# 电解锰阳极泥制备四氧化三锰及其形貌控制①

龙腾发[1,2]，杜佳颖[1,2]，张凯妮[1,2]，金尧[1,2]，唐文丽[1,2]，唐庚飞[3]
（1.广西生态脆弱区环境过程与修复重点实验室，广西 桂林 541006；2.广西师范大学 环境与资源学院，广西 桂林 541006；3.靖西市大西南锰业有限公司，广西 靖西 533803）

**摘 要**：以电解锰阳极泥为原料、高纯硫酸锰为前驱体，采用两步氧化法制备 $Mn_3O_4$ 颗粒，通过响应面法优化工艺条件，在此基础上，研究表面活性剂对 $Mn_3O_4$ 粒径、比表面积和微观形貌的影响。结果表明，锰氨物质的量比 1∶2、反应温度 65 ℃、反应时间 40 min 条件下，制备的 $Mn_3O_4$ 锰含量为 71.1%。表面活性剂对 $Mn_3O_4$ 物相组成及锰含量影响甚微，但对 $Mn_3O_4$ 颗粒表面微观形貌、比表面积和颗粒尺寸影响明显。添加聚乙烯吡咯烷酮制备的 $Mn_3O_4$ 呈类球形，颗粒尺寸较均匀，且粒度分布范围窄，粒径为 32.65 nm，比表面积为 18.49 $m^2/g$，锰含量符合高纯 $Mn_3O_4$ 要求。

**关键词**：电解锰阳极泥；四氧化三锰；两步氧化法；形貌控制；响应面法；表面活性剂
**中图分类号**：X705　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.026
**文章编号**：0253-6099(2026)02-0163-08

# Preparation of $Mn_3O_4$ from Electrolytic Manganese Anode Slime and Its Morphology Control

LONG Tengfa[1,2], DU Jiaying[1,2], ZHANG Kaini[1,2], JIN Yao[1,2], TANG Wenli[1,2], TANG Gengfei[3]
(1. *Guangxi Key Laboratory of Environment Processes and Remediation in Ecologically Fragile Regions*, *Guilin* 541006, *Guangxi*, *China*; 2. *College of Environment and Resources*, *Guangxi Normal University*, *Guilin* 541006, *Guangxi*, *China*; 3. *Jingxi Daxinan Manganese Co.*, *Ltd.*, *Jingxi* 533803, *Guangxi*, *China*)

**Abstract**: With electrolytic manganese anode slime as raw material and high-purity manganese sulfate as the precursor, manganese tetroxide ($Mn_3O_4$) particles were prepared via a two-step oxidation method. The response surface methodology was adopted to optimize the processing parameters. On this basis, the effects of surfactants on the particle size, specific surface area and micromorphology of $Mn_3O_4$ were systematically investigated. The results show that under the optimal conditions including manganese and ammonia in a molar ratio of 1∶2, reaction temperature of 65 ℃ and reaction time of 40 min, the manganese content of the synthesized $Mn_3O_4$ reaches 71.1%. Surfactants exert negligible impacts on the phase composition and manganese content of $Mn_3O_4$, but obvious effects on its microscopic surface morphology, specific surface area and particle size. The $Mn_3O_4$ synthesized by adding polyvinylpyrrolidone presents a quasi-spherical morphology with uniform particles and narrow size distribution. With a particle size of 32.65 nm and a specific surface area of 18.49 $m^2/g$, the synthesized product satisfies the quality standard of high-purity $Mn_3O_4$ in terms of manganese content.

**Key words**: electrolytic manganese anode slime; $Mn_3O_4$; two-step oxidation method; morphology control; response surface methodology; surfactant

电解锰阳极泥(EMAS)是湿法电解生产金属锰过程中在阳极室产生的黑褐色沉淀物，其中全锰量达 40%~50%，品位已达到富锰矿水平，具有较高的回收利用价值[1]。常规选矿方法难以将电解锰阳极泥净化回收利用，长期堆存将会严重危害生态环境和人类健康[2]。

① **收稿日期**：2025-10-21
**基金项目**：广西重点研发计划(2023AB01019)；中央引导地方(广西)科技发展资金专项(2023ZYZX1246)；百色市科学研究与技术开发计划项目(百科 20241565)
**作者简介**：龙腾发(1977—)，男，广西桂林人，博士，教授，主要从事固体废物处理及资源化研究。E-mail：tflong@ mailbox.gxnu.edu.cn
**通信作者**：唐庚飞(1980—)，男，广西资源人，高级工程师，主要从事电解金属锰工艺研究。E-mail：43835275@ qq.com

$Mn_3O_4$ 是一种高性能、结构稳定的材料,同时也是生产软磁铁氧体的重要原料。目前常见制备 $Mn_3O_4$ 的方法有焙烧法[3]、锰盐法[4]、金属锰法[5]等。近年来,利用硫酸锰溶液在碱性条件下制备 $Mn_3O_4$ 得到广泛关注,$Mn_3O_4$ 微观形貌、粒度和比表面积等特性往往决定其性能[6]。为实现电解锰阳极泥的资源化利用,本文使用前期硫基还原焙烧-酸浸法制备的高纯硫酸锰为前驱体,通过 Box-Behnken 设计(BBD)和响应面法(RSM)优化制备条件,在优化条件下进一步探究表面活性剂对 $Mn_3O_4$ 形貌、粒度等性能的影响。

# 1 实验原料、实验原理及方法

## 1.1 实验原料及分析方法

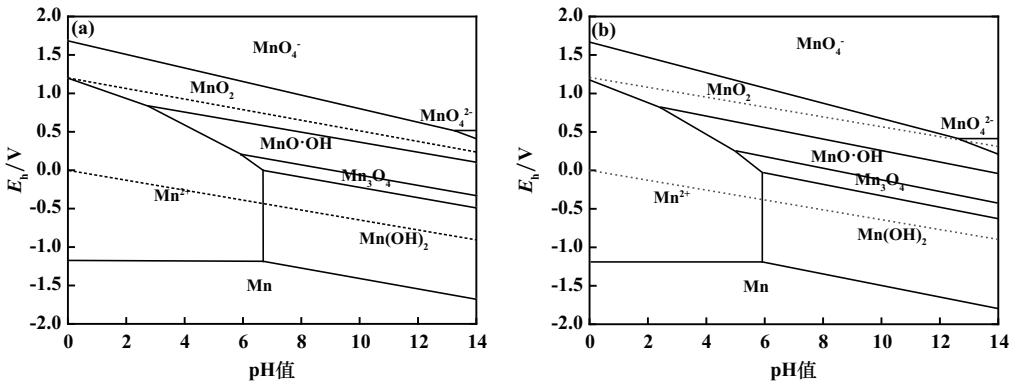
实验所用电解锰阳极泥取自广西靖西市大西南锰业有限公司。主要实验试剂包括氨水、乙醇、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚氧乙烯辛基酚醚(X-114)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚乙烯吡咯烷酮(K30),均为分析纯,来自西陇科学股份有限公司。实验用水为自制去离子水。

采用X射线衍射仪(XRD,Rigaku D/max-2500V/PC)测定样品物相结构;采用场发射扫描电镜(SEM,Tescan Mira LMS)表征样品微观形貌;采用氮气吸附-脱附法(Micromeritics TriStar 3000 型吸附仪)测定样品比表面积;采用纳米粒度仪(Malvern Zetasizer Nano ZS)分析样品粒度;依据国标 GB/T 21836—2008 滴定法测定样品锰含量。

## 1.2 实验原理及过程

### 1.2.1 实验原理

图1为不同温度下 Mn-$H_2O$ 的 $E_h$-pH 图。由图1可知,不同温度下 $Mn_3O_4$ 均存在一个稳定的热力学区域。$Mn^{2+}$ 氧化生成 $Mn_3O_4$ 主要有2个途径。① 一步直接生成法:30 ℃、pH=6.13~6.78、氧化电势 0.04~0.21 V 条件下,$Mn^{2+}$ 直接氧化生成 $Mn_3O_4$;100 ℃、pH 值 5.01~5.91、氧化电势 -0.024~0.243 V 条件下,pH 值及氧化电势控制范围变小,反应条件要求高,$Mn^{2+}$ 难以直接氧化生成 $Mn_3O_4$,且易生成杂相。② 两步氧化法:$Mn^{2+}$ 先水解生成 $Mn(OH)_2$,再在一定条件下氧化生成 $Mn_3O_4$;30 ℃、pH>6.78 条件下,$Mn^{2+}$ 易水解生成 $Mn(OH)_2$。温度升高和 pH 值变小有利于抑制易水解的钙、镁离子形成杂质沉淀。




(a) 30 ℃; (b) 100 ℃

**图1 不同温度下 Mn-$H_2O$ 的 $E_h$-pH 图**

Fig. 1 $E_h$-pH diagram of Mn-$H_2O$ at different temperatures

两步氧化法可能发生的化学反应式为:

$$MnSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O = Mn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$
$$\Delta G = 0.035\,5T - 30.052 \quad (1)$$
$$6Mn(OH)_2 + O_2(g) = 2Mn_3O_4 + 6H_2O$$
$$\Delta G = 0.008\,4T - 70.483 \quad (2)$$
$$6MnSO_4 + 12NH_3 \cdot H_2O + O_2(g) = 2Mn_3O_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$
$$\Delta G = 0.221\,4T - 250.79 \quad (3)$$

各反应式对应的标准吉布斯自由能变与温度的关系见图2。分析各反应式对应的热力学数据,反应体系中3个反应均易进行,其中在碱性、有氧条件下 $Mn^{2+}$ 极易生成 $Mn_3O_4$[式(3)]。因此,可通过调控体系 pH 值及氧化条件实现 $Mn_3O_4$ 的生成。

### 1.2.2 实验过程

以本课题组前期使用的硫基还原焙烧-酸浸法[7]处理电解锰阳极泥制备的高纯硫酸锰为前驱体、氨水为沉淀剂,分别将其滴入反应器中,同时鼓入空气,获得 $Mn_3O_4$。研究4种表面活性剂(CTAB、SDS、K30、X-114)对 $Mn_3O_4$ 粒径和形貌的影响。CTAB 是一种阳离子表面活性剂,在水中溶解后形成长链胶束结构,可

在颗粒上形成疏水膜,有效调控晶体生长,从而形成稳定的纳米颗粒[8];SDS 是一种阴离子表面活性剂,在水溶液中亲水基的硫酸根会向外吸引 $Mn^{2+}$,将 $Mn^{2+}$吸附在胶束周围,从而控制颗粒形貌[9];K30 是一种非离子表面活性剂,具有高分子链,能够包覆在 $Mn_3O_4$ 表面,溶液受热后发生热交联现象,为颗粒的生成提供稳定性和机械强度[10];X-114 是一种非离子表面活性剂,不带电荷,通过疏水相互作用和氢键、$Mn^{2+}$结合。将未加表面活性剂和添加 CTAB、SDS、K30 和 X-114 的实验样品分别命名为 Mn-0、Mn-1、Mn-2、Mn-3、Mn-4。

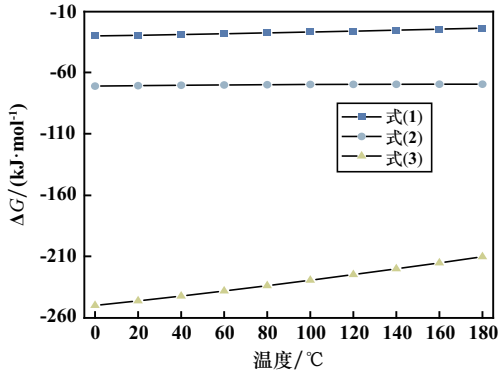



**图 2　两步氧化法可能发生的反应及其标准吉布斯自由能变随温度变化曲线图**

Fig. 2　Possible reactions in two-step oxidation process and change of standard Gibbs free energy with temperature

### 1.3　响应面优化设计

以单因素实验的结果为参考,利用 BBD 对 $Mn_3O_4$ 的制备条件进行响应面优化,设计 3 因素(反应温度、反应时间和锰氨物质的量比)BBD 实验,优化工艺参数。BBD 可用于开发二次响应曲面,并生成二阶多项式模型,以较少实验次数来优化条件[11]。BBD 所需测试次数 $N$ 计算如下:

$$N = n[(2k(k-1) + C_0)] \tag{4}$$

式中:$k$ 为变量数量;$C_0$为中心点复制;$n$ 为实验重复次数。

二阶多项式模型表达式为:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k}\beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k}\beta_{ii}X_i^2 + \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{k}\beta_{ij}X_iX_j + \varepsilon_0 \tag{5}$$

式中:$Y$ 为响应值;$\beta_i$、$\beta_{ii}$和 $\beta_{ij}$均为回归系数;$X_i$为因子;$X_iX_j$为因子之间的联合效应;$\varepsilon_0$为测量误差。

## 2　结果与讨论

### 2.1　响应面法优化 $Mn_3O_4$ 制备工艺的研究

采用 BBD 对 $Mn_3O_4$ 的制备进行响应面优化,其中过程变量为反应温度($X_1$)、反应时间($X_2$)和锰氨物质的量比($X_3$)。响应面优化自变量的范围及水平见表 1。BBD 响应面实验结果见表 2。

**表 1　响应面优化自变量的范围及水平**

Table 1　Range and level of independent variables for response surface optimization

| 变量 | 参数及单位 | 编码水平 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | −1 | 0 | 1 |
| $X_1$ | $T_A$/℃ | 40 | 60 | 80 |
| $X_2$ | $T$/min | 20 | 60 | 100 |
| $X_3$ | $Mn/NH_4^+$ | 0.33 | 0.66 | 1 |

**表 2　BBD 响应面实验结果**

Table 2　Test results of BBD response surface

| 编号 | 实验序号 | $T_A$/℃ | $T$/min | $Mn/NH_4^+$ | Mn 含量/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15 | 60 | 60 | 0.66 | 70.18 |
| 2 | 2 | 80 | 20 | 0.66 | 68.51 |
| 3 | 1 | 40 | 20 | 0.66 | 65.59 |
| 4 | 4 | 80 | 100 | 0.66 | 65.71 |
| 5 | 10 | 60 | 100 | 0.33 | 66.34 |
| 6 | 3 | 40 | 100 | 0.66 | 64.15 |
| 7 | 13 | 60 | 60 | 0.66 | 70.74 |
| 8 | 11 | 60 | 20 | 1.00 | 58.46 |
| 9 | 14 | 60 | 60 | 0.66 | 69.43 |
| 10 | 9 | 60 | 20 | 0.33 | 66.08 |
| 11 | 7 | 40 | 60 | 1.00 | 57.53 |
| 12 | 12 | 60 | 100 | 1.00 | 59.33 |
| 13 | 5 | 40 | 60 | 0.33 | 60.93 |
| 14 | 6 | 80 | 60 | 0.33 | 70.62 |
| 15 | 8 | 80 | 60 | 1.00 | 57.65 |

利用 Design Expert 13 软件进行数据分析,得到锰含量 $Y$ 与各变量的回归方程为:

$$Y = 70.12 + 1.79X_1 - 0.388\,8X_2 - 3.88X_3 - 0.340\,0X_1X_2 - 2.39X_1X_3 + 0.152\,5X_2X_3 - 2.5{X_1}^2 - 1.63{X_2}^2 - 5.94{X_3}^2 \tag{6}$$

$Mn_3O_4$ 中锰含量模型的方差分析结果见表 3。由表 3 可知,显著性概率值($P$ 值)是由方差比统计量($F$ 值)得出的概率值[12],$P$ 值的大小表征拟合模型的显著性和因子影响的显著性[13]。$F$ 值的大小反映自变量对因变量影响的显著程度,$F$ 值越大,表明模型中自变量整体对因变量的影响越显著。$X_1$、$X_3$、$X_1X_3$、${X_1}^2$、${X_3}^2$的 $P$ 值<0.05,说明反应温度、锰氨物质的量比、反应温度和锰氨物质的量比交互作用、反应温度平方效应和锰氨物质的量比平方效应对 $Mn_3O_4$ 中锰含量影响显著。模型的 $F$ 值为 21.16,$P$<0.05,说明该模型具有显著性。此外,失拟值的 $F$ 值为 5.81,$P$>0.05,表明该模型具有良好的可靠性。根据各项目相应 $F$ 值,相

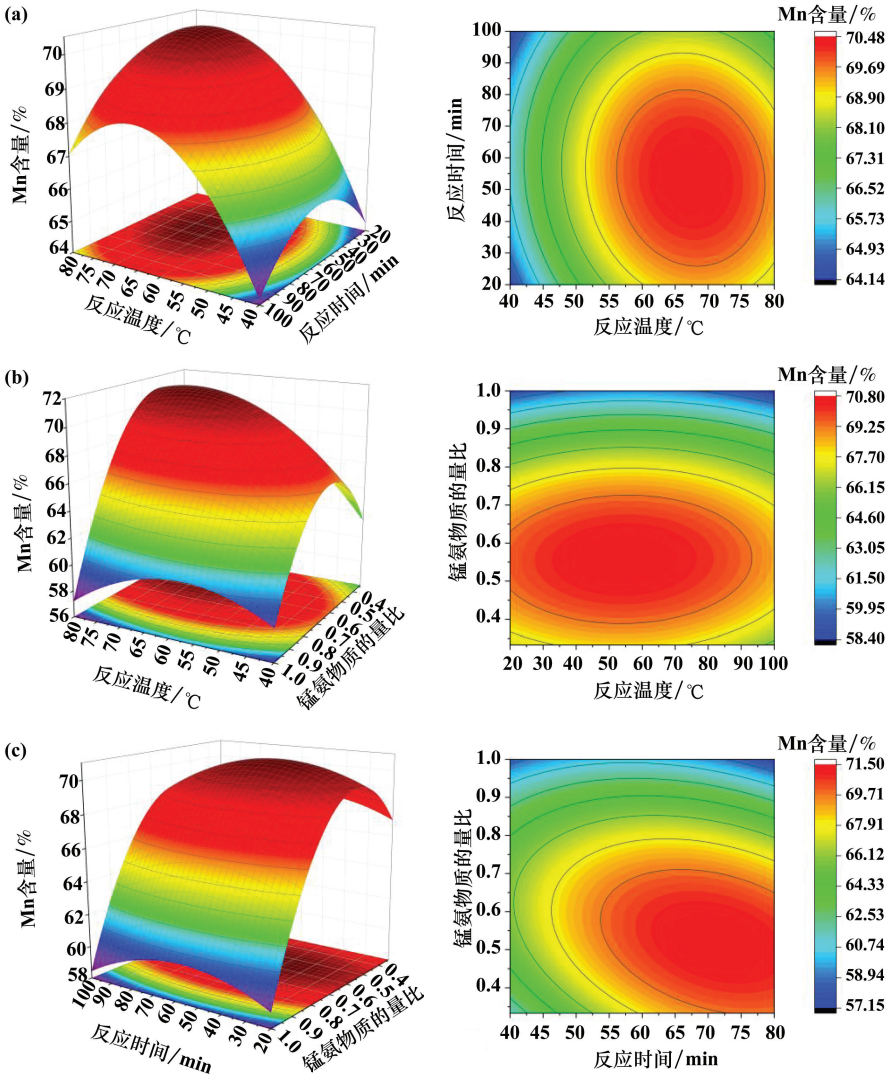
表 3 $Mn_3O_4$ 中锰含量模型的方差分析结果

Table 3 ANOVA of manganese content in $Mn_3O_4$

| 来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | $F$ 值 | $P$ 值 | 显著性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 模型 | 319.82 | 9 | 35.54 | 21.16 | 0.001 8 | 显著 |
| $X_1$ | 25.53 | 1 | 25.53 | 15.2 | 0.011 4 | 显著 |
| $X_2$ | 1.21 | 1 | 1.21 | 0.719 8 | 0.434 9 | 不显著 |
| $X_3$ | 120.13 | 1 | 120.13 | 71.52 | 0.000 4 | 显著 |
| $X_1X_2$ | 0.462 4 | 1 | 0.462 4 | 0.275 3 | 0.622 2 | 不显著 |
| $X_1X_3$ | 22.9 | 1 | 22.9 | 13.63 | 0.014 1 | 显著 |
| $X_2X_3$ | 0.093 | 1 | 0.093 | 0.055 4 | 0.823 3 | 不显著 |
| $X_1^2$ | 23.05 | 1 | 23.05 | 13.72 | 0.013 9 | 显著 |
| $X_2^2$ | 9.79 | 1 | 9.79 | 5.83 | 0.060 5 | 不显著 |
| $X_3^2$ | 130.1 | 1 | 130.1 | 77.45 | 0.000 3 | 显著 |
| 失拟值 | 7.53 | 3 | 2.51 | 5.81 | 0.150 3 | 不显著 |
| 纯误差 | 0.864 1 | 2 | 0.432 | | | |

应响应值对制备的 $Mn_3O_4$ 中锰含量 $Y$ 的影响如下：$X_2X_3>X_1X_2>X_2>X_2^2>X_1X_3>X_1^2>X_1>X_3>X_3^2$。模型决定系数 $R^2=0.974\,4$，$R^2$ 越接近 1，表明拟合效果越好，模型与实验数据具有较强的相关性，数据合理。

图 3 为 $Mn_3O_4$ 制备中工艺参数对锰含量影响的响应面图。由图 3 可知，当锰氨物质的量比为 0.66 时，随着反应温度提高，$Mn_3O_4$ 中锰含量明显提升；当温度升至 50 ℃时，等高线由密集变为宽松，这是因为温度较低时，分子活跃度不明显，温度升高，分子活跃度增强，70 ℃后温度对分子活跃度影响开始下降，此时适当缩短反应时间可以获得更高的锰含量，表明该区间内反应温度和反应时间具有较好的协同作用。反应时间 60 min、锰氨物质的量比 0.45~0.65 时，锰氨物质的量比与反应温度进行交互作用，锰氨物质的量比




（a）反应温度和反应时间；（b）反应温度和锰氨物质的量比；（c）反应时间和锰氨物质的量比

图 3 $Mn_3O_4$ 制备中工艺参数对锰含量影响的响应面图

Fig. 3 Response surface plot showing effects of process parameters on manganese content in $Mn_3O_4$

对锰含量有较大影响。反应温度 60 ℃时，反应时间和锰氨物质的量比对锰含量进行交互作用，锰氨物质的量比较低、反应时间较高时，$Mn_3O_4$ 锰含量依然较高。尽管锰氨物质的量比较低，但是延长反应时间使反应速率降低，从而提高了 $Mn_3O_4$ 锰含量。此外，从表 4 可以看出，$X_2X_3$ 交互的 $P$ 值远大于 0.05，对于整个模型来说并不显著。因此，锰氨物质的量比是控制 $Mn_3O_4$ 合成的关键参数之一，降低锰氨物质的量比可以减少产物中杂质生成，并增加产物中锰含量。此外，$Mn_3O_4$ 的合成是一个吸热过程，需要充足的热量以促进 $Mn^{2+}$ 与 $OH^-$ 快速运动和碰撞，从而形成更多的 $Mn_3O_4$ 晶核，适当提高反应温度有利于反应的进行[14]。综合分析可知，RSM 预测 $Mn_3O_4$ 的锰含量最佳实验参数为：锰氨物质的量比 1∶2、反应温度65 ℃、反应时间 40 min，此工艺参数下，锰含量可达到 71.02%。在此条件下进行 3 次重复实验，$Mn_3O_4$ 锰含量平均值为 71.1%，实测值与预测值偏差为 0.08%，说明式(6)符合 $Mn_3O_4$ 中的锰含量变化。

## 2.2　表面活性剂对 $Mn_3O_4$ 形貌结构的影响

### 2.2.1　表面活性剂及其添加量对 $Mn_3O_4$ 粒度的影响

图 4 为表面活性剂种类及添加量(表面活性剂与硫酸锰的质量比)对 $Mn_3O_4$ 粒径的影响。由图 4 可知，随着表面活性剂添加量增加，$Mn_3O_4$ 颗粒粒径呈先减小再增大趋势。适当加入表面活性剂可以改善 $Mn_3O_4$ 的粒径。非离子型表面活性剂 K30 制备的 $Mn_3O_4$ 平均粒径最小，为 32.65 nm。在溶液中，随着表面活性剂添加量增加，其浓度逐渐达到临界胶束浓度(CMC)，一旦其浓度达到或略超过 CMC 值，便会在溶液中形成稳定聚集体，这些聚集体的大小直接控制着样品的粒径[15-16]。在合成纳米级粒子方面，非离子表面活性剂具有更高的化学稳定性和相对较低的 CMC，比其他种类的表面活性剂表现出更好的效果[17]。添加表面活性剂后，$Mn_3O_4$ 粒径分布峰明显变窄且平均粒度明显变小，表明添加表面活性剂后粒径分布和结晶度均有很大改善。其中 K30 对 $Mn_3O_4$ 具有更好的分散效果，其原因可能是表面活性剂的浓度达到或超过其CMC 时，会形成胶束，这些胶束有助于防止大分子聚集，提高样品均一性和稳定性，从而使样品粒径分布范围变窄[18]。此外，非离子型表面活性剂没有电荷效应，在界面上表现出更稳定的吸附和自组装特性，不受溶液环境的影响，因而能够形成更加均匀的颗粒，粒度分布更窄。可见，添加 K30 制备的 $Mn_3O_4$ 颗粒平均粒径最小且粒径更窄。

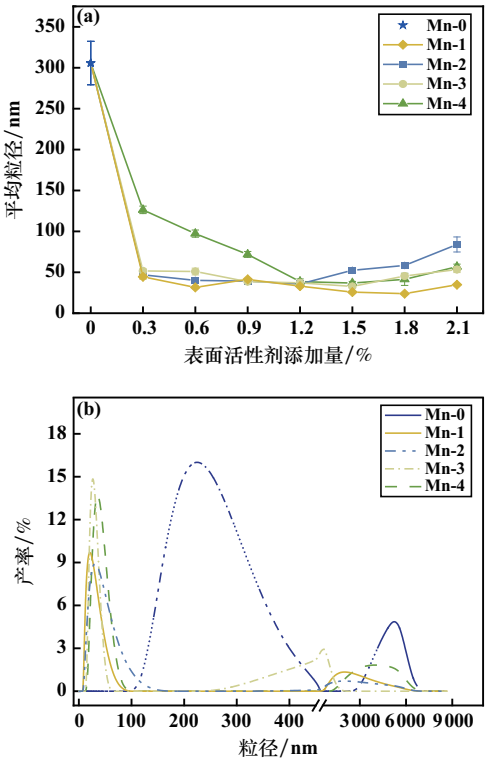



**图 4　表面活性剂种类及添加量对 $Mn_3O_4$ 粒径的影响**

Fig. 4　Effects of surfactants and their addition on particle size of $Mn_3O_4$

### 2.2.2　表面活性剂及其添加量对 $Mn_3O_4$ 纯度的影响

采用国标滴定法测定样品中 $Mn_3O_4$ 的锰含量，表面活性剂及其添加量对样品锰含量的影响见图 5。由图 5 可知，添加表面活性剂对样品的锰含量影响不大，表面活性剂添加量增加，$Mn_3O_4$ 中锰含量变化较小。

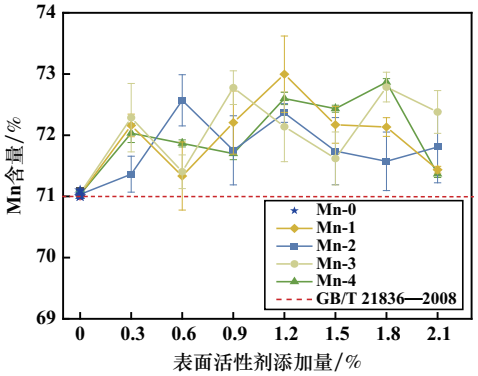



**图 5　表面活性剂及其添加量对样品锰含量的影响**

Fig. 5　Effects of surfactants and their addition on manganese content

### 2.2.3　$Mn_3O_4$ 样品比表面积及孔径分布

图 6 为 $N_2$物理吸附等温线图，图 7 为样品孔径分布曲线图。由图 6 可知，根据 IUPAC 分类[19]对比，5 种样品在中高相对压力($P/P_0$>0.40)下表现出典型的Ⅳ型等温线特征，且吸附-解吸曲线均有回滞环。

$N_2$ 在介孔结构中存在毛细冷凝现象[20]，导致吸附与解吸过程中所得等温线不重合。通常，回滞环越大，材料的孔隙数量就越多[21]。结合图 7 可以看出，5 种样品均具有单峰 PSD，Mn-0、Mn-1、Mn-2、Mn-3 和 Mn-4 样品可能的孔径分别为 1.4～22.7、1.4～20.1、1.8～29.2、1.41～22.3 和1.8～22.1 nm。5 种样品均以微孔和介孔为主。

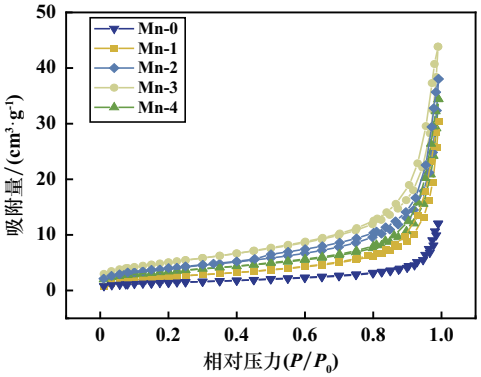



图 6 $N_2$ 物理吸附等温线图

Fig. 6 $N_2$ adsorption isotherms

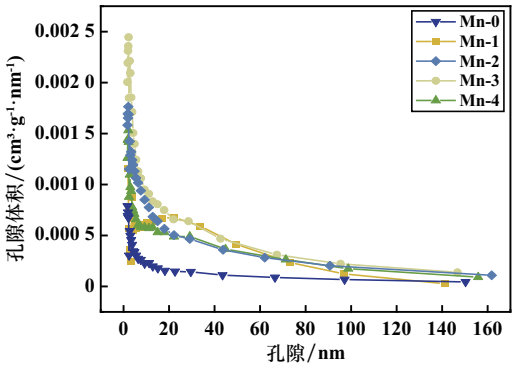



图 7 样品孔径分布曲线图

Fig. 7 Pore size distribution of samples

表 4 为样品比表面积和孔隙结构参数。由表 4 可知，添加表面活性剂后 $Mn_3O_4$ 比表面积增大，其中，添加K30生成的$Mn_3O_4$比表面积最大，为18.49 $m^2/g$。

表 4 样品比表面积和孔隙结构参数

Table 4 Specific surface area and pore structure parameters of samples

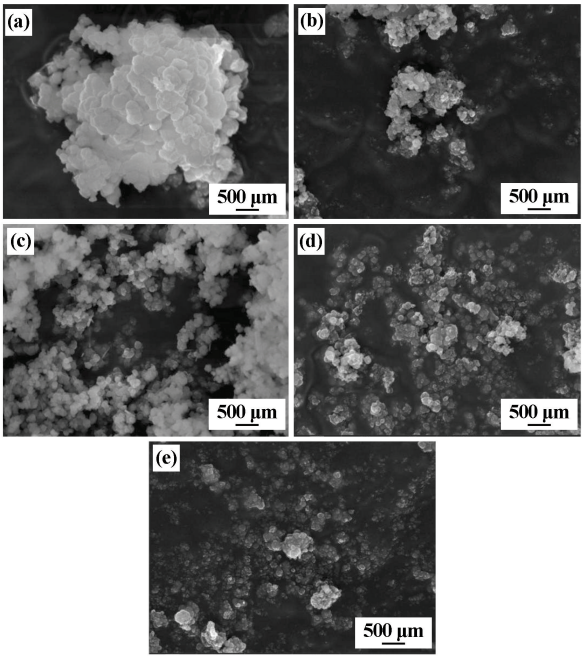
| 参数 | 比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$) | 介孔表面积[1]/($m^2 \cdot g^{-1}$) | 微孔面积/($m^2 \cdot g^{-1}$) | 总孔隙体积[2]/($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Mn-0 | 5.15 | 4.42 | 0.55 | 0.02 |
| Mn-1 | 9.46 | 9.59 | 0.24 | 0.05 |
| Mn-2 | 14.43 | 13.66 | 0.49 | 0.06 |
| Mn-3 | 18.49 | 17.62 | 0.89 | 0.07 |
| Mn-4 | 12.35 | 10.82 | 1.42 | 0.05 |

1）采用 BJH（Barrett-Joyner-Halender）方法，根据解吸曲线计算而得；2）$P/P_0$ = 0.991。

通常来说，样品的比表面积与其粒径成反比，即粒径越小，比表面积越大。比表面积增大有利于增加反应活性位点，并提高电荷的存储能力[22]。

2.2.4 表面活性剂对 $Mn_3O_4$ 形貌及物相的影响

图 8 为不同表面活性剂制备的 $Mn_3O_4$ 样品 SEM 图像。图 9 为不同样品 XRD 图谱。




(a) Mn-0；(b) Mn-1；(c) Mn-2；(d) Mn-3；(e) Mn-4

图 8 不同表面活性剂制备的 $Mn_3O_4$ 样品 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of $Mn_3O_4$ synthesized with different surfactants

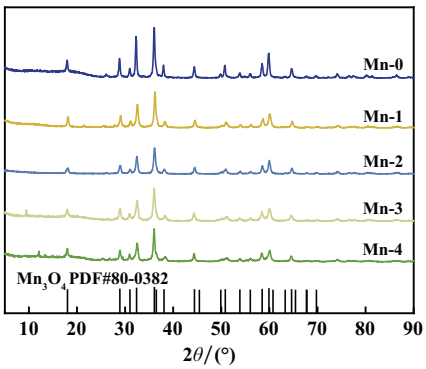



图 9 不同样品 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of samples

由图 8 可知，未添加表面活性剂制备的 $Mn_3O_4$ 微观形貌不规则，颗粒分布不均匀，粒径偏大，孔隙不明显；添加表面活性剂制备的 $Mn_3O_4$ 粒径偏小，除Mn-2样品为球状外，其余均为类球形，且颗粒表面粗糙，呈球状堆叠形貌，表面有大量沟壑孔隙。这是由于表面活性剂可以通过模板作用形成多孔结构，这些孔道通

过样品烘干后保留下来,从而使颗粒孔隙变深,最终增大样品的比表面积。沉淀法制备 $Mn_3O_4$ 过程中,不同晶面生长速率各不相同,导致制备的纳米颗粒形状不规则,而添加表面活性剂可以通过调节界面能和表面张力,影响 $Mn_3O_4$ 的成核和成长过程,控制纳米颗粒团聚,达到改变颗粒微观形貌的目的[23]。由图 9 可知,所有样品的 XRD 典型衍射峰尖锐且峰形与 $Mn_3O_4$ 标准图谱相吻合,表明制备的样品结晶度较高,且表面活性剂的添加对样品物相无明显影响。

## 3　结论

1) 经响应面优化的 $Mn_3O_4$ 制备工艺,其最优条件为:锰氨物质的量比 1∶2、反应温度 65 ℃、反应时间 40 min,此条件下锰含量可达 71.1%,满足高纯 $Mn_3O_4$ 的要求。

2) XRD 及锰含量分析结果表明,在反应过程中添加不同种类的表面活性剂对 $Mn_3O_4$ 物相组成及锰含量影响甚小。粒度及形貌分析结果表明,添加表面活性剂使得颗粒尺寸及形貌更均匀,同时显著提升总比表面积。

3) K30 对 $Mn_3O_4$ 颗粒影响较大,其平均粒径降为 32.65 nm,比表面积为 18.49 $m^2/g$,尺寸均匀且粒度分布范围窄,颗粒形貌呈类球形,锰含量满足 GB/T 21836—2008 高纯 $Mn_3O_4$ 要求。

**参考文献**(References):


[1] 赵俊杰,蔡林宏,舒建成,等. 利用双氧水为还原剂湿法浸出电解锰阳极泥中锰的研究[J]. 工程科学学报, 2023,45(2):206-213.
ZHAO Junjie, CAI Linhong, SHU Jiancheng, et al. Hydrometallurgy leaching of manganese from electrolytic manganese anode slime using hydrogen peroxide as reducing agent[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023,45(2):206-213.

[2] CHOUSIDIS N, IOANNOU I, BATIS G. Utilization of electrolytic manganese dioxide (E.M.D.) waste in concrete exposed to salt crystallization[J]. Construction and Building Materials, 2018,158:708-718.

[3] 姚震江. 高纯 $Mn_3O_4$ 和锰系列化合物的制备[J]. 中国锰业, 1992,(增刊 1):114-117.
YAO Zhenjiang. Preparation of high and pure $Mn_3O_4$ and manganese-series compounds[J]. China Manganese Industry, 1992,10(S1):114-117.

[4] 赵荣波,罗文宗,康凯,等. 高纯硫酸锰制备球形四氧化三锰的研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(2):79-81.
ZHAO Rongbo, LUO Wenzong, KANG Kai, et al. Preparation of spherical trimanganese tetraoxide with high-purity manganese sulfate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019,39(2):79-81.

[5] 甘红祥. 金属锰氧化法生产 $Mn_3O_4$ 过程废水循环利用的产业化研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.
GAN Hongxiang. Industrial study on the recycled usage of wastewater from the process of $Mn_3O_4$ production by oxidizing metal manganese powder method[D]. Changsha: Central South University, 2013.

[6] WU J F, ZHANG Q E, WANG J J, et al. A self-assembly route to porous polyaniline/reduced graphene oxide composite materials with molecular-level uniformity for high-performance supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2018,11(5):1280-1286.

[7] 龙腾发,金尧,唐文丽,等. 基于还原焙烧-酸浸法的电解锰阳极泥中锰铅分离研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):128-132.
LONG Tengfa, JIN Yao, TANG Wenli, et al. Separation of manganese and lead from electrolytic manganese anode slime by reduction roasting and acid leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(6):128-132.

[8] 谢雪珍,陈慧,叶有明,等. 修饰四氧化三锰对尖晶石锰酸锂电化学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):31-35.
XIE Xuezhen, CHEN Hui, YE Youming, et al. Effect of modified trimanganese tetroxide on electrochemical performance of spinel lithium manganate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(4):31-35.

[9] 张丽娟,李高鹏,张伶潇,等. 表面活性剂对二氧化锰性能的影响[J]. 电池, 2018,48(4):228-231.
ZHANG Lijuan, LI Gaopeng, ZHANG Lingxiao, et al. Influence of surfactant on performance of manganese dioxide[J]. Battery Bimonthly, 2018,48(4):228-231.

[10] 扈玫珑,白晨光,徐盛明,等. 粒径可控球形 $TiO_2$ 的制备[J]. 物理化学学报, 2008,24(12):2287-2292.
HU Meilong, BAI Chenguang, XU Shengming, et al. Preparation of the size-controlled $TiO_2$ with spherical morphology[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008,24(12):2287-2292.

[11] MOCELLIN J, MERCIER G, MOREL J L, et al. Factors influencing the Zn and Mn extraction from pyrometallurgical sludge in the steel manufacturing industry[J]. Journal of Environmental Management, 2015,158:48-54.

[12] CHEN C C, CHIANG K T, CHOU C C, et al. The use of D-optimal design for modeling and analyzing the vibration and surface roughness in the precision turning with a diamond cutting tool[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2011,54(5):465-478.

[13] YANG Shenghai, LI Hao, SUN Yanwei, et al. Leaching kinetics of zinc silicate in ammonium chloride solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016,26(6):1688-1695.

[14] 莫燕娇. 络合沉淀法制备高密度四氧化三锰[J]. 化学与生物工程, 2022,39(6):33-36.
MO Yanjiao. Preparation of manganese tetroxide with high density by complex precipitation method[J]. Chemistry & Bioengineering, 2022,39(6):33-36.

[15] VAHIDSHAD Y, ABDIZADEH H, AKBARI BASERI M, et al. Size-controlled synthesis of CuO-$ZrO_2$ nanoparticles prepared through reverse micelle method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010,53(2):263-271.

[16] NASSAR N N, HUSEIN M M. Effect of microemulsion variables on copper oxide nanoparticle uptake by AOT microemulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007,316(2):442-450.

[17] MICHAELS M A, SHERWOOD S, KIDWELL M, et al. Quantitative model for prediction of hydrodynamic size of nonionic reverse micelles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007,311(1):70-76.

[18] HUAN Y, ZHANG S, VARDHANABHUTI B. Influence of the molecular weight of carboxymethylcellulose on properties and stability of whey protein-stabilized oil-in-water emulsions[J]. Journal of Dairy Science, 2016,99(5):3305-3315.

[19] 袁海宽,马晓华,许振良. 氮气吸附等温线分析 PFSA/$SiO_2$复合催化剂孔结构[J]. 中国科学:化学, 2011,41(6):1094.
YUAN Haikuan, MA Xiaohua, XU Zhenliang. Analysis of pore structure of PFSA/$SiO_2$ composite catalyst by nitrogen adsorption isotherm[J]. Scientia Sinica Chimica, 2011,41(6):1094.

[20] YUAN X, XING W, ZHUO S P, et al. Preparation and application of mesoporous Fe/carbon composites as a drug carrier[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009,117(3):678-684.

[21] ZHANG H H, GU J N, JIANG Y Y, et al. Calcination removing soft template cetyl trimethyl ammonium bromide and its effects on capacitance performance of supercapacitor electrode $MnO_2$[J]. Energy Conversion and Management, 2014,86:605-613.

[22] DONG X Y, WANG H F, WANG J W, et al. The effects of calcination on the electrochemical properties of manganese oxides[J]. Nanoscale Advances, 2023,5(19):5309-5321.

[23] MADONA J, SRIDEVI C, VELRAJ G, et al. Surfactant assisted morphology controlled CuO nanostructures for enhanced photocatalytic performance and bacterial growth inhibition[J]. Materials Science and Engineering: B, 2023,294:116562.

**引用本文**:龙腾发,杜佳颖,张凯妮,等. 电解锰阳极泥制备四氧化三锰及其形貌控制[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):163-170.
LONG Tengfa, DU Jiaying, ZHANG Kaini, et al. Preparation of $Mn_3O_4$ from electrolytic manganese anode slime and its morphology control[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):163-170.

(上接第162页)

[20] 李秋月,许红,李欣欣,等. 基于 CiteSpace 的2011—2021年国内外网络药理学研究在中医药领域的文献计量学分析[J]. 安徽医药, 2024,28(11):2316-2324.
LI Qiuyue, XU Hong, LI Xinxin, et al. Bibliometric analysis of literatures on network pharmacology in the field of traditional Chinese medicine at domestic and abroad from 2011 to 2021 based on CiteSpace[J]. Anhui Medical and Pharmaceutical Journal, 2024,28(11):2316-2324.

[21] 朱素梅,覃仕娜,覃淼,等. 基于 CiteSpace 的2016—2021年国内外中药质量标志物研究文献的计量学分析[J]. 中草药, 2021,52(9):2575-2588.
ZHU Sumei, QIN Shina, QIN Miao, et al. Bibliometric analysis of literatures on quality marker of Chinese medicine at domestic and abroad from 2016 to 2021 based on CiteSpace[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2021,52(9):2575-2588.

[22] 毕奕侃,韩毅. 关键词时间分布特征视角下的研究前沿探测研究[J]. 西华大学学报(哲学社会科学版), 2020,39(2):105-114.
BI Yikan, HAN Yi. Studies on research front detection under the context of time distribution characteristics of key words[J]. Journal of Xihua University (Philosophy & Social Sciences), 2020,39(2):105-114.

[23] 赵蕾. 我国网络舆情研究的知识图谱-基于 CiteSpace 软件的可视化分析[J]. 秘书, 2020(4):40-56.
ZHAO Lei. Knowledge map of network public opinion research in China-visual analysis based on CiteSpace software[J]. Secretary, 2020(4):40-56.

**引用本文**:李小菊,余军霞,马强强,等. 风化壳淋积型稀土尾矿中氨氮的处理:基于 CiteSpace 的图谱分析[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):156-162.
LI Xiaoju, YU Junxia, MA Qiangqiang, et al. Treatment of ammonia nitrogen in weathered crust elution-deposited rare earth tailings: citespace atlas analysis[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):156-162.

# 关于检测学术不端的公告

为弘扬良好学术风气,保护知识产权,防止抄袭、伪造、篡改、不当署名、一稿多投、一个学术成果多篇发表等学术不端行为,本刊与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,由中国学术期刊(光盘版)电子杂志社学术不端文献检测中心对本刊网络版刊登的文章进行系统检测,并按照“《中国学术期刊网络出版总库》删除学术不端文献暂行办法”,对出现以上学术不端行为的文章作出严肃处理。

特此公告!

矿冶工程杂志编辑部

2026年4月