰尾矿(a,b)和浸出渣(c,d)的 SEM 分析结果

### 2.4 浸出产物所制备催化剂性能分析

对 Mn-Ce-Ti 和 Cu-X 催化剂的脱硝活性进行测试,结果如图 9 所示。可以看出:Mn-Ce-Ti 催化剂在温度达 200  $^{\circ}\text{C}$  时,NO 转化率即可达 90% 以上,而 Cu-X 催化剂在温度达 250  $^{\circ}\text{C}$  时,NO 转化率可达 90% 以上,并在 250~350  $^{\circ}\text{C}$  表现出优异的催化性能,NO 转化率最高可达 98%。

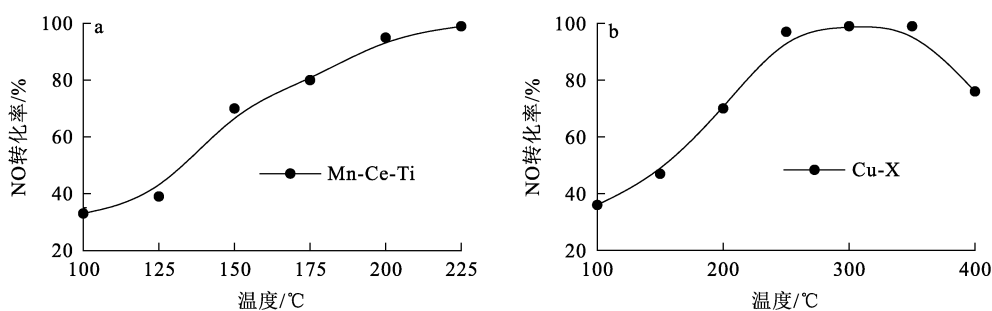


图 9 Mn-Ce-Ti 和 Cu-X 催化剂的脱硝活性测试结果

## 3 结论

用硝酸浸出低品位锰尾矿,再用浸出产物制备锰基和沸石基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂是可行的。各因素对低品位锰尾矿浸出率的影响顺序依次为:液固体积质量比>硝酸浓度>浸出时间>浸出温度。锰基和沸石基  $\text{NH}_3$ -SCR 催化剂用于脱硝,NO 转化率最高可达 98%,催化性能优异。本试

验能有效解决低品位锰尾矿的资源化利用问题,具有一定经济和环保效益。

### 参考文献:

- [1] WU H L, LIU W Z, ZHANG X G, et al. A novel strategy for efficient utilization of manganese tailings: high  $\text{SO}_2$  resistance SCR catalyst preparation and faujasite zeolite synthesis[J]. Waste Management, 2023, 164: 66-73.
- [2] YANG J, REN S, ZHOU Y H, et al. In situ IR comparative

- study on  $N_2O$  formation pathways over different valence states manganese oxides catalysts during  $NH_3$ -SCR of NO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125446.
- [3] YANG J, REN S, ZHANG T, et al. Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122398.
- [4] SHU J C, LIU R L, LIU Z H, et al. Enhanced extraction of manganese from electrolytic manganese residue by electrochemical [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 780:32-37.
- [5] WANG D Q, WANG Q, XUE J F. Reuse of hazardous electrolytic manganese residue: detailed leaching characterization and novel application as a cementitious material [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 154. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104645.
- [6] 王世磊, 章贤臻, 李运姣, 等. 天然锰矿低温  $NH_3$ -SCR 烟气脱硝催化活性研究 [J]. *矿产综合利用*, 2020(1):76-82.
- [7] 章贤臻, 王世磊, 李运姣, 等. 天然锰矿低温  $NH_3$ -SCR 烟气脱硝实验研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(3):167-172.
- [8] WANG G R, ZHANG J, ZHOU J Z, et al. Production of an effective catalyst with increased oxygen vacancies from manganese slag for selective catalytic reduction of nitric oxide [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 239:90-95.
- [9] WANG G R, ZHANG J, LIU L, et al. Novel multi-metal containing MnCr catalyst made from manganese slag and chromium wastewater for effective selective catalytic reduction of nitric oxide at low temperature [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 183:917-924.
- [10] WANG T, ZHU C Z, LIU H B, et al. Performance of selective catalytic reduction of NO with  $NH_3$  over natural manganese ore catalysts at low temperature [J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(3):317-326.
- [11] LU X M, LIU L Y, LIU H R, et al. Zeolite-X synthesized from halloysite nanotubes and its application in  $CO_2$  capture [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 133. DOI: 10.1016/j.jtice.2022.104281.
- [12] QIANG Z Q, SHEN X J, GUO M, et al. A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing  $CO_2$  at room temperature [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 287:77-84.

## Nitric Acid Leaching Behavior of Manganese Tailings and Catalytic Performance of Leaching Products

CHEN Yan<sup>1</sup>, HE Wenguang<sup>1</sup>, YU Lu<sup>1</sup>, LIU Dehua<sup>1</sup>, TONG Xuefei<sup>1</sup>,

WU Hongli<sup>2</sup>, HE Minyu<sup>2</sup>, LIU Qingcai<sup>2</sup>, LIU Weizao<sup>2</sup>

(1. *Chongqing Gas Field, Petro China Southwest Oil and Gas Field Company,*

*Chongqing 400021, China;*

*2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)*

**Abstract:** In order to realize resource utilization of solid waste and effective control of nitrogen oxides in low-temperature flue gas, the preparation of high efficiency manganese and zeolite  $NH_3$ -SCR catalysts from low-grade manganese tailings was studied. The initial concentration of nitric acid, liquid volume to solid mass ratio, leaching temperature and leaching time were optimized by single factor method and response surface method. The catalytic performance of the catalyst prepared by the leaching products was tested. The results show that under the optimum conditions, the manganese leaching rate reaches 98%. The catalyst has excellent denitrification performance in the temperature range of 200~350 °C, and the conversion rate of NO reaches 98%. By optimizing the leaching process parameters, the high efficiency utilization of low-grade manganese tailings can be realized, and the catalyst with remarkable denitrification effect can be prepared, which has broad prospects in industrial application.

**Key words:** manganese tailings; preparation; catalyst; response surface method; optimization; denitration; solid waste; utilization