电解锰渣渗滤液回收超细碳酸锰及其形貌调控

王 科，金胜明
（中南大学 资源加工与生物工程学院 湖南 长沙 410083）

摘要： 电解锰渣作为电解锰工业的典型固废，在堆存过程中产生含锰离子的渗滤液，其中锰具有较高的回收利用价值。本文通过研究在电解锰渣渗滤液中回收超细碳酸锰的制备方法及形貌调控，以 $NaHCO_3$ 为沉淀剂回收电解锰渣渗滤液中的 Mn 元素，采用激光粒度、SEM、XRD 等物理表征方法表征反应温度、反应时间、$MnSO_4$ 浓度、Mn^{2+}/Na^+ 离子摩尔比等影响因素对碳酸锰形貌及粒径的影响。结果表明：随着温度的升高，碳酸锰颗粒激光粒径下降，钙镁离子含量相对稳定，质量分数分别为 0.07% 和 0.06%；当反应温度为 25 ℃、反应时间为 20 min、转速为 600 r/min、Mn^{2+}/Na^+ 摩尔比为 1∶2 时，试验可以直接可获得纯度较高的微米级 $MnCO_3$ 粉体，Ca^{2+}、Mg^{2+} 杂质离子质量分数均为 0.04%，试验实现 Ca^{2+}、Mg^{2+} 杂质和 Mn^{2+} 的分离，谢乐公式计算的晶粒大小变化规律和激光粒度测试的粒径分布规律基本一致，SEM 一次颗粒形貌为 50 nm 的立方体。高浓度的 Na^+ 离子对碳酸锰的二次生长具有抑制作用，$MnSO_4$ 浓度和反应温度导致碳酸锰颗粒形貌由分散良好的立方体向多立方体堆积生长的类球形粉体转变。研究结果可为电解锰渣渗滤液回收碳酸锰粉体提供低成本、环境友好的技术路径。

关键词： 电解锰渣渗滤液；超细碳酸锰；形貌调控
中图分类号： TF792；TF09 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000－8764(2025)06－0144－08
doi： 10.13403/j.sjqt.2025.06.106

Recovery of ultrafine manganese carbonate from electrolytic manganese slag leachate and its morphological control

WANG Ke, JIN Shengming
(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: As a typical solid waste in the electrolytic manganese industry, electrolytic manganese slag produces leachate containing manganese ions during the storage process, among which manganese has high recycling value. In this paper, the preparation method and morphological control of ultrafine manganese carbonate recovery in electrolytic manganese slag leachate are studied, and the effects of reaction temperature, reaction time, $MnSO_4$ concentration, Mn^{2+}/Na^+ ion molar ratio and other influencing factors on the morphology and particle size of manganese carbonate are characterized by laser particle size, SEM, XRD and other physical characterization methods. The results show that with the increase of temperature, the laser particle size of manganese carbonate particles decreases, and the calcium and magnesium ion content is relatively stable, with mass fractions of 0.07% and 0.06%, respectively. When the reaction temperature is 25 ℃, the reaction time is 20 min, the rotation speed is 600 r/min, and the molar ratio of Mn^{2+}/Na^+ is 1∶2, the micron-scale $MnCO_3$ powder with higher purity can be directly obtained in the experiment, and the ion fraction of Ca^{2+} and Mg^{2+} impurities is 0.04%, and the separation of Ca^{2+}, Mg^{2+} impurities and Mn^{2+} is realized in the experiment. The grain size change law calculated by Scherrer formula is basically the same as that of the laser particle size test, and the primary particle morphology of SEM is a cube of 50 nm. The high concentration of Na^+ ions inhibits the secondary growth of manganese carbonate, and the

收稿日期： 2025－06－21；**修回日期：** 2025－08－11
作者简介： 王 科(2000—)，硕士研究生，从事无机材料合成方面的研究。
通信作者： 金胜明(1970—)，男，教授，从事固体废弃物资源化、氧化铋基功能材料、SiC 基复合材料等方面的研究。

中国知网 https://www.cnki.net

concentration of $MnSO_4$ and the reaction temperature cause the morphology of manganese carbonate particles to change from well-dispersed cubes to spherical powders grown in multi-cube stacks. The research results can provide a low-cost and environmentally friendly technical path for the recovery of manganese carbonate powder from electrolytic manganese slag leachate.

Key words: electrolytic manganese slag leachate; ultrafine manganese carbonate; morphological control

电解锰渣是电解锰生产过程中菱锰矿或 MnO 焙砂经化合酸浸、中和、压滤等后单元操作后产生的酸性废渣，其中主要污染物是可溶性 $MnSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$、$MgSO_4$以及 Mn^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^+离子的硫酸复盐。根据原料来源的差异，部分电解锰渣中存在可溶性重金属离子或有毒离子。电解锰企业主要采取渣库堆存的方式处置电解锰渣。由于堆存时间顺序不同和可溶盐及重金属离子的迁移，渣库产生的渗滤液中常含有高浓度的 Mg^{2+}、Mn^{2+}、NH_4^+和 SO_4^{2+}，对周边环境的潜在污染风险较大。渣库渗滤液中锰镁分离回收 Mn^{2+}以及降解渗滤液中 NH_4^+成为渗滤液安全处理以及资源回收的关键环节之一。

电解锰渣渗滤液的处理技术主要有采用吹脱法、气提法以及电渗析、化学、电化学、生物等方法脱除氨态氮，采用化学沉淀法、吸附法、氧化法脱除金属离子。陈红亮[1]采用电化学方法处理电解锰渣渗滤液废水中的氨氮；邱江[2]采用磷酸镁铵去除电解锰渣渗滤液废水中的氨氮；WANG 等[3]采用氨氧化菌结合生物膜处理畜产含氮废水，氮脱除率最高超过 80%；IPPERSIEL 等[4]采用电渗析耦合空气吹脱法回收含氨畜牧废液中的氨，氨回收率从 6.2% 提升到 14.5%。而对于金属离子的沉淀固化，在电解锰渣渗滤液中主要关注 Mn^{2+}的脱除与回收。采用化学沉淀法处理金属离子渗滤液早在 20 世纪 80 年代就开始研究，包括碳酸盐沉淀、氧化物沉淀和硫化物沉淀等。BURKIN 等[5]采用过一硫酸和过二硫酸或次氯酸钠、臭氧等从锌电解液中将二价锰离子氧化成四价 MnO_2沉淀回收。KONO 等[6]在大洋锰结核硫酸浸出液中添加$(NH_4)_2CO_3$，将锰离子以碳酸锰沉淀析出。郑磊[7]利用改性固硫灰对电解锰渣渗滤液废水中的锰离子进行吸附处理，吸附 Mn^{2+}后的解析回收率达到 96.01%。贾天将等[8]将电解锰压滤渣进行热酸二次酸浸处理，采用 MnO 焙砂回收酸，去除重金属以及钙镁后进入电解系统回收金属 Mn；汪朝武等[9]以贵州电解锰渣渗滤液为原料，通过碳酸氢铵回收得到工业碳酸锰，使 Mg 以硫酸镁铵形式分离回收。上述锰沉淀分离技术虽然以金属浸出液为研究对象，也同样适用于电解锰渣渗滤液的回收，但在杂质离子直接分离制备碳酸锰沉淀及形貌调控方面的研究较少。

碳酸锰作为一种重要的锰盐，已广泛运用于新能源电池领域。研究表明，碳酸锰除可作为锰酸锂正极材料生产的锰源外，还因具有优异的锂储存性能成为先进电池负极材料的潜在选择之一。碳酸锰储锂的电化学反应实质是因为 Mn^{2+}和 Mn^0之间的转化反应，通过锂和碳酸锰的电化学反应形成金属锰和碳酸锂[10-13]。碳酸锰的制备方法多种多样，各种方法具有不同的优缺点，适用于不同的应用需求。制备高品质、高要求的碳酸锰通常以高纯锰盐为原料，并采用水热法、诱导结晶法、超声沉淀法、液相共沉淀法、氧化还原法、微乳液法等制备方法[14-15]。此外，碳酸锰的形貌对其性能至关重要，尤其在电池、电容器等应用中。目前已经发现的碳酸锰形貌有哑铃形、立方体形、纳米线形、花状体、球状体等形貌[16-20]。结构形貌的变化直接影响颗粒的比表面积和孔隙率，同时直接影响电化学反应的稳定性[21-23]。

本文以电解锰渣库的历史遗留锰渣为研究对象，模拟渣库渗滤液产生过程获得 Mg、Mn 混合溶液，以 $NaHCO_3$为沉淀剂，采用一步反应分离 $MnCO_3$沉淀，并研究反应温度、反应时间、$MnSO_4$浓度、反应体系 Mn/Na 浓度比等因素对产物的形貌以及粒径分布的影响规律，以期能够提高电解锰渣渗滤液回收超细碳酸锰粉体的价值。

1　试验部分

1.1　试验原料

碳酸氢钠($NaHCO_3$)和硫酸锰($MnSO_4$)均为分

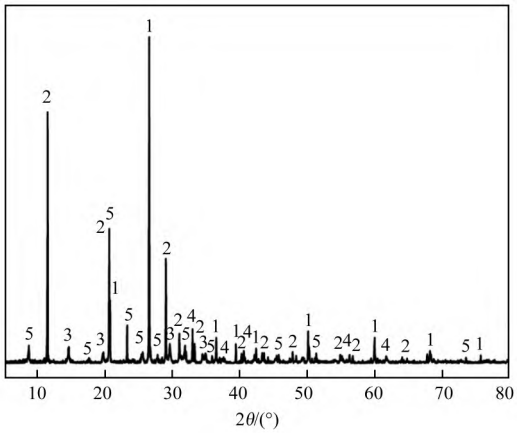
中国知网　https://www.cnki.net

析纯，购自某化学试剂公司。电解锰渣采用湖南泸溪某渣库中的陈渣，堆存时间 1 a 左右。电解锰渣组成 XRF 分析及 XRD 检测结果如表 1 和图 1 所示。渣中氧化物为各金属元素以氧化物形式计算的干燥基化学组成，NH_4^+ 结果为凯氏定氮法分析氮元素后的换算结果，H_2O 分析为 135 ℃干燥后含水量。

表 1 电解锰渣的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of the electrolytic manganese residue %

SO_3	MnO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
26.92	3.26	35.12	10.3	5.045	9.676
MgO	NiO	H_2O	SrO	K_2O	Na_2O
1.54	0.005	25.2	0.025	2.74	0.87
Rb_2O	P_2O_5	BaO	ZnO	CuO	NH_4^+
0.0092	0.669	0.091	0.017	0.015	0.013



1—石英；2—石膏；3—烧石膏；4—黄铁矿；5—云母。

图 1 湖南某渣库历史锰渣的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD pattern of electrolytic manganese residue from decomissioned storage in Hunan

1.2 试验流程

模拟渗滤液制备：将 500 g 电解锰渣(干基)与去离子水按液固比为 1∶5 混合搅拌打浆，静置 4 h 后过滤，得到模拟渗滤液。渗滤液中各离子质量浓度如表 2 所示。

碳酸锰制备：取 100 mL 上述模拟渗滤液，将一定量的 $NaHCO_3$ 溶于去离子水中，配置成 0.2 mol/L 的溶液。各反应溶液于恒温水浴中稳定温度后，将模拟电解锰渣渗滤液快速倒入碳酸氢钠溶液中，置于恒温水浴中继续反应，控制反应温度、反应时间、搅拌速度等因素，待反应完全后，将悬浊液抽滤，并用去离子水洗涤 3 次，干燥得到粉末 $MnCO_3$。

表 2 电解锰渣模拟渗滤液中各离子质量浓度

Table 2 Mass concentrations of various ions in leachate of electrolytic manganese residue g/L

SO_4^{2-}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
1.64	0.528	0.08	0.18	0.0051
K^+	Zn^{2+}	Cu^{2+}	NH_4^+	
未检出	0.001 3	0.002	0.004	

1.3 材料表征

碳酸锰的结构采用 TESCNA MIRA 4 型扫描电子显微镜(SEM)表征，粒度分布采用 BT-9300 ST 型激光粒度分析仪测定，晶相结构采用 TD3500 型 X 射线衍射仪表征；碳酸锰杂质含量以及模拟渗滤液中金属离子分析采用 SPECTRO BLUE 型等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

碳酸锰晶粒尺寸通过 Scherrer 公式计算。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

式中：D 为晶体颗粒的平均尺寸，nm；K 为 Scherrer 常数，通常取值约为 0.9；λ 为 X 射线的波长，nm；β 为衍射峰的半高宽，(°)；θ 为衍射角，(°)。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对产物形貌以及粒径影响

将 100 mL 电解锰渣模拟渗滤液，加入到浓度为 0.02 mol/L 的 100 mL 碳酸氢钠溶液中，设置转速为 600 r/min、反应时间为 20 min，得到不同反应温度对碳酸锰的形貌以及激光粒度分布如表 3 和图 2 所示，碳酸锰 XRD 图和晶粒尺寸变化如图 3 所示。

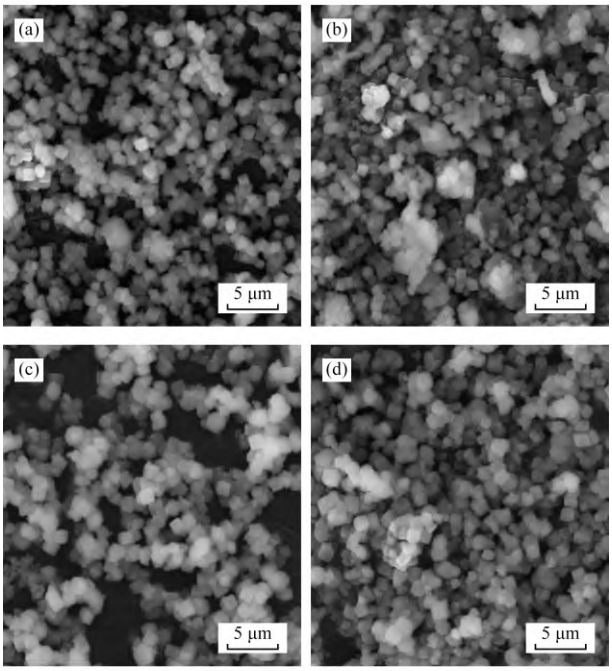
表 3 不同反应温度下碳酸锰的激光粒度分析结果

Table 3 Laser particle size analysis results of manganese carbonate at different reaction temperatures

反应温度/℃	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm
50	1.647	2.330	3.610
35	1.627	2.530	3.398
25	1.983	3.367	6.080
15	2.520	5.002	7.752

注：D_{10}、D_{50}、D_{90} 分别表示 10%、50%、90% 的颗粒粒径小于该尺寸。

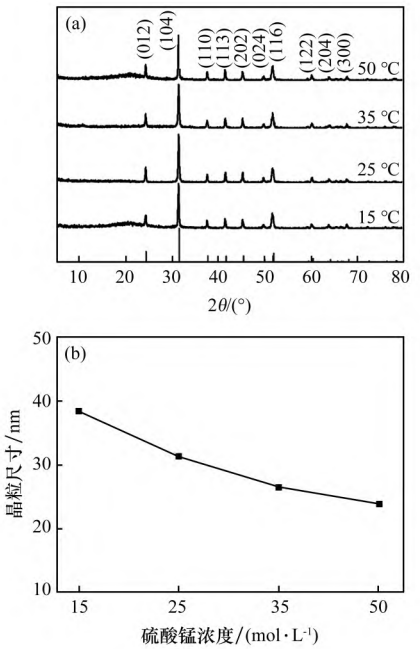
中国知网 https://www.cnki.net



反应温度/℃：(a) 15；(b) 25；(c) 35；(d) 50

图 2　不同反应温度下碳酸锰的 SEM 结果

Fig. 2　SEM results of manganese carbonate at different reaction temperatures



(a) XRD 图；(b) (104) 晶面的晶粒尺寸变化

图 3　不同反应温度下碳酸锰的 XRD 图谱和晶粒尺寸变化

Fig. 3　XRD patterns and grain size changes of manganese carbonate at different reaction temperatures

通过对比不同温度下的产物形貌以及激光粒径，可以观察到粒径随着温度的上升出现了减小的趋势。碳酸锰颗粒呈立方体结构，表明随着温度的升高，Mn^{2+} 和 HCO^{3-} 的反应速度加快，两种反应物混合后，瞬间形成大量的晶核，从而导致稀溶液体系中晶粒后期生长速度停滞。由图 3(a) 的 XRD 分析可以看出，在含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 杂质离子的渗滤液中形成了碳酸锰，没有杂峰，表明 Mg^{2+} 没有析出，形成的 $Mg(HCO_3)_2$ 具有水溶性。采用 EDS 检测分析，得到碳酸锰表面多点平均后 Ca、Mg 杂质质量分数如表 4 所示。表 4 进一步表明，碳酸锰产品中 Mg^{2+}、Ca^{2+} 离子质量分数最低分别可达到 0.07% 和 0.06%。对电解锰渣渗滤液采用碳酸氢钠沉淀回收锰，可以达到镁锰同时分离的目的，但随着反应温度的升高，碳酸锰中 Mg^{2+} 杂质含量也相应提高，但 Ca^{2+} 离子杂质含量比较稳定，主要是硫酸盐环境中 Ca^{2+} 主要以 $CaSO_4$ 微溶性物相存在，进入溶液量较少，而 Mg 以水溶性盐硫酸盐赋存，但水溶液中 $Mg(HCO_3)_2$ 的稳定性高，虽然原料液中 Mg^{2+}/Mn^{2+} 质量比达到 0.34，碳酸锰产品中的 Mg 杂质含量低。从 (104) 晶面计算的晶粒尺寸看，随着温度升高，晶粒尺寸逐渐变小，这和激光粒径随温度的变化规律一致。

表 4　不同反应温度下碳酸锰中杂质离子含量(质量分数)

Table 4　Contents of impurity ions in manganese carbonate at different reaction temperature　%

反应温度/℃	Mg	Ca
50	0.19	0.06
35	0.25	0.04
25	0.07	0.05
15	0.18	0.03

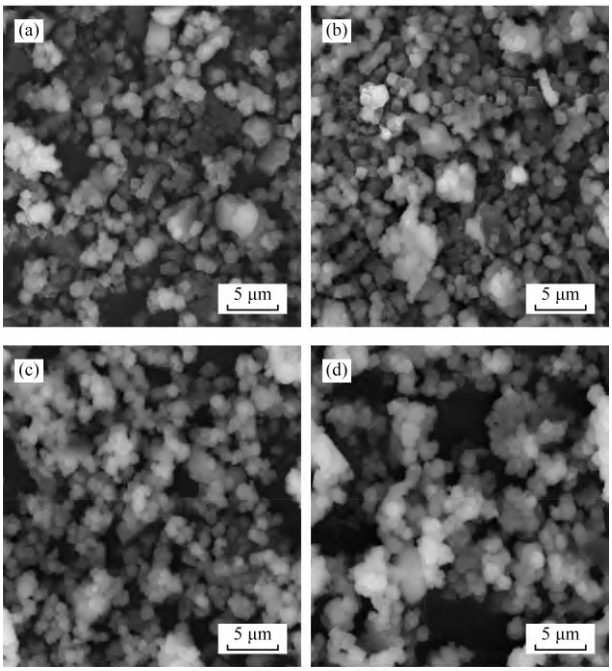
2.2　反应时间对碳酸锰形貌以及粒径的影响

将 100 mL 电解锰渣渗滤液加入到浓度为 0.02 mol/L的 100 mL 碳酸氢钠溶液，设置转速为 600 r/min、反应温度为 25 ℃，得到不同反应时间对碳酸锰的形貌以及激光粒度分布如图 4 和表 5 所示，碳酸锰的 XRD 图和晶粒尺寸变化如图 5 所示。

通过对比表 5 中不同反应时间的粒径分布可知，随着反应时间增加，产物粒径呈现上升趋势，且粒径分布范围宽化，这是因为随着反应时间的增加，反应系统中的溶质浓度逐渐降低，但微细

中国知网　https://www.cnki.net

颗粒聚集现象增强，接触点附近溶解结晶导致颗粒增大；反应 60 min 后碳酸锰 SEM 图呈现部分长形颗粒并伴有二次生长现象［图 4(d)］，这进一步证明长时间反应后，在反应物浓度降低的情况下颗粒聚集和表面溶解结晶的现象产生。



反应时间/min：(a) 10；(b) 20；(c) 30；(d) 60

图 4 不同反应时间下碳酸锰的 SEM 结果

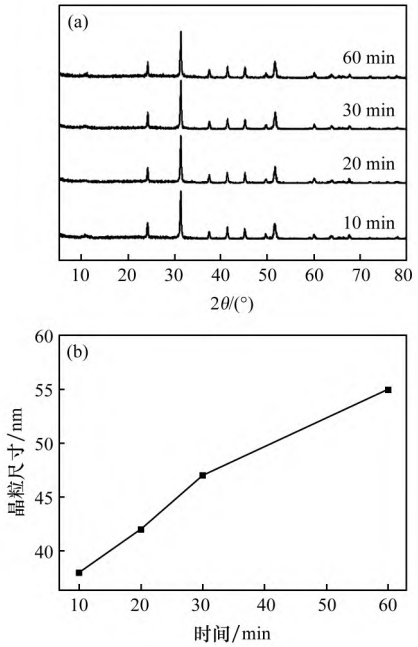
Fig. 4 SEM results of manganese carbonate at different reaction times

表 5 不同反应时间下碳酸锰的激光粒度分布

Table 5 Laser particle size distribution of manganese carbonate at different reaction times

反应时间/min	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm
60	1.979	3.362	6.018
30	1.843	3.086	5.595
20	1.627	2.530	3.398
10	1.650	2.367	3.567

图 5(a) 碳酸锰的 XRD 分析结果表明，碳酸锰结晶良好无杂峰，Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子没有随碳酸锰沉淀析出。表 6 杂质元素含量的 EDS 分析结果也表明，Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子直接析出率较低。图 5(b) 晶面衍射强度计算结果表明，随着反应时间的延长，(104) 晶面的晶粒尺寸增大，这和激光粒度检测结果趋势一致。



(a) XRD 图；(b) (104) 晶面的晶粒尺寸变化

图 5 不同反应时间获得的碳酸锰的 XRD 图和晶粒尺寸变化

Fig. 5 XRD patterns and grain size changes of manganese carbonate obtained at different reaction times

表 6 不同反应时间下碳酸锰中杂质离子含量(质量分数)

Table 6 Contents of impurity ions in manganese carbonate at different reaction times %

反应时间/min	Mg	Ca
60	0.06	0.05
30	0.04	0.04
20	0.07	0.05
10	0.07	0.04

2.3 反应体系 Mn/Na 摩尔比对碳酸锰形貌以及粒径影响

在 100 mL 模拟电解锰渣渗滤液、转速为 600 r/min、反应温度为 50℃、反应时间为 20 min 条件下，得到不同 Mn/Na 摩尔比对碳酸锰的形貌 SEM 图以及激光粒度分布如表 7 和图 6 所示，碳酸锰 XRD 图和晶粒尺寸变化如图 7 所示。

激光粒度测试结果表明(表 7)，随着 Mn/Na 摩尔比从 1∶4 降低至 1∶1，D_{50} 平均粒径增大，粒径分布范围宽化，表明 Na^+ 对碳酸锰粉体的生长有抑制作用；SEM 图中球形碳酸锰颗粒表面的粗糙度升高(图 6)；Mn/Na 摩尔比为 1∶2 时碳酸锰颗粒表面呈多立方体堆积球状，表面棱角规则排列，

中国知网 https://www.cnki.net

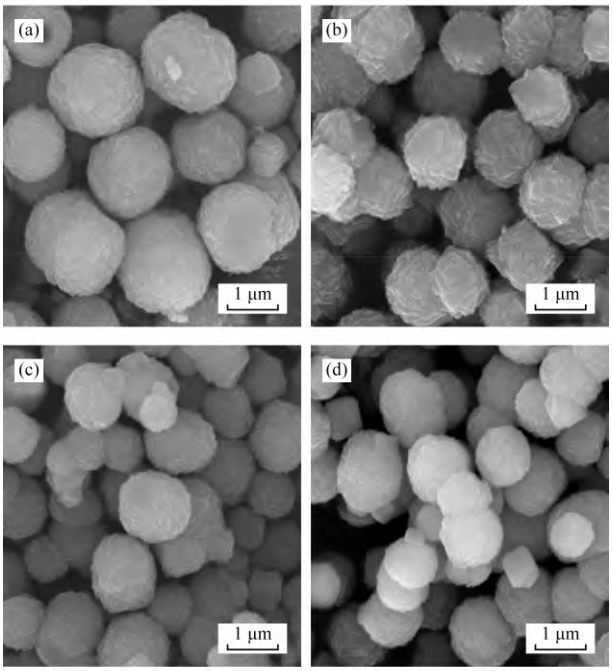
形貌呈现为类球形。

XRD 结果表明，不同 Mn/Na 摩尔比条件下得到的碳酸锰粉体衍射峰半峰宽窄［图 7(a)］，无杂峰，表明碳酸锰结晶度高；由(104)晶面衍射强度计算得到可知，在 Mn/Na 摩尔比为 2.0 时晶粒尺寸达到最小［图 7(b)］，与激光粒径分布变化规律有偏差，Na^+ 在碳酸锰颗粒表面吸附聚集导致二次生长速度降低。

表 7　不同 Mn/Na 摩尔比获得的碳酸锰的激光粒度分布

Table 7　Laser particle size distribution of manganese carbonate obtained at different Mn/Na molar ratios

Mn/Na 摩尔比	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm
1∶4	1.475	2.322	3.151
1∶3	1.605	2.483	3.355
1∶2	1.627	2.530	3.398
1∶1	2.423	4.596	7.287



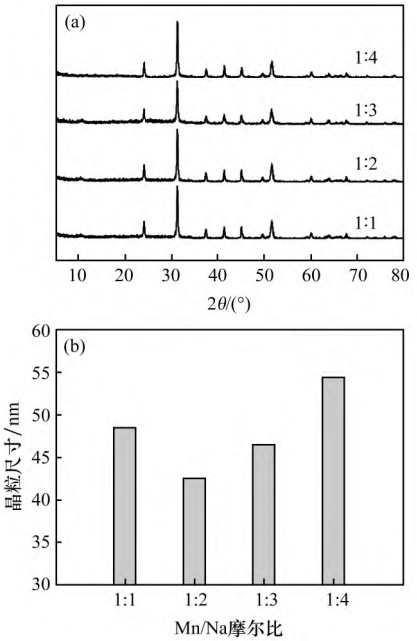
Mn/Na 摩尔比：(a) 1∶1；(b) 1∶2；(c) 1∶3；(d) 1∶4

图 6　不同 Mn/Na 摩尔比条件下碳酸锰的 SEM 结果

Fig. 6　SEM results of manganese carbonate under different Mn/Na molar ratios

2.4　反应物浓度对产物形貌以及粒径影响

在 100 mL 电解锰渣渗滤液，补加硫酸锰调节渗滤液中 Mn^{2+} 浓度，加入相应合适浓度的 100 mL 碳酸氢钠溶液，设置转速为600 r/min、反应温度



(a) XRD 图；(b) (104)晶面的晶粒尺寸变化

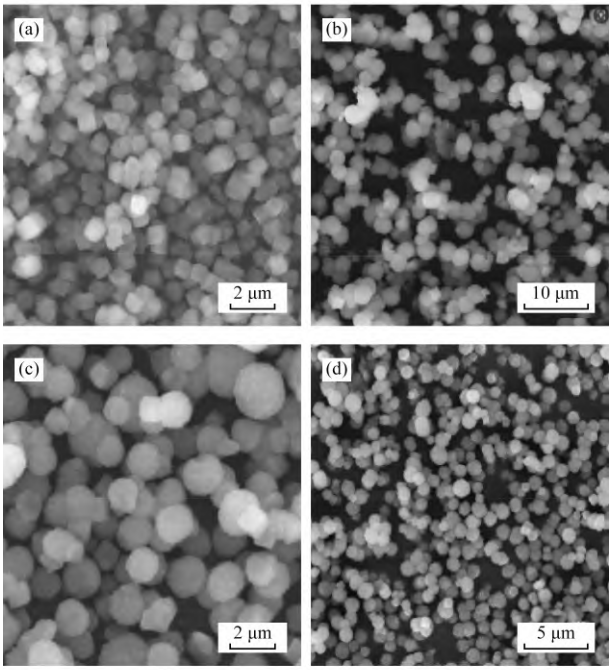
图 7　不同 Mn/Na 摩尔比的碳酸锰的 XRD 图和晶粒尺寸变化

Fig. 7　XRD patterns and grain size changes of manganese carbonate obtained at different Mn/Na molar ratios

50 ℃、反应时间为 20 min，得到不同硫酸锰浓度对碳酸锰的 SEM 形貌如图 8 所示，碳酸锰的晶粒尺寸变化和 XRD 如图 9 所示。

从上述 SEM 图来看，当浓度为 0.01 mol/L 时，制备的碳酸锰为规整的立方体形貌，随着浓度的提高，立方体结构开始逐渐减少，开始由立方体形貌转变为球形结构，颗粒粒径均匀性变差；继续增加反应物浓度，碳酸锰颗粒呈多立方体堆积球状，表面棱角类似规则排列。从 SEM 图来看，低浓度生成的碳酸锰立方体尺寸为 0.5 μm 左右，提高反应物浓度后碳酸锰颗粒增大到粒径超过 2.0 μm；谢乐公式计算(104)晶面衍射强度的晶粒尺寸随着反应物浓度增加，晶粒尺寸初始增长缓慢，$MnSO_4$ 浓度大于 0.07 mol/L 后，晶粒尺寸增长速度加快［图 9(b)］。表明高浓度的 $MnSO_4$ 溶液中，$NaHCO_3$ 溶液瞬间加入后，形成晶核的数量大，晶核之间吸附聚集，聚集后两个核的接触区溶解重结晶导致颗粒增大。

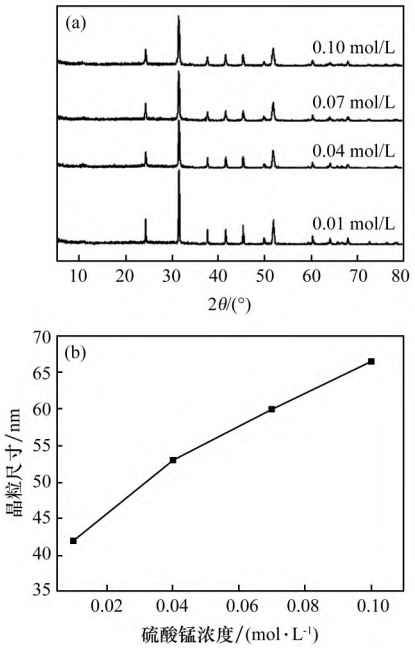
中国知网　https://www.cnki.net



硫酸锰浓度/(mol·L^{-1}): (a) 0.01; (b) 0.04; (c) 0.07; (d) 0.1

图 8 不同硫酸锰浓度对碳酸锰的形貌 SEM 图

Fig. 8 SEM results of manganese carbonate at different different manganese sulfate concentrations



(a) XRD 图; (b) (104) 晶面的晶粒尺寸变化

图 9 不同硫酸锰浓度下碳酸锰的 XRD 图和晶粒尺寸变化

Fig. 9 XRD patterns and grain size changes of manganese carbonate obtained at different manganese sulfate concentrations

3 结 论

(1) 低浓度下直接沉淀可以得到纯度比较高的碳酸锰粉体。随着反应温度的升高，碳酸锰沉淀中 Mg^{2+} 杂质含量提高，25 ℃时碳酸锰中 Mg^{2+} 质量分数为 0.07%。

(2) 低浓度下碳酸锰形貌为立方体。随着温度和浓度升高，碳酸锰晶核吸附聚集，表面产生溶解结晶二次生长，导致碳酸锰粒径增大，碳酸锰形貌呈类球形。

(3) 高浓度 Na^+ 对碳酸锰颗粒二次生长具有抑制作用，当 Mn/Na 摩尔比不小于 1∶2时，碳酸锰小颗粒聚集产生二次生长，颗粒呈立方体堆积生长，表面粗糙度增大; 当 Mn/Na 摩尔比小于 1∶2时，碳酸锰小颗粒聚集产生的二次生长速度降低，形成典型的颗粒团聚。

参考文献:

[1] 陈红亮. 电解锰渣中锰稳定化与氨氮控制的方法研究[D]. 重庆: 重庆大学,2016.
CHEN Hongliang. Stabilization of manganese and control of ammonia-nitrogen from electrolytic manganese residue [D]. Chongqing: Chongqing University,2016.

[2] 邱江. 电解锰废水氨氮处理研究[D]. 重庆: 重庆大学,2015.
QIU Jiang. Study on treatment of ammonia wastewater from electrolytic manganese [D]. Chongqing: Chongqing University,2015.

[3] WANG L M,WANG X,YANG F,et al. Nitrogen removal performance and ammonia-and nitrite-oxidizing bacterial community analysis of a novel industrial waste-based biofilter [J]. Chemical Engineering Journal,2016,299: 156 - 166.

[4] IPPERSIEL D, MONDOR M, LAMARCHE F, et al. Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electrodialysis coupled with air stripping [J]. Journal of Environmental Management, 2012,95: S165 - S169.

[5] BURKIN A, CHOUZADJIAN K. Precipitation of manganese-dioxide from zinc electrolyte solution using peroxymonosulfuric acid [J]. Journal of Metals, 1982, 35(12): A70.

[6] KONO Y,MIZOTA T,FUJII Y. A precipitation separation method for Cu, Ni and co recovery from sulfurous acid

中国知网 https://www.cnki.net

leach liquor of sea manganese nodule [J]. Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, 1986, 102(1183): 585 – 590.

[7] 郑磊. 电解锰渣库渗滤液中 Mn^{2+} 吸附/解吸回收处理技术研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
ZHENG Lei. Adsorption and desorption of Mn^{2+} in leachate from manganese residue [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.

[8] 贾天将, 宋正平, 张国举, 等. 一种利用电解锰渣渗滤液回收金属锰的方法: CN113955872A [P]. 2021 – 10 – 08.
JIA Tianjiang, SONG Zhengping, ZHANG Guozhu, et al. A method for recovering metallic manganese from the leachate of electrolytic manganese slag: CN113955872A [P]. 2021 – 10 – 08.

[9] 汪朝武, 刘青, 刘协强, 等. 一种电解金属锰渣库渗滤液的处理方法: CN111825106A [P]. 2023 – 08 – 29.
WANG Chaowu, LIU Qing, LIU Xieqiang, et al. A treatment method for leachate from an electrolytic manganese slag storage facility: CN111825106A [P]. 2023 – 08 – 29.

[10] SHAO L Y, SHU J, MA R, et al. Electrochemical characteristics and intercalation mechanism of manganese carbonate as anode material for lithium-ion batteries [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(1): 1170 – 1180.

[11] ARAGÓN M J, PÉREZ-VICENTE C, TIRADO J L. Submicronic particles of manganese carbonate prepared in reverse micelles: A new electrode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(7): 1744 – 1748.

[12] XIAO L, WANG S Y, WANG Y F, et al. High-capacity and self-stabilized manganese carbonate microspheres as anode material for lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(38): 25369 – 25378.

[13] KANG W P, YU D Y W, LI W Y, et al. Nanostructured porous manganese carbonate spheres with capacitive effects on the high lithium storage capability [J]. Nanoscale, 2015, 7(22): 10146 – 10151.

[14] 赵雅洁, 肖霄, 马平安, 等. 中空碳酸锰纳米载体在化学动力学/声动力肿瘤联合治疗中的应用 [J]. 分析化学, 2021, 49(12): 2015 – 2022.
ZHAO Yajie, XIAO Xiao, MA Ping'an, et al. Application of hollow manganese carbonate nanocarriers in chemodynamic/sonodynamic tumor therapy [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(12): 2015 – 2022.

[15] KOZAWA T. Preparation of macroporous Mn_3O_4 microspheres via thermal decomposition in water vapor [J]. ChemistrySelect, 2018, 3(5): 1419 – 1423.

[16] TU Z B, LIANG X P, WU C B, et al. Thermal decomposition characteristics of low-grade rhodochrosite ore in N_2, CO_2 and air atmosphere [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(11): 6481 – 6488.

[17] LEI S J, TANG K B, FANG Z, et al. Preparation of α-Mn_2O_3 and MnO from thermal decomposition of $MnCO_3$ and control of morphology [J]. Materials Letters, 2006, 60(1): 53 – 56.

[18] DONG R T, WANG H L, ZHANG Q, et al. Shape-controlled synthesis of Mn_2O_3 hollow structures and their catalytic properties [J]. CrystEngComm, 2015, 17(38): 7406 – 7413.

[19] 王瑞瑞, 朱朝梁, 牟兵, 等. 水热法合成立方形碳酸锰及其在提锂中的应用 [J]. 无机盐工业, 2024, 56(12): 94 – 103.
WANG Ruirui, ZHU Chaoliang, MU Bing, et al. Preparation of cubic manganese carbonate by hydrothermal method and its application in extraction of lithium [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(12): 94 – 103.

[20] XIE S, YUAN M L, WANG T X, et al. Sodium dodecyl sulfate (SDS)-assisted preparation of homogeneous monodisperse $MnCO_3$ microspheres and its application to the synthesis of $LiMn_2O_4$ [J]. Ceramics International, 2022, 48(7): 10113 – 10119.

[21] 吕春玲, 张景林, 蔡天富. 亚微米碳酸锰的制备及表征 [J]. 中北大学学报(自然科学版), 2008, 29(2): 151 – 155.
LÜ Chunling, ZHANG Jinglin, CAI Tianfu. Preparation and characterization of submicron $MnCO_3$ [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2008, 29(2): 151 – 155.

[22] 陈南雄, 谢罗生, 舒建成, 等. 氨缓冲体系强化高纯重质碳酸锰的制备 [J]. 化工学报, 2016, 67(7): 3078 – 3083.
CHEN Nanxiong, XIE Luosheng, SHU Jiancheng, et al. Strengthen preparation of high purity heavy manganese carbonate in ammonia buffer system [J]. CIESC Journal, 2016, 67(7): 3078 – 3083.

[23] VARDHAN P V, IDRIS M B, LIU H Y, et al. Tuning the capacitance properties of nanocrystalline $MnCO_3$ by the effect of a carbonizing agent [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(9): A1865 – A1873.

中国知网　https://www.cnki.net