



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第8卷 第7期

Vol.8 No.7

中国科学院  
生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版

7  
2014

## 目 次

### 综 述

电解锰渣的综合利用进展与研究展望 ..... 吴建锋 宋谋胜 徐晓虹 成 昊 饶郑刚 (2645)

### 水 污 染 防 治

山地城市污水特细砂除砂系统目标粒径确定 ..... 何 强 王 琦 胡 澄 徐志恒 李 华 (2653)

异相 Fenton 试剂催化氧化-混凝沉淀深度处理焦化废水 ..... 王建兵 石 婷 程俊阳 李武俊 黄 青 (2658)

水解酸化 + A/O 工艺对石化废水不同分子量有机物去除效果评价 ..... 刘苗茹 席宏波 周岳溪 陈学民 伏小勇 (2665)

改性活性炭对水中铬离子(VI)的吸附性能 ..... 马 叶 刘 斌 孙 楠 马欢欢 包立根 程辉武 周建斌 (2672)

应用自动识别和定量系统评价两种污水再生工艺对微量有机污染物的去除效果 ..... 田 哲 张 昱 苑宏英 霍英斌 杨 敏 唐福生 李殿海 (2677)

光磁耦合污水处理装置的设计及运行效果分析 ..... 解清杰 蒋志辉 吴春笃 郑 坤 (2685)

高分子重金属絮凝剂 MCC 制备及除铜去浊性能 ..... 张翠玲 张明月 常 青 王 刚 李 珊 (2690)

胞外多聚物在厌氧污泥颗粒化成核过程中的特性 ..... 邵尤炼 缪恒锋 任洪艳 赵明星 阮文权 (2697)

污泥淤砂分离器再分离底流污泥 ..... 吉芳英 颜达超 范剑平 晏 鹏 (2703)

膨润土复合新型吸附剂处理含  $Mn^{2+}$  废水 ..... 肖利萍 魏 芳 李 月 汪兵兵 裴 格 (2707)

碳源对铜绿微囊藻生理特性及微囊藻毒素产率的影响 ..... 王玉萍 袁宪正 师晓爽 邹 华 郭荣波 (2714)

微波辅助光催化降解阿特拉津的表观动力学 ..... 廖文超 徐 苏 王 蕾 严 滨 宋 一 (2719)

阳离子表面活性剂改性四氧化三铁-沸石复合材料对水中刚果红的去除作用 ..... 林建伟 王昕睿 詹艳慧 王 虹 欧阳丹 黄 娜 (2725)

平板炭气凝胶电极电吸附除氟 ..... 孙文童 王毅力 (2733)

Fenton-水解酸化-接触氧化处理模拟磷霉素钠制药废水 ..... 樊 杰 宋永会 张盼月 胡欣琪 曾 萍 李晓红 (2741)

悬挂链生物接触氧化工艺处理河道污水 ..... 熊正为 陆 森 王志勇 戴清伟 杨博豪 孙 平 (2748)

Box-Behnken 响应曲面法优化高聚复配絮凝剂制备条件 ..... 宋伟龙 戴友芝 唐 彬 许友泽 成应向 邱亚群 (2753)

微生物絮凝剂与聚合氯化铝复配处理涂料废水的响应面优化 ..... 贺 迅 曾光明 郭俊元 晏 铭 张 辰 (2760)

基于改性凹凸棒土的强化混凝处理高藻低浊原水工艺 ..... 凌慧诗 王志红 何晓梅 刘立凡 阮彩群 仇永婷 (2765)

混凝沉淀前处理对丙烯酸丁酯废水陶瓷膜过滤膜污染的影响 ..... 陈 叶 宋玉栋 常福成 王百党 马天武 周岳溪 崔俊华 (2772)

含表面活性剂的采油废水催化氧化处理 ..... 刘宇程 袁建梅 廖斯丞 田 丰 (2779)

UV/Fenton 技术处理某工厂高浓度乳化油废水 ..... 董晓清 李 继 邵培兵 吕小梅 (2785)

$Cu^{2+}$  助芬顿法处理高浓度邻苯二甲酸二甲酯废水 ..... 周午阳 张朝升 孙志民 张明杨 阳立平 (2789)

序批式气升环流反应器处理硝基苯废水 ..... 谷静静 吴锦华 陈国才 李 平 (2795)

不同酶强化污泥为燃料微生物燃料电池特性对比分析 ..... 刘志华 刘春华 夏畅斌 赵文玉 蒋朝晖 晏永祥 王 琮 李小明 杨 麒 (2800)

丙烯腈废水及几种处理工艺出水的毒性 ..... 张 凯 唐景春 吴 颖 邴和生 (2809)

聚合氯化铝混凝强化新生态铁锰复合氧化物吸附去除水中的磷 ..... 吕建波 郝 婧 苏润西 刘会娟 曲久辉 (2817)

游泳池中隐孢子虫卵囊替代物的去除 ..... 路 平 袁 涛 冯启言 李 敬 孙 悦 李 庭 (2822)

红枫湖水体中叶绿素 a 的遥感监测 ..... 王 喆 穆 悦 马良瑞 安裕伦 (2827)

阿科蔓氧化塘净化城市微污染河水中试研究 ..... 赵志刚 张永祥 李志元 李维垚 (2833)

Fenton 法处理垃圾渗滤液的参数优化及反应动力学模型 ..... 查甫更 张明旭 徐美娟 (2837)

臭氧预氧化处理葡萄酒废水 ..... 李金成 张 旭 张慧英 刘继伟 夏文香 (2843)

焦化废水中 COD、挥发酚和硫氰化物同步高效去除 ..... 陆洪宇 孙亚全 董春娟 耿昭宇 (2848)

非金属矿物对柠檬酸残液中酸类吸附工艺 ..... 谈亦奇 郭志有 李蛟龙 张 林 孙福新 周岩民 高 峰 (2853)

3 种短链脂肪酸对活性污泥储存 PHA 的影响 ..... 秦 清 张艳萍 (2859)

臭氧光电催化耦合处理炼油反渗透浓水 ..... 谢陈鑫 滕厚开 李肖琳 秦微 赵 慧 郑书忠 张艳芳 (2865)

城市内河沉积物硝态氮释放行为的模拟研究 ..... 余荣台 (2870)

纳米二氧化钛复合石墨烯催化剂的制备及处理染料废水 ..... 张志军 胡 涓 陈整生 王华海 (2875)

多元微电解填料对煤制油废水预处理的影响 ..... 秦树林 王忠泉 吴洪锋 钱建英 (2880)

负载纳米  $TiO_2$  凹凸棒黏土的制备表征及对  $Mn^{2+}$  的吸附性能 ..... 杨佳静 管振杰 王 冠 张 念 全云霄 李静萍 (2885)

|                                         |     |     |     |           |     |           |           |           |
|-----------------------------------------|-----|-----|-----|-----------|-----|-----------|-----------|-----------|
| 絮凝与生物强化组合技术处理油田含聚污水 .....               | 颜珩烨 | 张忠智 | 代吉建 | 张 敏       | 王京秀 | 唐雪冰       | 申 洁       | 赵立平(2889) |
| 城市区域不同屋顶降雨径流水质特征 .....                  | 龙剑波 | 李兴扬 | 王书敏 | 郝有志(2895) |     |           |           |           |
| 应用加载磁混凝处理微污染河水 .....                    |     |     |     |           |     |           |           | 李继香(2901) |
| 微波-Fenton 法处理 EDTA-Cu-Ni 废水的工况与效能 ..... | 潘汉平 | 林亲铁 | 邱川展 | 肖笑萍       | 潘夏玲 | 李天春(2906) |           |           |
| EDTA 对氨基磷酸树脂去除水中 Cu(II) 性能的影响 .....     | 吴 边 | 姜英男 | 花 铭 | 牛英杰       | 潘丙才 | 张全兴(2913) |           |           |
| 改性高炉渣对染料的吸附动力学及热力学研究 .....              | 沈俊菊 | 王丽娟 | 李海霞 | 李彦儒(2918) |     |           |           |           |
| 牡蛎壳粉末投加 UASB 反应器的运行特性 .....             |     |     |     |           |     | 施建臣       | 熊小京(2925) |           |
| 4 种高级氧化法处理高浓度正丙醇废水的动力学比较 .....          | 曾惠明 | 范蕊  | 程慎玉 | 沈晓莉       | 徐天有 | 金崇明(2931) |           |           |
| Plackett-Burman 法筛选污水中氨氮去除的主要影响因素 ..... |     |     |     |           |     | 石 广(2936) |           |           |
| 活性焦吸附处理一硝基甲苯(MNT)废水 .....               |     |     |     | 夏超波       | 朱维耀 | 叶正芳(2941) |           |           |
| 电絮凝处理牛仔布印染废水 .....                      | 代冬梅 | 徐 睿 | 王玉军 | 李 婷       | 韩 丽 | 郭鹏鹏(2947) |           |           |

## 大气污染防治

|                                                                                                                |     |     |           |           |           |           |  |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| 石家庄市道路交通环境 NO <sub>x</sub> 污染水平及 ARMA 模型预测 .....                                                               | 赵文霞 | 秦志英 | 马 玲(2952) |           |           |           |  |  |
| 烟气成分对负载 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 聚苯硫醚纤维脱除烟气中 Hg <sup>0</sup> 的影响 ..... |     |     |           |           |           |           |  |  |
| 低温等离子体氧化氨气影响因素及动力学研究 .....                                                                                     | 李国平 | 胡志军 | 李建军       | 杨振亚       | 王志良       | 陈建秋(2963) |  |  |
| 响应面法优化袋式除尘器脉冲清灰性能 .....                                                                                        | 姜 洋 | 谭志洪 | 刘丽冰       | 王作杰       | 魏林生(2969) |           |  |  |
| 诱导喷嘴改进滤筒清灰效果的数值模拟 .....                                                                                        | 张 情 | 钱云楼 | 毕远霞       | 陈俊冬(2975) |           |           |  |  |

## 固体废物处置

|                                |     |     |           |           |           |           |           |           |
|--------------------------------|-----|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 抗菌处理对含硫煤矸石污染物释放的原位控制作用 .....   | 付天岭 | 吴永贵 | 罗有发       | 李 江       | 张朝玉       | 杨 光(2980) |           |           |
| 石灰投加与搅拌对生态厕所的灭菌效果 .....        | 于真真 | 王晓昌 | 船水尚行      | 李 倩(2987) |           |           |           |           |
| 固化/稳定化处理污泥填埋气液转化模式 .....       | 边 博 | 周灵君 | 屈 阳       | 李 磊(2991) |           |           |           |           |
| 餐厨垃圾和绿化废弃物混合堆肥的试用 .....        | 沈洪艳 | 李 敏 | 杨金迪       | 高吉喜       | 杨 雷       | 白 婧(2997) |           |           |
| 利用霉菌净化糖厂滤泥方法的优化 .....          | 陈宝娣 | 李 宁 | 刘洪波       | 郭继强(3005) |           |           |           |           |
| 碱液预处理玉米秸秆的条件优化及添加剂的选择 .....    | 姚晓琰 | 王润娟 | 吕学斌       | 张书廷(3011) |           |           |           |           |
| 电动力学技术去除剩余污泥中铜、锌条件优化 .....     | 周邦智 | 吕 昕 | 牛卫芬(3018) |           |           |           |           |           |
| 废弃印刷电路板上电子元器件拆卸新工艺及其机理 .....   | 张明星 | 陈俊东 | 陈海焱       | 王建波       | 徐 贤(3023) |           |           |           |
| 不同助剂增韧改性 W-EP/PVC 复合材料性能 ..... | 宋玉宁 | 陆书玉 | 罗丽娟       | 张士兵       | 宋鹏程(3029) |           |           |           |
| 优势菌种对餐厨垃圾高温好氧消化的促进 .....       | 阳小宇 | 梁彦杰 | 吴新华       | 谢炜平(3035) |           |           |           |           |
| 组合菌株固态发酵鱼粉废液和豆粕工艺研究 .....      | 袁科平 | 毛 涛 | 曹喜秀       | 韦杨帆(3041) |           |           |           |           |
| 调理剂对堆肥产品重金属生物有效性的影响 .....      |     |     |           |           |           |           |           |           |
| 酸化油渣与膨胀型阻燃剂协效阻燃环氧树脂 .....      | 葛 骁 | 李买军 | 张盛华       | 马登玉       | 王小治       | 丁 敬       | 褚艳春       | 封 克(3047) |
|                                | 陈宝兰 | 赵 丹 | 董廷茂       | 戴旭        | 孙成龙       | 李佳轩       | 焦春芳(3053) |           |

## 环境生物技术

|                          |     |           |     |           |     |     |           |  |
|--------------------------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----|-----------|--|
| 高温好氧反硝化菌的分离鉴定及脱氮特性 ..... | 郝敏娜 | 杨云龙(3058) |     |           |     |     |           |  |
| 氨氧化菌群的筛选及发酵条件的优化 .....   | 徐 璐 | 刘东方       | 高 芳 | 张国威       | 于 洁 | 刘 杰 | 魏岩松(3063) |  |
| 稠油降解微生物的筛选鉴定及其降解特性 ..... | 刘宪斌 | 任丽君       | 田胜艳 | 田 婵(3069) |     |     |           |  |

## 土壤污染防治

|                               |     |           |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------------|-----|-----------|--|--|--|--|--|--|
| 铀胁迫对植物光合特性的影响及植物对铀的吸收转移 ..... | 曾 峰 | 唐永金(3075) |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------------|-----|-----------|--|--|--|--|--|--|

## 生态工程

|                        |     |     |     |     |     |     |     |           |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| 广州市白云人工湖生态修复工程设计 ..... | 唐清华 | 高 强 | 庞志研 | 毕温凯 | 祝慧娜 | 肖 韬 | 林同云 | 袁兴中(3083) |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|

## 环境监测

|                                |     |           |  |  |  |  |  |  |
|--------------------------------|-----|-----------|--|--|--|--|--|--|
| ORS-ICP-MS 测定工业污泥中的重金属元素 ..... | 张 萍 | 谢华林(3089) |  |  |  |  |  |  |
|--------------------------------|-----|-----------|--|--|--|--|--|--|

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Prospects and advances of comprehensive utilization of electrolytic manganese residue .....                                                                                                           | Wu Jianfeng Song Mousheng Xu Xiaohong Cheng Hao Rao Zhenggang(2645)                                              |
| Target particle size of ultra-fine grit removal system of mountainous urban .....                                                                                                                     | He Qiang Wang Qi Hu Cheng Xu Zhiheng Li Hua(2653)                                                                |
| Deep treatment of coking wastewater with combination of heterogeneous catalytic Fenton reagent oxidation and coagulation-sedimentation process .....                                                  | Wang Jianbing Shi Ting Cheng Junyang Li Wujun Huang Qing(2658)                                                   |
| Treatment effect of hydrolysis-acidification + A/O process on organics with different molecular weight in petrochemical wastewater .....                                                              | Liu Miaoru Xi Hongbo Zhou Yuexi Chen Xuemin Fu Xiaoyong(2665)                                                    |
| Adsorption of Cr ions ( VI ) by modified activated carbon .....                                                                                                                                       | Ma Ye Liu Bin Sun Nan Ma Huanhuan Bao Ligen Cheng Huiwu Zhou Jianbin(2672)                                       |
| Application of automated identification and quantification system with a database ( AIQS-DB ) to evaluate removal efficiency of organic micropollutants by two wastewater reclamation processes ..... | Tian Zhe Zhang Yu Yuan Hongying Huo Yingbin Yang Min Tang Fusheng Li Dianhai(2677)                               |
| Design and operation effect of magnetic field and photocatalysis coupling reactor .....                                                                                                               | Xie Qingjie Jiang Zhihui Wu Chundu Zheng Kun(2685)                                                               |
| Preparation of macromolecular heavy metal flocculant MCC and its performance of copper and turbidity removal .....                                                                                    | Zhang Cuiling Zhang Mingyue Chang Qing Wang Gang Li Shan(2690)                                                   |
| Characteristics of extracellular polymeric substances on nucleation of anaerobic granular sludge .....                                                                                                | Shao Youlian Miao Hengfeng Ren Hongyan Zhao Mingxing Ruan Wenquan(2697)                                          |
| Reseparation of underflow sludge by grit-sludge separator .....                                                                                                                                       | Ji Fangying Yan Dachao Fan Jianping Yan Peng(2703)                                                               |
| Removal of $Mn^{2+}$ in wastewater with new adsorbent of composite bentonite .....                                                                                                                    | Xiao Liping Wei Fang Li Yue Wang Bingbing Pei Ge(2707)                                                           |
| Effects of physiological characteristics and microcystin yield on <i>Microcystis aeruginosa</i> cultured with carbon sources .....                                                                    | Wang Yuping Yuan Xianzheng Shi Xiaoshuang Zou Hua Guo Rongbo(2714)                                               |
| Apparent kinetics study on degradation of atrazine by microwave-assisted photocatalytic process .....                                                                                                 | Liao Wenchao Xu Su Wang Lei Yan Bin Song Yi(2719)                                                                |
| Removal of Congo red from aqueous solution using cationic surfactant-modified magnetite/zeolite composite as adsorbent .....                                                                          | Lin Jianwei Wang Xinrui Zhan Yanhui Wang Hong Ouyang Dan Huang Na(2725)                                          |
| Fluoride removal by electro-adsorption with plate carbon aerogel electrode .....                                                                                                                      | Sun Wentong Wang Yili(2733)                                                                                      |
| Treatment of simulated sodium fosfomycin pharmaceutical wastewater using Fenton-hydrolysis acidification-contact oxidation process .....                                                              | Fan Jie Song Yonghui Zhang Panyue Hu Xinqi Zeng Ping Li Xiaohong(2741)                                           |
| Treatment of river wastewater by a contact oxidation process with suspended chain aerator .....                                                                                                       | Xiong Zhengwei Lu Sen Wang Zhiyong Guo Qingwei Yang Bohao Sun Ping(2748)                                         |
| Optimization on preparation technique of polymer composite flocculants using Box-Behnken response surface methodology .....                                                                           | Song Weilong Dai Youzhi Tang Bin Xu Youze Cheng Yingxiang Qiu Yaqun(2753)                                        |
| Application of response surface methodology to optimization of composite of bioflocculant and PAC in coating wastewater treatment .....                                                               | He Xun Zeng Guangming Guo Junyuan Yan Ming Zhang Cheng(2760)                                                     |
| Effects of an enhanced coagulation process by modified attapulgite on treatment of low turbidity and high algae-laden water .....                                                                     | Ling Huishi Wang Zhihong He Xiaomei Liu Lifan Ruan Caiqun Qiu Yongting(2765)                                     |
| Effect of coagulation pretreatment on fouling of ceramic membrane for filtration of butyl-acrylate wastewater .....                                                                                   | Chen Ye Song Yudong Chang Fucheng Wang Baidang Ma Tianwu Zhou Yuexi Cui Junhua(2772)                             |
| Experiment on catalytic oxidation of oilfield wastewater containing surfactant .....                                                                                                                  | Liu Yucheng Yuan Jianmei Liao Sicheng Tian Feng(2779)                                                            |
| Treatment of high concentration emulsified oil wastewater of a factory with UV/Fenton .....                                                                                                           | Dong Xiaoping Li Ji Shao Peibing Lyu Xiaomei(2785)                                                               |
| Treatment of wastewater containing high-concentration dimethyl phthalate by Fenton oxidation under $Cu^{2+}$ catalysis .....                                                                          | Zhou Wuyang Zhang Chaosheng Sun Zhimin Zhang Mingyang Yang Liping(2789)                                          |
| Treatment of nitrobenzene-containing wastewater by a sequencing internal loop airlift reactor .....                                                                                                   | Gu Jingjing Wu Jinhua Chen Guocai Li Ping(2795)                                                                  |
| Comparison on microbial fuel cell using sludge enhanced by different enzyme .....                                                                                                                     | Liu Zhihua Liu Chunhua Xia Changbin Zhao Wenyu Jiang Zhaozhui Yan Yongxiang Wang Qiong Li Xiaoming Yang Qi(2800) |
| Toxicity of acrylonitrile wastewater and several effluents from different treatment processes .....                                                                                                   | Zhang Kai Tang Jingchun Wu Ying Li Hesheng(2809)                                                                 |
| Adsorptive removal of phosphorus using freshly formed Fe-Mn binary oxide enhanced by PACl coagulation .....                                                                                           | Lyu Jianbo Hao Jing Su Runxi Liu Huijuan Qu Jiuhui(2817)                                                         |
| Pilot-scale studies on <i>Cryptosporidium</i> oocysts surrogate removal from swimming pool .....                                                                                                      | Lu Ping Yuan Tao Feng Qiyao Li Jing Sun Yue Li Ting(2822)                                                        |
| Study on remote sensing monitoring of water chlorophyll-a in Hongfeng Lake .....                                                                                                                      | Wang Zhe Mu Yue Ma Liangrui An Yulun(2827)                                                                       |
| Pilot-scale research on treatment of micro-polluted river water by Aquamats-oxidation pond .....                                                                                                      | Zhao Zhigang Zhang Yongxiang Li Zhiyuan Li Weiyao(2833)                                                          |
| Optimization and kinetic study of Fenton process for treatment of landfill leachate .....                                                                                                             | Zha Fugeng Zhang Mingxu Xu Meijuan(2837)                                                                         |
| Winery wastewater treatment by $O_3$ pre-oxidation .....                                                                                                                                              | Li Jincheng Zhang Xu Zhang Huiying Liu Jiwei Xia Wenxiang(2843)                                                  |
| Removal of COD ,volatile phenol and thiocyanate from coking wastewater .....                                                                                                                          | Lu Hongyu Sun Yaqun Dong Chunjuan Geng Zhaoyu(2848)                                                              |
| Adsorption process treatment of acids in citric acid raffinate by non-metallic minerals .....                                                                                                         | Tan Yiqi Guo Zhiyou Li Jiaolong Zhang Lin Sun Fuxing Zhou Yanmin Gao Feng(2853)                                  |
| Impact of three short-chain fatty acids on PHA storage by activated sludge .....                                                                                                                      | Qin Qing Zhang Yanping(2859)                                                                                     |
| Treatment of reverse osmosis concentrate of oil refining wastewater by coupling ozonation and photoelectrocatalysis .....                                                                             | Xie Chenxin Teng Houkai Li Xiaolin Qin Wei Zhao Hui Zheng Shuzhong Zhang Yanfang(2865)                           |

|                                                                                                                                                                              |                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Simulation study of nitrate nitrogen release in sediments of urban rivers .....                                                                                              | Yu Rongtai(2870)                                                                                    |
| Synthesis of nano-TiO <sub>2</sub> catalyst and graphene and its catalytic performance to treat dyeing wastewater .....                                                      | Zhang Zhijun Hu Juan Chen Zhengsheng Wang Huahai(2875)                                              |
| Influence of multiple micro-electrolysis filler on coal-oil wastewater pretreatment .....                                                                                    | Qin Shulin Wang Zhongquan Wu Hongfeng Qian Jianying(2880)                                           |
| Preparation, characterization of adsorption effect to Mn <sup>2+</sup> of attapulgite adsorbent loaded nano TiO <sub>2</sub> .....                                           | Yang Jiajing Guan Zhenjie Wang Guan Zhang Nian Tong Yunxiao Li Jingping(2885)                       |
| Treat ment of oilfield sewage by combination technology of flocculation and bioaugmentation .....                                                                            | Yan Hengye Zhang Zhongzhi Dai Jijian Zhang Min Wang Jingxiu Tang Xuebing Shen Jie Zhao Liping(2889) |
| Water quality of stormwater runoff from different roofs in urban region .....                                                                                                | Long Jianbo Li Xingyang Wang Shumin Hao Youzhi(2895)                                                |
| Application of magnetic coagulation process for slightly polluted river water treatment .....                                                                                | Li Jixiang(2901)                                                                                    |
| Conditions and performance in EDTA-Cu-Ni wastewater treatment with microwave-Fenton method .....                                                                             | Pan Hanping Lin Qintie Qiu Chuanzhan Xiao Xiaoping Pan Xialing Li Tianchun(2906)                    |
| Effect of EDTA on Cu(II) removal from aquatic solution by using aminophosphonic acid resin .....                                                                             | Wu Bian Jiang Yingnan Hua Ming Niu Yingjie Pan Bingcai Zhang Quanxing(2913)                         |
| Adsorption kinetics and thermodynamics of dyes on modified blast furnace slag .....                                                                                          | Shen Junju Wang Lijuan Li Haixia Li Yanru(2918)                                                     |
| Study on operational characteristics of UASB reactor with adding oyster shell powder .....                                                                                   | Shi Jianchen Xiong Xiaojing(2925)                                                                   |
| Kinetic comparison on treatment of wastewater containing high concentration of 1-propanol with four types of advanced oxidation processes .....                              | Zeng Huiming Fan Rui Cheng Shenyu Shen Xiaoli Xu Tianyou Jin Chongming(2931)                        |
| Application of plackett-burman design for determining key factors of ammoniacal nitrogen removal from wastewater .....                                                       | Shi Guang(2936)                                                                                     |
| Adsorption of mononitrotoluene(MNT) wastewater on active coke .....                                                                                                          | Xia Chaobo Zhu Weiyaoy Ye Zhengfang(2941)                                                           |
| Treatment of denim dyeing and printing wastewater by electric flocculation .....                                                                                             | Dai Dongmei Xu Rui Wang Yujun Li Ting Han Li Guo Pengpeng(2947)                                     |
| Pollution level and ARMA model forecast of NO <sub>x</sub> in Shijiazhuang road traffic ambient air .....                                                                    | Zhao Wenxia Qin Zhiying Ma Ling(2952)                                                               |
| Impact of flue gas constituents on Hg <sup>0</sup> removal of polyphenylene sulfide fiber loaded with V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ..... | Fan Hongbing Diao Yongfa Li Pan Chen Qiang Wang Longjie(2957)                                       |
| Study of influencing factors and kinetics of ammonia degradation with non-thermal plasma technology .....                                                                    | Li Guoping Hu Zhijun Li Jianjun Yang Zhenya Wang Zhiliang Chen Jianqiu(2963)                        |
| Optimization of performance of pulse-jet cleaning of fabric filters using response surface methodology .....                                                                 | Jiang Yang Tan Zhihong Liu Libing Wang Zuojie Wei Linsheng(2969)                                    |
| Numerical simulation of induction nozzle improving dust-cleaning efficiency of filters .....                                                                                 | Zhang Qing Qian Yunlou Bi Yuanxia Chen Jundong(2975)                                                |
| Effects of antimicrobial treatment on in-situ control of contaminants from sulphur-containing coal gangue .....                                                              | Fu Tianling Wu Yonggui Luo Youfa Li Jiang Zhang Chaoyu Yang Guang(2980)                             |
| Effect of lime addition and mixing on pathogen inactivation in a composting toilet .....                                                                                     | Yu Zhenzhen Wang Xiaochang Funamizu Naoyuki Li Qian(2987)                                           |
| Laws of gas production and liquid transformation solidification/stabilization sludge landfill .....                                                                          | Bian Bo Zhou Lingjun Qu Yang Li Lei(2991)                                                           |
| Kitchen waste and greening waste composting trial .....                                                                                                                      | Shen Hongyan Li Min Yang Jindi Gao Jixi Yang Li Bai Jing(2997)                                      |
| Optimization of method for purifying sugar mill filter mud with mould .....                                                                                                  | Chen Baodi Li Ning Liu Hongbo Guo Jiqiang(3005)                                                     |
| Optimization of pretreatment conditions for corn straw with alkali liquor and selection of additives .....                                                                   | Yao Xiaoyan Wang Runjuan Lyu Xuebin Zhang Shuting(3011)                                             |
| Condition optimization of electrokinetics removal of copper and zinc from surplus sludge .....                                                                               | Zhou Bangzhi Lyu Xin Niu Weifen(3018)                                                               |
| New process and mechanism of dismantling on electric components from waste printed circuit boards .....                                                                      | Zhang Mingxing Chen Jundong Chen Haiyan Wang Jianbo Xu Xian(3023)                                   |
| Performance of waste epoxy/PVC composites toughening modified by different additives .....                                                                                   | Song Yuning Lu Shuyu Luo Lijuan Zhang Shibing Song Pengcheng(3029)                                  |
| Acceleration of thermophilic aerobic digestion of food residue by effective strains .....                                                                                    | Yang Xiaoyu Liang Yanjie Wu Xinhua Xie Weiping(3035)                                                |
| Research on solid-state fermentation by combined strains with fish meal wastewater and soybean meal .....                                                                    | Yuan Keping Mao Tao Cao Xixiu Wei Yangfan(3041)                                                     |
| Effect of conditioners on bioavailability of heavy metals in sludge compost .....                                                                                            | Ge Xiao Li Maijun Zhang Shenghua Ma Dengyu Wang Xiaozhi Ding Jing Chu Yanchun Feng Ke(3047)         |
| IFR-Acid residue synergistic flame retarding epoxy resin .....                                                                                                               | Chen Baolan Zhao Dan Dong Yanmao Dai Xu Sun Chenglong Li Jiaxuan Jiao Chunfang(3053)                |
| Isolation and identification of a thermophilic aerobic denitrifier and its denitrification characteristics .....                                                             | Hao Minna Yang Yunlong(3058)                                                                        |
| Screening of ammonia-oxidizing bacteria and optimization of fermentation conditions .....                                                                                    | Xu Lu Liu Dongfang Gao Fang Zhang Guowei Yu Jie Liu Jie Wei Yansong(3063)                           |
| Screening and identification of thick oil degrading microorganism and its degradation characteristics .....                                                                  | Liu Xianbin Ren Lijun Tian Shengyan Tian Chan(3069)                                                 |
| Effects of uranium stress on plant photosynthetic characteristics and uptake and translocation of uranium in plants .....                                                    | Zeng Feng Tang Yongjin(3075)                                                                        |
| Engineering design of ecological rehabilitation for Baiyun artificial lake in Guangzhou .....                                                                                | Tang Qinghua Gao Qiang Pang Zhiyan Bi Wenkai Zhu Huina Xiao Tao Lin Tongyun Yuan Xingzhong(3083)    |
| Determination of heavy metal elements in industrial sludge by ORS-ICP-MS .....                                                                                               | Zhang Ping Xie Hualin(3089)                                                                         |

# 电解锰渣的综合利用进展与研究展望

吴建锋<sup>1</sup> 宋谋胜<sup>1,2\*</sup> 徐晓虹<sup>1</sup> 成昊<sup>1</sup> 饶郑刚<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 铜仁学院物理与电子科学系, 铜仁 554300)

**摘要** 电解锰渣是电解金属锰时产生的酸性滤渣, 含有大量有害物质。随着电解锰行业的快速发展, 大量堆放填埋的电解锰渣引发了严重的水土、生态环境污染问题, 对锰渣的无害化处理与资源化利用已成为电解锰行业和环保领域的研究热点。在电解锰渣特性的分析基础上, 对国内外电解锰渣的综合利用进展(如锰离子回收、肥料制作和建筑材料应用)进行了回顾, 分析了锰渣各种资源化利用方法的优缺点。最后, 展望了电解锰渣的研究与应用前景, 旨在为锰矿资源的可持续性开发与电解锰渣的综合回收利用提供参考。

**关键词** 电解锰渣 综合利用 进展 展望

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)07-2645-08

## Prospects and advances of comprehensive utilization of electrolytic manganese residue

Wu Jianfeng<sup>1</sup> Song Mousheng<sup>1,2</sup> Xu Xiaohong<sup>1</sup> Cheng Hao<sup>1</sup> Rao Zhenggang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Department of Physics and Electronic Science, Tongren University, Tongren 554300, China)

**Abstract** Electrolytic manganese residue (EMR) is a kind of filtered acid residue from the process of electrolysis manganese (EM) production, and contains large amounts of hazardous substances. The rapid development of EM industry has produced a large number of stacked and landfilled EMR, which has caused the serious water/soil and ecological environment problems. The harmless disposal and resource utilization of EMR has become a research hotspot in the fields of EM and environment protection. Based on the analysis of the characteristics of EMR, the research advances at home and abroad regarding the comprehensive utilization of EMR (e. g. Mn-ion recovering, fertilizer-producing, and applications of building materials) were summarized, and the advantages and disadvantages of the resource utilization ways of EMR were reviewed too. Furthermore, the development and application prospects of EMR were predicted. It is expected that this work could contribute to the sustainable development of Mn-ore resource and the comprehensive utilization of EMR.

**Key words** electrolytic manganese residue; comprehensive utilization; advance; prospect

金属锰作为一种重要的冶金、化工原料, 是国民经济中重要的基础物资和国家重要战略资源之一, 有“战略金属”之称。200 系列不锈钢的问世, 推动了电解金属锰迅速发展为一个极大的产业。电解锰行业作为典型的湿法冶金行业, 是一个典型的高能耗、高污染、高排放的“三高”行业, 它在促进各地经济快速发展的同时也引发了诸如废水、废渣等严重的环境污染问题, 其中电解锰渣的大量堆放与污染尤为突出<sup>[1,2]</sup>, 从而严重制约了电解锰产业的健康、有序和可持续发展。因此, 加强锰矿资源、尤其是锰尾矿和电解锰渣的回收综合利用, 既能保护环境、维护生态平衡, 又能实现锰矿资源的优化配置和可持

续发展。

## 1 电解锰渣的基本性能与污染危害

我国的锰矿资源主要是以碳酸锰矿为主的菱锰矿, 采用电解硫酸锰工艺来生产金属锰, 即以碳酸锰

基金项目: 国家“973”重点基础研究发展计划项目(2010CB227105);  
贵州省科学技术基金联合资助项目(LKT[2012]14)

收稿日期: 2013-06-25; 修订日期: 2013-08-07

作者简介: 吴建锋(1963~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新能源材料与工业固体废弃物利用。

E-mail: wujf@whut.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: sms071201@163.com

矿粉为原料,与硫酸进行反应而得到硫酸锰溶液,然后通过氧化、中和、净化(包括粗滤、净化、精滤)、电解及成品处理工序即得到电解金属锰及其酸性滤渣<sup>[3,4]</sup>。由于近年来对锰矿资源的滥采乱挖,造成了锰矿品味的日益降低,现每生产 1 t 金属锰将会产生 8~9 t 的锰渣。目前,我国是世界上最大的电解锰生产国,电解锰产量约占世界总产量的 98%<sup>[5]</sup>。表 1 列出了 2008—2012 年我国的电解锰生产、消费与出口情况<sup>[6]</sup>。从表 1 可见,前 4 年我国的电解锰产能增长了 1.28 倍、产量增长了 1.3 倍,2012 年较 2011 年产能下降了 10.4%、产量下降了 21.6%,开工率基本维持在 60% 左右(2012 年为 53.95%),出口率除 2008 年外均在 16% 以内。这一方面表明,我国电解锰生产的增长主要是国内市场需求旺盛拉动的结果,从而使得电解锰的表观消费量急增而出口比例大幅减少。另一方面也表明,大量金属锰的电解生产必然带来更多的锰渣。由于电解过程中大量使用硒和铬,所产生的大量锰渣必然会产生大量的含镉、铅、砷、铜、锌和锰等重金属有毒元素,而导致生态环境污染。

表 1 2008—2012 年我国电解锰生产、消费与出口情况  
Table 1 Situations of production,consumption and export for electrolysis manganese in our country in 2008—2012

| 项 目        | 年 份   |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|            | 2008  | 2009  | 2010  | 2011  | 2012  |
| 产 能(万 t/a) | 188   | 211   | 220   | 240   | 215   |
| 产 量(万 t/a) | 114   | 131   | 138   | 148   | 116   |
| 开工率(%)     | 60.64 | 61.09 | 62.72 | 61.67 | 53.95 |
| 出口量(万 t/a) | 30.53 | 15.46 | 22.15 | 16.20 | 13.05 |
| 出口率(%)     | 26.78 | 11.80 | 16.05 | 10.95 | 11.25 |

电解锰渣为黑色细小的泥糊状粉体废弃物,平均粒径小于 30 μm 的颗粒占 83.3%。由于在电解锰过程加入硫酸而呈酸性或弱酸性,其浸出液 pH 为 5.9~6.6。锰渣的湿紧堆密度为 2 029 kg/m<sup>3</sup>,保水性好,干粉紧堆密度为 976 kg/m<sup>3</sup>,直接排放时的平均含水率在 31.9%<sup>[7]</sup>。露天堆放则因贮存雨水而致使含水率更高,甚至呈浆体状,而长时间风干后锰渣颗粒会团聚在一起凝结成块。李坦平等<sup>[8]</sup>对电解锰渣烘干粉进行 X 射线荧光分析表明,锰渣的主要化学组成为 SiO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。张强等<sup>[9]</sup>研究表明,锰渣中主要结晶矿物为石英

(SiO<sub>2</sub>)、二水石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、莫来石及赤铁矿,根据硫酸钙含量可归为工业副产品石膏废弃物;当锰渣在加热到 1 200℃ 过程中,会严重失水和排放出 SO<sub>3</sub> 气体,其中的硫酸钙会发生晶型转变,即发生脱水转变:二水石膏成→β 型半水石膏→Ⅲ型无水石膏→Ⅱ型无水石膏→Ⅰ型无水石膏→分解与排气,最后为无定形玻璃相。

电解锰渣主要含有锰、可溶性盐类及其他固态矿物成分,其中含硫酸盐、氨氮、硒、锰离子的浓度极高,其成分暂未列入国家危险废物名录,属一般工业固体废物(Ⅱ类)<sup>[10]</sup>。姜焕伟等<sup>[11]</sup>发现,电解锰渣中的硫酸盐、氨氮和锰的最高含量可分别达到 63 324、2 987 和 34 762 mg/kg,砷、汞、硒的含量也较高,最大值可达 3 819、3 213 和 3 018 mg/kg。胡南等<sup>[12]</sup>发现,锰渣浸出液中 ρ(镉)较高,高出《污水综合排放标准(GB8978—1996)》中的一级标准 4.1 倍,也高出《有色金属工业固体废物浸出毒性实验方法标准(GB5086—85)》中的规定值,因此锰渣在处置前应先进行无害化处理。目前对电解锰渣的主要处理方式是堆放和填埋。美国和日本等发达国家通常将废锰渣与消石灰混合固化处理后,掩埋在处理场。而我国则将废锰渣送到堆场,筑坝湿法堆存或填埋。这些大量堆积的锰渣不但造成工业原料的严重浪费(锰渣中还含有约 2% 的锰),而且还会对环境造成严重危害<sup>[13,14]</sup>:占用大量土地、污染土壤,影响土壤结构、污染地表地下水资源,破坏生态、污染大气与周边环境。另外,锰渣中的可溶性矿物元素会直接威胁动物和人类的健康,如过量锰元素易使人类肝功能受损、神经系统功能障碍。过量硒则易引起头发脱落、指甲变形。锰渣既是可循环利用的资源,大量闲置则又会对环境和生态造成危害,较高的环境污染极大地限制了锰渣的再利用。

2 电解锰渣的综合利用进展

根据主要的化学成分和矿物组成,电解锰渣归属于 Cao-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 陶瓷体系。如果经过一定的处理和其他混料添加,完全可以实现锰渣的有效回收与综合资源化利用,从而减少对环境的污染,产生良好的经济效益、环境效益和社会效益。目前,人们对电解锰渣的回收与资源化利用开展了广泛的研究<sup>[15,16]</sup>,如从电解锰渣中提取金属锰、用作水泥缓凝剂、制备陶瓷砖、制作蜂窝型煤燃料、生产锰肥、

用作路基材料等。

## 2.1 从电解锰渣中回收金属锰

锰矿石品位低、提取工艺限制和压滤工艺限制等造成了电解锰渣中仍残留了一定量的锰。锰渣中残留了30%以硫酸锰形式存在的电解液,由锰渣带走的可溶性锰约占锰渣干重的1.5%~2%左右,造成锰资源的浪费且污染环境,具有回收利用价值。一些学者<sup>[17-19]</sup>提出了对低品位锰矿石进行富集的方法来降低锰渣中的残留锰量以间接实现锰的回收,如磁选、电浸、热液浸取、热熔、超声、酸浸等,但工艺复杂、成本较高且会导致二次污染,从而限制了实践应用。王星敏等<sup>[20]</sup>采用水洗酸解法来回收锰渣中的锰,设计了合理的清水量、酸量及温度对锰浸出条件的影响,获得了97.3%的回收率,并且发现温度和酸度对锰离子的浸出影响明显。Tao C. Y. 等<sup>[21]</sup>用碳酸铵作沉淀剂,用铵盐沉淀法回收锰渣中的可溶性锰,达到了99.8%的回收率。通过添加氨水和二氧化碳与可溶性锰反应也可得到纯度较高的碳酸锰沉淀<sup>[22]</sup>,从而为回收锰渣中可溶性锰提供一种新方法。利用超声波辅助也能提高锰渣中锰的浸取效率。Li H. 等<sup>[23]</sup>在硫酸-盐酸溶剂中采用超声辅助浸取锰渣中的锰,达到了90%以上的浸出率。Ouyang Y. Z. 等<sup>[24]</sup>利用浸取助剂+超声辅助来浸取锰渣中的锰,极大地缩短了浸取时间和提高了锰的浸出率。

另外,细菌对锰的浸出也常应用于低品位锰矿和锰盐<sup>[25,26]</sup>。细菌浸矿技术是利用细菌的直接或间接作用来浸出矿物矿渣中的有用元素,如采用生物细菌浸取的方法来提取锰渣中的 $Mn^{2+}$ 来实现选冶短流程矿石处理,该技术已被应用于废弃印制板、硫砷钢矿、污染沉积物等<sup>[27]</sup>。黄玉霞等<sup>[28]</sup>和李焕利等<sup>[29]</sup>用 *Serratia* sp. 和 *Fusarium* sp. 等生物细菌成功地浸出了锰渣中的锰,获得了明显的浸出效果。Xin B. P. 等<sup>[30]</sup>用硫氧化细菌和黄铁矿浸出菌也能回收锰渣中的锰,如用硫氧化细菌浸取9 d后可最大获得93%的锰浸出率,用黄铁矿菌则能获得最大81%的锰浸出率。微生物细菌种类对浸出锰渣中的锰及其他重金属离子影响极大,若能找到合适菌种,微生物浸取将是一个极具潜力的回收锰渣中锰及其他金属离子的方法。

## 2.2 电解锰渣制作肥料

电解锰渣中含有包括有机质、硫酸铵、锰、硒、氮、钾、钠、铁、硼等在内的营养元素或物质,这些对农作物生长表现出较好的正效应,能提供全价肥料,

是植物生长所必需的。锰渣在田地里适量地施用能促进农作物的营养生长,是可以开发利用的新型肥料资源。王槐安<sup>[31]</sup>在锰渣中加入5%~10%的生磷矿粉进行磷化处理,制作出富含各种农作物所需营养成分的全价肥料。锰渣还能肥田改土、肥效稳定,能增强作物抗病、抗虫、抗旱、抗倒伏等能力,尤其能提高作物产量。兰家泉<sup>[32]</sup>研究了锰渣制作肥料对作物生长的影响,发现作物生长旺盛。同时,施用这种肥料后,改善了土地的理化性状,土壤疏松,有利于作物根系生长,增强了作物对矿物元素的吸收能力,相应地促进了作物生长、提高了作物产量。锰渣所含有的不同重金属离子会富集在玉米植株的不同生长部位而影响该部位的生长<sup>[33]</sup>,如铁离子富集在根部,镉离子富集在叶,铬离子则在根茎叶中含量差不多,而玉米籽中的重金属离子含量最高。但是曹建兵等<sup>[33]</sup>的研究也表明,锰渣种植玉米中的重金属离子含量明显高于土壤种植,如锰渣种植玉米中的Mn离子、Zn离子、Cr离子、Fe离子、Cd离子和Cu离子分别是土壤种植的9倍、4倍、2倍、2倍、20倍和5倍。这些高浓度的重金属离子会通过食物链毒化人体,如Zn离子浓度大于 $1.0 \times 10^{-5}$ 就会产生致癌作用,Cd离子浓度高于几个 $10^{-5}$ 就会产生“痛痛病”。将锰渣+锰矿石混合施于小麦时,能增加小麦生长的后期营养,改善其株高、穗长、穗粒数和百粒重,并提高小麦的叶绿素含量<sup>[34]</sup>。Zhou Z. G. 等<sup>[35]</sup>发现,混合施用锰渣+锰矿石能提高辣椒在花蕾期、开花期和结实期的叶绿素含量,并能提高辣椒的株高、茎宽、果长、质量和产量。

诸多研究表明,利用锰渣制作肥料来改善农作物的生长是基本可行的,但在作物种植的实际施用中却难以得到农民的认可而推广。这是由于锰渣的肥效缓慢,不如氮肥和磷肥的迅速和显著。另外,由于电解锰时使用了硫化物去除微量重金属,锰渣中含有的类似硫化物成分和其他有毒重金属元素会腐蚀作物的根系而导致对作物生长的负面影响,还会污染和危害作物的生长土壤。更重要的是,锰渣中的重金属离子会在植物中富集,通过食物链影响人体健康。因此,虽然利用锰渣制作肥料具有广阔前景,但锰渣直接与土壤混合种植作物时必须先解决锰渣中重金属离子的“毒化”危害,从而减小其对作物生长、环境污染和人体健康的威胁。

## 2.3 利用电解锰渣生产水泥

电解锰渣具有潜在的活性,其主要矿物为二水

石膏,已有研究<sup>[36,37]</sup>表明,锰渣可以作为水泥的轻骨料、缓凝剂、矿化剂、胶凝料、激发料等。在建筑材料如水泥生产中最大限度地提高锰渣掺量,不仅能节约大量水泥熟料,节约石灰石、粘土、煤等一次性资源,减少 CO<sub>2</sub> 排放而实现节能减排,还能降低水泥生产成本、提高锰渣的利用率,具有较好的环境效益和经济效益。水泥熟料磨成细粉与水相遇后会很快凝固,致使无法施工,在粉磨时掺入石膏就可调节凝固时间。锰渣中含有无水硫酸钙,其溶解度高于二水石膏,溶解速度稍低于二水石膏,因此,利用电解锰渣替代天然石膏作水泥的缓凝剂是可行的。刘惠章<sup>[38]</sup>研究了锰渣替代石膏生产水泥,发现锰渣的缓凝作用虽弱于天然石膏,但完全可替代天然石膏生产水泥,且经高温锻炼后的锰渣缓凝与增强作用明显高于低温烘干料。锰渣还可以用于水泥混凝土的生产。用锰渣掺合料替代部分水泥生产混凝土,可以改变混凝土的孔结构,提高混凝土的抗渗性、抗冻性和耐久性,并将有毒的重金属离子固化在水泥混凝土中<sup>[39]</sup>。由于锰渣中的水溶性锰被水泥水化产物包容吸附,锰渣水泥固化后的锰浸出率将减小,易使固化后水溶性 Mn<sup>2+</sup> 转化为不溶、低毒性的 MnO<sub>2</sub>,从而减小锰渣对环境的危害。吕晓昕等<sup>[40]</sup>将锰渣用于硫磺混凝土的生产,与普通硅酸盐水泥相比,硫磺混凝土具有极低渗水率、超强抗腐蚀能力以及优异的力学性能。尽管锰渣可用于水泥及混凝土的生产,但实际中其最高掺入量只有 5%,较合适的掺入量仅 3%。掺入量如此之少,使得电解锰企业很难自建工厂投入生产。

## 2.4 电解锰渣制作墙体材料

电解锰渣主要含有 SiO<sub>2</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等,适合用作制砖原料,在制作黏土砖时可加一定量锰渣作为掺合料,制成的砖外形美观,强度很好。但是锰渣的掺量仍然很少,提高掺量会使砖的强度降低而影响质量。因此,研究锰渣添加比例高、黏土添加少、产品质量高的制砖技术仍具有广阔的开发前景。现有研究表明,锰渣可以制成各种砖。

免烧砖:砖制品成本主要体现在烧结上,免烧砖的优势就是避免了能源浪费,节省了烧结成本。蒋小花等<sup>[41]</sup>将 50% 电解锰渣、30% 粉煤灰、10% 生石灰、10% 水泥等胶凝材料按一定比例混合,掺入骨料,压制成锰渣免烧砖,自然条件下洒水养护 28 d 砖的抗压强度可达 10 MPa 以上,完全满足普通标砖使用标准。郭盼盼等<sup>[42]</sup>则将 60% 电解锰渣、20% 粉

煤灰、10% 石灰、10% 水泥等胶凝材料按一定比例混合,在养护温度 90℃ 时能制备出性能优良的免烧砖。万军等<sup>[43]</sup>用锰渣、细集料、水泥、生石灰和石膏加水制备了免烧的空心砌块砖,砌块强度达 5 ~ 25 MPa,空心率大于 25%,锰渣用量高达 40% 以上。

烧结砖:烧结砖具有保温隔热、调节湿度、隔音防火等优点。张金龙等<sup>[44]</sup>研究了电解锰渣-页岩-粉煤灰体系的烧结砖,发现当电解锰渣、页岩和粉煤灰的配比为 4:5:1、在 1 000℃ 的烧结温度下保温 2 h,砖体抗压强度达 22.6 MPa,浸出锰含量也降至 0.6 mg/L,优于国家标准。

陶瓷砖:张杰等<sup>[45]</sup>将除锰、铁后的酸浸锰残渣引入到陶瓷墙地砖的生产中,其中锰渣掺量为 30% ~ 40%,为锰渣的资源化利用开辟了一条有效的利用途径。胡春燕等<sup>[46]</sup>利用锰渣代替粘土、平板废玻璃和高岭土为主要原料,在 1 079℃ 温度下烧结 30 min,制成了吸水率为 1.86% 的陶瓷砖,该工艺中锰渣掺量高达 40%。由于该工艺使重金属锰离子溶入到了陶瓷砖主晶相锰钙辉石的晶格中而实现了对锰的解毒,从而解决了锰的环境污染问题。但因废玻璃含量高,烧结时易较早出现液相而降低烧结温度,导致陶瓷砖吸水率增加而降低使用性能。当用高铝矾土代替废玻璃时,则能提高烧结温度而获得性能良好的陶瓷砖。

蒸压砖:王勇<sup>[46]</sup>将电解锰渣用于制取蒸压砖,在没有掺入水泥的情况下,砖的强度最高只能达到 11 MPa 左右。当加入 10% ~ 20% 水泥、5% ~ 10% 的生石灰和适量的硅质材料后,所生产蒸压砖的抗压强度达到 20 ~ 30 MPa,抗折强度 4 ~ 6 MPa,锰渣掺入量高达 60%。在锰渣中掺入一定石灰、添加剂和水也可生产蒸压砖<sup>[47]</sup>,该技术已在贵州省松桃县的汇丰锰业公司投入应用,但目前该蒸压砖的市场销售还不明朗。

保温砖:甘四洋<sup>[48]</sup>利用泡沫塑料与电解锰渣复合制备保温砌砖,其锰渣的用量可达 20% ~ 40%,产品制备工艺简单、制作成本低廉、产品导热系数小、保温效果好。

## 2.5 电解锰渣制备釉和复合陶瓷

锰渣的化学成分大部分为玻璃质,含有制备釉所需的一部分组分,不需再配长石、硅石等原料,可简化配料工序。陈冀渝<sup>[49]</sup>利用锰渣、硅酸锆、铅丹和羧甲基纤维素制备了供建筑陶瓷用的光泽银黑釉,其中锰渣用量达到 54%。另外,将锰渣、高铝矾

土和高岭土按特定比例混合,加适量水造粒压制成型后,在  $1\ 290 \sim 1\ 300^{\circ}\text{C}$  温度下固相烧结  $25 \sim 35\ \text{min}$  能烧结出性能优良的刚玉-莫来石复相陶瓷材料<sup>[50]</sup>。该方法中锰渣用量可达  $38\% \sim 42\%$ ,且无二次污染。

## 2.6 电解锰渣用作路基材料

锰渣是一种活性材料,它作为水泥砂浆和混凝土的掺合料,能提高混凝土的应用性能而用作路基材料,同时还能被固化在水泥混凝土中而减弱锰渣对环境的毒害。不同规格的锰渣可用于铁路道渣,代替土石料筑造公路路基、底基层及路面。徐风广<sup>[51]</sup>用含锰废渣代替天然粘土与消石灰混合作为公路路基的回填土,结果表明,含锰废渣基本能够代替一般粘土作为公路路基的回填材料,其抗冻、抗水性能较好,膨胀率低。王朝成等<sup>[52]</sup>研究了石灰粉煤灰与磷石膏改性二灰对锰渣的稳定效果,证明了锰渣用作路面基层材料的可行性,锰渣用量达  $55\% \sim 92\%$ 。当然,大规模地推广锰渣在公路路基材料方面的应用,还得考虑去除锰渣中重金属离子的“毒化”影响而降低其对环境的影响。因为锰渣中的重金属离子会通过雨水渗透到路基附近的土壤,从而影响其周边的作物生长。

## 2.7 电解锰渣制作微晶玻璃

电解锰渣主要含有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等,这些适用于制造  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统或  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统的微晶玻璃。钱觉时等<sup>[53]</sup>以锰渣、碳酸钙、石英砂和碳酸镁等为原料,经混合-熔制成基础玻璃-成型-核化-晶化处理、退火及加工等过程制备了微晶玻璃。该方法中的锰渣掺量大( $75\% \sim 99\%$ )、生产能耗低、利于环保,其产品可广泛用作建筑装饰材料。

## 3 研究展望

上述对电解锰渣的利用途径虽好,但多半处于实验室研究阶段而未走向市场,并且受产品产量、质量和工艺成本的限制,其中锰渣的环境污染是制约其大规模应用的主要因素,堆放填埋依然是处理锰渣的主要方式。随着电解锰渣污染的日益严峻,如何变废为宝,彻底解决锰渣的环境污染,寻求锰渣的安全处置和综合资源化利用成为一个亟待解决的难题。我们可加强以下几方面的研究与探索:

### 3.1 提高电解锰技术与效率

电解锰渣中的重金属污染源于电解金属锰技术

的不彻底。因此,积极提升我国电解锰工业清洁生产水平,加强电解锰技术、污水处理技术及其相关装置的改进,如无铬钝化、无硒电解、严格控制水量的机械洗板、剥板机械化、废水除氨氮处理、废渣安全有效利用等,减少电解槽及管道的跑、冒、滴、漏现象,提高锰矿浸出效率。降低硫酸用量和减少渣量,提高金属回收率和电流效率,是实现电解锰工业持续、稳定、科学发展的重要技术措施。

### 3.2 探索回收锰渣中锰的新途径

研究多种途径(如物理法、化学法和生物菌种法等)回收锰渣中的锰及其他重金属离子,这是实现锰渣的无害化与资源化利用的前提。回收有价金属技术既能回收金属锰等资源而实现锰渣的资源化,又能有效降低锰渣的“毒化”负效应,减小对土壤和地下/地表水等的污染而实现锰渣的无害化。在解决锰渣的重金属离子污染中,寻找合适微生物菌种可以极大地降低成本、减少污染。

### 3.3 加强锰渣新型肥料的研究与应用

锰渣对小麦、水稻、玉米、辣椒等作物具有较好的肥效,但在实际的施肥中,利用锰渣制肥仍有诸多问题,如肥效作用缓慢,腐蚀作物的根系,土壤易板结,作物的茎叶生长过于发达等。另外,锰渣中含有的  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  及其他重金属离子等有毒成份,会对人体健康、生态环境造成严重的威胁和危害。因此,解决锰渣的“毒化”危害是锰渣制作肥料的前提。

### 3.4 利用锰渣开发功能材料

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  是生产锰锌氧软磁材料的重要原料之一,通常采用电解金属锰悬浮氧化法生产。但这种方法耗费了大量的金属锰,生产成本较高。谢超等<sup>[54]</sup>在锰渣中加入  $\text{SiO}_2$  制备出了磁性能较佳的掺杂锰锌铁氧体功能材料。李先柏等<sup>[55]</sup>用原生的菱锰矿粉直接制备了  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,省去了电解工序,降低了生产成本。由于锰渣仍残留一定量的金属锰,因此可以探索利用锰渣来制备  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,还可以探索利用锰渣来制备基础锰盐,如硫酸锰等,从而开辟另一条锰渣回收再利用的途径。

### 3.5 拓宽锰渣在建筑材料领域的应用

锰渣在建筑材料领域的用量大、成本低,因此应拓宽锰渣在水泥、混凝土、路基材料、陶瓷砖、墙砖、地砖等方面的应用,充分发挥锰渣在市政工程建设领域的用途,减少因锰渣堆放填埋而引发的生态与环境污染。这将是高效高量利用锰渣的重要途径。

当然对锰渣中重金属离子的“钝化”和“解毒”处置仍然是扩大其在该领域应用的基础和关键,如在水泥混凝土、路基材料方面可对锰渣进行包容固化处理。

## 参考文献

- [1] 熊素玉,张在峰.我国电解金属锰工业存在的问题与对策.中国锰业,2005,23(1):10-22  
Xiong S. Y., Zhang Z. F. Existing problems and counter-measure of Chinese market of EMM. China's Manganese Industry,2005,23(1):10-22(in Chinese)
- [2] Li M. S. Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice. Science of the Total Environment,2006,357(1-3):38-53
- [3] Bilinski H., Kwokal Z., Branica M. Formation of some manganese minerals from ferromanganese factory waste disposed in the Krka river estuary. Water Research,1996,30(3):495-500
- [4] Li M. S., Luo Y. P., Su Z. Y. Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China. Environmental Pollution,2007,147(1):168-175
- [5] 刘唐猛,钟宏,尹兴荣,等.电解金属锰渣的资源化利用研究进展.中国锰业,2012,30(1):1-5  
Liu T. M., Zhong H., Yin X. R., et al. Research of resource utilization of electrolytic manganese slag. China's Manganese Industry,2012,30(1):1-5(in Chinese)
- [6] 谭柱中.2012年中国电解锰工业回顾与展望,2013-4-1.  
<http://www.doc88.com/p-8065956338986.html>
- [7] 周长波,何捷,孟俊利,等.电解锰废渣综合利用研究进展.环境科学研究,2010,23(8):1044-1048  
Zhou C. P., He J., Meng J. L., et al. Advances in comprehensive utilization of electrolytic manganese slag. Research of Environmental Sciences,2010,23(8):1044-1048(in Chinese)
- [8] 李坦平,周学忠,曾利群,等.电解锰渣的理化特征及其开发应用的研究.中国锰业,2006,24(2):13-16  
Li T. P., Zhou X. Z., Zeng L. Q., et al. Physical-chemical characteristics of electrolysis manganese residue and its comprehensive utilization. China's Manganese Industry,2006,24(2):13-16(in Chinese)
- [9] 张强,彭兵,柴立元,等.电解锰渣体系中硫酸钙特性的研究.矿冶工程,2010,30(5):70-73  
Zhang Q., Peng B., Chai L. Y., et al. Study on characteristics of calcium sulfate in electrolytic manganese residue. Mining and Metallurgical Engineering,2010,30(5):70-73(in Chinese)
- [10] 段宁,但智钢,宋丹娜,中国电解锰行业清洁生产技术发展现状和方向.环境工程技术学报,2011,1(1):75-81  
Duan N., Dan Z. G., Song D. N. Current status and directions for development of cleaner production technology of electrolytic manganese metal industry in China. Journal of Environmental Engineering Technology,2011,1(1):75-81(in Chinese)
- [11] 姜焕伟,谢辉,朱苓,等.电解金属锰生产中的废水排放与区域水质污染.中国锰业,2004,22(1):5-9  
Jiang H. W., Xie H., Zhu L., et al. Wastewater discharge from electro-manganese and regional water pollution. China's Manganese Industry,2004,22(1):5-9(in Chinese)
- [12] 胡南,周军媚,刘运莲,等.硫酸锰废渣的浸出毒性及无害化处理的研究.中国环境监测,2007,23(2):49-52  
Hu N., Zhou J. M., Liu Y. L., et al. A study of the extraction procedure toxicity and harmless disposal of manganese sulphate waste residue. Environmental Monitoring in China,2007,23(2):49-52(in Chinese)
- [13] Duan N., Wang F., Zhou C. B., et al. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China. Resources, Conservation and Recycling,2010,54(8):506-511
- [14] Hou P. K., Qian J. S., Wang Z., et al. Production of quasi-sulphoaluminate cementitious materials with electrolytic manganese residue. Cement and Concrete Composites,2012,34(2):248-254
- [15] Das N., Jana R. K. Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues. Journal of Colloid & Interface Science,2006,293(2):253-262
- [16] 胡春燕,于宏兵.电解锰渣制备陶瓷砖.硅酸盐通报,2010,29(1):112-115  
Hu C. Y., Yu H. B. Preparation of ceramic tiles using electrolytic manganese residue. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2010,29(1):112-115(in Chinese)
- [17] Kh. S. Abou-El-Sherbini. Simultaneous extraction of manganese from low grade manganese dioxide ore and beneficiation of sulphur slag. Separation and Purification Technology,2002,27(1):67-75
- [18] Pagnanelli F., Garavini M., Veglio F., et al. Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions obtained from reductive leaching of low-grade manganese ores. Hydrometallurgy,2004,71(3-4):319-327
- [19] Tolochko M. V., Zabudchenko D. V., Sivachenko V. M., et al. Reuse of tailings slag from manganese production.

- Steel in Translation, **2008**, 38(9):759-760
- [20] 王星敏,徐龙君,胥江河,等. 电解锰渣中锰的浸出条件及特征. 环境工程学报, **2012**, 6(10):3757-3761  
Wang X. M., Xu L. J., Xu J. H., et al. Leaching conditions and characteristics of manganese from electrolytic manganese residue. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2012**, 6(10):3757-3761 (in Chinese)
- [21] Tao C. Y., Li M. Y., Liu Z. H., et al. Composition and recovery method for electrolytic manganese residue. Journal of Central South University of Technology, **2009**, 16(1):309-312
- [22] 杜兵,周长波,曾鸣,等. 回收电解锰渣中的可溶性锰. 化工环保, **2010**, 30(6):526-529  
Du B., Zhou C. B., Zeng M., et al. Recovery of soluble manganese from electrolytic manganese residue. Environmental Protection of Chemical Industry, **2010**, 30(6):526-529 (in Chinese)
- [23] Li H., Zhang Z. H., Tang S. P., et al. Ultrasonically assisted acid extraction of manganese from slag. Ultrason Sonochem, **2008**, 15(4):339-343
- [24] Ouyang Y. Z., Li Y. J., Li H., et al. Recovery of manganese from electrolytic manganese residue by different leaching techniques in the presence of accessory ingredients. Rare Metal Materials and Engineering, **2008**, 37(s1.2):603-608
- [25] Paul M., Sandstrom A., Paul J. Prospects for cleaning ash in the acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates. Journal of Hazardous Materials, **2004**, 106(1):39-54
- [26] Veglio F., Beolchini F., Gasbarro A., et al. Batch and semi-continuous tests in the bioleaching of manganiferous minerals by heterotrophic mixed microorganisms. International Journal of Mineral Processing, **1997**, 50(4):4-7
- [27] Akinci G., Guven D. E. Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *acidithiobacillus* spp. Desalination, **2011**, 268(1-3):221-226
- [28] 黄玉霞,曹建兵,李小明,等. 耐锰菌 *Fusarium* sp. 浸出电解锰渣中锰的机制研究. 环境科学, **2011**, 32(9):2703-2709  
Wang Y. X., Cao J. B., Li X. M., et al. Study on the bioleaching mechanism of manganese (II) from manganese-electrolytic residue by manganese-resistant strain *Fusarium* sp.. Environmental Science, **2011**, 32(9):2703-2709 (in Chinese)
- [29] 李焕利,李小明,陈敏,等. 生物浸取电解锰渣中锰的研究. 环境工程学报, **2009**, 3(9):1667-1672  
Li H. L., Li X. M., Chen M., et al. Study on bioleaching of manganese from electrolytic manganese residue. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2009**, 3(9):1667-1672 (in Chinese)
- [30] Xin B. P., Chen B., Duan N., et al. Extraction of manganese from electrolytic manganese residue by bioleaching. Bioresource Technology, **2011**, 102(2):1683-1687
- [31] 王槐安. 电解金属锰废渣作为肥料的应用: 中国, CN95112500.1. **2011-8-24**
- [32] 兰家泉. 电解金属锰生产“废渣”-富硒全价肥的开发利用研究. 中国锰业, **2005**, 23(4):27-30  
Lan J. Q. How to exploit and use the “dregs” produced from EMM-the rich selenium as fine fertilizer. China's Manganese Industry, **2005**, 23(4):27-30 (in Chinese)
- [33] 曹建兵,欧阳玉祝,徐碧波,等. 电解锰废渣对玉米植株生长和重金属离子富集的影响. 吉首大学学报(自然科学版), **2007**, 28(4):96-100  
Cao J. B., Ouyang Y. Z., Xu B. B., et al. The influence of manganese slag on the growth of the corn and the accumulation of heavy metal. Journal of Jishou University (Natural Sciences Edition), **2007**, 28(4):96-100 (in Chinese)
- [34] 徐放,王星敏,谢金连,等. 锰尾矿中锰对小麦生长的营养效应. 贵州农业科学, **2010**, 38(8):56-61  
Xu F., Wang X. M., Xie J. L., et al. Nutrition effect of Mn in manganese tailings on wheat growth. Guizhou Agricultural Sciences, **2010**, 38(8):56-61 (in Chinese)
- [35] Zhou Z. G., Xu L. J., Xie J. L., et al. Effect of manganese tailings on capsicum growth. Chinese Journal of Geochemistry, **2009**, 28(4):427-431
- [36] 明阳,陈平,郭一锋,等. 利用锰渣、矿渣、石灰石制备复合水泥. 水泥工程, **2012**, (2):76-78, 83  
Ming Y., Chen P., Guo Y. F., et al. Preparation of blended cement use manganese slag, granulates blast furnace slag and limestone. Cement Engineering, **2012**, (2):76-79, 83 (in Chinese)
- [37] 刘晓明,李宇,张玲玲,等. 一种电解锰渣生态水泥的制备方法: 中国, 201010283952. **2010-9-15**.
- [38] 刘惠章,江集龙. 电解锰渣替代石膏生产水泥的试验研究. 水泥工程, **2007**, (2):78-80  
Liu H. Z., Jiang J. L. Experiments on producing cement by use electrolytic manganese slag as the substitute for gypsum. Cement Engineering, **2007**, (2):78-80 (in Chinese)
- [39] Zbigniew G., Anna K. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. Journal of Hazardous Materials, **2008**, 160(2-3):247-255
- [40] 吕晓昕,田熙科,杨超,等. 锰渣废弃物在硫磺混凝土生产中的应用. 中国锰业, **2010**, 28(2):47-50

- Lü X. X. , Tian X. K. , Yang C. , et al. Manganese residues waste on the application of sulfur concrete production. China's Manganese Industry, **2010**, 28 ( 2 ) : 47-50 ( in Chinese )
- [41] 蒋小花,王智,侯鹏坤,等.用电解锰渣制备免烧砖的试验研究.非金属矿, **2010**, 33 ( 1 ) : 14-17
- Jiang X. H. , Wang Z. , Hou P. K. , et al. Experimental study on preparation of non-burnt brick from electrolytic manganese residue. Non-Metallic Mines, **2010**, 33 ( 1 ) : 14-17 ( in Chinese )
- [42] 郭盼盼,张云升,范建平,等.免烧锰渣砖的配合比设计、制备与性能研究.硅酸盐通报, **2013**, 32 ( 5 ) : 787-793
- Guo P. P. , Zhang Y. S. , Fan J. P. , et al. Mixture ratio design, preparation and performance of non-burnt manganese slag brick. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, **2013**, 32 ( 5 ) : 787-793 ( in Chinese )
- [43] 万军,甘四洋,王勇,等.电解锰渣制备的空心砌块及其制备方法:中国,201010132307. **2010-9-28**
- [44] 张金龙,彭兵,柴立元,等.电解锰渣-页岩-粉煤灰烧结砖的研制.环境科学与技术, **2011**, 34 ( 1 ) : 144-147
- Zhang J. L. , Peng B. , Chai L. Y. , et al. Sintering of electrolysis manganese slag-shale-coal ash for brick. Environmental Science & Technology, **2011**, 34 ( 1 ) : 144-147 ( in Chinese )
- [45] 张杰,练强,王建蕊,等.利用锰渣制备陶瓷墙地砖试验研究.中国陶瓷工业, **2009**, 16 ( 3 ) : 16-19
- Zhang J. , Lian Q. , Wang J. R. , et al. The experimental study on making use of manganese dregs to prepare ceramic wall and floor tile. China Ceramic Industry, **2009**, 16 ( 3 ) : 16-19 ( in Chinese )
- [46] 王勇.利用电解锰渣制取蒸压砖的研究.混凝土, **2010**, ( 10 ) : 125-128
- Wang Y. Research of utilizing electrolytic manganese residue for high pressure steam brick. Concrete, **2010**, ( 10 ) : 125-128 ( in Chinese )
- [47] 段宁,周长波,彭晓成,等.一种电解锰渣蒸压砖的制备方法:中国,200910091883. **2010-4-7**
- [48] 甘四洋,万军,王勇,等.一种泡沫塑料与电解锰渣复合保温砌块:中国,201020279282. **2011-2-2**
- [49] 陈冀渝.利用锰渣制光泽银黑釉.江苏陶瓷, **2005**, 38 ( 6 ) : 24, 29
- Chen J. Y. Using manganese to prepare luster silver-black glaze. Jiangsu Ceramics, **2005**, 38 ( 6 ) : 24, 29 ( in Chinese )
- [50] 胡春燕,于宏兵.利用电解锰渣制备的刚玉-莫来石复相陶瓷及其制备方法:中国,200910070997. **2011-5-11**
- [51] 徐风广.含锰废渣用于公路路基回填土的试验研究.中国锰业, **2001**, 19 ( 4 ) : 1-3
- Xu F. G. Experimental research on application of Mn-slag to roadbed backfill. China's Manganese Industry, **2001**, 19 ( 4 ) : 1-3 ( in Chinese )
- [52] 王朝成,查进,周明凯.磷石膏二灰稳定锰渣基层材料的研究.武汉理工大学学报, **2004**, 26 ( 4 ) : 39-41
- Wang C. C. , Cha J. , Zhou M. K. Study on the basecourse of phosphogypsum, lime and fly-ash stabilizing manganous slag. Journal of Wuhan University of Technology, **2004**, 26 ( 4 ) : 39-41 ( in Chinese )
- [53] 钱觉时,侯鹏坤,乔墩.电解锰渣微晶玻璃及其制备方法:中国,200910191335. **2010-4-28**
- [54] 谢超,徐龙君,李礼.电解锰渣制备 SiO<sub>2</sub> 掺杂锰锌铁氧体.人工晶体学报, **2012**, 41 ( 3 ) : 816-820
- Xie C. , Xu L. J. , Li L. Preparation of SiO<sub>2</sub> doped Mn-Zn ferrite from electrolytic manganese residue. Journal of Synthetic Crystals, **2012**, 41 ( 3 ) : 816-820 ( in Chinese )
- [55] 李先柏,陈一波,许彬,等.用菱锰矿制备四氧化三锰工艺研究.金属材料与冶金工程, **2011**, 39 ( 6 ) : 12-18
- Li X. B. , Chen Y. B. , Xu B. , et al. Research on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparing technique by manganese spar. Metal Materials and Metallurgy Engineering, **2011**, 39 ( 6 ) : 12-18 ( in Chinese )