doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.12.013

# $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$低温SCR催化剂的制备及脱硝性能

童震松,赵志龙

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

**摘要**:利用超声浸渍法分别制备了$MnO_x$/$TiO_2$和$CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$低温选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂,并对其进行了SEM、EDS、BET及XPS等表征,在此基础上,研究了催化剂的低温SCR脱硝性能,重点考察了Mn负载量及Ce/Mn摩尔比对催化剂性能的影响,结果表明:当Mn负载量为15%时,催化剂具有较高的催化活性;Ce的掺杂有利于催化剂催化活性的提升,当Ce/Mn=0.8时,其催化活性最高,在180 ℃时达到了97.86%。另外,Ce的掺杂有利于提升催化剂的抗硫抗水特性,但仍有待进一步提升。

**关键词**:催化剂;脱硝;选择性催化还原;低温;$MnO_x$;$CeO_x$

**中图分类号**:X758 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)12-0084-08

## Synthesis and Denitrification Performance of $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$ Catalysts for Low Temperature SCR

TONG Zhen-song, ZHAO Zhi-long

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

**Abstract**: The $MnO_x$/$TiO_2$ and $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$ catalysts for low temperature selective catalytic reduction (SCR) denitrification were synthesized by ultrasonic impregnation method and characterized by SEM, EDS, BET and XPS. On this basis, the low-temperature SCR denitrification performances of the catalysts were studied, and effects of Mn loading amount and Ce/Mn molar ratio on the catalyst performance were investigated. The results show that when Mn loading amount is 15%, the catalyst has high catalytic activity. The doping of Ce is beneficial to improvement of catalytic activity of the catalyst. When Ce/Mn is 0.8, the catalyst has the highest catalytic activity, which reaches 97.86% at 180 ℃. Ce doping is beneficial to improve the sulfur and water resistance of the catalyst, but it still needs to be further improved.

**Key words**: catalyst; denitrification; selective catalytic reduction; low temperature; $MnO_x$; $CeO_x$

随着国家和地方环保要求的不断提升,氮氧化物的治理越来越受到重视[1]。目前,氮氧化物的治理采取的技术手段主要有选择性催化还原(SCR)技术、选择性非催化还原(SNCR)技术、选择性非催化还原耦合选择性催化还原(SNCR+SCR)技术、氧化脱硝技术等。低温SCR脱硝技术由于可在较低温度下实现对氮氧化物的选择性催化还原,从而避免了对烟气的再加热[2],减少了能源消耗和污染物排放,同时,由于温度的降低,可在对烟气进行脱硫、除尘等治理后实施,使得催化剂的使用寿命大幅延

**收稿日期**:2022-08-21

**基金项目**:矿冶科技集团有限公司科研基金重点项目(02-1905)

**作者简介**:童震松(1975-),男,博士,高级工程师

长[3],因而得到越来越多的关注[4]。

$MnO_x$是目前重点研究和关注的低温 SCR 脱硝催化剂的主活性成分[5-7]。但其在低温下的抗硫抗水性能却不尽如人意[8]。为进一步提升其低温催化性能及低温抗中毒性能,通过在催化剂中掺杂锆氧化物[9]、铈氧化物[10]、铁氧化物[11]等,可以起到一定的效果,但相关研究仍不够完善,相关内在机制的研究也亟需深入开展。

本研究在利用溶胶凝胶法制备 $TiO_2$ 载体的基础上,通过超声浸渍法制备了低温 SCR 脱硝用催化剂,并利用对其进行了表征。在上述研究的基础上,重点考察了 $CeO_x$ 负载量对催化剂低温 SCR 脱硝性能以及抗中毒性能的影响,并探讨了其可能的内在机制,为低温 SCR 脱硝催化剂的研究与应用奠定基础。

## 1　试验部分

### 1.1　试验材料

试验所需钛酸四正丁酯、$C_4H_6O_4Mn\cdot 4H_2O$、$Ce(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、冰醋酸、氨水、无水乙醇等均为分析纯试剂。

### 1.2　脱硝催化剂的制备

将钛酸四正丁酯和无水乙醇、冰醋酸按照一定的比例混合均匀,按照文献[12]的方法制备 $TiO_2$ 载体材料。

利用超声浸渍法分别制备 $MnO_x/TiO_2$ 和 $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$ 催化剂。将 $C_4H_6O_4Mn\cdot 4H_2O$ 配成一定浓度的溶液,或将 $C_4H_6O_4Mn\cdot 4H_2O$、$Ce(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 按一定比例配成混合溶液,然后将 $TiO_2$ 载体分散于溶液中,按照文献[12]的方法制备 $MnO_x/TiO_2$ 或 $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$ 催化剂。

### 1.3　催化剂的表征

材料的表面元素分布情况、微观形貌、催化剂表面原子分布情况、催化剂比表面积及孔结构及氧化物的价态情况分别利用扫描电子显微镜、BRUKER X Flash Detector 5010 型能谱仪、QuadraSorb SI 型比表面和微孔分析仪、Axis Ultra DLDX 射线光电子能谱仪进行分析表征。

### 1.4　催化剂脱硝性能测定

将制得的催化剂研磨后过筛,选取−0.25+0.15 mm 的催化剂用于脱硝性能测试。测试方法见文献[12]。自制脱硝反应装置进出口的 $NO_x$ 浓度采用 Thermo Scientific 42i-HL 烟气分析仪测定。$NO_x$ 转化率 $\eta$ 计算公式如下:

$$\eta_{转化率}(\%)=100-100\times C(NO_x)_{出口}/C(NO_x)_{进口}$$

式中,$C(NO_x)_{进口}$ 和 $C(NO_x)_{出口}$ 分别代表入口和出口 $NO_x$ 浓度。

## 2　结果与讨论

### 2.1　$MnO_x/TiO_2$ 催化剂的表征及脱硝性能测试

#### 2.1.1　$MnO_x/TiO_2$ 催化剂的形貌分析

图 1 为不同 Mn 负载量的 $MnO_x/TiO_2$ 催化剂的扫描电镜照片。从图 1 可以看出,当催化剂中 Mn

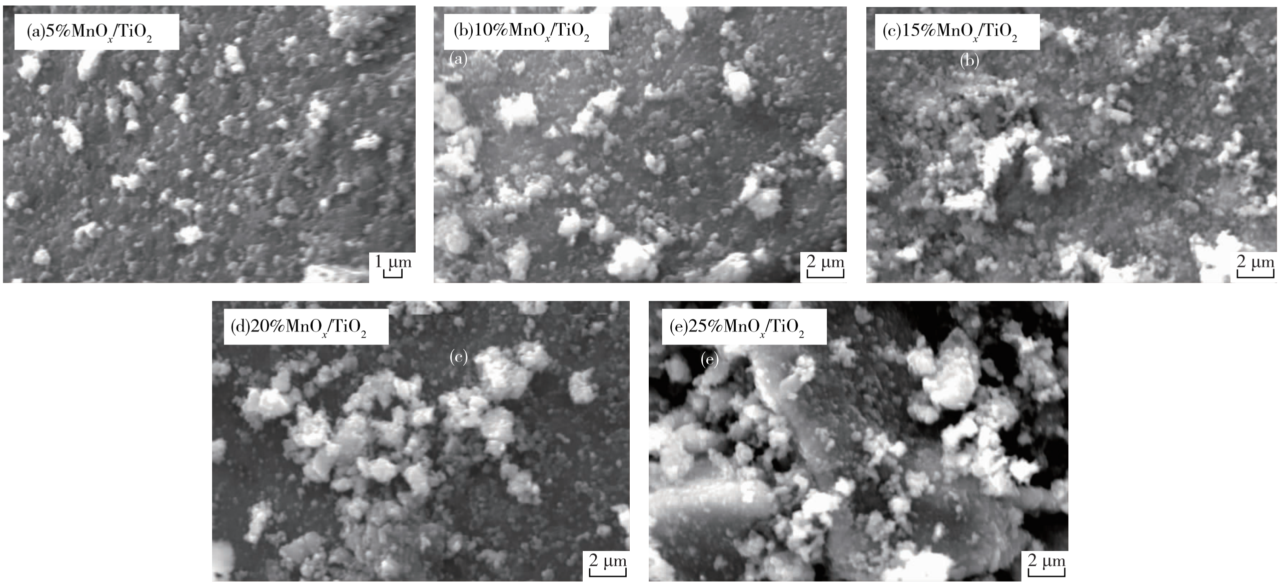


**图 1　不同 Mn 负载量 $MnO_x/TiO_2$ 催化剂的微观形貌**

**Fig. 1　SEM images of $MnO_x/TiO_2$ catalysts with different Mn loading amounts**

负载量低于 15%时，随着 Mn 负载量的逐渐增加，$TiO_2$载体表面的活性组分逐渐增多，并分布基本均匀；当 Mn 负载量达 15%时，$MnO_x$颗粒均匀分布在载体表面，没有明显的团聚现象；而当 Mn 负载量继续增加时，活性组分在载体表面出现了不同程度的团聚，不仅降低了比表面积，而且可能使得活性点位被遮蔽，这在后续的比表面积分析中也得到了验证。

2.1.2 $MnO_x/TiO_2$催化剂的 BET 分析

催化剂的比表面积、孔容和平均孔径随催化剂中 Mn 负载量的变化规律如表 1 所示。从分析结果可以看出，当催化剂中 Mn 负载量低于 15%时，随着 Mn 负载量的增加，催化剂的比表面积和孔容均随之增大；随着 Mn 负载量的继续增加，催化剂的比表面积和孔容均迅速下降。究其原因，结合图 1 扫描电镜的观察，主要是 Mn 负载量过高后，大量的 $MnO_x$在载体表面发生了团聚，从而使得其比表面积和孔容均出现了下降。而平均孔径也在 Mn 负载量为 15%时最小，仅为 5.1 nm。

**表 1 催化剂 BET 与 Mn 负载量的关系**

**Table 1 Relationship between BET of catalysts and Mn loading amounts**

| 样品 | 平均孔径/nm | 孔容/($\times10^{-2}$ $cm^3\cdot g^{-1}$) | 比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $TiO_2$ | 6.1 | 8.17 | 49 |
| 5%$Mn/TiO_2$ | 6.0 | 8.26 | 52 |
| 10%$Mn/TiO_2$ | 5.9 | 8.43 | 54 |
| 15%$Mn/TiO_2$ | 5.1 | 10.87 | 62 |
| 20%$Mn/TiO_2$ | 6.4 | 7.68 | 47 |
| 25%$Mn/TiO_2$ | 7.1 | 6.74 | 35 |

2.1.3 $MnO_x/TiO_2$催化剂的脱硝性能

图 2 和图 3 分别为 Mn 负载量对 $NO_x$脱除率与 $N_2$选择性的影响。从图 2 可以看出，随着温度的升高，对于不同的催化剂，$NO_x$的脱除率均逐渐提高，说明在试验考察的温度范围内，温度的提升有利于 SCR 脱硝反应的进行。随着 Mn 负载量的增加，催化剂的催化活性先上升然后逐渐下降。当温度为 180 ℃、Mn 负载量为 15%时，$NO_x$脱除率最高达 91.15%。当 Mn 负载量继续增加时，$NO_x$的转化率反而逐渐下降。这与 SEM 观察和比表面积分析的结果是相吻合的，其原因是 Mn 负载量过高时，其在载体表面发生了显著的团聚等现象，减少了比表面积，降低了表面的活性点位。

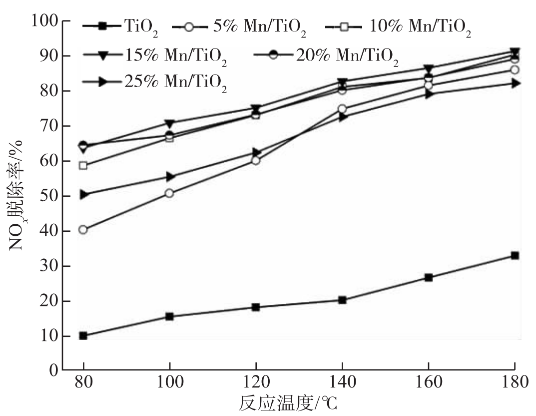


**图 2 $NO_x$脱除率与 Mn 负载量的关系**

**Fig. 2 Relationship between $NO_x$ removal rate and Mn loading amount**

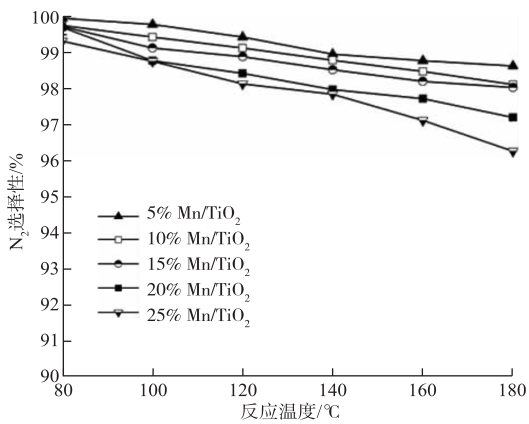


**图 3 $N_2$选择性与 Mn 负载量的关系**

**Fig. 3 Relationship between $N_2$ selectivity and Mn loading amount**

从图 3 可以看出，脱硝反应的 $N_2$选择性随着温度的升高和 Mn 负载量的增加有所下降[13]，但仍都保持在 96%以上，说明催化剂具有良好的 $N_2$选择性。

综合以上分析结果，确定 15%为 $MnO_x/TiO_2$催化剂的最佳活性组分负载量。

## 2.2 $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$催化剂的表征及脱硝性能测试

2.2.1 $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$催化剂的表征

2.2.1.1 Ce 掺杂对 $Mn/TiO_2$催化剂表面元素分布的影响

图 4 为不同 Ce 掺杂量 $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$催化

剂的 SEM 形貌和对应的 EDS 能谱，表 2 为 EDS 能谱所对应的分析数据。从 SEM 照片及对应的 EDS 能谱图可以看出，随着 Ce/Mn 的增大，活性组分的负载量随之增加，当 Ce/Mn＝0.8 时，活性组分较为均匀地分散在载体表面，而随着 Ce/Mn 的继续增加，开始出现活性组分在催化剂表面的团聚现象。结合表 2 结果可以看出，当 Ce/Mn<0.8 时，Ce 的负载量随着 Ce/Mn 的增加而增加，并在 Ce/Mn＝0.8 时达到最大值；随着 Ce/Mn 的继续增加，Ce 的含量反而下降，这也与上述 SEM 形貌观察的结果相吻合。

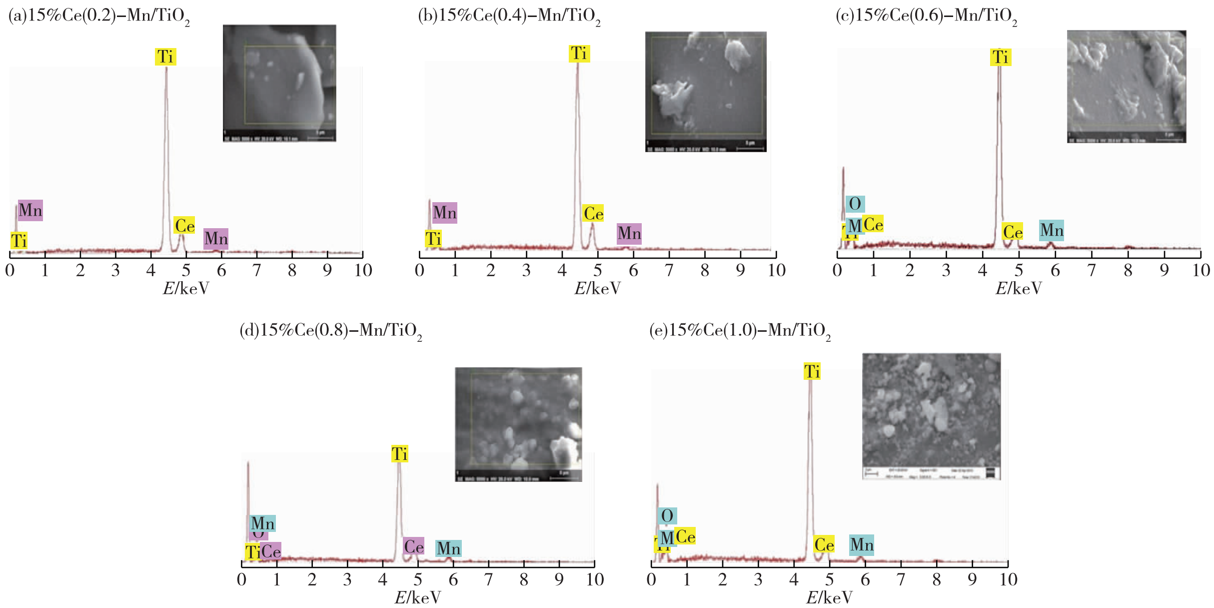


图 4　不同 Ce 掺杂量下的 $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$ 催化剂 SEM 照片及 EDS 谱图

Fig. 4　SEM images and EDS patterns of $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$ catalysts with different Ce loading amounts

表 2　不同 Ce 掺杂量下的 $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$ 催化剂 EDS 分析结果

Table 2　EDS analysis results of $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$ catalysts with different Ce loading amounts

| 催化剂 | 元素 | 质量分数(非归一化)/% | 质量分数(归一化)/% | 原子分数/% |
|---|---|---|---|---|
| 15%Ce(0.2)-Mn/$TiO_2$ | O | 24.54 | 34.31 | 63.53 |
| | Ti | 56.43 | 60.01 | 23.04 |
| | Mn | 4.18 | 4.72 | 4.89 |
| | Ce | 1.34 | 0.96 | 0.96 |
| 15%Ce(0.4)-Mn/$TiO_2$ | O | 25.25 | 32.03 | 62.89 |
| | Ti | 54.98 | 63.31 | 24.05 |
| | Mn | 4.02 | 4.66 | 11.43 |
| | Ce | 2.48 | 2.01 | 1.63 |
| 15%Ce(0.6)-Mn/$TiO_2$ | O | 23.11 | 32.14 | 63.98 |
| | Ti | 57.32 | 61.04 | 24.22 |
| | Mn | 4.56 | 4.42 | 10.89 |
| | Ce | 1.11 | 2.40 | 2.74 |
| 15%Ce(0.8)-Mn/$TiO_2$ | O | 25.25 | 31.02 | 61.33 |
| | Ti | 54.98 | 61.01 | 23.85 |
| | Mn | 4.02 | 4.60 | 11.24 |
| | Ce | 2.48 | 3.37 | 3.58 |
| 15%Ce(1.0)-Mn/$TiO_2$ | O | 26.78 | 33.26 | 63.13 |
| | Ti | 55.42 | 61.72 | 21.76 |
| | Mn | 3.98 | 4.39 | 11.98 |
| | Ce | 2.28 | 1.37 | 3.13 |

2.2.1.2　Ce掺杂对$Mn/TiO_2$催化剂比表面积和孔结构的影响

不同Ce掺杂量$CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$催化剂的比表面积和孔结构特性如表3所示。从表3可看出，在$MnO_x/TiO_2$催化剂中掺入Ce，催化剂的比表面积和孔容均得到了提升，平均孔径也有所下降，说明Ce的掺杂对催化剂比表面积的提升和孔结构的改善是有益的，而这些因素对于提升催化剂的催化活性也是非常重要的。同时，可以看出，当Ce/Mn＜0.8时，催化剂的比表面积和孔容均随着Ce/Mn的增加而增加，并在Ce/Mn＝0.8时达到最大值；而随着Ce/Mn的继续增加，催化剂的比表面积和孔容反而逐渐下降。究其原因，分析认为，$CeO_x$的存在可有效地抑制催化剂在焙烧工序的烧结，有效防止活性组分晶粒的长大和烧结团聚，从而使得晶粒细化、分散相对均匀，具有更大的比表面积，增加了与气态污染物的接触机率，从而提高了催化剂的催化活性。

**表3　不同Ce掺杂量$CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$催化剂比表面积和孔结构**

**Table 3　BET and porous structure parameters of $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$ catalysts with different Ce loading amounts**

| 样品 | 平均孔径/nm | 孔容/($\times10^{-2}cm^3\cdot g^{-1}$) | 比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 15%$Mn/TiO_2$ | 5.1 | 10.87 | 62 |
| 15%Ce(0.2)-$Mn/TiO_2$ | 5.1 | 11.01 | 65 |
| 15%Ce(0.4)-$Mn/TiO_2$ | 4.9 | 11.98 | 70 |
| 15%Ce(0.6)-$Mn/TiO_2$ | 4.8 | 12.12 | 74 |
| 15%Ce(0.8)-$Mn/TiO_2$ | 4.8 | 12.56 | 79 |
| 15%Ce(1.0)-$Mn/TiO_2$ | 4.9 | 11.86 | 72 |

2.2.1.3　$CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$催化剂XPS分析

图5为15%$Mn/TiO_2$和15%Ce(0.8)-$Mn/TiO_2$催化剂的XPS对比图。两者表面元素分布情况如表4所示。15%$Mn/TiO_2$的Mn 2p轨道曲线包含5个特征峰[12-13]，分别为Mn 2p1/2和Mn 2p3/2峰（分别对应$Mn_2O_3$和$MnO_2$）。15%Ce(0.8)-$Mn/TiO_2$的Mn 2p3/2峰向结合能增加方向发生了一定偏移，说明Mn原子周围的电子

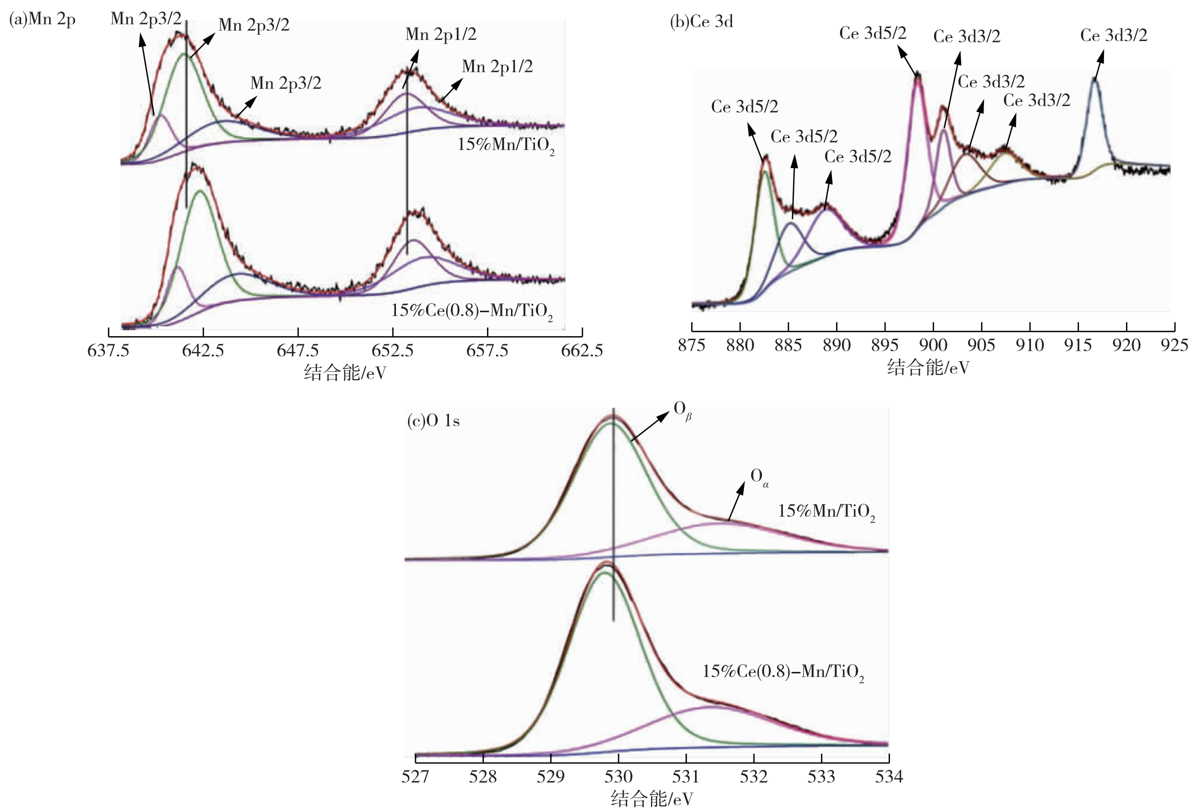


**图5　15%$Mn/TiO_2$和15%Ce(0.8)-$Mn/TiO_2$催化剂的XPS谱**

**Fig. 5　XPS spectra of 15%$Mn/TiO_2$ and 15%Ce(0.8)-$Mn/TiO_2$ catalysts**

表 4　$MnO_x/TiO_2$ 和 $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$ 催化剂的表面元素浓度

Table 4　Surface element concentrations of $MnO_x/TiO_2$ and $CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$ catalysts　/%

| 催化剂 | Ce | Mn | Ti | O | O | | Mn | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $O_\alpha$ | $O_\beta$ | $MnO_2$ | $Mn_2O_3$ |
| 15%Mn/$TiO_2$ | — | 14.45 | 28.64 | 56.91 | 6.67 | 50.24 | 12.50 | 1.95 |
| 15%Ce(0.8)-Mn/$TiO_2$ | 4.70 | 11.56 | 22.96 | 60.78 | 7.86 | 52.92 | 7.77 | 2.79 |

密度得到降低,使得其电子结合能偏高。图 5b 为对 Ce 3d 的 XPS 图谱进行拟合得到的 Ce 3d5/2 和 Ce 3d3/2谱线,分别对应 $Ce^{3+}$ 与 $Ce^{4+}$。说明 Ce 以 $Ce_2O_3$ 和 $CeO_2$ 的形式存在,且以 $Ce^{4+}$ 为主体。$Ce^{3+}$ 与 $Ce^{4+}$ 氧化还原电对的存在有利于氧在催化剂表面的存储与释放和催化剂表面氧化还原反应的进行。O 1s 轨道原始曲线经拟合有两个峰,分别为表面晶格氧 $O_\beta$ 和化学吸附氧 $O_\alpha$。15%Ce(0.8)-Mn/$TiO_2$ 的结合能相较 15%Mn/$TiO_2$ 略向结合能降低方向偏移[13]。上述结果表明:Ce 的掺杂使得催化剂的氧化还原性能得到了提升,这也为 Ce 掺杂提升催化剂的催化活性提供了有力的理论证明。

2.2.2　$CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$ 催化剂的脱硝性能

Ce/Mn 摩尔比对 $NO_x$ 脱除率的影响及 $N_2$ 选择性与 Ce 掺杂量的关系分别见图 6 和图 7。从图 6 可以看出,随着温度的提升,所有催化剂材料的催化活性均随之提升,说明在试验温度范围内,温度的提高有利于 SCR 脱硝反应的进行。而当催化剂中 Ce/Mn<0.8 时,随着 Ce/Mn 的增加,催化剂的催化活性也随之提升,并当 Ce/Mn=0.8 时,其催化活性最高,在 80 ℃时 $NO_x$ 脱除率便达到了 75%,而在 180 ℃时更达到了 97.86%。但随着 Ce/Mn 的继续增加,催化剂的催化活性反而出现下降。这与 SEM 形貌表征和比表面积的表征结果是完全吻合的。

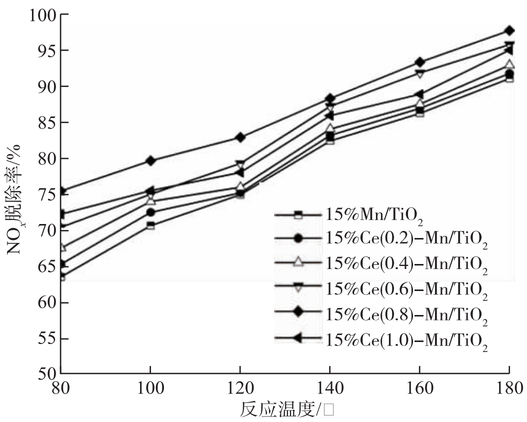


**图 6　$NO_x$ 脱除率与催化剂中 Ce/Mn 摩尔比的关系**

**Fig. 6　Relationship between $NO_x$ removal rate and Ce/Mn molar ratio of catalyst**

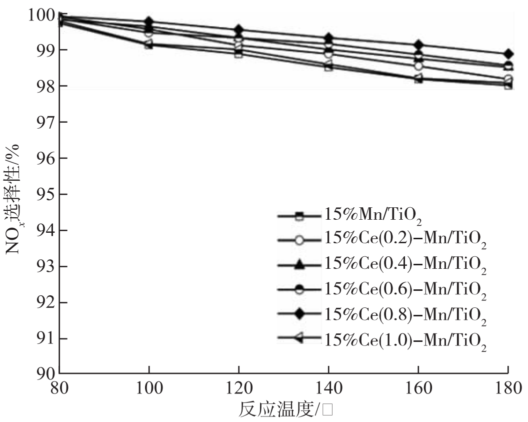


**图 7　$N_2$ 选择性与 Ce 掺杂量的关系**

**Fig. 7　Relationship between $N_2$ selectivity and Ce loading amount**

观察还发现,所有掺杂 Ce 的催化剂的反应活性较之未掺杂的均得到了一定程度的提高[13]。与 15%Mn/$TiO_2$ 催化剂 $N_2$ 选择性曲线(图 7)相比,可以看出,Ce 的掺杂对于提升催化剂的 $N_2$ 选择性也是有益的。因此,当 Ce/Mn=0.8 时,催化剂材料具有最佳的低温 SCR 脱硝活性,其在 180 ℃时最高可达 97.86%。

2.2.3　$CeO_x$-$MnO_x/TiO_2$ 催化剂的抗硫抗水特性

从图 8 可以看出,催化剂的活性在通入 10% $H_2O$ 时有所下降,这是因为水蒸气吸附在催化剂表面的活性点位上,使得能与还原剂 $NH_3$ 结合的吸附活性点位数下降,从而使得催化剂的催化活性有所下降。而当停止通入水蒸气后,催化剂的反应活性又逐步恢复,这应该归因于表面水分子的脱附。而当通入 $SO_2$ 后,催化剂的反应活性下降明显,原因是,一方面可能是主活性成分 $MnO_x$ 与烟气中的 $SO_2$ 发生了化学反应,另一方面则可能是还原剂 $NH_3$ 与 $SO_2$ 发生化学反应生成的铵盐堵塞了孔道,降低了表面活性点位的数量。当停止通入 $SO_2$ 后,催化剂活性略有恢复,但与未通入前仍有较大差距。

而当同时通入水蒸气和 $SO_2$ 时,催化剂活性较单独通入 $H_2O$ 和 $SO_2$ 时活性下降更多,即使停止通入,催化活性也更难恢复。原因是 $SO_2$ 与还原剂

$NH_3$生成铵盐的反应在有水蒸气存在的条件下更易进行，从而使得催化剂的孔道结构出现堵塞。因此 Ce(0.8)-Mn/$TiO_2$催化剂在抗水抗硫性能方面还有待进一步提升，尽管其具备较好的 SCR 活性。

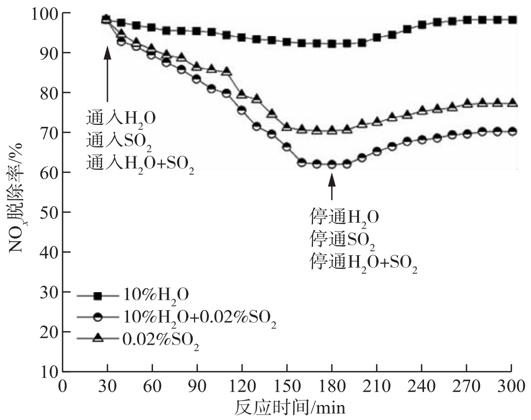


**图 8　$H_2O$ 和 $SO_2$对催化剂 $NO_x$转化率的影响**

**Fig. 8　Effects of $H_2O$ and $SO_2$ on $NO_x$ conversion rate**

## 3　结论

1)对于 $MnO_x$/$TiO_2$催化剂材料，随着 Mn 负载量的增加，催化剂的活性先上升后下降。当温度为 180 ℃、Mn 负载量为 15%时，$NO_x$脱除率最高达 91.15%。当 Mn 负载量继续增加时，$NO_x$ 的转化率反而逐渐下降。

2)对于 $CeO_x$-$MnO_x$/$TiO_2$低温 SCR 脱硝催化剂，催化剂的反应活性较之未掺杂的均得到了一定程度的提高。当催化剂中 Ce/Mn＜0.8 时，随着 Ce/Mn 的增加，催化剂的催化活性也随之提升，并当 Ce/Mn＝0.8 时，其催化活性最高，在 80 ℃时 $NO_x$脱除率便达到了 75%，而在 180 ℃时更达到了 97.86%。但随着 Ce/Mn 的继续增加，催化剂的催化活性反而出现了下降。

3)Ce 的掺杂有利于提升催化剂的抗硫抗水特性，但仍有待进一步提升。

参考文献


[1]　MA Z X，YANG H S，LI Q，et al. Catalytic reduction of NO by $NH_3$ over Fe-Cu-$O_x$/CNTs-$TiO_2$ composites at low temperature[J]. Applied Catalysis A：General，2012，427-428：43-48.

[2]　黄哲彪，钟圣俊. 低温 SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 广东化工，2020，47(14)：81-82.
HUANG Z B，ZHONG S J. Research progress on low-temperature SCR denitration catalyst[J]. Guangdong Chemical Industry，2020，47(14)：81-82.

[3]　田超，张晓望，任英杰，等. 低温 SCR 脱硝催化剂抗硫抗水性研究进展[J]. 电力科技与环保，2019，35(5)：16-19.
TIAN C，ZHANG X W，REN Y J，et al. Research on low temperature SCR denitration catalysts and their sulfur and water resistance[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection，2019，35(5)：16-19.

[4]　闫东杰，郭通，玉亚，等. 以 $TiO_2$为载体的锰铈系低温 SCR 脱硝催化剂抗硫抗水性能研究进展[J]. 环境化学，2022，41(1)：352-364.
YAN D J，GUO T，YU Y，et al. $SO_2$ and $H_2O$ poisoning resistance of $TiO_2$ supported Mn/Ce catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of $NO_x$[J]. Environmental Chemistry，2022，41(1)：352-364.

[5]　LI J H，CHANG H Z，MA L，et al. Low-temperature selective catalytic reduction of $NO_x$ with $NH_3$ over metal oxide and zeolite catalysts：a review[J]. Catalysis Today，2011，175(1)：147-156.

[6]　TANG X L，HAO J M，XU W G，et al. Low temperature selective catalytic reduction of $NO_x$ with $NH_3$ over amorphous $MnO_x$ catalysts prepared by three methods[J]. Catalysis Communications，2007，8(3)：329-334.

[7]　张静，杜梦帆，周树宇，等. 锰基低温 SCR 脱硝催化剂研究进展[J]. 山东化工，2019，48(13)：54-57.
ZHANG J，DU M F，ZHOU S Y，et al. Progress of Mn-based catalysts at low temperature SCR of $NO_x$[J]. Shangdong Chemical Industry，2019，48(13)：54-57.

[8]　郑玉婴，汪谢. Mn 基低温 SCR 脱硝催化剂的研究进展[J]. 功能材料，2014，45(11)：11008-11012.
ZHENG Y Y，WANG X. Research progress on Mn-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of $NO_x$[J]. Journal of Functional Materials，2014，45(11)：11008-11012.

[9]　DAS D，MISHRA H K，PARIDA K M，et al. Preparation，physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated $ZrO_2$-$TiO_2$ mixed oxides[J]. Journal of Molecular Catalysis A，2002，189(2)：271-282.

[10]　罗红成，黄碧纯，付名利，等. $MnO_x$/MWCNTs 低温氨选择性催化还原 $NO_x$硫中毒机理[J]. 物理化学学报，2012，28(9)：2175-2182.

LUO H C, HUANG B C, FU M L, et al. $SO_2$ deactivation mechanism of $MnO_x$/MWCNTs catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of $NO_x$ by ammonia[J]. Acta Physico-Chimica, 2012, 28(9):2175-2182.

[11] CHEN Z H,WANG F R,LI H,et al. Low-temperature selective catalytic reduction of $NO_x$ with $NH_3$ over Fe-Mn mixed-oxide catalysts containing $Fe_3Mn_3O_8$ phase[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(1):202-212.

[12] 童震松,赵志龙,石培良. 添加 $FeO_x$ 对 $CeO_x$-$MnO_x$-$TiO_2$/石墨烯催化剂低温 SCR 脱硝性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(10):102-108.

TONG Z S, ZHAO Z L, SHI P L. Effect of $FeO_x$ addition on low temperature SCR denitrification performance of $CeO_x$-$MnO_x$-$TiO_2$/graphene catalysts[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(10): 102-108.

[13] 卢熙宁. 半干法脱硫后的烧结烟气低温 SCR 脱硝催化剂的研发[D]. 北京:北京科技大学,2014.

LU X N. Development of low temperature SCR denitrification catalyst for sintering flue gas after semi-dry desulfurization[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing,2014.

(上接第 83 页)

[25] DU R K,ZHANG X W,LI M,et al. Leaching of low permeable sandstone uranium ore using auxiliary materials: anionic surfactants [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2019,322(2): 839-846.

[26] KOCAN F, HICSONMEZ U. Leaching kinetics of celestite in nitric acid solutions[J]. International Journal of Minerals,Metallurgy,and Materials,2019, 26(1):11-20.

[27] RADWAN H A,FAHEIM A A,EL-SHEIKH E M,et al. Optimization of the leaching process for uranium recovery and some associated valuable elements from low-grade uranium ore[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry,2021:1-23. DOI: 10.1080/03067319.2021.1936513.

[28] ATIA B M,GADO M A,CHEIRA M F. Kinetics of uranium and iron dissolution by sulfuric acid from Abu Zeneima ferruginous siltstone, Southwestern Sinai, Egypt[J]. Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration, 2018, 3: 39. DOI: 10.1007/s41207-018-0080-y.

[29] 谭凯旋,王清良,伍衡山,等. 溶浸采矿热力学和动力学[M]. 长沙:中南大学出版社,2003.

TAN K X, WANG Q L, WU H S, et al. Thermodynamics and kinetics of leach mining[M]. Changsha:Central South University Press,2003.

[30] GHARABAGHI M, IRANNAJAD M, AZADMEHR A R. Leaching kinetics of nickel extraction from hazardous waste by sulphuric acid and optimization dissolution conditions [J]. Chemical Engineering Research and Design,2013,91(2):325-331.