

# 硫磺还原法从电解锰阳极泥中回收锰

郭小爱<sup>1</sup>, 余迈新<sup>1</sup>, 易浪波<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>吉首大学生物资源与环境科学学院, 湖南 吉首

<sup>2</sup>锰锌矿业重金属污染综合防治技术湖南省工程实验室, 湖南 吉首

Email: \*yilangbo@126.com

收稿日期: 2021年6月1日; 录用日期: 2021年7月1日; 发布日期: 2021年7月8日

## 摘要

为了回收电解锰阳极泥中锰以达到资源化利用的目的, 以硫磺为还原剂, 硫酸作为反应介质, 采用曲面响应法探讨了温度、时间、酸矿比和硫酸浓度对锰浸取率的影响。结果表明: 各条件参数对锰的浸取率影响大小的排序为D (时间) > A (温度) > B (硫酸浓度) > C (酸矿比)。在浸取温度105℃、反应时间3 h、酸矿比1.75 (mL:g)和硫酸浓度11 mol·L<sup>-1</sup>条件下, 锰的浸取率为99.93 %。用硫磺作还原剂回收阳极泥中锰, 具有原料廉价易得, 反应温度低, 速率快, 浸取率高的特点。

## 关键词

电解锰阳极泥, 硫磺, 浸取率, 曲面响应法

# Recovery of Manganese from Anode Slime of Electrolytic Manganese by Sulfur Reduction

Xiaoai Guo<sup>1</sup>, Maixin Yu<sup>1</sup>, Langbo Yi<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Biology and Environmental Sciences, Jishou University, Jishou Hunan

<sup>2</sup>Hunan Provincial Engineering Laboratory of Integrated Control and Remediation of Heavy Metal Pollution from Mn-Zn Mining, Jishou University, Jishou Hunan

Email: \*yilangbo@126.com

Received: Jun. 1<sup>st</sup>, 2021; accepted: Jul. 1<sup>st</sup>, 2021; published: Jul. 8<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In order to recover manganese from the anode mud of electrolytic manganese, the purpose of utilizing the anode mud of electrolytic manganese is achieved. Sulfur is used as reducing agent and sulfuric acid solution is used as reaction medium. The results show that the order of the influence

\*通讯作者。

of the parameters on the leaching rate of manganese is  $D$  (time) >  $A$  (temperature) >  $B$  (sulfuric acid concentration) >  $C$  (acid ore ratio). The leaching rate of manganese was 99.93% at 105°C, reaction time 3 hours, acid to ore ratio 1.75 (mL:g), sulfuric acid concentration 11 mol·L<sup>-1</sup>. The recovery of manganese from anode mud with sulfur as reductant has the characteristics of low raw material, low reaction temperature, fast rate and high leaching rate.

## Keywords

Electrolytic Manganese Anode Slime, Sulfur, Leaching Rate, Surface Response

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

锰矿及其深加工产品被广泛应用于钢铁、有色冶金、化工、电子、电池以及农业等方面[1],我国电解锰产业规模随着经济的发展而逐渐扩大,年产量达120万吨[2],成为全球最大的电解锰生产、出口和消费国[1]。

电解锰阳极泥是生产电解锰时阳极板上产生的副产物,每生产1t电解金属锰一般伴随50~150kg阳极泥的产生[3],由于阳极使用含铅阳极板,使得电解锰阳极泥含有一定量的铅[4],给回收利用造成困难,除少量用于电解锰厂的锰矿浸取液除铁外,大部分阳极泥被堆积或以低价外卖,造成环境污染和资源浪费。

目前针对阳极泥的回收利用已有不少报道,还原法由于步骤简便,浸取率高且易于分离而被普遍利用。主要的还原方法有高温焚烧还原、湿法还原浸出、微生物还原浸出等。如蔡振勇[5]采用高温焙烧还原法,高温下加入还原剂使二氧化锰还原为氧化锰,再与硫酸反应得到硫酸锰。申永强[6]将电解锰阳极泥渣与氢氧化钠在高温下煅烧氧化,再经甲醛还原制备MnO<sub>2</sub>。还原焙烧法因能耗过高、产生氮氧化物以及硫氧化物等二次污染物,且渣中有煤渣的进入不利于铅的回收,已逐渐被淘汰。刘建本等[7][8]以SO<sub>2</sub>尾气为还原剂浸取电解锰阳极泥,制得的硫酸锰可以达到工业级标准要求。但该方法存在副反应,产生连二硫酸盐,难以处理转化,不利于进一步利用,且SO<sub>2</sub>是气体不易贮运。黄齐茂等[9][10][11][12]采用木屑、橘子皮、玉米秆等有机物作为还原剂,湿法浸出阳极泥中锰,实现锰铅高效分离。有机物木屑等虽廉价易得,但其自身不可作为还原剂,需先水解或酶解生成还原糖类等还原性物质,产生酸性废水较多,不易处理。微生物还原浸出法作为一种新兴方法,近年来研究也有所增加。Zhang[13]利用混和自培养法,在黄铁矿和硫的混合作用下从低品位软锰矿中浸出锰。生物浸取法虽然可行,但生物活性比较低,耗时长,同时消耗微生物生长所需营养物,难以实现工业化。因此,选择合适且廉价的还原剂成为研究的热点,本研究以湘西某工厂的阳极泥渣为原料,采用廉价易得的硫磺为还原剂,探讨温度、反应时间、酸矿比和硫酸浓度对锰浸取率的影响,从而实现阳极泥中锰的回收利用。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 材料、试剂和仪器

电解锰阳极泥来自湖南湘西某工厂,呈黑色块状,含水率为5%。将锰渣洗矿处理后置于鼓风干燥箱中烘干至恒重,温度设置为105°C。经研磨粉碎过筛后,存放于干燥箱中备用。

实验试剂:硫酸锰、二氧化锰、硫酸、硫磺等均为分析纯。实验用水为去离子水。

实验主要仪器: D/max- $\gamma$ A 型 X-射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); Magicube 高压超声波微波协同组合工作站 XH-200PE(北京祥鹤科技有限公司); ICAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ThermoFisherScientific.USA); FlexSEM1000 型扫描电镜(日立高新公司)。

## 2.2. 实验方法

称取 10 g 干燥后的阳极泥渣于反应罐中, 采用单因素实验法, 探讨硫酸浓度(2、4、6、8、10、12、14 和 16 mol·L<sup>-1</sup>)、反应时间(1、2、3、4 和 5 h)、反应温度(60、70、80、90、100、110 和 120℃)和酸矿比(1.5、2.0、2.5 和 3.0 mL/g)对锰浸出率的影响。其中主罐加入 2 g 硫磺粉末, 对照组不添加硫磺, 放置于高压超声波微波协同工作站中, 于恒温条件下搅拌反应一定时间。反应完成后用 150 mL 去离子水分 3 次洗涤阳极泥渣, 合并滤液和洗涤液并量取体积。准确移取少量滤液, 采用 ICP 仪器测定锰浓度。滤渣烘干后称重, 消解后采用 ICP 仪器测定其中 Mn 以及其他金属元素的含量。采用 XRD 测定阳极泥反应前后各主要成分的晶体结构。

## 2.3. 曲面响应优化设计

根据单因素实验结果, 利用 Design-Expert.V8.0.6.1 软件中 Optimal 模块, 选择温度、时间、酸矿比以及硫酸浓度 4 个条件作为实验因素, 以阳极泥中 Mn 的浸取率为响应值, 设计四因素四水平实验, 筛选最佳浸取条件。实验因素水平设计及编码见表 1。

**Table 1.** Experimental factors and level coding

**表 1.** 实验因素及水平编码

因素	水平			
	-1	-0.3	0.3	1
温度 A/(°C)	90	100	110	120
硫酸浓度 B/(mol·L <sup>-1</sup> )	8	10	12	14
酸矿比 C/(mL:g)	1.0	1.5	2.0	2.5
时间 D/(h)	2	3	4	5

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 反应前后阳极泥成分分析

阳极泥渣反应前后化学成分变化如表 2 所示, 反应前阳极泥 Mn 含量高达 54.952%, 其次为 Mg, 有害物质 Pb 含量也较高, 其他金属元素含量甚微。未加硫磺反应后的滤渣, Mn 的质量分数为 53.840%, 其只被少量浸取。而加硫磺反应后滤渣 Mn 含量为 2.694%, 表明大部分 Mn 被浸取进入液相。

**Table 2.** Components of solid waste after the reduction (mass fraction/%)

**表 2.** 阳极泥还原反应前后化学成分分析(质量分数/%)

物料	Mn	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb	S	Ca	Fe	SiO <sub>2</sub>	Se	Ni	Na
阳极泥	54.952	13.383	10.181	9.309	2.903	2.665	2.529	1.127	0.295	0.228	0.067
滤渣 (添加硫磺)	2.694	0.330	0.321	61.335	6.910	1.528	0.712	5.710	0.269	0.188	0.447
滤渣 (未添加硫磺)	53.840	13.243	9.920	10.032	3.540	2.890	2.478	1.873	0.274	0.197	0.069

图 1 为阳极泥和硫磺反应滤渣的 XRD 图谱, 结合表 2 分析可知: 电解锰阳极渣结晶度较差, 图 1(a) 中有  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_4$  等 Mn 化合物的衍射峰存在, 说明 Mn 以多种化合物形式存在, 同时 Pb 与 Mn 的氧化物络合。加入硫磺还原反应后, 滤渣 XRD 图谱如图 2(b) 所示, 主要成分为  $\text{PbSO}_4$  和  $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , 说明 Pb 主要以  $\text{PbSO}_4$  形式存在。 $\text{MnO}_2$  和  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  衍射峰消失, 说明阳极泥中  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  基本反应完全。

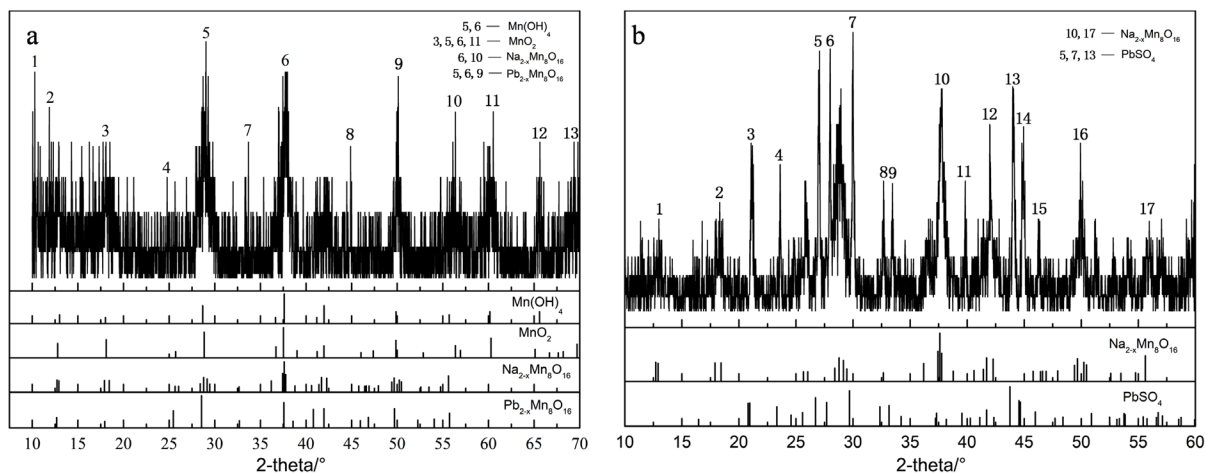


Figure 1. XRD patterns of Anode Slime (a) and sulfur reaction residue (b)

图 1. 阳极泥(a)和硫磺反应滤渣(b)XRD 图谱

浸取前后扫描电镜图如图 2 所示, 可知反应后渣变小, 且出现了明显的溶蚀痕迹, 可推断在硫酸溶液的介质下, 以硫磺为还原剂对 Mn 浸取效果较为明显。

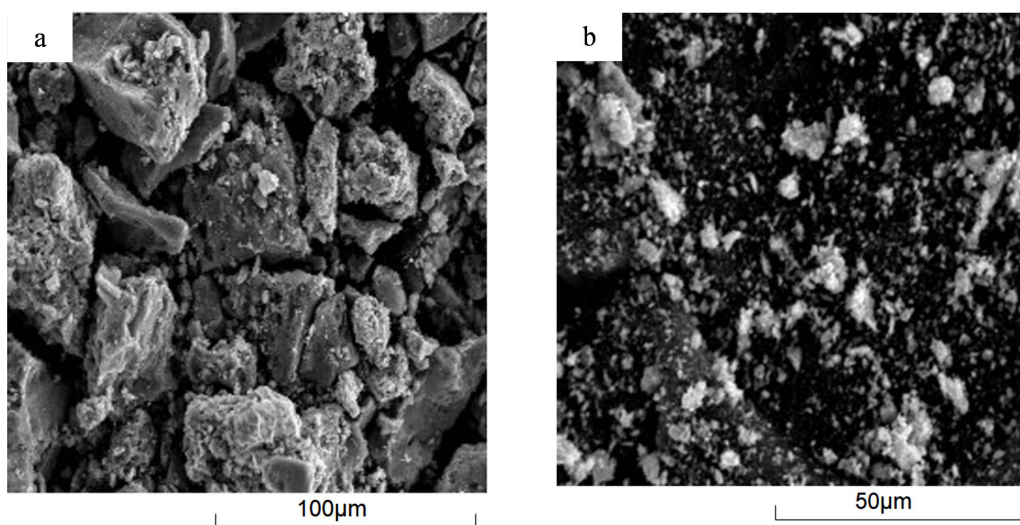


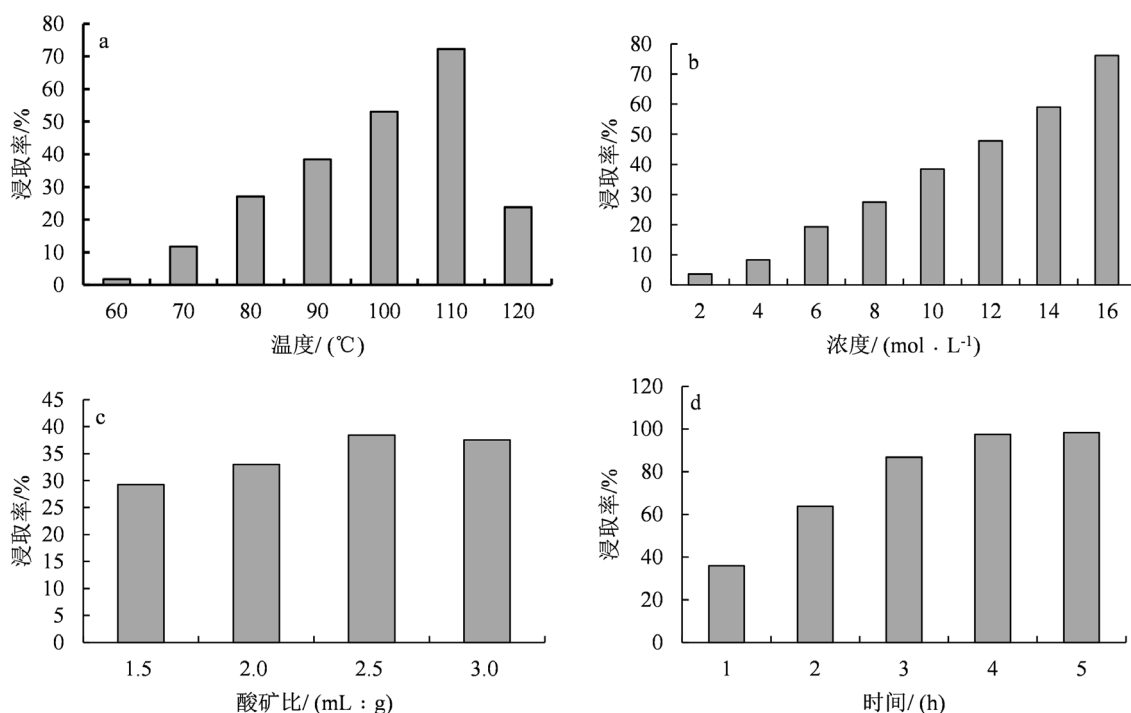
Figure 2. The SEM photographs of Anode Slime (a) and sulfur reaction residue (b)

图 2. 阳极泥(a)和硫磺反应滤渣(b)扫描电镜图

### 3.2. 单因素实验结果与分析

单因素实验结果见图 3, 由图 3(a)可知, 在  $70^\circ\text{C}$ ~ $110^\circ\text{C}$  范围内, Mn 的浸取率随温度增加逐渐升高, 到达  $120^\circ\text{C}$  时降低, 可能是粉末状的硫磺达到熔点( $118^\circ\text{C}$ )后呈熔融块状, 与阳极泥接触面积变小, 影响

Mn 的浸取率, 故反应时间以 110℃左右为宜。由图 3(b)可知: Mn 浸取率随硫酸浓度增加而升高, 综合液固比和成产成本考虑, 硫酸过多不利于后续回收。所以选择 12 mol·L<sup>-1</sup> 左右为宜。由图 3(c)可知: 当酸矿比在 1.5~2.5 (mL:g) 时, Mn 的浸取率随酸矿比增加而升高, 原因可能是酸矿比低, 溶液黏度大, 浸取液易饱和, 对传质过程不利。酸矿比增加到 2.5 (mL:g) 时, Mn 的浸取率增加趋势趋于平缓。所以酸矿比选择 2.5(mL:g) 左右为宜。图 3(d)可得: 当时间在 1~5 h 内, Mn 浸取率随时间增加而升高, 浸取时间达到 3.5 h 时, 浸取率增长趋势趋于平缓, 应该是 Mn 基本上被浸出, 再延长反应时间, Mn 的浸取率保持不变, 故反应时间选择 3.5 h 左右为宜。



注: (a) 温度, (b) 硫酸浓度, (c) 酸矿比, (d) 时间。

**Figure 3.** Effects of temperature, sulfuric acid concentration, acid ore ratio and time on leaching rate of manganese  
**图 3.** 环境条件对锰浸取率的影响

### 3.3. 响应实验结果分析

#### 3.3.1. 响应曲面设计与结果

利用软件中 Optimal 模块响应面分析方法进行设计, 实验设计及结果见表 3。Mn 的预测浸取率响应范围为 23.09~99.96%, 实际浸取率响应范围为 22.17~99.57%, 各组别预测浸取率与实际浸取率之间高度拟合。通过 Design-Expert.V8.0.6.1 软件进行多元回归拟合, 得到的 Mn 浸取率(Y)与反应温度(A)、硫酸浓度(B)、酸矿比(C)和反应时间(D)之间的二次多项回归方程为:

$$Y = -2404.0575 + 39.09536A + 38.05926B + 88.61827C + 102.92133D - 0.039822AB + 0.22992AC - 0.51841AD - 3.88439BC - 0.25370BD - 1.32529CD - 0.18134A^2 - 1.07469B^2 - 18.30721C^2 - 4.90230D^2$$

通过回归方程可知, 反应温度、硫酸浓度和酸矿比为模型显著项, 而酸矿比对 Mn 浸取影响不显著。系数的正负可以反映因素对 Mn 的浸取率的正、负影响。因此可推断反应温度、硫酸浓度、酸矿比和反应时间对 Mn 浸取率都为正影响, 即增加这 4 项因素用量, 均可提高 Mn 的浸取率。

**Table 3.** Design list of response surface method and the test results**表 3.** 响应面法设计与实验结果

试验号	反应温度 A/(°C)	硫酸浓度 B/(mol·L <sup>-1</sup> )	酸矿比 C/(mL:g)	反应时间 D/(h)	预测浸取率/(%)	实际浸取率/(%)
1	100	8	1	2	33.98	39.36
2	90	14	1	3	64.34	66.64
3	90	10	2	2	33.20	32.79
4	120	8	1.5	4	28.40	28.12
5	90	8	1.5	5	67.53	72.00
6	110	12	1.5	4	96.37	97.97
7	100	14	2	5	99.96	99.93
8	100	14	2	5	99.96	99.57
9	120	14	1	5	31.51	32.93
10	100	8	2.5	4	87.34	86.41
11	120	8	1.5	4	28.40	26.72
12	110	12	2	3	89.45	98.41
13	110	10	2	3	86.44	96.35
14	120	8	2.5	2	23.09	22.17
15	120	12	1	2	25.06	23.27
16	110	12	1.5	4	96.37	98.76
17	120	10	2.5	4	32.16	32.20
18	90	10	2	2	33.20	31.94
19	100	10	1	5	93.37	90.57
20	120	14	2.5	3	28.94	28.94
21	100	8	2.5	4	87.34	85.69
22	110	14	1.5	2	72.28	70.93
23	100	14	2.5	2	55.98	56.83
24	90	12	2.5	4	68.13	70.20
25	100	10	1.5	3	88.88	70.16

### 3.3.2. 建立模型方法与显著性分析

由表 4 可知, Mn 的浸取率模型复相关系数为  $R^2 = 96.97\%$ , 说明该模型与实验实际情况拟合较好。该模型  $F$  值为 22.83, 回归方程  $p < 0.0001$ , 表明该模型高度显著, 可以用来进行优化实验响应值的预测。另外, 由表 4 中各实验影响因素的显著性检查可得: 因素 A ( $p < 0.05$ )、因素 B ( $p < 0.05$ )以及因素 D ( $p < 0.05$ )对 Mn 浸取率影响显著, 因素 C ( $p > 0.1$ )影响不显著。根据均方越大, 参数影响越大可知: 四个因素对 Mn 的浸取率影响大小排序为: D (时间) > A (温度) > B (硫酸浓度) > C (酸矿比)。两因素交互影响从大到小排序为: AD > BC > AC > AB > CD > BD, 即时间和温度的交互对 Mn 浸取影响最大。

**Table 4.** Analysis of variance of manganese leaching rate model**表 4.** 锰浸取率模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	$F$ 值	$p$ 值
模型	20545.71	14	1467.55	22.83	<0.0001
A	1937.36	1	1937.36	30.14	0.0003
B	831.93	1	831.93	12.94	0.0049

Continued

<i>C</i>	12.05	1	12.05	0.19	0.6742
<i>D</i>	2535.68	1	2535.68	39.44	<0.0001
<i>AB</i>	23.21	1	23.21	0.36	0.5613
<i>AC</i>	49.80	1	49.80	0.77	0.3995
<i>AD</i>	1020.51	1	1020.51	15.87	0.0026
<i>BC</i>	626.63	1	626.63	9.75	0.0108
<i>BD</i>	10.66	1	10.66	0.17	0.6924
<i>CD</i>	17.63	1	17.63	0.27	0.6119
<i>A</i> <sup>2</sup>	6911.83	1	6911.83	107.52	<0.0001
<i>B</i> <sup>2</sup>	399.40	1	399.40	6.21	0.0318
<i>C</i> <sup>2</sup>	429.36	1	429.36	6.68	0.0272
<i>D</i> <sup>2</sup>	479.35	1	479.35	7.46	0.0212
残差	642.85	10	64.28		
失拟值	640.87	5	128.17	324.11	<0.0001
纯误差	1.98	5	0.40		
总离差	21,188.56	24			

### 3.3.3. 曲面交互作用及结果分析

以 Mn 浸出率为响应值, 将其与任意 2 个因素拟合为三维响应曲面图, 如图 4 所示。

当反应时间为 3.5 h, 酸矿比为 1.75(mL:g)时, 考察反应温度和硫酸浓度及其交互作用对 Mn 浸取率的影响如图 4(a)所示: 反应温度对 Mn 浸取率的影响较硫酸浓度更显著。Mn 浸取率随硫酸浓度的增高先升高后较为平缓, 随着温度的增加, Mn 浸取率先增加后减小, 可能是温度升高, 反应体系中粒子的热运动加强, 有利于还原反应的进行, 随着温度继续升高, 硫磺达到熔点后呈熔融块状, 与阳极泥接触面积变小, 从而影响 Mn 的浸取率。硫酸浓度与温度交互影响, 硫酸浓度为 11 mol·L<sup>-1</sup>, 反应温度为 105℃时, Mn 的浸取率达最佳。

反应温度和酸矿比对阳极泥中 Mn 的浸取率交互影响如图 4(b)所示。反应温度对 Mn 浸取率的影响较酸矿比更为显著。随着温度升高, Mn 浸取率呈先上升后减小的趋势。随酸矿比增大, Mn 浸取率呈先增加后趋于平衡并略有下降, 可能是酸矿比较小时, 浆液粘稠, 浸取液易饱和, 对传质过程不利, 甚至部分阳极泥渣呈块状, 导致反应接触面积小, 浸取率低。随着硫酸溶液增加, 反应逐渐趋于平衡。

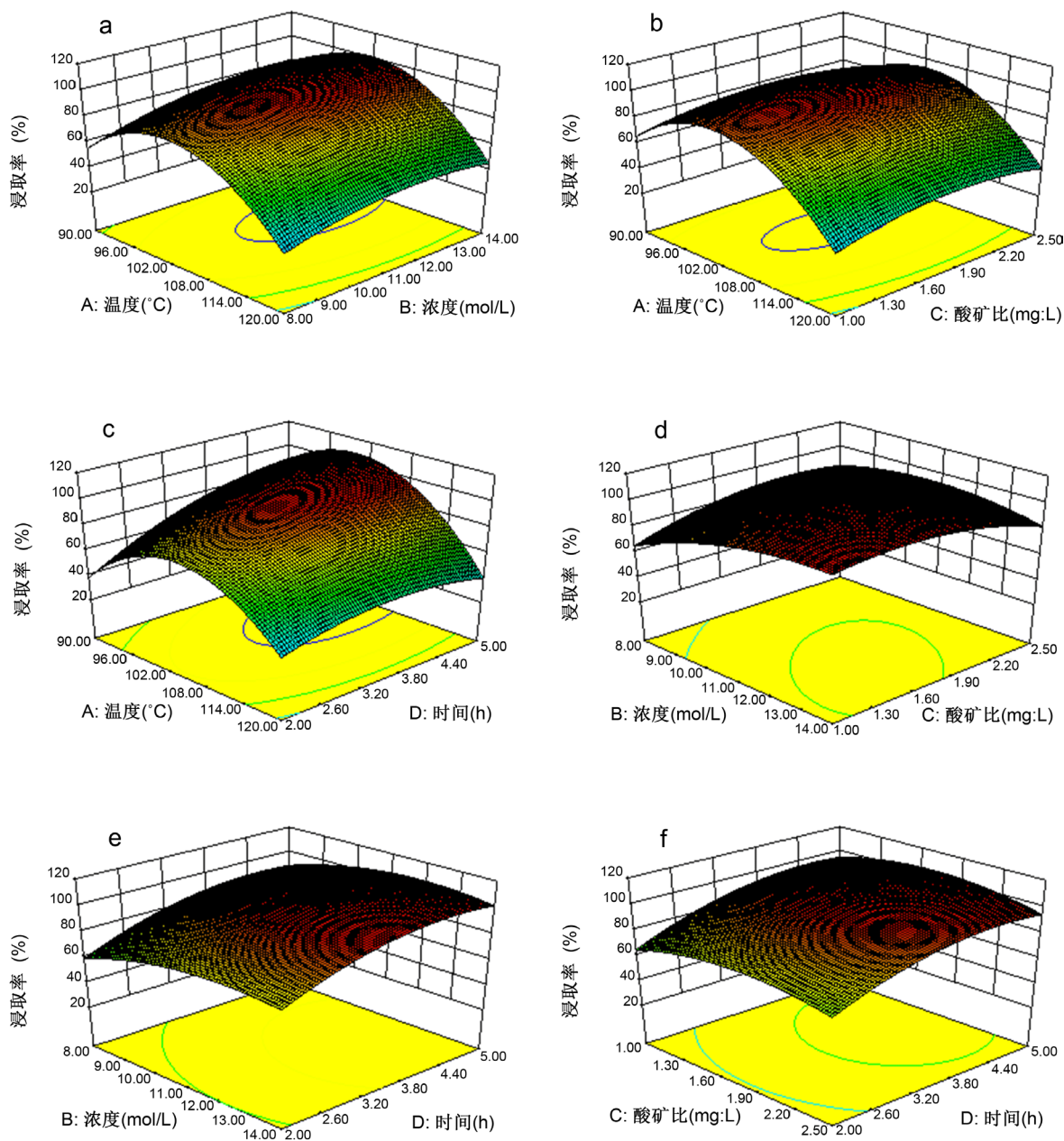
反应温度和反应时间对阳极泥中 Mn 的浸取率交互影响如图 4(c)所示。温度较低时, Mn 的浸取率随时间的延长逐渐上升后趋于平缓, 说明反应基本完成。温度较高时, 随着时间延长, Mn 的浸取率变化不大, 原因是温度影响硫磺物相状态, 从而影响其与阳极泥的接触面积, 不利于浸取反应。因此选择适当反应温度和反应时间可达到较高的 Mn 浸取率。

硫酸浓度与酸矿比对 Mn 的浸取率交互影响如图 4(d)所示, 可知: 两者交互作用对 Mn 浸取率影响较大。硫酸浓度较低时, Mn 浸取率随着液固比增加而缓缓上升。硫酸浓度较高时, Mn 浸取率随着液固比增加而略有下降。

Mn 浓度和反应时间对与阳极泥中 Mn 的浸取率交互影响如图 4(e)所示。两者相互作用对 Mn 浸取率影响最不显著。Mn 浸取率随时间延长先增加后趋于平缓, 说明此时反应基本完成。Mn 浸取率随浓度先增加后趋于平缓并略有下降趋势。

酸矿比与反应时间对阳极泥中 Mn 浸取率的交互影响如图 4(f)所示。Mn 浸取率随时间的延长先增加后趋于平缓,说明此时反应基本完成。Mn 浸取率随液固比先增加后趋于平缓,两者交互影响,存在最佳浸取率。最佳值前,两者增加均有利于 Mn 浸取率增大。

利用 Design-Expert 软件进行数据的处理,筛选最佳反应条件为:反应温度 105℃、反应时间 3.5 h、酸矿比 1.75 (mL:g)、硫酸浓度 11 mol·L<sup>-1</sup>,Mn 的浸取率预测值为 99.93%。在相同条件下进行多次实验验证,实测 Mn 浸取率平均值为 98.57%,实测结果与预测值相差不大,说明曲面响应法优化阳极泥中 Mn 浸取条件合理可行。



注: (a) 温度与硫酸浓度, (b) 温度与酸矿比, (c) 温度与时间, (d) 硫酸浓度与酸矿比, (e) 硫酸浓度与时间, (f) 酸矿比与时间。

Figure 4. The three-dimension diagram of manganese reduction rate under the influence of different factors

图 4. 不同条件下对阳极泥中锰浸取率交互影响的三维曲面图



## 4. 结论

a) 浸取 Mn 最佳反应条件为：反应温度 105℃、反应时间 3.5 h、酸矿比 1.75 (mL:g)、硫酸浓度 11 mol·L<sup>-1</sup>，阳极泥中 Mn 的浸取率可达 99.93%。

b) 各因素对 Mn 的浸取率影响从大到小的排序为：D (时间) > A (温度) > B (硫酸浓度) > C (酸矿比)，两因素交互影响从大到小排序为：AD > BC > AC > AB > CD > BD。

c) 用硫磺做还原剂，硫酸为浸取剂，直接还原酸浸回收阳极泥中 Mn，具有原料廉价易得，反应温度低，速率快，浸取率高的特点。

## 基金项目

吉首大学校级科研课题(JDCX2020328)。

## 参考文献

- [1] 田中健. 大颗粒硫酸铵的生产经验[J]. 燃料与化工, 2004, 35(3): 54-57.
- [2] Zhang, H.B., Bi, Y.F., Chen, X.F., *et al.* (2016) Treatment and Characterization Analysis of Electrolytic Manganese Anode Slime. *Procedia Environmental Science*, **31**, 683-690. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.125>
- [3] 刘建本, 陈上. 用电解锰阳极泥和含 SO<sub>2</sub> 工业尾气制备硫酸锰[J]. 化工环保, 2009, 29(6): 538-540.
- [4] 魏汉可, 杨勇, 罗豆, 等. 电解金属锰阳极泥的综合回收利用研究[J]. 中国锰业, 2017, 35(z1): 55-58.
- [5] 蔡振勇, 易清风, 刘汉勇, 等. 废铁屑还原软锰矿制备高纯硫酸锰工艺研究[J]. 中国锰业, 2011, 29(3): 28-31.
- [6] 申永强, 符智荣, 黄养逢, 等. 电解金属锰阳极渣回收制备化学二氧化锰工艺研究[J]. 中国锰业, 2007, 25(3): 14-16.
- [7] 刘建本, 陈上. 用电解锰阳极渣和含 SO<sub>2</sub> 工业尾气制备硫酸锰[J]. 化工环保, 2009, 29(6): 538-540.
- [8] 黎应芬, 李详, 叶华, 等. 用 SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系浸取电解锰阳极渣试验研究[J]. 湿法冶金, 2017, 36(6): 473-475.
- [9] 黄齐茂, 王春平, 周红, 等. 锰阳极渣回收制备硫酸锰工艺研究[J]. 有色金属(冶金部分), 2010(6): 6-8.
- [10] 牛莎莎, 王志兴, 郭华军, 等. 电解锰阳极泥炸还原浸出锰[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2662-2666.
- [11] Cheng, Z., Zhu, G.C. and Zhao, Y.N. (2009) Study in Reduction-Roast Leaching Manganese from Low-Grade Manganese Dioxide Ores Using Cornstalk as Reductant. *Hydrometallurgy*, **96**, 176-179. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.004>
- [12] 赵世珍, 韩凤兰, 滕於江, 等. 木纤维还原电解锰阳极泥制备硫酸锰工艺研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(6): 63-65+80.
- [13] Zhang, Y.T., Dan, Z.G., He, X.Y., *et al.* (2017) Mn Bio-Dissolution from Low-Grade MnO<sub>2</sub> Ore and Simultaneous Fe Precipitation in Presence of Waste Electrolytic Manganese Anolyte as Nitrogen Source and Iron Scavenger. *Journal of Cleaner Production*, **158**, 182-191. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.129>