工程科学学报, 第 45 卷, 第 2 期: 206−213, 2023 年 2 月
Chinese Journal of Engineering, Vol. 45, No. 2: 206−213, February 2023
https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.09.12.001; http://cje.ustb.edu.cn

利用双氧水为还原剂湿法浸出电解锰阳极泥中锰的研究

赵俊杰[1)], 蔡林宏[1)], 舒建成[1)✉], 曹　静[1)], 杨　勇[2,3)], 陈梦君[1)]

1) 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621000　2) 南方锰业集团有限责任公司大新锰矿分公司, 南宁 532315
3) 重庆大学化学化工学院, 重庆 401331
✉通信作者, E-mail: shujc@swust.edu.cn

摘　要　电解锰阳极泥是生产电解金属锰时阳极产生的副产物, 其中含有大量锰、铅等资源. 如何高效浸出电解锰阳极泥中的锰是实现其资源化利用的关键, 本研究提出了一种 H_2SO_4–H_2O_2 浸出体系强化电解锰阳极泥中锰浸出的新方法, 研究了 H_2O_2 和 H_2SO_4 用量、反应温度、反应时间以及固液比对电解锰阳极泥中锰浸出率的影响. 研究结果表明, 在阳极泥与 H_2O_2 质量比 1∶0.8、阳极泥与 H_2SO_4 质量比 1∶0.9、反应温度 45 ℃、固液质量比 1∶10 条件下浸出反应 15 min, 锰的浸出率可达 97.23%, 浸出渣中 Pb 的质量分数高达 53.71%. 浸出机理分析表明, 酸性条件下电解锰阳极泥中锰氧化物被 H_2O_2 还原浸出, 浸出液中 Mn 主要以 $MnSO_4$ 存在, 浸出渣中 Pb 主要以 $PbSO_4$ 富集. 本研究结果为电解锰阳极泥的资源化利用提供了一种新思路.

关键词　电解锰阳极泥; 浸出率; H_2O_2; 铅; 浸出机理
分类号　TF803.2

Hydrometallurgy leaching of manganese from electrolytic manganese anode slime using hydrogen peroxide as reducing agent

ZHAO Jun-jie[1)], *CAI Lin-hong*[1)], *SHU Jian-cheng*[1)✉], *CAO Jing*[1)], *YANG Yong*[2,3)], *CHEN Meng-jun*[1)]

1) Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle (Ministry of Education), Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China
2) Daxin Manganese Mining Branch, South Manganese Group Limited, Chongzuo 532315, China
3) School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China
✉ Corresponding author, E-mail: shujc@swust.edu.cn

ABSTRACT　Manganese is one of the important strategic resources in China, and there is a saying that "no manganese, no steel". In 2020, China's output of electrolytic metal manganese was 1501300 tons, accounting for 96.5% of the global output. At present, manganese metal is mainly obtained using the electrodeposition process. Electrolytic manganese anode slime (EMAS) is a kind of solid waste generated during the production of electrolytic metal manganese, which contains a significant amount of manganese, lead, and other resources. Every year, 60000−180000 tons of EMAS will be discharged in China, and direct discharge will cause severe environmental pollution. Cleaning and efficiently leaching Mn from EMAS is the key to realizing its resource utilization. A large number of studies have achieved efficient leaching of manganese from EMAS. Still, there are a number of issues, such as complicated processes, high leaching cost, a large amount of reducing agent, and residual organic matter in the leaching solution. Therefore, it is urgent to find a

收稿日期: 2021−09−12
基金项目: 广西壮族自治区重点研发计划资助项目(桂科 AB18126088); 广西壮族自治区创新驱动发展专项资助项目(桂科 AA19182015); 国家自然科学基金资助项目(52174386, 21806132)

new method for efficient clean leaching of manganese from EMAS. This study proposed a new method of enhancing manganese leaching from EMAS with an H_2SO_4–H_2O_2 leaching system. The effects of the dosage of H_2SO_4 and H_2O_2, reaction temperature, reaction time, and solid–liquid ratio on the leaching efficiency of manganese from EMAS were studied. The results show that the leaching efficiency of manganese was 97.23%, and the content of Pb in the leaching residue was 53.71%, when the mass ratio of EMAS to H_2O_2 was 1∶0.8, the mass ratio of EMAS to H_2SO_4 was 1∶0.9, the leaching temperature was 45 ℃, the solid–liquid mass ratio was 1∶10 and the leaching time was 15 min. Leaching mechanism analysis showed that manganese oxide leaching in EMAS was reduced by H_2O_2 under acidic conditions, and Mn mainly exists in the leaching solution as $MnSO_4$, as well as Pb in leaching residue is mainly enriched with $PbSO_4$. This study offers a new idea for resource utilization of EMAS.

KEY WORDS electrolytic manganese anode slime; leaching efficiency; H_2O_2; Pb; leaching mechanism

电解金属锰是工业生产的重要原料，其广泛应用于现代工业的各个领域，在国民经济建设中具有十分重要的战略地位[1]. 2020 年，中国电解金属锰占全球电解金属锰产量的 96.5%[2]. 电解锰阳极泥是电解金属锰生产过程中阳极室产生的副产物[3]，主要成分为 MnO_2（γ、β、ε）、$PbSO_4$ 以及可溶性硫酸盐[4]，其中锰和铅的质量分数分别高达 55.0% 和 5.0% 以上. 目前我国每生产 1 吨电解金属锰将产生 40 kg ~ 120 kg 电解锰阳极泥[5]，每年排放 6 ~ 18 万吨电解锰阳极泥. 电解锰阳极泥中含有大量锰、铅等重金属，直接排放将造成严重的环境污染.

目前，许多学者对电解锰阳极泥的资源化利用开展了大量研究工作[6−11]. 例如，杨欢[12]、黄良取[13]将脱铅后的电解锰阳极泥用于制备锰酸锂电池；刘璐等[14]将电解锰阳极泥经高温焙烧后，再采用醋酸铵溶液浸出铅，铅的浸出率可达 90%；覃兆财等[15]，王雨红等[16]从电解锰阳极泥中回收硒. 此外，研究者采用不同还原剂浸出电解锰阳极泥中的锰，例如，王雨红等[16]以蔗髓和铁粉作为还原剂，锰的浸出率可达 99.31%；黎应芬等采用硫磺[17]、FeS_2[18]作为还原剂，锰的浸出率可达 90% 以上；刘贵扬等[19]采用玉米杆、木薯淀粉、甘蔗渣和废糖蜜 4 种有机物浸出电解锰阳极泥，锰的浸出率可达 97.01%. 上述这些方法都能实现电解锰阳极泥中锰的高效浸出，但存在工艺复杂、浸出成本高、还原剂用量大、浸出液中残留有机物等问题. 为此，急需寻找一种能够实现电解锰渣阳极泥中锰高效浸出的新方法.

双氧水（H_2O_2）作为一种清洁高效的浸出剂，在特定条件下具有不同的氧化性和还原性，其被广泛应用在医学、化工、民用等行业. 目前大量研究者已证实利用不同 H_2O_2 体系可实现矿物的高效浸出. 例如，采用 H_2O_2−$Fe_2(SO_4)_3$−H_2SO_4 体系浸出辉铜矿[20]、NH_4HSO_4−H_2O_2 体系浸出低品位锰矿石[21]、H_2SO_4−H_2O_2 体系浸出废弃磷酸铁锂[22]、H_2O_2−H_2SO_4 体系浸出非洲氧化铜钴矿[23]. 另外，Esmaeili 等[24]研究了超声辅助有机酸和 H_2O_2 从废旧锂离子电池中提取 Li 和 Co，Li 和 Co 的回收率达 100%；周杰等[25]在酸性条件下，利用 H_2O_2 的还原性将氧化锰矿中锰还原为二价锰，锰的浸出率达 84.72%. 为此，利用 H_2O_2 作为还原剂湿法浸出电解锰阳极泥中锰在理论上是可行的.

本文研究了 H_2O_2 和 H_2SO_4 用量、浸出温度、浸出时间、固液比对电解锰阳极泥中锰浸出率的影响规律，结合 X 射线衍射（XRD）、X 射线荧光光谱（XRF）、扫描电子显微镜（SEM）和傅里叶转换红外光谱（FTIR）等现代测试手段，揭示了 H_2SO_4−H_2O_2 体系强化电解锰阳极泥中锰的浸出机理. 本文研究结果为电解锰阳极泥的资源化利用提供了一种新思路.

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验样品取自广西某电解锰厂压滤车间新排放的电解锰阳极泥，样品首先在 60 ~ 80 ℃ 下烘干至恒重，再经破碎、球磨至粒度≤0.15 mm，处理后的样品置于干燥器中备用. 实验过程使用的 H_2SO_4（质量分数为 98.08%）和 H_2O_2（质量分数为 30%）等药品均为分析纯，且由绵阳信捷贸易公司提供. 去离子水由净水系统（HMC-WS10）提供.

1.2 实验方法

本研究采用烧杯作为反应容器. 实验过程首先将电解锰阳极泥与蒸馏水按照不同固液比（1∶5 ~ 1∶15）进行充分混合，随后再依次加入不同浓度的 H_2SO_4 和 H_2O_2，在设定的反应温度和反应时间条件下进行反应，反应结束后进行固液分离. 其中，上述反应过程中电解锰阳极泥与 H_2SO_4 的质量比为 1∶0.6 ~ 1∶1.0，电解锰阳极泥与 H_2O_2 的质量比为 1∶0.5 ~ 1∶1.0，反应温度范围 20 ~ 50 ℃，

反应时间 5 min ~ 120 min. 锰的浸出率按如下公式计算:

$$\eta = \frac{W_0}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η为锰浸出率, %; W_0 为处理后电解锰阳极泥中锰的含量, mg; W 为原电解锰阳极泥中锰的总含量, mg.

1.3　分析方法

锰离子浓度采用高碘酸钾分光光度法(GB 11906-89)测定. 样品物相组成测定采用 X 射线衍射仪分析(XRD; Ultima IV, Rigaku, 日本), 仪器工作条件: Cu 靶 Kα 辐射源, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围(2θ)为 5° ~ 90°, 步长为 0.02°·s^{-1}. 样品化学成分测定采用 X 射线荧光光谱仪分析(XRF; 1800, 岛津, 日本), 仪器工作条件: Rh 靶, 陶瓷 X 射线, 最大功率 2.4 kW, 测角仪扫描模式 $\theta/2\theta$ 模式, 含量范围为 0.01% ~ 100%. 样品微观形貌和表面元素分布测定采用扫描电子显微镜(SEM; S4800, HITACHI, 日本)和 X 射线光谱系统(EDS; ΣIGMA+ X-Max20, 蔡司, 德国)分析, 观测电压 1 kV. 样品分子结构和化学基团测定采用傅里叶变换红外光谱仪分析(FTIR; IRPRESTIGE-21, 岛津, 日本), 光度范围为 4000 ~ 750 cm^{-1}.

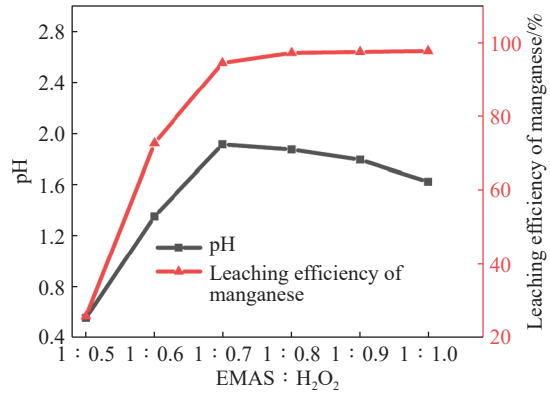
2　结果与分析

2.1　H_2O_2 用量对锰浸出率的影响

由图 1 可知, 随着电解锰阳极泥(EMAS)与 H_2O_2 质量比的增加, 锰的浸出率逐渐升高. 当电解锰阳极泥与 H_2O_2 质量比从 1∶0.5 增加到 1∶0.8, 锰的浸出率从 25.65% 提高到 97.32%; 当电解锰阳极泥与 H_2O_2 质量比超过 1∶0.8, 锰浸出率基本保持稳定, 这是因为此时浸出体系中的 H_2O_2 已过量, 再增加 H_2O_2 用量对锰的浸出率影响不大. 此外, 浸出液 pH 随 H_2O_2 用量增加呈现先增加后减小的趋势, 这是由于酸性条件下 MnO_2 的氧化性比 H_2O_2 强, 随着 H_2O_2 用量的增加 MnO_2 被快速还原成 $MnSO_4$, 此时溶液中的 H^+快速消耗, 导致浸出液 pH 升高, 而随着 H_2O_2 浓度持续增加, 体系中过量的 H_2O_2 会分解产生大量 H^+[26], 从而降低了浸出液 pH. 因此, 综合考虑 H_2O_2 用量与锰浸出率的关系, 本研究选取阳极泥与 H_2O_2 的最佳质量比为 1∶0.8.

2.2　H_2SO_4 浓度和反应温度对锰浸出率的影响

由图 2 可知, 当电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比从 1∶0.6 增加到 1∶0.8, 锰的浸出率从 2.31% 增加到 21.29%, 浸出液 pH 无明显变化; 当电解锰阳极



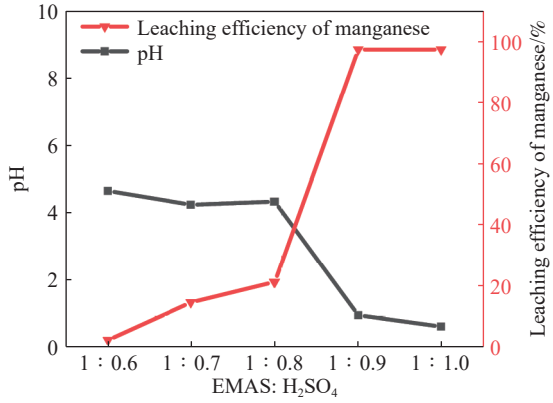
(固液比 1∶10, 电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比 1∶0.9, 浸出温度 45 ℃, 浸出时间 60 min)

(The solid–liquid mass ratio was 1∶10, the mass ratio of EMAS and H_2SO_4 was 1∶0.9, the leaching temperature was 45 ℃, and the leaching time was 60 min)

图 1　电解锰阳极泥与 H_2O_2 质量比对锰浸出率的影响

Fig.1　Effect of the mass ratio of electrolytic manganese anode slime (EMAS) to H_2O_2 on the manganese leaching efficiency in EMAS

泥与 H_2SO_4 的质量比从 1∶0.8 增加到 1∶0.9, 锰的浸出率从 21.29% 增加到 97.23%, 浸出液 pH 从 4.87 下降到 0.87; 然而当电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比增加到 1∶1, 锰的浸出率基本保持不变. 这是因为当电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比低于 1∶0.8 时, 体系 H^+浓度较低, H_2O_2 未体现其强还原性, 电解锰阳极泥中高价态锰不能被还原浸出; 而当电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比大于 1∶0.8 时, 体系中 H^+浓度增加, H_2O_2 体现出了强还原性, 实现了电解锰阳极泥中高价锰的还原浸出[27]. 为此, 本研究选取电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比为 1∶0.9 作



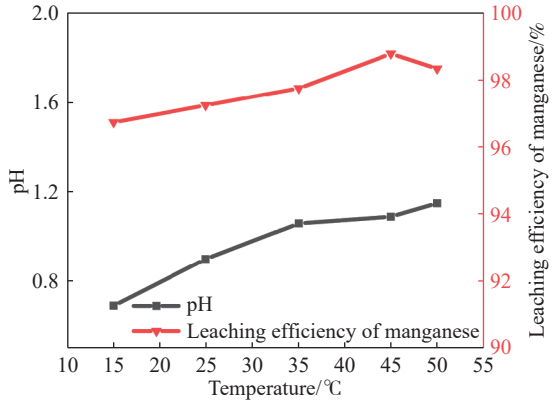
(固液比 1∶10, 电解锰阳极泥与 H_2O_2 质量为 1∶0.8, 浸出温度 45 ℃, 浸出时间 60 min)

(The solid–liquid mass ratio was 1∶10, the mass ratio of EMAS to H_2O_2 was 1∶0.8, the leaching temperature was 45 ℃, and the leaching time was 60 min)

图 2　电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比对阳极泥中锰浸出率的影响

Fig.2　Effect of the mass ratio of electrolytic manganese anode slime (EMAS) to H_2SO_4 on the manganese leaching efficiency in EMAS

为最佳条件. 由图 3 可知, 当反应温度从 15 ℃ 增加到 50 ℃, 锰的浸出率增加缓慢; 同时当反应温度超过 50 ℃ 时, H_2O_2 容易分解. 因此, 考虑到能耗以及 H_2O_2 的分解率, 本研究选取 45 ℃ 为最佳浸出温度.



（固液比 1∶10, 电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比 1∶0.9, 电解锰阳极泥与 H_2O_2 质量比 1∶0.8, 浸出时间 60 min）

(The solid–liquid mass ratio was 1∶10, the mass ratio of EMAS to H_2SO_4 was 1∶0.9, the mass ratio of EMAS to H_2O_2 was 1∶0.8, and the leaching time was 60 min)

图 3 反应温度对阳极泥中锰浸出率的影响

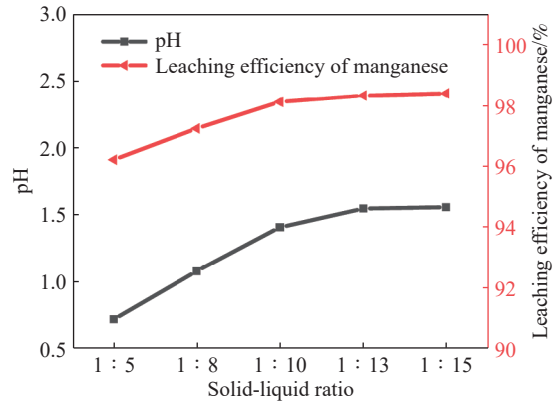
Fig.3 Effect of reaction temperature on the manganese leaching efficiency in electrolytic manganese anode slime (EMAS)

2.3 固液比和反应时间对锰浸出率的影响

由图 4 可知, 当固液比从 1: 5 增加到 1: 10, 锰浸出率从 96.20% 增加到 98.51%, 继续增加固液比, 锰的浸出率变化不大. 这是因为随着电解锰渣阳极泥固体颗粒含量的增加, 悬浮液黏度和矿浆团聚度增加, 降低了外部扩散速度以及矿物颗粒表面的反应速率[28]; 此外, 过高的固液比, 会产生大量浸出液, 增加后续水处理成本. 由图 5 可知, 当反应时间从 5 min 增加到 15 min, 锰浸出率从 91.33% 提升到 97.48%, 同时浸出液 pH 从 0.26 提高到 1.24; 而继续增加反应时间对锰的浸出率影响不大. 因此, 本研究选取固液比为 1∶10 以及浸出时间为 15 min 作为最佳浸出条件.

2.4 电解锰阳极泥中锰浸出机理

由表 1 可知, 原电解锰阳极泥中 MnO 和 PbO 的质量分数分别为 76.54% 和 5.71%, Mn 和 Pb 的质量分数分别为 59.27% 和 5.30%; 最优条件得到的浸出渣中 MnO 和 PbO 的质量分数分别为 1.90% 和 57.85%, Mn 和 Pb 的质量分数分别为 1.47% 和 53.71%. 上述结果表明, 采用 H_2O_2 作为还原剂浸出电解锰阳极泥, 可实现电解锰阳极泥中 Mn 的高效浸出和 Pb 的富集. 由图 6 可知, 原电解锰阳极泥中主要含有 MnO_2、$CaSO_4{\cdot}2H_2O$、Mn_2O_3、$Pb_{2-x}Mn_8O_{16}$、

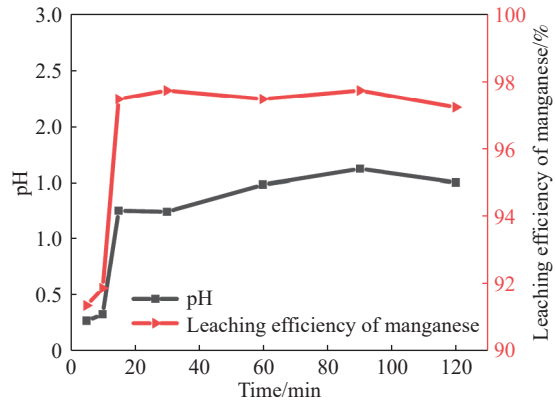


（电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量 1∶0.9, 电解锰阳极泥与 H_2O_2 质量比 1∶0.8, 浸出温度 45 ℃, 浸出时间 60 min）

(The mass ratio of EMAS to H_2SO_4 was 1∶0.9, the mass ratio of EMAS to H_2O_2 was 1∶0.8, the leaching temperature was 45 ℃, and the leaching time was 60 min)

图 4 固液比对阳极泥中锰浸出率的影响

Fig.4 Effect of solid–liquid mass ratio on the manganese leaching efficiency in electrolytic manganese anode slime (EMAS)



（固液比 1∶10, 电解锰阳极泥与 H_2SO_4 质量比 1∶0.9, 电解锰阳极泥与 H_2O_2 质量比 1∶0.8, 浸出温度 45 ℃）

(The solid–liquid mass ratio was 1∶10, the mass ratio of EMAS to H_2SO_4 was 1∶0.9, the mass ratio of EMAS to H_2O_2 was 1∶0.8, and the leaching temperature was 45 ℃)

图 5 反应时间对阳极泥中锰浸出率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on manganese leaching efficiency in electrolytic manganese anode slime (EMAS)

表 1 电解锰阳极泥化学成分分析(质量分数)

Table 1 Chemical composition analysis of electrolytic manganese anode slime %

Category of EMAS	MnO	PbO	Fe_2O_3	SnO_2	CaO	SeO_2	Other
Raw EMAS	76.54	5.71	0.07	0.06	2.01	0.27	15.34
Leaching EMAS#	1.90	57.85	6.14	1.48	0.43	0.53	31.67

Note: # When the mass ratio of electrolytic manganese anode slime (EMAS) to H_2O_2 was 1∶0.8, the mass ratio of EMAS to H_2SO_4 was 1∶0.9, the leaching temperature was 45 ℃, the solid–liquid mass ratio was 1∶10, and the leaching time was 15 min.

$PbSO_4$、$MnSO_4·7H_2O$ 以及 $H_2Mn_8O_{16}·2.4H_2O$ 等物相; 而经过 H_2O_2–H_2SO_4 体系浸出后得到的浸出渣中 MnO_2、$Pb_{2-x}Mn_8O_{16}$、$MnSO_4·7H_2O$ 的特征衍射峰消失, 同时浸出渣中出现了 $PbSO_4$ 特征衍射峰, 说明阳极泥中锰氧化物以及铅锰氧化物被强化浸出, 且浸出渣中 Pb 主要以 $PbSO_4$ 物相存在. 由原电解锰阳极泥 SEM 分析可知, 原电解锰阳极泥表面吸附着大量不规则的细小颗粒, 表面粗糙不平, 结合 XRD 结果分析, 这些颗粒主要是锰氧化物以及铅锰氧化物(图 7(a)); 采用 H_2O_2–H_2SO_4 体系浸出得到的浸出渣表面光滑、颗粒棱角清晰、且颗粒表面无附着物(图 7(b)), 结合 XRD和 XRF 分析结果, 这些颗粒物主要是 $PbSO_4$. 另外, 对比原电解锰阳极泥和浸出渣的 EDS 分析可知, 浸出渣中 Mn 元素含量相比原电解锰阳极泥含量减少, Pb、S 元素含量明显增加, 这也进一步证实了原电解锰阳极泥中锰被强化浸出, 而浸出渣中的 Pb 主要以 $PbSO_4$ 形式富集.

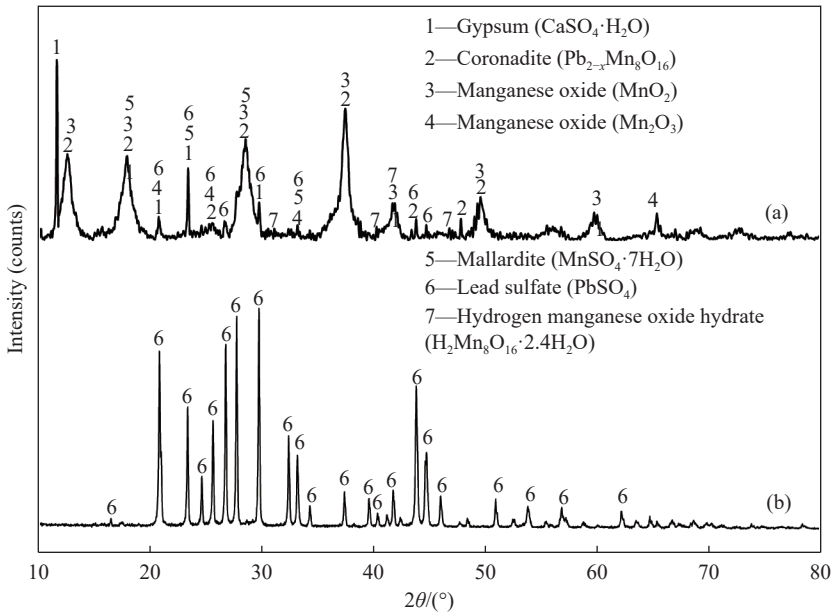


图 6　原电解锰阳极泥(a)和最优条件浸出渣(b)XRD 物相分析

Fig.6　X-ray diffraction phase analysis of raw electrolytic manganese anode slime (EMAS) (a) and leaching residue under optimal conditions (b)

由图 8 可知, 在 3000 ~ 3600 cm^{-1} 观察到一个伸缩振动峰, 该峰归属于样品中 H—O—H 基团伸缩振动[29], 在 3746 cm^{-1} 处伸缩振动峰是由 H—O—H 基团弯曲引起. 此外, 在 487 cm^{-1} 和 703 cm^{-1} 的吸收峰分别对应电解锰阳极泥表面的 Mn—O 基团和 Mn—OH 基团[29], 但浸出渣中的这两处伸缩振动峰消失, 这说明电解锰阳极中的锰氧化物在 H_2SO_4–H_2O_2 体系中被还原浸出. 在 1118 cm^{-1} 处原电解锰阳极泥和浸出渣中都出现了伸缩振动峰, 这主要是由 SO_4^{2-}伸缩振动引起, 而浸出渣在 1118 cm^{-1} 处的吸收峰变宽变尖, 说明经 H_2O_2–H_2SO_4 体系还原浸出得到的浸出渣中存在大量硫酸盐, 结合 XRD、XRF 以及 EDS 分析可知, 浸出渣中硫酸盐主要是 $PbSO_4$. 综上可知, 结合其他研究采用 H_2O_2 作为还原剂浸出电解锰阳极泥中锰可能发生的反应方程如下:

$$MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + O_2\uparrow + 2H_2O \quad (2)$$

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + MnO_2 + H_2O \quad (3)$$

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2\uparrow + 2H^+ \quad (4)$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O \quad (5)$$

$$2H_2Mn_8O_{16} + 14H_2O_2 + 32H^+ = 16Mn^{2+} + 7O_2\uparrow + 32H_2O \quad (6)$$

3　结论

本研究利用 H_2O_2 作为还原剂, 实现了电解锰阳极泥中锰的高效浸出和铅的富集. 研究结果表明, 在阳极泥与 H_2O_2 质量比 1∶0.8、阳极泥与 H_2SO_4 质量比 1∶0.9、反应温度 45 ℃、固液质量比 1∶10 条件下浸出 15 min, 锰的浸出率可达 97.23%, 浸出渣中铅的质量分数高达 53.71%. 浸出机理分析表明, 酸性条件下电解锰阳极泥中锰氧化物被 H_2O_2 还原浸出, 浸出液中 Mn 主要以 $MnSO_4$ 物相存在, 浸出渣中 Pb 主要以 $PbSO_4$ 富集. 本研究结果为电解锰阳极泥的资源化利用提供了一种新方法.

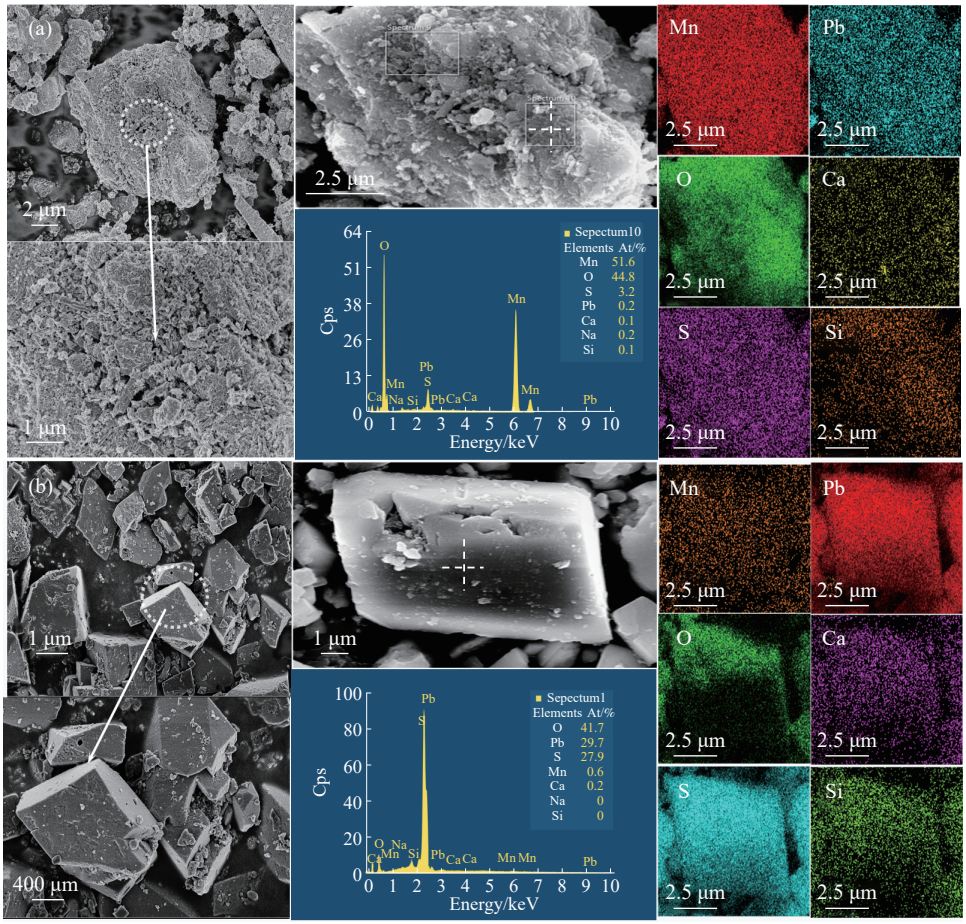


图 7 原电解锰阳极泥 (a) 和最优条件下浸出渣 (b) SEM-EDS 分析

Fig.7 Scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray spectrometry analysis of the raw electrolytic manganese anode slime (EMAS) (a) and leaching residue under optimal conditions (b)

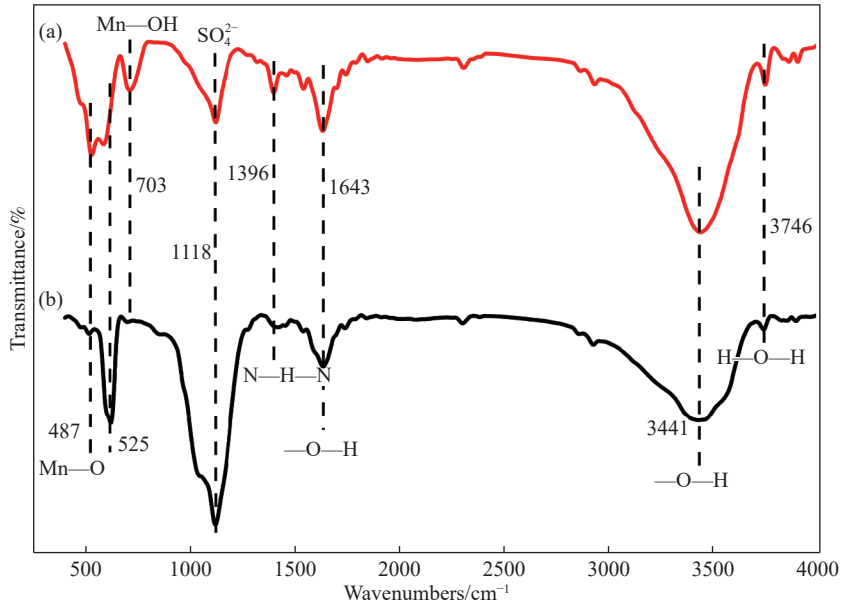


图 8 原电解锰阳极泥 (a) 和最优条件浸出渣 (b) 红外吸收光谱图

Fig.8 Infrared absorption spectra of raw electrolytic manganese anode slime (EMAS) (a) and leaching residue under optimal conditions (b)

参 考 文 献

[1] Wei H K, Yang Y, Luo D, et al. A research on comprehensive recycling of electrolytic manganese anode slime. *China 's Manganese Ind*, 2017, 35(Suppl 1): 55

(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. 中国锰业, 2017, 35(增刊1): 55)

[2] Tan L Q, Yang J. Operation analysis of electrolytic manganese innovation alliance from june to august 2021. *China Manganese Ind*, 2021, 39(4): 69
(谭立群, 杨娟. 2021年6~8月电解金属锰创新联盟运行分析. 中国锰业, 2021, 39(4): 69)

[3] Huang L Q, Bi Y F, Mu L L, et al. The process and mechanism of electrolytic manganese anode slime lead removal. *Adv Mater Res*, 2014, 878: 163

[4] Huang L Y, Long H Y, Su H F. Reduction of selenium in electrolytic manganese anodic solution using ammonium sulfite. *Hydrometall China*, 2021, 40(2): 125
(黄丽燕, 龙湖燕, 粟海锋. 用亚硫酸铵从电解锰阳极液中还原回收硒. 湿法冶金, 2021, 40(2): 125)

[5] Li D H. *Study on the Utilization of Electrolytic Manganese Anode Slime* [Dissertation]. Chongqing: Chongqing University, 2011
(李东海. 电解锰阳极泥的利用研究[学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2011)

[6] Wu Y, Shen H T. Comprehensive recycling of manganese anode slime with modified reductant. *Min Metall Eng*, 2016, 36(5): 69
(吴焱, 沈慧庭. 改性无机还原剂还原浸出电解锰阳极泥综合回收锰铅研究. 矿冶工程, 2016, 36(5): 69)

[7] Fu L, Man R L, Fu Q, et al. Preparation of lithium manganate from electrolytic manganese anode slime. *Guangdong Chem Ind*, 2018, 45(8): 13
(符磊, 满瑞林, 扶强, 等. 电解锰阳极泥制备锰酸锂. 广东化工, 2018, 45(8): 13)

[8] Wang B J, Mu L L, Guo S, et al. Lead leaching mechanism and kinetics in electrolytic manganese anode slime. *Hydrometallurgy*, 2019, 183: 98

[9] Gong Q K. Experimental study on removal of impurity by electrolytic manganese anode sludge instead of hydrogen peroxide. *Xinjiang Nonferrous Met*, 2019, 42(4): 51
(宫清颗. 电解锰阳极泥代替双氧水除杂试验研究. 新疆有色金属, 2019, 42(4): 51)

[10] Xie H M, Li S W, Guo Z H, et al. Extraction of lead from electrolytic manganese anode mud by microwave coupled ultrasound technology. *J Hazard Mater*, 2021, 407: 124622

[11] Shang W, Wang X F, Wen Y Q, et al. Preparation of battery material manganese dioxide using electrolytic manganese anode mud. *Hydrometall China*, 2015, 34(2): 123
(尚伟, 王旭峰, 温玉清, 等. 用锰电解阳极泥制备电池材料二氧化锰. 湿法冶金, 2015, 34(2): 123)

[12] Yang H. *Using Electrolytic Manganese Anode Slime Preparation of Precursor Synthesize the Manganese Lithium Battery Material* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016
(杨欢. 利用电解锰阳极泥制备的前驱体合成锰基锂电池材料[学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2016)

[13] Huang L Q. *Research on Preparation of Manganate Cathode Materials for Lithium Batteries with Electrolytic Manganese Anode Slime* [Dissertation]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2014
(黄良取. 电解锰阳极泥制备锰酸锂电池正极材料的工艺研究[学位论文]. 武汉: 武汉工程大学, 2014)

[14] Liu L, Zhang H B, Guo S, et al. Heat treatment of electrolytic manganese anode slime and leaching of lead ions. *Saf Environ Eng*, 2016, 23(2): 50
(刘璐, 张宏波, 郭颂, 等. 电解锰阳极泥的热处理及其铅离子的浸出. 安全与环境工程, 2016, 23(2): 50)

[15] Qin Z C, Ming X Q, Li C X, et al. Leaching of manganese and selenium from electrolytic manganese anode slime with ammonium sulfite as reducing agent. *Nonferrous Met* (*Extr Metall*), 2020(10): 55
(覃兆财, 明宪权, 李春霞, 等. 亚硫酸铵还原浸出电解锰阳极泥中锰和硒的研究. 有色金属(冶炼部分), 2020(10): 55)

[16] Wang Y H, Qin Z C, Huang L Y, et al. Two-stage leaching of manganese and enrichment of selenium from electrolytic manganese anode slime. *Hydrometall China*, 2020, 39(2): 118
(王雨红, 覃兆财, 黄丽燕, 等. 从电解锰阳极泥中两段浸出锰富集硒试验研究. 湿法冶金, 2020, 39(2): 118)

[17] Li Y F, Li X, Ye H, et al. Recovery of manganese anode slimes by sulfur reduction roasting-acid leaching process. *Nonferrous Met* (*Extr Metall*), 2017(8): 13
(黎应芬, 李祥, 叶华, 等. 硫磺还原焙烧—酸浸法提取锰阳极泥. 有色金属(冶炼部分), 2017(8): 13)

[18] Li Y F. Manganese anode slimes leaching in the FeS_2−H_2SO_4−H_2O system. *Guangzhou Chem Ind*, 2012, 40(14): 75
(黎应芬. FeS_2−H_2SO_4−H_2O体系浸出锰阳极泥. 广州化工, 2012, 40(14): 75)

[19] Liu G Y, Shen H T, Wang Q. Recovery of manganese and lead from manganese electrowinning anode slime by reduction leaching with organic reductants. *Min Metall Eng*, 2014, 34(4): 92
(刘贵扬, 沈慧庭, 王强. 电解锰阳极泥有机还原浸出回收锰和铅的研究. 矿冶工程, 2014, 34(4): 92)

[20] Wang B N, Zuo Q, Chen Y, et al. Study on leaching of chalcocite in H_2O_2−$Fe_2(SO_4)_3$−H_2SO_4 system. *Nonferrous Met* (*Extr Metall*), 2016(12): 5
(王百年, 左权, 陈洋, 等. H_2O_2−$Fe_2(SO_4)_3$−H_2SO_4体系中辉铜矿的浸取研究. 有色金属(冶炼部分), 2016(12): 5)

[21] Kang L H, Zhu P, Zhao S, et al. Leaching behavior of Mn and Fe in low grade manganese ore in NH_4HSO_4/H_2O_2 system. *Hydrometall China*, 2019, 38(2): 96
(康禄华, 朱鹏, 赵珊, 等. 低品位锰矿石在NH_4HSO_4/H_2O_2体系中的浸出行为. 湿法冶金, 2019, 38(2): 96)

[22] Zhou J K, Liu M D, Liu Y, et al. Experimental study on leaching of lithium from waste lithium iron phosphate with sulfuric acid and hydrogen peroxide. *Min Metall Eng*, 2020, 40(6): 79
(周吉奎, 刘牡丹, 刘勇, 等. 硫酸–双氧水浸出废弃磷酸铁锂中锂的实验研究. 矿冶工程, 2020, 40(6): 79)

[23] Liang W H, Zheng S L, Wu L J, et al. Experimental study on reducing leaching of African copper–cobalt oxide ore by hydrogen

peroxide. *Nonferrous Met Mater Eng*, 2018, 39(4): 38
(梁伟华, 郑世林, 吴理觉, 等. 双氧水还原浸出非洲氧化铜钴矿的试验研究. 有色金属材料与工程, 2018, 39(4): 38)

[24] Esmaeili M, Rastegar S O, Beigzadeh R, et al. Ultrasound-assisted leaching of spent lithium ion batteries by natural organic acids and H_2O_2. *Chemosphere*, 2020, 254: 126670

[25] Zhou J, Pan Q, Teng Y, et al. Leaching efficiency of hydrogen peroxide reduction manganese oxide ore under different conditions. *China's Manganese Ind*, 2013, 31(2): 18
(周杰, 潘奇, 滕亚, 等. 双氧水还原氧化锰矿的浸出率研究. 中国锰业, 2013, 31(2): 18)

[26] Petrović S J, Bogdanovć G D, Antonijević M M. Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2018, 28(7): 1444

[27] Liu J C, Xiong D L, Zhang J P, et al. The leaching process of iron and manganese in tungsten smelting slag. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2018, 9(4): 14
(刘健聪, 熊道陵, 张建平, 等. 钨冶炼渣中铁、锰浸出工艺研究. 有色金属科学与工程, 2018, 9(4): 14)

[28] Wang P P. *Study on Extracting Nickel from Laterite Nickel Ore by Atmospheric Sulfuric Acid Leaching* [Dissertation]. Nanning: Guangxi University, 2020
(王盼盼. 常压硫酸浸出红土镍矿提取镍的研究[学位论文]. 南宁: 广西大学, 2020)

[29] Shu J C, Li B, Chen M J, et al. An innovative method for manganese (Mn^{2+}) and ammonia nitrogen (NH_4^+-N) stabilization/solidification in electrolytic manganese residue by basic burning raw material. *Chemosphere*, 2020, 253: 126896