

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.01.011

# 锰浸出液制备棒状 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>纳米材料

梁勤娟<sup>1</sup>,李昕<sup>1</sup>,吴艳喆<sup>1</sup>,彭慧<sup>1</sup>,叶有明<sup>1,2</sup>,谢雪珍<sup>1,2</sup>,曾军<sup>1,2</sup>

(1. 广西科技师范学院 食品与生化工程学院,广西 来宾 546199;  
2. 广西无机材料绿色制备与应用重点实验室,广西 来宾 546199)

**摘要:**湿法浸出锰矿或锰渣中的锰得到的硫酸锰浸出液中含有钙、镁杂质离子,对后续锰产品的纯度造成很大影响。为深度除硫酸锰浸出液中的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,并最大化利用锰浸出液,可以将净化后的锰浸出液制备成高附加值的MnO<sub>2</sub>纳米材料。以含钙、镁的硫酸锰浸出液为研究对象,将锰浸出液除钙、镁后,以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>为氧化剂,采用水热法将净化后的锰浸出液制备成高附加值的MnO<sub>2</sub>纳米材料,探究溶液的pH、反应温度、反应时间对制备MnO<sub>2</sub>纳米棒物相和形貌的影响。结果表明:当反应温度为150℃、反应时间为10h、加入氧化剂用量为理论量、反应pH为1~7的条件下制备出的 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>结晶度最好。

**关键词:**纳米材料; $\beta$ -MnO<sub>2</sub>;水热法;锰浸出液

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)01-0091-07

## Preparing of Rod-shaped $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Nanomaterials from Manganese Leachate

LIANG Qinjuan<sup>1</sup>, LI Xin<sup>1</sup>, WU Yanzhe<sup>1</sup>, PENG Hui<sup>1</sup>, YE Youming<sup>1,2</sup>,  
XIE Xuezheng<sup>1,2</sup>, ZENG Jun<sup>1,2</sup>

(1. School of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Science & Technology Normal University, Laibin 546199, Guangxi, China;  
2. Guangxi Key Laboratory of Green Preparation and Application of Inorganic Materials, Laibin 546199, Guangxi, China)

**Abstract:** The manganese sulfate leachate obtained by wet leaching of manganese ore or manganese residue contains impurity ions of calcium and magnesium, which greatly affects the purity of subsequent manganese products. In order to deeply remove Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in the manganese sulfate leachate, and maximize the utilization of manganese leachate, the purified manganese leachate can be prepared into high value-added MnO<sub>2</sub> nanomaterials. The purified manganese leachate was prepared into high value-added MnO<sub>2</sub> nanomaterials by hydrothermal method using (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as oxidant after removing calcium and magnesium from manganese sulfate leaching solution containing calcium and magnesium. The effects of pH value of solution, reaction temperature, and reaction time on phase and morphology of the prepared MnO<sub>2</sub> nanorods were investigated. The results show that the crystallinity of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> is the best when the reaction temperature is 150℃, the reaction time is 10h, the amount of oxidant added is the theoretical amount, and the reaction pH value is 1—7.

**Key words:** nanomaterials;  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>; hydrothermal method; manganese leachate

收稿日期:2023-08-25

**基金项目:**2023年度广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2023KY0881);2022年度广西科技师范学院科研项目(GXKS2022QN005);广西科技计划项目(桂科 AD20297139);广西重点实验室运行补助项目(21-220-09);广西科技计划项目(桂科 AB22035053);柳东新区科技计划项目(柳东科攻 20210111);来宾市科学研究与技术开发计划项目(来科攻 202403);2022年广西大学生创新创业训练计划项目(S202211546076)

**作者简介:**梁勤娟(1998-),女,本科;通信作者:曾军(1996-),男,硕士,助教

随着社会的进步和人类的发展,对能源的需求越来越高,其中电化学类储能技术应用最广泛。一些来源广泛、制备简易的过渡金属氧化物材料逐渐得到研究者的认可,其中 MnO<sub>2</sub> 纳米材料<sup>[1-3]</sup>具有良好的开发条件,在电极材料中具有很好的电容性能,逐渐成为研究的热点。MnO<sub>2</sub> 纳米材料是一种很有发展前景的储能材料<sup>[4-5]</sup>,在自然界中含量丰富,晶体类型比较稳定,制备方法多种多样。

硫酸锰是生产锰产品的原料,使用的比例接近 80%<sup>[6]</sup>,而且在工业、农业、轻工业、畜牧业等行业具有非常广泛的应用价值。锂离子电池<sup>[7]</sup>与其他电池相比,具有电量大、体积小、使用寿命长的优点。而 MnO<sub>2</sub> 纳米材料作为锂离子电池正极材料的前驱体,具有很多种晶体结构,每种结构都可以作为正极材料,所以在日常生活中被广泛使用<sup>[8]</sup>。制备 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的主要方法有电沉积法、水热法等。电沉积法<sup>[9-10]</sup>是利用工作电极、参比电极和辅助电极组成电极片。在硫酸锰溶液中,通过电沉积制备出 MnO<sub>2</sub> 纳米材料。电沉积法可一步制得电极,工艺简单、能耗较低,但沉积过程中电极表面过电势极化的作用会造成电流效率低下,且粒度较大,比表面积小。水热法是将氧化剂和硫酸锰溶液混合放入反应釜中,通过水热合成方法<sup>[11-12]</sup>制备 MnO<sub>2</sub> 纳米材料,水热法合成的粉末具有纯度极高、分布较均匀、晶粒发育较完整、分散性好等优点。

硫酸锰通常由锰矿、锰渣经浸出—除杂—浓缩结晶后获得,其中除杂工艺至关重要。锰矿浸出液中含有 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 杂质,在生产过程中生成结晶体很容易堵塞管道<sup>[13]</sup>。因此硫酸锰溶液中除去 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 杂质是非常重要的。除去硫酸锰溶液钙、镁杂质常用的方法有氟化法、萃取法、结晶法等。氟化法<sup>[14]</sup>是利用氟化物与硫酸锰溶液中的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 形成难溶于水的沉淀,从而达到除杂效果,常用的沉淀剂有氟化铵、氟化锰等。萃取法<sup>[15-16]</sup>是利用萃取剂和硫酸锰溶液以一定比例混合,振荡,分层后分离水相和有机相,从而达到除杂效果。萃取剂主要有 P507 和羧酸 A 混合物、Versatic10 等,萃取法在操作上简单快捷、成本低。但是这种方法对 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 去除率并不高,需要多次重复,不仅提高成本,而且操作步骤繁琐。结晶法<sup>[17]</sup>是利用控制结晶过程中水分蒸发量,控制温度在 50~90 ℃,会有硫酸锰析出,从而达到除杂效果,结晶法可以结晶分离硫酸锰和硫酸镁。分离锰、镁在理论上是可行的,但在具体试验中乃至生产上操作比较困难。

为了去除锰浸出液中的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 杂质,并将净化后的富锰净化液制备成高附加值的 MnO<sub>2</sub> 纳米材料,本文以锰浸出液为研究对象,分析其中的锰、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 含量,采用低成本、易操作的氟化法除去 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 杂质,并以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 为氧化剂,采用水热法将净化后硫酸锰溶液制备成 MnO<sub>2</sub> 纳米材料,通过调节水热温度、水热时间、溶液 pH、氧化剂用量,改变 MnO<sub>2</sub> 的微观形貌和物相,形成一套从锰浸出液除 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 杂质,并制备高附加值的 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的工艺流程。

## 1 试验部分

### 1.1 原料与仪器

原料: 锰浸出液 (Mn 36 g/L、Ca<sup>2+</sup> 0.4 g/L、Mg<sup>2+</sup> 0.2 g/L), 分析纯过硫酸铵、硫酸和氢氧化钠。

试验仪器: KQ-300DB 型数控超声波清洗器、101 型电热鼓风干燥箱、SS-150 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)、GL-20G-II 型离心机、MiniFlex600 X 射线衍射仪 (XRD)、ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 工艺流程

硫酸锰除杂及制备 MnO<sub>2</sub> 纳米材料工艺流程图如图 1 所示。

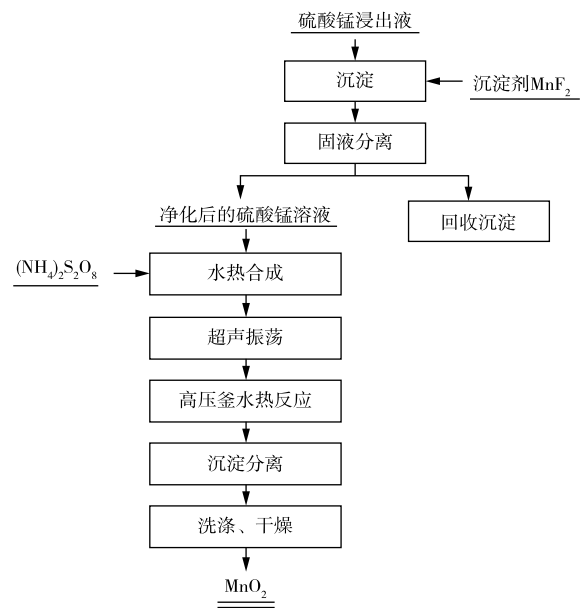


图 1 硫酸锰除杂及制备 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的工艺流程图

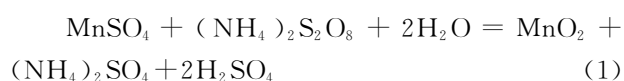
Fig. 1 Process flow chart of manganese sulfate impurities removal and preparation of MnO<sub>2</sub> nanomaterials

### 1.2.2 硫酸锰溶液除 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$

取 100 mL 含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的硫酸锰溶液倒入锥形瓶中,滴加 0.1 mol/L 的硫酸溶液调节浸出液 pH,将锥形瓶置于恒温磁力搅拌器中边升温边进行磁力搅拌,当水浴锅加热到所需温度后加入一定量的  $\text{MnF}_2$ ,并开始记录反应时间,实时监测溶液的 pH,反应一定时间后将溶液过滤,得到净化后的锰浸出液。

### 1.2.3 $\text{MnO}_2$ 纳米材料的制备

$\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米材料通过过硫酸铵溶液和净化后得到的硫酸锰溶液之间的水热反应制备得到,其反应方程式为:



用电子天平称取 11.41 g(0.05 mol)过硫酸铵于 100 mL 烧杯,加入 75 mL 去离子水,超声震荡溶解,同时量取 75 mL 净化后锰浸出液于 250 mL 烧杯中,在超声振荡下,将过硫酸铵溶液滴入硫酸锰溶液中,常温下超声振荡 30 min 后。将此溶液转移至 250 mL 的水热反应釜中,密封,放置在烘箱中。反应釜自然冷却后取出,用离子水多次洗涤,干燥、研磨,得到  $\text{MnO}_2$  晶体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

#### 2.1.1 水热温度对 $\text{MnO}_2$ 纳米材料物相的影响

为了探究水热温度对  $\text{MnO}_2$  纳米材料物相的影响,固定试验条件为:pH=7、氧化剂用量为理论值 1.0 倍(记为 1R), $\text{MnO}_2$  纳米材料在不同反应温度下形成结晶的 XRD 谱如图 2 所示。从图 2 可以看出,150 °C 制备出的  $\text{MnO}_2$  纳米材料的衍射峰与卡片 PDF # 81-2261  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的标准卡信息基本吻合,在  $2\theta = 28.64^\circ$ 、 $37.30^\circ$ 、 $40.95^\circ$ 、 $42.75^\circ$ 、 $46.04^\circ$ 、 $56.58^\circ$ 、 $59.29^\circ$ 、 $64.76^\circ$ 、 $72.30^\circ$  时,有对应的衍射峰,并且在这一阶段无杂峰,对应的衍射峰既高又尖锐。说明在 150 °C 的温度下制备出的是  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,并且  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的纯度高,结晶性好。而 80 °C 和 110 °C 制备出的  $\text{MnO}_2$  纳米材料的衍射峰与卡片 PDF # 14-0644  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  标准卡信息基本吻合,说明在温度为 80~110 °C 制备出的是  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ,但只在  $2\theta = 22.43^\circ$ 、 $37.12^\circ$ 、 $42.61^\circ$ 、 $56.13^\circ$  出现部分峰,而且峰形略宽略矮,说明水热法制备  $\text{MnO}_2$  的温度为 150 °C 时,能够得到纯度高、结晶性好的  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  相。

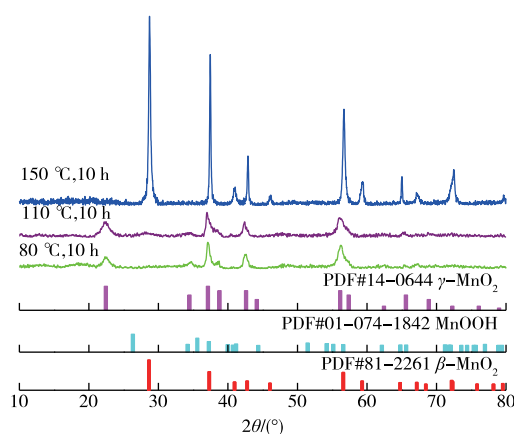


图 2 不同反应温度制备  $\text{MnO}_2$  纳米材料的 XRD 谱  
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{MnO}_2$  nanomaterials prepared at different reaction temperatures

#### 2.1.2 水热时间对 $\text{MnO}_2$ 纳米材料物相的影响

$\text{MnO}_2$  纳米材料在 150 °C,不同反应时间下形成结晶的 XRD 谱如图 3 所示。可以看出,反应时间为 10 h 制备出的  $\text{MnO}_2$  纳米材料的衍射峰与卡片 PDF # 81-2261  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的标准卡信息基本吻合,在  $2\theta = 28.64^\circ$ 、 $37.30^\circ$ 、 $40.95^\circ$ 、 $42.75^\circ$ 、 $46.04^\circ$ 、 $56.58^\circ$ 、 $59.29^\circ$ 、 $64.76^\circ$ 、 $72.30^\circ$  时,有对应的衍射峰,并且在这一阶段无杂峰,对应的衍射峰既高又尖锐。而 6 h 和 8 h 制备出的  $\text{MnO}_2$  纳米材料虽然也与 PDF # 81-2261  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  标准卡中  $2\theta = 28.64^\circ$ 、 $37.30^\circ$ 、 $42.75^\circ$ 、 $56.58^\circ$ 、 $72.76^\circ$  对应,但这个阶段只能出现部分峰,而且峰形略宽略矮,说明水热制备  $\text{MnO}_2$  纳米材料 10 h 时,才能够得到纯度高、结晶性好的  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  相。

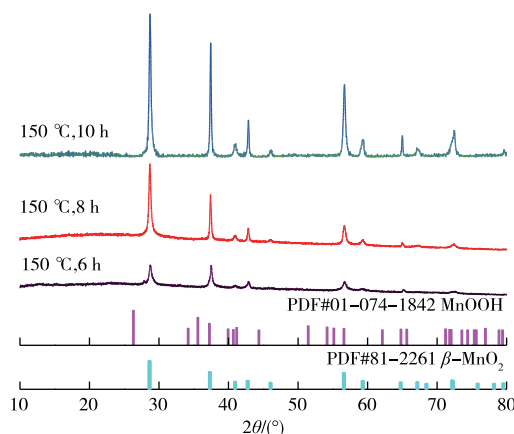


图 3 不同反应时间制备  $\text{MnO}_2$  纳米材料的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of  $\text{MnO}_2$  nanomaterials prepared at different reaction times

### 2.1.3 水热 pH 对 MnO<sub>2</sub> 纳米材料物相的影响

MnO<sub>2</sub> 纳米材料在不同反应 pH 下形成结晶的 XRD 谱如图 4 所示,通过调节溶液 pH 分别为 1、7、11,在 150 °C 反应 10 h 后,可以清楚地看出,pH 为 1~7 时制备出的 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的衍射峰与卡片号 PDF # 81-2261 β-MnO<sub>2</sub> 的标准卡信息基本吻合,在 2θ=37.30°、42.75°、56.58° 时,有对应的衍射峰,虽然在这一阶段出现杂峰,但杂峰较少。而 pH 为 11 时制备出的 β-MnO<sub>2</sub> 纳米材料虽然也与 PDF # 81-2261 标准卡中 2θ = 28.64°、37.30°、40.95°、42.75°、46.04°、56.58°、59.29°、64.76°、72.30° 对应,但这个阶段出现较多杂峰,说明 pH 过高会影响 MnO<sub>2</sub> 纳米材料晶体的纯度,所以在 pH 为 1~7 时能够得到纯度高、结晶性好的 β-MnO<sub>2</sub>。

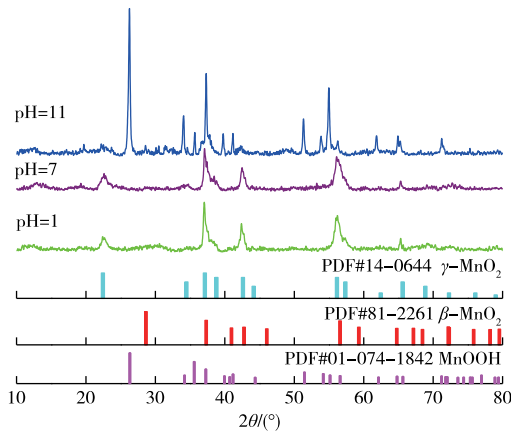


图 4 不同 pH 制备 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的 XRD 谱  
Fig. 4 XRD patterns of MnO<sub>2</sub> nanomaterials prepared at different pH values

### 2.1.4 氧化剂用量对 MnO<sub>2</sub> 纳米材料物相的影响

在 150 °C 反应 10 h 的条件下,考查氧化剂用量分别为理论值的 0.5 倍、1.0 倍、1.5 倍(分别标记为 0.5R、1.0R、1.5R)对 MnO<sub>2</sub> 纳米材料物相的影响,不同氧化剂用量下形成的 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的 XRD 谱如图 5 所示。从图 5 可以看出,氧化剂用量为 0.5R

和 1.0R 时制备出的 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的衍射峰与卡片号 PDF # 81-2261 β-MnO<sub>2</sub> 的标准卡信息基本吻合,在 2θ = 28.64°、37.30°、40.95°、42.75°、46.04°、56.58°、59.29°、64.76°、72.30° 时,有对应的衍射峰,并且在这一阶段无杂峰,对应的衍射峰既高又尖锐。而氧化剂用量为 1.5R 制备出的 MnO<sub>2</sub> 纳米材料既不对应 PDF # 81-2261 β-MnO<sub>2</sub>,也不对应 PDF # 14-0644 γ-MnO<sub>2</sub>,仅与 PDF # 44-0141 α-MnO<sub>2</sub> 部分对应,且存在很多杂峰,说明 1.5R 条件下制备得到的是非纯相的 MnO<sub>2</sub>。说明氧化剂用量为 0.5R 和 1.0R 制备出的是 β-MnO<sub>2</sub>,并且制备出的 β-MnO<sub>2</sub> 纯度高,结晶性好。

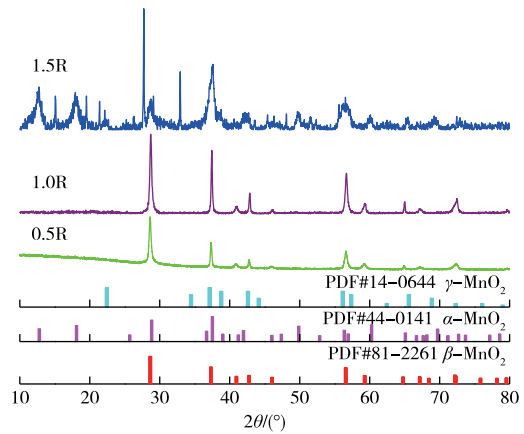
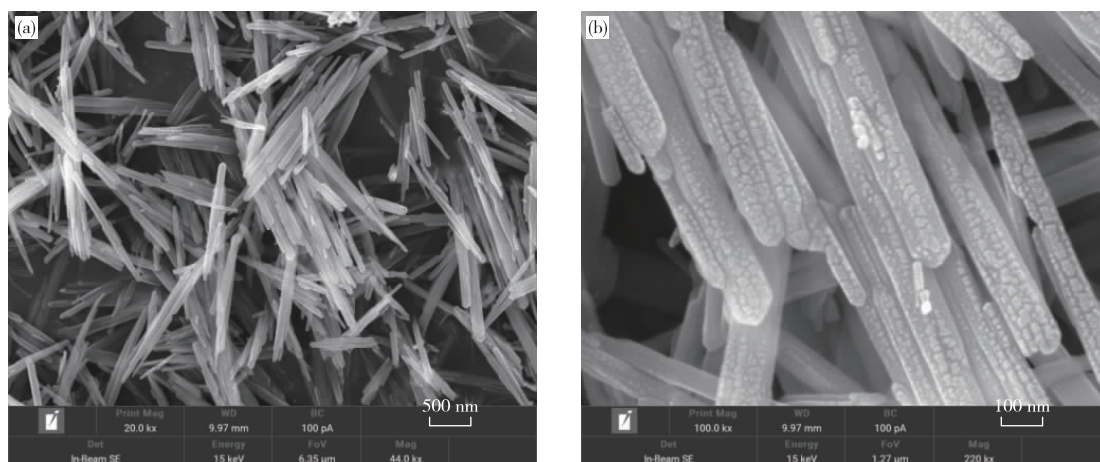


图 5 不同氧化剂用量制备 MnO<sub>2</sub> 纳米材料的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of MnO<sub>2</sub> nanomaterials prepared with different amounts of oxidants

## 2.2 形貌分析

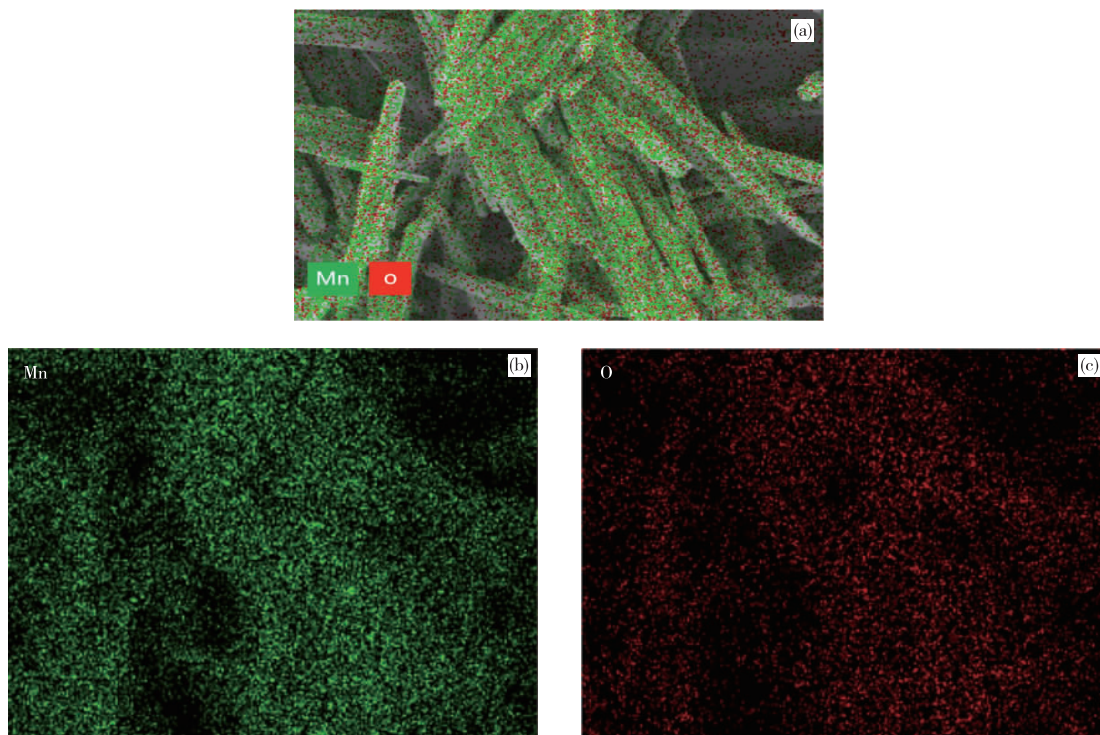
图 6 是在 150 °C 加热 10 h、溶液 pH 为中性、氧化剂用量 1.0R 条件下制备出 MnO<sub>2</sub> 纳米材料样品的 SEM 形貌图,所制备出的 β-MnO<sub>2</sub> 的形状都是棒状的,纳米管尺寸均匀,分散性好,表面光滑,没有黏附其他的纳米颗粒,平均直径在 10~20 nm,长度在 2~3 μm。

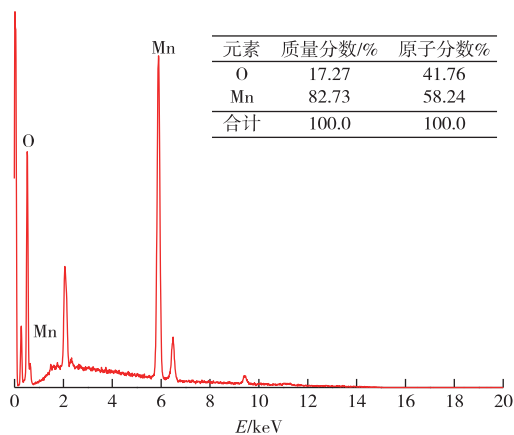
图 6  $\text{MnO}_2$  样品的 SEM 形貌Fig. 6 SEM morphologies of  $\text{MnO}_2$  samples

### 2.3 X 射线能谱分析(EDS)

图 7 为该试样的能谱测试(EDS)结果,可明显确定试样中 Mn、O 元素的存在。图 8 为  $\text{MnO}_2$  试样的能谱

图,据此可以得到 O、Mn 元素的原子分数分别为 41.76% 和 58.24%,可近似确定该物质为  $\text{MnO}_2$ 。结合前面的 XRD、SEM 等结果进一步确定制备的物质是  $\beta\text{-MnO}_2$ 。

图 7  $\text{MnO}_2$  纳米材料 Mn、O 的 EDS 图Fig. 7 EDS diagram of Mn and O of the  $\text{MnO}_2$  nanomaterials

图8 MnO<sub>2</sub>试样的能谱测试结果Fig. 8 Energy spectrum test results of MnO<sub>2</sub> samples

### 3 结论

以含Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>锰浸出液为对象,经MnF<sub>2</sub>沉淀净化后,以过硫酸铵为氧化剂,采用水热合成法制备MnO<sub>2</sub>纳米材料,合适的反应温度为150℃、反应时间为10h、溶液pH为中性、过硫酸铵用量1.0R(理论用量),制备的纳米材料β-MnO<sub>2</sub>都是棒状的,平均直径10~20nm,长度2~3μm,而且结晶度最好。

#### 参考文献

- [1] 张玉印,邵义.基于铜掺杂MnO<sub>2</sub>纳米线的水系锌离子电池[J].陶瓷学报,2023,44(4):744-750.  
ZHANG Y Y, SHAO Y. Aqueous Zn battery based on Cu-doped MnO<sub>2</sub> nanowire cathode[J/OL]. Journal of Ceramics, 2023, 44(4): 744-750.
- [2] 田庆森.二氧化锰/改性碳纳米复合材料制备强化及储能应用[D].太原:中北大学,2023.  
TIAN Q S. Manganese dioxide/modified carbon nanocomposite preparation intensification and its energy storage application [D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [3] 汪雷.二氧化锰电极材料的制备及其电化学性能研究[D].黄石:湖北师范大学,2023.  
WANG L. Preparation and electrochemical properties of manganese dioxide as electrode [D]. Huangshi: Hubei Normal University, 2023.
- [4] 周辰.氧化锰基复合材料及其储能器件的电化学性能研究[D].镇江:江苏大学,2020.  
ZHOU C. Electrochemical performance optimization of manganese oxide-based composites and their energy storage devices [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [5] 邓智富.二氧化锰纳米复合材料的制备及其在环境储能中的应用研究[D].广州:华南理工大学,2020.  
DENG Z F. Preparation of manganese dioxide nanocomposite and its application in environment and energy storage [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [6] 梅晶.用电解锌阳极泥制备电池级硫酸锰的工艺研究[D].长沙:中南大学,2014.  
MEI J. Preparation of battery-level manganese sulfate from electrolytic zinc anode slimes [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [7] 彭灵芝.利用除尘灰生产硫酸锰的工艺探讨[J].铁合金,2022,53(1):37-39.  
PENG L Z. Discussion on production of manganese sulfate from dust removal ash [J]. Ferro-alloys, 2022, 53(1): 37-39.
- [8] 黄乐珩.二氧化锰基催化剂的可控制备、结构调控及其电催化析氧反应性能研究[D].广州:广东工业大学,2022.  
HUANG L H. Study on controlled preparation, structural regulation and electrocatalytic oxygen evolution performance of manganese dioxide based catalysts [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2022.
- [9] 杜建平.超重力电沉积制备MnO<sub>2</sub>和改性材料及其性能的研究[D].燕山:燕山大学,2012.  
DU J P. Study on the preparation and properties of MnO<sub>2</sub> and modified materials by high gravity electrodeposition [D]. Yanshan: Yanshan University, 2012.
- [10] 王崇国,侯文东,亢生磊,等.电沉积法制备电极材料MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O的研究[J].当代化工研究,2023(3):176-178.  
WANG C G, HOU W D, KANG S L, et al. Potentiodynamically deposition preparation and performance of MnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O electrode for super capacitor [J]. Modern Chemical Research, 2023 (3): 176-178.
- [11] 靳福娅,余林,蓝邦,等.水热法制备二氧化锰及在过氧化氢传感器中的应用[J].化工进展,2017,36(9):3380-3387.  
JIN F Y, YU L, LAN B, et al. Preparation of MnO<sub>2</sub> nanomaterials in hydrothermal method and applied in hydrogen peroxide sensing [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(9): 3380-3387.
- [12] 刘斐.水热法制备二氧化锰及其电化学性能的研究[D].太原:太原理工大学,2015.

- LIU F. Study on the hydrothermal synthesis and electrochemical properties of  $\text{MnO}_2$  [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.
- [13] 陈李泽方, 连芳, 毛磊, 等. 高纯硫酸锰溶液制备中主要杂质钙镁的去除研究[C]//2016 中国环境科学学会学术年会论文集: 第四卷. 海口, 2016: 815-819.
- CHEN-LI Z F, LIAN F, MAO L, et al. Study on removal of main impurity calcium and magnesium in preparation of high purity manganese sulfate solution[C]// Proceedings of the Annual Conference of the Chinese Society of Environmental Sciences: Vol. 4. Haikou, 2016: 815-819.
- [14] 陈厚杨, 王开拓, 杨泽, 等. 氟化法协同乙醇高效去除硫酸锰溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  [J]. 广西大学学报(自然科学版), 2021, 46(5): 1259-1266.
- CHEN H Y, WANG K T, YANG Z, et al. Efficiently removing  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from manganese sulfate solution by fluorination method combined with ethanol[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2021, 46(5): 1259-1266.
- [15] 谭力铭, 胡慧萍, 廖俊梅, 等. 溶剂萃取法制备电池级高纯硫酸锰[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(9): 62-65.
- TAN L M, HU H P, LIAO J M, et al. Preparation of high purity manganese sulfate for battery by solvent extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(9): 62-65.
- [16] 戴冬阳, 刘志雄, 孙琳, 等. 萃取法脱除工业级硫酸锰溶液中钙和镁离子[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2016, 37(5): 55-58, 62.
- DAI D Y, LIU Z X, SUN L, et al. Removal of calcium and magnesium ions from industrial grade manganese sulfate solution by extraction method [J]. Journal of Jishou University (Natural Science Edition), 2016, 37(5): 55-58, 62.
- [17] 杨攀, 王家伟, 王松, 等. 蒸发结晶法深度净化硫酸锰工艺研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 88-91.
- YANG P, WANG J W, WANG S, et al. Deep purification of manganese sulfate by evaporation and crystallization [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(3): 88-91.

#### (上接第 79 页)

- [11] 张魁芳, 刘志强, 陈少纯. 镓的提取分离技术现状及发展趋势[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(1): 77-80.
- ZHANG K F, LIU Z Q, CHEN S C. Current status and development trend of gallium extraction and separation technology [J]. Materials Research and Application, 2021, 15(1): 77-80.
- [12] 王玉芳, 王海北, 张邦胜, 等. 锌冶炼过程中镓锗的综合回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(11): 38-40.
- WANG Y F, WANG H B, ZHANG B S, et al. Comprehensive recovery of Ga & Ge in zinc metallurgy [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(11): 38-40.
- [13] 李静, 牛皓, 彭金辉, 等. 锌窑渣综合利用研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2008(6): 44-48.
- LI J, NIU H, PENG J H, et al. Research status and prospect of comprehensive recycling of zinc kiln slag [J]. Comprehensive Mineral Utilization, 2008(6): 44-48.
- [14] 马喜红, 覃文庆, 吴雪兰, 等. 热酸浸出锌浸渣中镓锗的研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(2): 71-75.
- MA X H, QIN W Q, WU X L, et al. Extracting gallium and germanium from zinc-leaching residues by hot-acid leaching process [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2012, 32(2): 71-75.
- [15] 张伟, 宫晓丹, 周科华, 等. 锌粉置换镓锗渣加压氧化浸出的生产实践[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 142-147.
- ZHANG W, GONG X D, ZHOU K H, et al. Production practice of zinc powder replacement Ga and Ge slag by pressure oxidation leaching [J]. Nonferrous Metal Science and Engineering, 2020, 11(5): 142-147.
- [16] 张伟, 吴才贵, 张俊峰, 等. 从锌精矿回收制备高纯镓工艺设计与应用研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(4): 41-46.
- ZHANG W, WU C G, ZHANG J F, et al. Process design and application study on recovery and producing of high purity gallium from zinc concentrates [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4): 41-46.