

V_2O_5 促进铁锰矿中铁、锰组元高效分离与循环利用机制

刘鑫羽^{1,2}, 温 婧¹, 袁 帅³, 李易鸿¹, 刘子豪¹, 姜 涛^{1,2*}

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 3. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 铁锰矿中铁和锰因物理化学性质相近, 现有方法难以实现铁、锰组元的高效分离。文中引入 V_2O_5 作为添加剂与铁锰矿混合焙烧, 系统研究了混合焙烧过程的物相演变规律及酸浸过程锰、铁、钒元素的迁移分离规律与循环利用机制。结果表明, 焙烧后铁锰矿中含锰相转化为酸溶性焦钒酸锰, 而铁和硅仍然以 Fe_2O_3 和 SiO_2 形式存在。焙烧熟料经 pH 为 2 和 1.8 两段酸浸后, Mn、Fe 和 V 的浸出率分别为 81.25%、0.007 4% 和 5.77%, 实现了锰、铁组元的有效分离。含锰浸出液真空干燥得到 $MnSO_4$, 可作为锰冶金和锰化工的中间产品。酸浸渣经碱浸后实现了铁、钒分离, 富铁尾渣中 Fe_2O_3 含量达 83.02%, 可作为高炉炼铁原料。碱浸液经水解沉淀和焙烧得到 V_2O_5 可返回焙烧体系, 其循环利用率达 90% 以上, 该过程产生的废水也可返回浸出体系再次利用。该研究为共伴生铁锰资源的清洁高效利用提供了一个新方法。

关键词: V_2O_5 ; 铁锰矿; 铁锰分离; 焦钒酸锰; 循环利用

中图分类号: TF792, TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0026-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.004

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

V_2O_5 promotes the efficient separation and recycling mechanism of iron and manganese components in ferromanganese ore

LIU Xinyu^{1,2}, WEN Jing¹, YUAN Shuai³, LI Yihong¹, LIU Zihao¹, JIANG Tao^{1,2*}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Minerals, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 3. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Due to the similar physical and chemical properties of iron and manganese in ferromanganese ore, it is difficult to achieve efficient separation of iron and manganese components by using existing methods. In this paper, V_2O_5 was introduced as an additive for mixed roasting with iron-manganese ore, and the phase evolution of the mixed roasting process, the migration and separation of manganese, iron and vanadium elements in the acid leaching process and the recycling mechanism were systematically studied. The results show that the manganese-containing phase in the iron-manganese ore is converted into acid-soluble manganese pyrovanadate after roasting, while iron and silicon still exist in the form of Fe_2O_3 and SiO_2 . The leaching rates of Mn, Fe and V reach 81.25%, 0.0074% and 5.77%, re-

收稿日期: 2024-12-02

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目 (2023YFC2909000); 国家自然科学基金资助项目 (52374300, 52174277, 52204309)。

作者简介: 刘鑫羽, 2001 年出生, 女, 辽宁大连人, 硕士研究生, 研究方向: 共伴生资源综合利用理论与技术, E-mail: liuxinyu5252@163.com; * 通讯作者: 姜涛, 1973 年出生, 男, 辽宁本溪人, 教授, 研究方向: 共伴生资源综合利用理论与技术、冶金工艺理论及新工艺等, E-mail: jiangt@neu.edu.cn。

spectively, after acid leaching at pH 2.0 and 1.8, respectively, which realizes the effective separation of manganese and iron components. $MnSO_4$ is obtained by vacuum drying of manganese-containing leaching solution, which can be used as an intermediate product in manganese metallurgy and manganese chemical industry. The separation of iron and vanadium is realized after alkali leaching, and the Fe_2O_3 content in the iron-rich tailings reaches 83.02%, which can be used as a raw material for blast furnace ironmaking. The V_2O_5 obtained from alkali leaching solution can be returned to the roasting system after hydrolysis precipitation and roasting, and its recycling rate is more than 90%, and the wastewater generated in the process can also be returned to the leaching system for reuse. This study provides a new method for the clean and efficient utilization of co-associated iron-manganese resources.

Key words: V_2O_5 , ferromanganese ore, iron-manganese separation, manganese pyrovanadate, recycling

0 引言

锰可用于冶金^[1-4]、电池^[5-7]和农业^[8-9]等领域,是维持国民经济的大宗紧缺型战略金属。我国锰矿资源的特点是铁杂质含量较高且高品位锰矿较少^[10-12],在已勘察的矿床中铁含量超过标准的占 73%^[13]。工业锰的主要来源是锰矿石^[14],中国现有锰矿产量已无法满足冶金工业的高速发展,加剧了国内锰矿的供需矛盾,造成了其对外依存度已超过 90%^[15],为促进我国锰矿产业的可持续性发展,提高锰资源的利用率已迫在眉睫。现有的铁、锰分离技术主要包括机械分离^[16]、火法分离^[17]和湿法分离^[18-19]等技术,机械分离由于铁锰矿的成分复杂、较细的嵌布粒度等原因,无法获得理想的技术经济指标;火法分离需要以焦炭为还原剂,在高温下进行冶炼,具有高能耗、高污染等特点;湿法分离中铁锰共同被浸出是一种常见现象,这使得后续从锰中除铁变得较困难。因此,寻求一种对铁或锰具有较高选择性的介质,并促使其发生矿相转化,是实现铁、锰高效分离的关键。

笔者借鉴钒行业中通过碳酸锰($MnCO_3$)与含钒矿物混合焙烧后可形成酸溶性焦钒酸锰($Mn_2V_2O_7$)^[20],而铁仍以 Fe_2O_3 形式存在,进而在浸出过程可实现锰与铁分离的思路,创新地将 V_2O_5 作为铁锰矿中锰、铁组元的分离介质,系统研究了 V_2O_5 添加量对铁锰矿中铁矿物和锰矿物的物相演变规律,以及焙烧熟料酸浸后锰、铁、钒组元的迁移分离规律,从而达到锰、铁组元高效分离与焙烧介质 V_2O_5 和废水的循环利用,为共伴生铁锰资源的清洁高效利用提供新途径。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用铁锰矿的化学成分如表 1 所示。由表可知, Fe_2O_3 是铁锰矿中最主要的含铁物相,其含量占到 66.27%, MnO_2 含量占到 26.97%,此外矿石还

含有少量 SiO_2 和 Al_2O_3 。铁锰矿的物相分析如图 1 所示。由图可见,锰矿石的主要类型为软锰矿和褐锰矿,锰主要赋存于 MnO_2 和 Mn_7SiO_{12} 相中,铁以赤铁矿形式存在,是一种较复杂的铁锰共生矿物。

表 1 铁锰矿的化学成分分析
Table 1 Chemical composition analysis of ferromanganese ore %

Fe_2O_3	MnO_2	SiO_2	Al_2O_3	合计
66.27	26.97	4.63	1.69	99.56

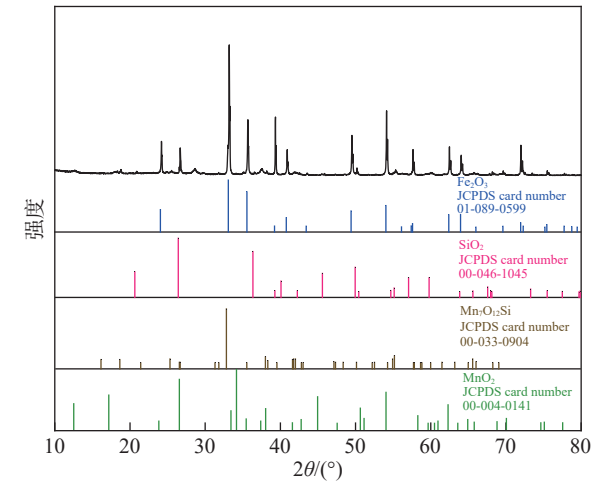


图 1 铁锰矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of ferromanganese ore

铁锰矿的 SEM 形貌以及主要元素分布如图 2 所示。由图可见,铁锰矿颗粒呈块状结构,锰和铁组元的分布区域几乎不重叠。部分锰和硅的分布区域重合,进一步证明 Mn_7SiO_{12} 的存在。大部分硅的分布区域不与铁、锰等元素重合,表明 SiO_2 是铁锰矿中主要的含硅物相。此外,焙烧过程中用到的添加剂为 V_2O_5 ,浸出和沉淀过程中用到的化学试剂为硫酸、 $NaOH$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 等,所有使用的化学试剂均为分析纯,试验过程中所使用的水均为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 混合焙烧

在混料过程中,以铁锰矿中 MnO_2 和 V_2O_5 的物

质的量比计量,用 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 表示。试验中 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 在 1 到 3 范围内变化,此外单独焙烧铁锰矿作为空白对照试验,研究 V_2O_5 添加量对含锰矿相转化行为及锰选择性提取的影响。

在焙烧过程中,将混合均匀的铁锰矿和 V_2O_5 放入马弗炉中,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将物料从室温加热至 $850\text{ }^\circ\text{C}$,保温 180 min 后,随炉冷却至室温。将焙烧后的样品研磨至粒度小于 $74\text{ }\mu\text{m}$,得到焙烧熟料,用于后续表征分析及浸出试验。

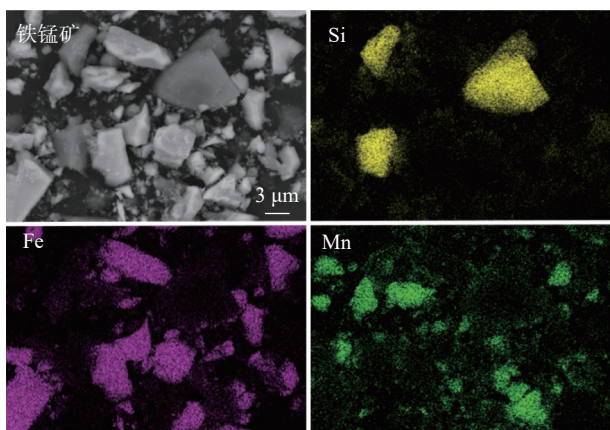


图 2 铁锰矿的 SEM 形貌以及主要元素分布

Fig. 2 SEM pattern of ferromanganese ore and major element maps

1.2.2 两段酸浸

在浸出试验开始前,在三口烧瓶中加入去离子水,升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,加入焙烧熟料并开始搅拌,滴加体积分数为 20% 的硫酸溶液调节浸出体系的 pH 值,两段浸出皆在同一装置内进行。焙烧熟料通过两段浸出,实现焙烧目标产物钒酸锰的溶解以及锰与铁和钒的分离。

第一阶段,选择 pH 值为 2 的硫酸体系作为浸出介质,以实现焙烧熟料中钒酸锰的溶解,稳定反应 60 min 后第一阶段浸出反应结束。第二阶段,将体系 pH 值调整到 1.8,以实现含钒锰浸出液中钒离子的水解沉淀,稳定反应 60 min 后第二阶段浸出反应结束。通过真空抽滤得到含锰浸出液以及含钒含铁尾渣,浸出液定容于容量瓶中用于测定其中锰、铁、钒组元的浓度,进而计算组元浸出率。

$$\text{浸出率}(\%) = (m_L/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_L 和 m_0 为浸出液中某元素的总质量及其焙烧样品中的总质量。

1.2.3 锰的提取与钒的循环

钒酸锰经过浸出进入含 Mn 浸出液中,将其置于真空干燥箱中,调节真空度为 80 Pa,干燥温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,烘干 24 h,得到 MnSO_4 粉末。

将含钒含铁尾渣置于去离子水中,逐滴加入 25% 的 NaOH 溶液,调节 pH 至 12.0,经反应 60 min 后真空抽滤,制得含钒浸出液和富铁尾渣,从而达到钒与铁的高效分离。

在含钒浸出液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 进行沉淀,与浸出液中钒元素的质量比为 1.5,滴加体积分数为 20% 的硫酸调节 pH,将其稳定在 2.0 左右,在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 60 min,获得中间产物多钒酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 。将 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 置于马弗炉中,采用 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,保温 120 min,得到 V_2O_5 产品,该产品可用于后续与铁锰矿的混合焙烧,实现 V_2O_5 的循环利用,沉钒废水循环回浸出体系被再次利用,具体工艺流程如图 3 所示。

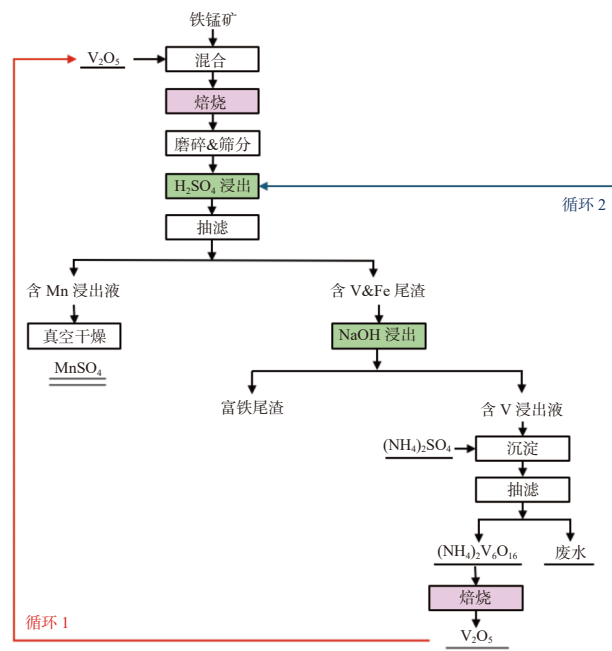


图 3 试验流程示意

Fig. 3 Experimental flow chart

2 结果与讨论

2.1 混合焙烧

图 4 为不同 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 焙烧所得熟料的 XRD 图。由图可见,单独焙烧铁锰矿后,熟料中 Fe_2O_3 和 SiO_2 仍然存在,但 MnO_2 和 $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ 的衍射峰难以检测。当向铁锰矿中加入 V_2O_5 进行焙烧时,铁和硅主要以 Fe_2O_3 和 SiO_2 的形式存在,而锰的物相随着 V_2O_5 的加入逐渐变化。

当 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 为 1 和 1.5 时,焙烧熟料中生成 $\text{Fe}_4\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_6$,反应方程式如式(2)所示,其衍射峰与其标准卡片 JCPDS 01-070-4578 一致。图 5 为不同 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 焙烧熟料的 SEM、元素面分布及 EDS 图。由图 5(a) 可见, $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$

为 1 时焙烧熟料中钒、锰与铁的分布区域部分重叠, 点 1 处的 EDS 分析表明, 铁、锰和钒的原子比约为 4:3:6, 这与 $Fe_4Mn_3(VO_4)_6$ 中铁、锰和钒的原子比一致。焙烧熟料中的 Si 与其他元素分布不重叠, 证明硅以 SiO_2 的形式存在。

当 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 为 2 和 2.25 时, 焙烧熟料中的锰和铁不再赋存于同一相, 锰与钒反应生成 $Mn_2V_2O_7$, 以 $Mn(II)$ 形式存在, 如方程式(3)所示, 其衍射峰与其标准卡片 JCPDS 00-052-1266 一致。而铁不参与反应, 仍以 Fe_2O_3 的形式存在。这说明焙烧过程中添加 V_2O_5 可以选择性地将 Mn 还原为 $Mn(II)$ 。此外, 由图 5(b) 可见, 锰与钒的分布区域几乎相同, 在点 5 和点 6 的 EDS 分析中, 锰与钒的原子比约为 1, 这与 $Mn_2V_2O_7$ 物相中锰与钒的原子比一致。此外, 点 7 与点 8 分别对应 Fe_2O_3 和 SiO_2 。

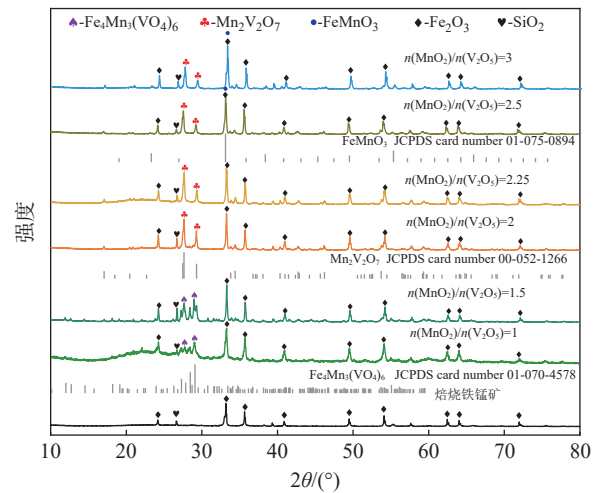
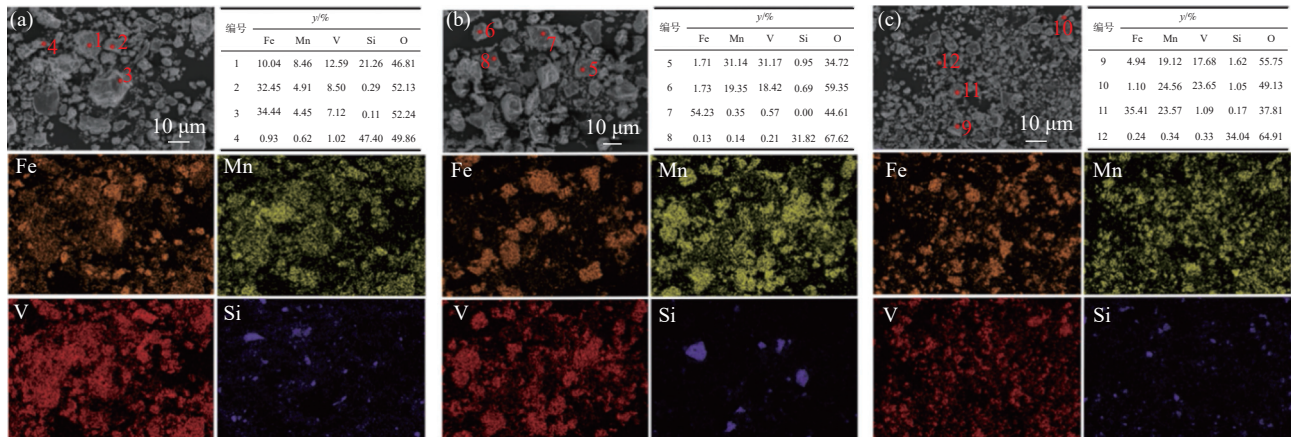


图 4 不同 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 下焙烧熟料的 XRD 谱
Fig. 4 XRD images of roasted clinker under different $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ conditions

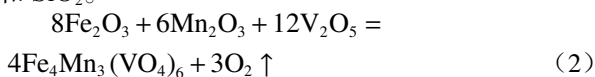


(a) $n(MnO_2)/n(V_2O_5)=1$; (b) $n(MnO_2)/n(V_2O_5)=2.25$; (c) $n(MnO_2)/n(V_2O_5)=3$

图 5 不同 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 下焙烧熟料的 SEM 形貌、主要元素分布

Fig. 5 SEM and main element distribution maps of roasted clinker under different $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ conditions

当 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 为 2.5 和 3 时, 在铁锰矿中加入少量的 V_2O_5 , 不足以与铁锰矿中所有的锰反应生成 $Mn_2V_2O_7$, 其余的锰在高温条件下会与铁发生反应, 生成 $FeMnO_3$, 如方程式(4)所示, 其衍射峰与标准卡片 JCPDS 01-075-0894 一致。焙烧料中剩余的铁仍不参与反应, 以 Fe_2O_3 的形式存在。由图 5(c) 可见, 点 9~12 分别代表 $Mn_2V_2O_7$ 、 $FeMnO_3$ 、 Fe_2O_3 和 SiO_2 。



2.2 两段酸浸

不同 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 所得焙烧熟料进行两段浸出后, 锰的浸出率以及尾渣中锰的质量分数如图 6(a) 所示。由图可见, 无 V_2O_5 添加, 单独焙烧铁

锰矿所得熟料浸出后, 锰的浸出率仅为 16.16%, 尾渣中残锰仍有 15.50%, 这说明单独焙烧铁锰矿难以实现铁和锰的分离。添加 V_2O_5 时, 随着 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 从 1 增加至 3, 锰的浸出率呈现先增加后减小的趋势, $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 为 2.25 时锰的浸出率达到最大值 81.35%, 此时尾渣中残锰的质量分数仅为 3.07%。该变化趋势与焙烧熟料中目标产物焦钒酸锰的生成规律一致。

$n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 小于 1.5 时, 由于熟料中含锰物相为 $Fe_4Mn_3(VO_4)_6$, 酸溶性较差^[21], 因此锰的浸出率较低。随着 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 逐渐增加到 2.25 过程中, 酸溶性良好的 $Mn_2V_2O_7$ 逐渐生成, 因此锰的浸出率逐渐增大。继续增大 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$, 部分铁与锰反应生成 $FeMnO_3$, 因此锰的浸出率相应降低。浸出过程中铁与钒的浸出率如图 6(b)(c) 所示, 由图可见, 铁的浸出率始终低于 0.40%。当锰的浸出

率达到最大值 81.35% 时,铁的浸出率仅为 0.007 4%,但始终低于 6%,钒锰分离效果良好。铁锰分离效果良好。钒的浸出率整体呈上升趋势,

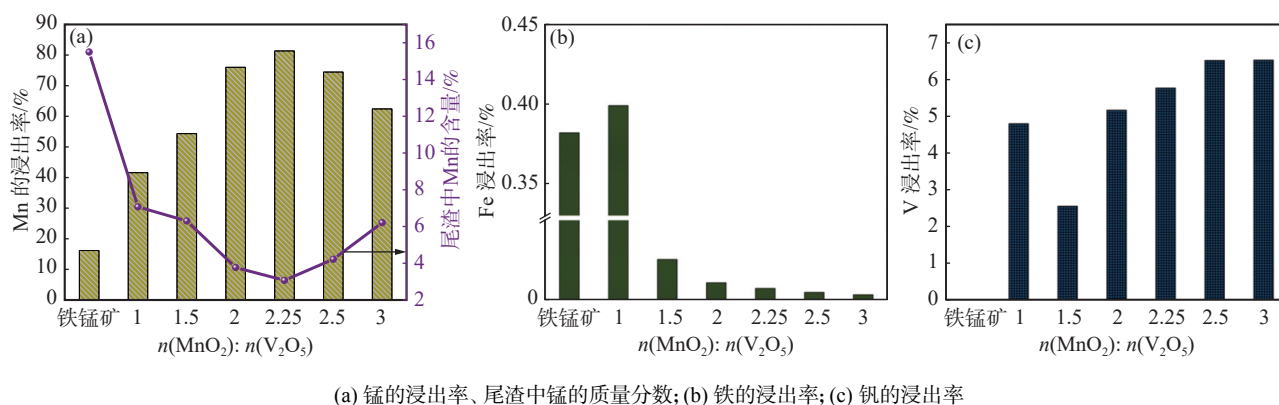


图 6 不同 $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 下主要元素的浸出率及质量分数
Fig. 6 The leaching efficiency and mass fraction of the main elements under different $n(\text{MnO}_2)/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ conditions

浸出反应结束后,焙烧熟料中 99.99% 以上的铁和 95% 左右的钒仍然留在尾渣中,形成含钒含铁浸出尾渣,其微观形貌和主要元素分布如图 7 所示。由图可见,含钒含铁尾渣颗粒主要呈块状和絮状,且絮状颗粒分布于块状颗粒之上。根据元素面扫描结果可知,块状颗粒主要为 Fe_2O_3 和 SiO_2 ,絮状颗粒中钒元素含量较高,说明浸出过程中绝大多数钒沉淀为絮状颗粒,实现了钒与锰的高效分离。

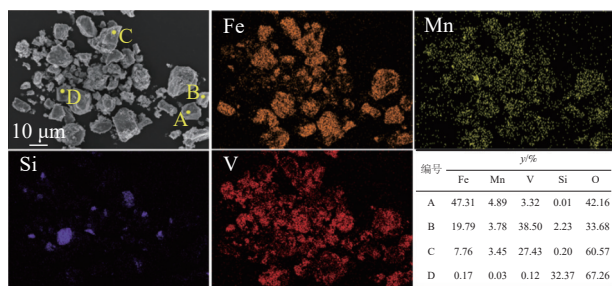


图 7 含钒含铁浸出尾渣的 SEM 形貌和主要元素分布
Fig. 7 SEM and main element distribution maps of vanadium-containing iron leaching tailings

2.3 锰的提取与钒的循环

浸出液中的锰元素通过蒸发结晶回收,真空干燥后所得产物的 XRD 如图 8 所示。结晶产物的衍射峰与 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 标准卡片 JCPDS: 00-033-0906 衍射峰一致,且无明显杂质衍射峰,说明含锰浸出液真空干燥后所得产物主要为 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。结晶产物的 SEM 和 EDS 如图 9 所示,图 9(a) 为 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 放大 1 000 倍的形貌,由图可见, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 呈团聚状,且新生成的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中除了含有氧、硫、锰元素外,还含有少量的钒、硅、铝和铁,可作为锰化工或锰冶金中间产物使用。

浸出后所得含钒含铁尾渣经过碱浸后,渣中几乎仅存铁元素,称其为富铁尾渣,其物相组成如

图 10 所示。由图可见,富铁尾渣衍射峰强度和位置与 Fe_2O_3 (JCPDS: 01-084-0308) 标准卡片一致。富铁尾渣的微观形貌和主要元素分布如图 11 所示。由图可见,富铁尾渣中主要元素为铁和硅,少部分锰和钒残留在渣中。化学分析结果如表 2 所示,由表可知,富铁尾渣中 Fe_2O_3 含量为 83.02%,较原料铁锰矿中 Fe_2O_3 含量提高接近 17 个百分点,接近铁精矿的国家标准,可直接作为高炉炼铁的原料或直接还原铁,符合钢铁生产中的原料之一。

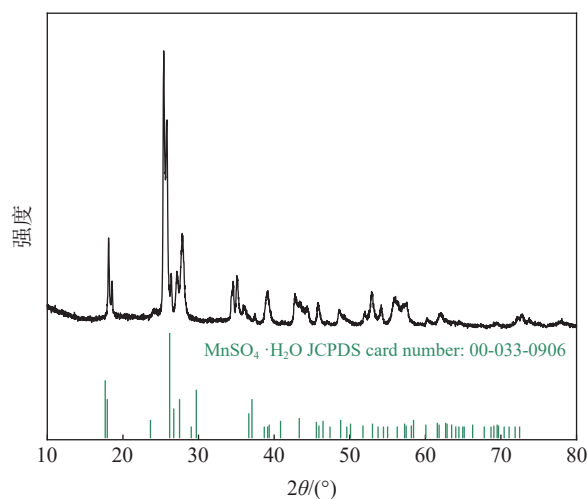


图 8 结晶产物的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD profile of the crystallization product

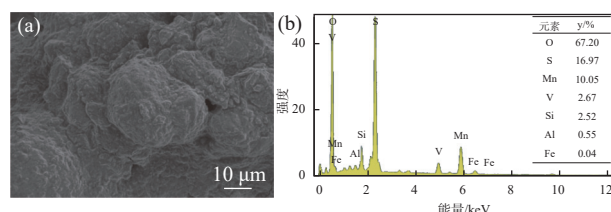


图 9 结晶产物的 SEM 形貌和 EDS 分析
Fig. 9 SEM plots and EDS analysis of crystallization product

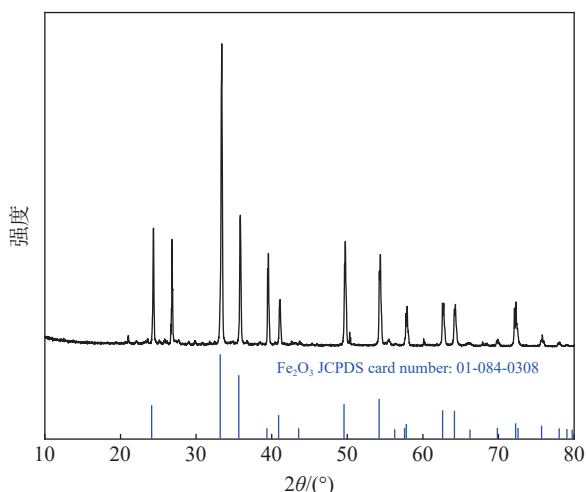


图 10 富铁尾渣的 XRD 谱
Fig. 10 XRD pattern of iron-rich tailings

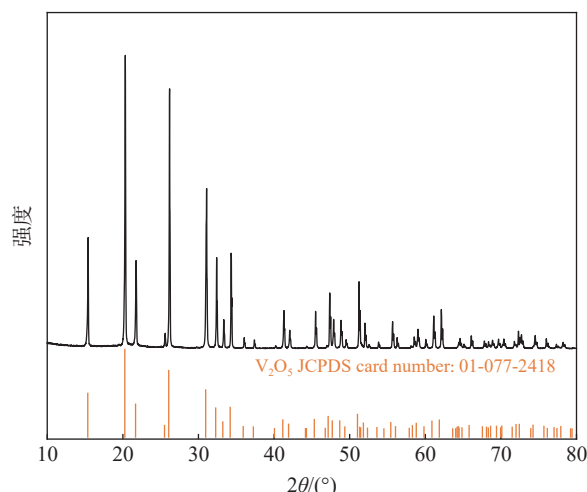


图 12 煅烧产物的 XRD 谱
Fig. 12 XRD pattern of roasting product

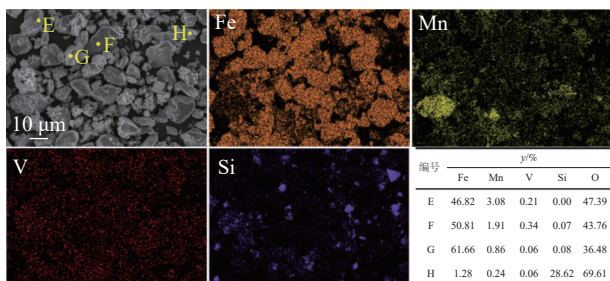


图 11 富铁尾渣的 SEM 形貌和主要元素分布
Fig. 11 SEM pattern and main element distribution maps of iron-rich tailings

浸出渣在碱浸过程中, 95% 以上的钒元素转移到溶液中, 通过水解沉淀可实现钒的回收, 钒沉淀率超过 98%。沉淀反应结束后对产物进行煅烧, 并对其煅烧产物的物相进行分析, 结果如图 12 所示。由图可见, 煅烧产物衍射峰强度和位置与 V_2O_5 (JCPDS: 01-077-2418) 标准卡片一致。煅烧产物 V_2O_5 的纯度与添加剂纯度接近, 其循环率达到 90% 以上, 可再次返回焙烧体系。该过程产生的废水可返回浸出体系再次使用, 与此同时, 废水中残留的钒元素可再次得到利用。

表 2 富铁尾渣的化学成分分析

Fe_2O_3	MnO_2	V_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	合计
83.02	6.44	0.52	5.17	2.06	97.21

参考文献

- [1] KIM M J, KIM J G. Effect of manganese on the corrosion behavior of low carbon steel in 10 wt.% sulfuric acid[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(9): 6873-6885.

3 结论

基于钒行业中采用锰盐选择性提钒的思路, 创新地将钒氧化物 V_2O_5 作为添加剂与铁锰矿混合焙烧, 通过分步浸出、碱溶、水解沉淀等过程实现锰、铁、钒三者的高效分离, 同时实现 V_2O_5 的循环利用。具体结论如下:

- 1) 铁锰矿和 V_2O_5 的混合焙烧实现了铁锰矿中含锰物相的矿相转化, 随着 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 由 1 到 3 变化, 焙烧产物依次生成 $Fe_4Mn_3(VO_4)_6$ 、 $Mn_2V_2O_7$ 、 $FeMnO_3$, 而 Fe_2O_3 和 SiO_2 始终存在于焙烧熟料中。
- 2) 焙烧熟料经过分步浸出, 实现了钒酸锰的溶解和钒离子的沉淀, 将锰富集在溶液中, 而铁和钒则富集在渣中。当 $n(MnO_2)/n(V_2O_5)$ 为 2.25 最佳条件下时, 液体中 Mn、Fe 和 V 的浸出率分别为 81.25%、0.007 4% 和 5.77%, 实现了锰、铁组元的有效分离。
- 3) 含锰浸出液中的锰通过真空干燥以 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 形式结晶, 可作为锰冶金或锰化工的中间产物使用; 含钒含铁尾渣经过碱浸沉淀, Fe_2O_3 含量达到了 83.02%, 较原料铁锰矿中 Fe_2O_3 含量提高接近 17 个百分点, 可直接作为高炉炼铁的原料; 含钒浸出液经水解沉淀-氧化焙烧, 获得 V_2O_5 煅烧产物, 90% 以上的钒可循环回焙烧体系中。该工艺可为共伴生铁锰资源的清洁高效利用提供一条新的思路。

- [2] SU G Q, GAO X H, DU L X, *et al.* Influence of Mn on the corrosion behaviour of medium manganese steels in a simulated seawater environment[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(11): 9447-9461.
- [3] LI Y C, LI J G, ZHANG D Z, *et al.* Optimization of mechanical properties of high-manganese steel for LNG storage tanks: A comprehensive review of alloying element effects[J]. Metals, 2024, 14 (6).
- [4] FALODUN O E, OKE S R, OKORO A M, *et al.* Characterization of cast manganese steels containing varying manganese and chromium additions[C]. Materials Today-Proceedings, 2020: 730-733.
- [5] XIANG Q. Research on rechargeable lithium manganese battery material electrochemical roasting performance analysis[C]. Future Material Research and Industry Application, Pts 1 And 2, 2012: 889-894.
- [6] ZHANG L H, LIAO Y, YE M, *et al.* Regeneration of spent lithium manganate batteries into al-doped MnO₂ cathodes toward aqueous Zn batteries[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(51): 59475-59481.
- [7] ZHANG N, CHENG F Y, LIU J X, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities[J]. Nature Communications, 2017, 8.
- [8] HOSSAM S E B, MOHAMED F E N, MOHAMED F E N. *et al.* Exogenous application of manganese and arginine alleviates the adverse effects of salinity stress on pea[J]. Cogent Food & Agriculture, 2024, 10 (1).
- [9] WU X B. Effect of feed manganese level on growth of broilers[J]. China Animal Health, 2021, 23(4): 91-92.
(吴兴斌. 饲料锰水平对肉鸡生长的影响[J]. 中国动物保健, 2021, 23(4): 91-92.)
- [10] DENG W B, ZHANG Y W, KONG L H, *et al.* Status quo of manganese ore resources in China and screening of physical geological data of national manganese ore deposits[J]. China Mining Journal, 2019, 28(9): 175-182.
(邓文兵, 张彦文, 孔令湖, 等. 中国锰矿资源现状与国家级锰矿床实物地质资料筛选[J]. 中国矿业, 2019, 28(9): 175-182.)
- [11] HUANG Y, CHEN G Y, TIAN Y M, *et al.* Main problems and countermeasures in China's manganese industry[J]. Geology & Exploration, 2021, 57(2): 294-304.
(黄屹, 陈广义, 田郁溟, 等. 中国锰业存在的主要问题及对策建议[J]. 地质与勘探, 2021, 57(2): 294-304.)
- [12] HE H. Status quo of manganese ore resources and exploration and research of manganese ore[J]. China Manganese Industry, 2017, 35(1): 23-24.
(何辉. 锰矿资源现状与锰矿勘察研究[J]. 中国锰业, 2017, 35(1): 23-24.)
- [13] DAI H X, ZHAO Z Q. Experimental study on beneficiation of a refractory manganese-iron symbiotic ore in Yunnan[J]. Metal Mine, 2008 (2): 53-56, 65.
(戴惠新, 赵志强. 云南某难选锰铁共生矿石选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2008 (2): 53-56, 65.)
- [14] GAO Y, LIU H J. Current status and potential prediction of manganese ore resources[J]. China Manganese Industry, 2020, 38(2): 1-5.
(高艺, 刘宏杰. 锰矿资源现状及潜力预测[J]. 中国锰业, 2020, 38(2): 1-5.)
- [15] ZHAO X G, FENG H Y, DU B H, *et al.* Challenges and coping strategies of China's dependence on manganese ore resources[C]. 2023 China Joint Academic Conference of Earth Sciences, 2023.
(赵旭光, 冯宏业, 杜保华, 等. 我国锰矿资源对外依赖的挑战与应对策略[C]. 2023 年中国地球科学联合学术年会, 2023.)
- [16] DENG R D, LIU Q J, *et al.* Beneficiation of Fe-Mn minerals in Yunnan province[C]. Advanced Research On Information Science, Automation And Material Systems III, 2013.
- [17] ZHU D Q, LIU X Q, PAN J, *et al.* Study on separation process of ferromanganese reduced by melting of ferromanganese ore[J]. Metal Mine, 2017(3): 59-64.
(朱德庆, 刘新奇, 潘建, 等. 高铁锰矿熔融还原锰铁分离工艺研究[J]. 金属矿山, 2017(3): 59-64.)
- [18] YUAN S, ZHOU W T, HAN Y X, *et al.* Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology[J]. Minerals Engineering, 2020, 152.
- [19] ANGGRAENI R D, PRASETYA A, PETRUS H T B M, *et al.* Performance of kulon progo low grade manganese ore leaching using acetic acid and its selectivity[C]. 2nd Mineral Processing and Technology International Conference, 2019.
- [20] WEN J, JIANG T, WANG J P, *et al.* An efficient utilization of high chromium vanadium slag: Extraction of vanadium based on manganese carbonate roasting and detoxification processing of chromium-containing tailings[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 378.
- [21] WEN J, JIANG T, SUN H Y, *et al.* Novel understanding of simultaneous extraction of vanadium and manganese from vanadium slag and low-grade pyrolusite based on selective oxidation-reduction roasting[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 5927-5936.