

石灰乳法制备四氧化三锰

杨志超¹, 冯雅丽¹, 李浩然², 刘欣伟¹, 王维大¹, 周宇照¹, 滕青¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院 过程工程研究所, 生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 研究氯化锰与石灰乳制备四氧化三锰, 并采用正交实验考察石灰乳浓度为 1 mol/L 时, Mn^{2+} 浓度、反应温度、石灰乳加料速度对氢氧化锰纯度的影响。正交实验结果表明, 氯化锰浓度为 0.5 mol/L、反应温度为 80 °C、加料速度为 6 mL/min 时, 氢氧化锰中锰含量可达 60% 以上, 初级产品四氧化三锰中锰含量为 70.42%。X 射线衍射、化学多元素和红外分析显示, 初级产品四氧化三锰中的主要杂质为氧化钙和碱式氯化锰。碱式氯化锰可通过氢氧化钠溶液处理而去除。热力学计算和实验结果表明, 水热法可同时除去杂质氧化钙和碱式氯化锰, 最终产品锰含量可达 71.27%。

关键词: 石灰乳; 碱式氯化锰; 四氧化三锰; 水热法

中图分类号: TF111.31

文献标志码: A

Preparation of manganese tetroxide with lime milk

YANG Zhi-chao¹, FENG Ya-li¹, LI Hao-ran², LIU Xin-wei¹, WANG Wei-da¹, ZHOU Yu-zhao¹, TENG Qing¹

(1. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Manganese tetroxide was prepared with manganese chloride and lime milk. The influences of manganese ion concentration, reaction temperature and feeding speed were investigated through orthogonal experiments when the concentration of lime milk is 1 mol/L. The results show that the manganese in manganese hydroxide is above 60% when the feeding speed is 6 mL/min with manganese ion concentration of 0.5 mol/L and at 80 °C. The content of manganese in the product is 70.42 %. The results of X-ray diffraction, chemical multi-element and infrared analysis show that calcium oxide and basic manganese chloride are main impurities in the manganese tetroxide primary products. Basic manganese chloride can be removed by the processing of sodium hydroxide solution. The thermodynamic calculations and experimental results indicate that the hydrothermal method can eliminate the impurities of calcium oxide and basic manganese chloride simultaneously, and the content of final products manganese is up to 71.27%.

Key words: lime milk; basic manganese chloride; manganese tetroxide; hydrothermal method

四氧化三锰主要由金属锰粉悬浮液催化氧化法制得, 但此方法存在产品比表面积小、粒度分布宽等缺陷, 制约了四氧化三锰生产高品质锰锌铁氧体材料^[1-4]。采用氨水沉淀硫酸锰溶液中的锰, 空气为氧化剂制备四氧化三锰的方法^[5-11], 硫、钙和镁杂质含量较高,

产生的氨氮废水对环境污染大。邹兴等^[12]通过控制溶液的 pH 值和 Mn^{2+} 浓度用氧直接氧化游离 Mn^{2+} 制备了硫、钙和镁含量低的四氧化三锰, 但其实验条件苛刻, 难以应用于工业化生产。

石灰乳化学性质特殊, 价廉易得, 可与氯化锰反

应制备四氧化三锰,若能攻克产品纯度不高的瓶颈,则该法有较好的市场前景。工业上常用硫酸浸出锰矿石,将得到的硫酸锰溶液与氨水、氢氧化钠等碱反应制备四氧化三锰,此时石灰乳不宜作为反应碱。另外,由于无法从实验上解释石灰乳与氯化锰反应制备四氧化三锰产品纯度低的原因,因此石灰乳法制备四氧化三锰的应用受到限制。本文作者系统研究石灰乳与氯化锰反应制备四氧化三锰的条件,通过化学分析和 XRD 分析,结合实验数据探讨影响产品纯度的原因,并研究提纯四氧化三锰的方法。

1 实验

1.1 实验试剂

四水合氯化锰、生石灰、氢氧化钠均为分析纯。石灰乳液由 1 mol/L 生石灰在 80~90 °C 的热水中消化 2 h,并陈放 1~2 h,过 200 目筛(孔径 74 μm)制得。

1.2 实验原理

本实验用氢氧化钙沉淀氯化锰溶液中的锰,以空气为氧化剂将氢氧化锰氧化为四氧化三锰。图 1 所示为 25 °C 时 Mn-H₂O 系电位—pH 值图。由图 1 可以看出,四氧化三锰在氢氧化锰上方有较大的稳定存在区域,氧气可将氢氧化锰氧化成四氧化三锰。氢氧化锰氧化时允许溶液 pH 值在较大的范围内变化,有利于反应的控制,且空气作氧化剂较经济。实验涉及反应式为

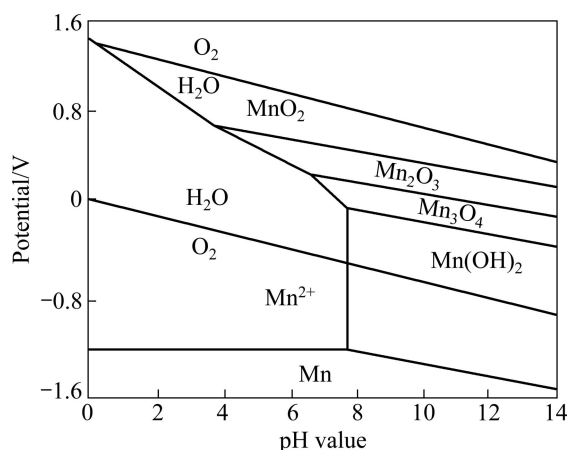
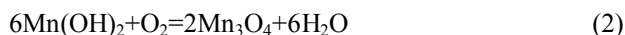
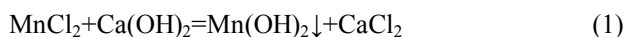


图 1 25 °C 时 Mn-H₂O 系电位—pH 值的曲线

Fig. 1 Potential—pH value curves of Mn-H₂O system at 25 °C

1.3 实验过程

1.3.1 氢氧化锰与四氧化三锰初级产品制备

在反应器中加入一定量氯化锰溶液,控制温度和搅拌速度,以一定速度加入浓度为 1 mol/L 的新鲜氢氧化钙乳液,反应若干时间得到氢氧化锰沉淀,陈化后过滤,滤饼再与氯化锰溶液反应,过滤,用去离子水洗涤沉淀至滤液中无氯离子检出,将滤饼真空干燥后得到氢氧化锰。

将氢氧化锰滤饼转移至反应器中,按液固比 4 mL/g 加入适量水并搅拌,80 °C 水浴中,鼓入空气,反应 8 h 后,过滤,洗涤,烘干,得到四氧化三锰初级产品并进行 IR、XRD 和化学多元素分析。

1.3.2 四氧化三锰初级产品提纯

碱处理法:将石灰乳沉淀的氢氧化锰在 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中真空搅拌 2 h,过滤、洗涤至滤液中无 Cl⁻检出,之后步骤同四氧化三锰初级产品制备。

水热法:又称热液法,是在密封的压力容器中,以水为溶剂,在高温高压条件下进行的化学反应。将四氧化三锰初级产品与适量的水在 150 °C 高压釜中反应 1.5 h 后,过滤真空干燥,得到提纯的四氧化三锰。

2 结果与讨论

2.1 石灰乳法制备初级四氧化三锰

2.1.1 氢氧化锰制备条件的确定

在石灰乳与氯化锰反应生成氢氧化锰时,Mn²⁺浓度、反应温度、石灰乳加料速度都会影响氢氧化锰的纯度,进而影响最终产品的纯度。以浓度为 1 mol/L 的石灰乳进行实验,设计正交实验如表 1 所列,正交结果如表 2 所列。

表 2 中,K₁、K₂、K₃为各列对应于水平 1、2、3 各试点指标的总和。L₁、L₂、L₃为各列对应于水平 1、2、3 各试点指标的平均值,R 为各列的 L₁、L₂、L₃中最大值与最小值的差值(极差)。

表 1 正交实验表

Table 1 Orthogonal experimental design

Level	Factor		
	Concentration of Mn ²⁺ (A)/ (mol·L ⁻¹)	Temperature (B)/°C	Lime milk feeding speed (C)/ (mL·min ⁻¹)
1	0.5	40	6
2	0.7	60	9
3	0.9	80	12

表 2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

Experiment No.	A	B	C	w(Mn)/%
1	A ₁	B ₁	C ₁	54.66
2	A ₁	B ₂	C ₂	56.64
3	A ₁	B ₃	C ₃	60.46
4	A ₂	B ₁	C ₂	43.72
5	A ₂	B ₂	C ₃	45.86
6	A ₂	B ₃	C ₁	47.30
7	A ₃	B ₁	C ₃	49.34
8	A ₃	B ₂	C ₁	55.67
9	A ₃	B ₃	C ₂	51.78
K ₁	57.25	49.24	52.54	
K ₂	45.63	52.72	50.71	
K ₃	52.26	53.18	51.89	
L ₁	14.31	12.31	13.14	
L ₂	11.41	13.18	12.68	
L ₃	13.07	13.30	12.97	
R	14.31	12.31	13.14	
Optimal level	A ₁	B ₃	C ₃	
Factors order	A ₁ >B ₃ >C ₁			

正交结果表明, Mn^{2+} 浓度、反应温度、石灰乳加料速度对氢氧化锰的生成均有显著影响。增加 Mn^{2+} 浓度和石灰乳加料速度不利于氢氧化锰的生成, 而升高温度则有助于反应进行。3 个因素中对氢氧化锰的锰含量影响由大到小的顺序为 Mn^{2+} 浓度、石灰乳加料速度和温度。最佳反应条件为: Mn^{2+} 浓度 0.5 mol/L, 反应温度 80 ℃, 加料速度 6 mL/min。重复最优反应条件实验 3 次, 所得锰含量分别为 60.23%、60.19%、59.44%, 结果较理想。

2.1.2 四氧化三锰初级产品制备

在温度为 80 ℃、浓度为 0.5 mol/L 的氯化锰溶液中以 6 mL/min 的速度加入 1 mol/L 的新鲜石灰乳, 搅拌陈化反应 4 h, 终点 pH=10.8, 过滤沉淀物, 滤饼再于 1 mol/L 的氯化锰溶液中搅拌反应 1 h, 过滤, 洗涤至滤液中无 Cl^- 为止。将上述滤饼转移至反应器中, 按液固体积质量比 4:1 加水搅拌, 80 ℃水浴中, 鼓入空气, 反应 8 h 后, 过滤, 洗涤, 烘干, 得到四氧化三锰初级产品。取样进行 X 射线衍射与化学多元素分析, 结果见图 2 和表 3。

从图 2 可看出, 四氧化三锰特征峰尖锐且比较窄, 说明产品结晶性良好, 粒径较大。与四氧化三锰标准 XRD 谱进行比较, 结果一致性较高, 仅有少量杂峰,

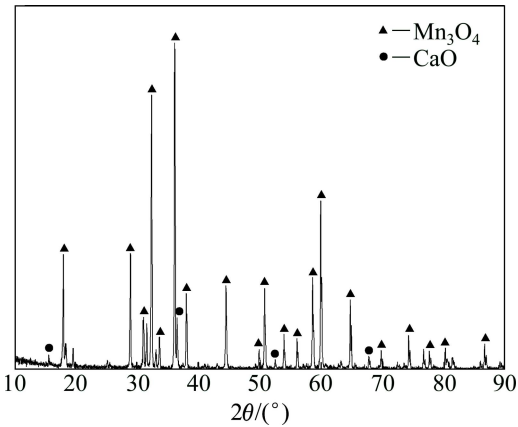


图 2 四氧化三锰初级产品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of manganese tetroxide primary products

表 3 四氧化三锰初级产品的化学成分

Table 3 Chemical compositions of manganese tetroxide primary products (mass fraction, %)

Mn	Cl	Ca	Mg	SiO ₂	SO ₃
70.42	0.93	1.21	0.18	0.02	0.02

可见产品纯度较高。化学多元素分析也表明产品锰含量可达 70.42%, 但产品中 Cl 和 Ca 含量较高, 可能是反应过程中有未消化完全的生石灰被包裹和不易被氧化的碱式氯化锰生成导致。由于 XRD 检测要求样品呈晶体状态, 最低含量也有一定的要求, 无定形或者含量低都不会出现衍射峰, 因此 XRD 谱中未出现含氯化物的衍射峰。

对四氧化三锰初级产品进行 IR 分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 除 Mn—O 键振动峰外, 在 3 568.86 cm^{-1} 和 3 504.75 cm^{-1} 处出现 O—H 伸缩振动吸收峰, Cl—O 键吸收峰位于 873.38 cm^{-1} 处。IR 谱中未发现有

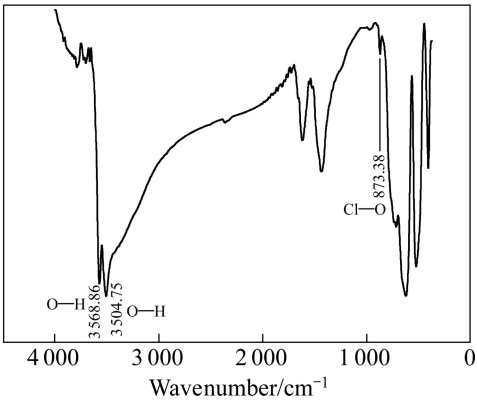


图 3 四氧化三锰初级产品的 IR 谱
Fig. 3 IR spectrum of manganese tetroxide primary products

Mn—Cl 键, 因此产品中不存在氯化锰, Cl—O 键可能来自碱式氯化锰。谢远龙^[13]采用溶胶-凝胶法制备 Mn_3O_4 纳米粒子时, 氯化锰与环氧丙烷加热回流前驱产物为碱式氯化锰, WANG 等^[14]在氧化亚锰蒸氨反应中也发现了碱式氯化锰, 文献[12]中报道了类似的情况: 氨水沉淀锰时, 硫酸锰溶液在碱性条件水解会生成碱式硫酸锰。

由反应式(2)可知, 四氧化三锰制备过程中不产生酸和碱, 但由图 4 可知, 在氢氧化锰由空气氧化为四氧化三锰过程中, 溶液 pH 值在反应 6.5~8 h 时急剧下降。而碱式氯化锰被氧化时则会产生 H^+ , 如式(3)所示。因此, 可证明四氧化三锰初级产品中的杂质氯以碱式氯化锰的形式存在。

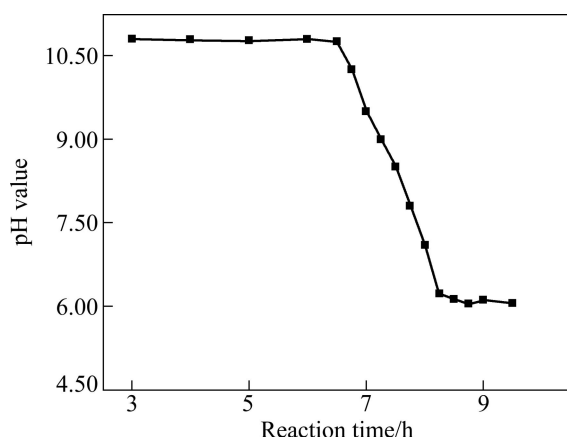
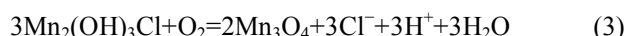


图 4 80 °C 时空气氧化氢氧化锰过程中溶液 pH 值与反应时间的关系

Fig. 4 Relationship between solution pH value and reaction time during oxidization process of manganese hydroxide with air at 80 °C

2.2 四氧化三锰初级产品纯化

2.2.1 碱式氯化锰的去除

制备氢氧化锰时, 为避免氢氧化钙混入, 石灰乳的加入量是不足的。反应过程中, 溶液存在可观的氯化锰与生成的氢氧化锰会发生进一步反应, 以致碱式氯化锰的生成, 如式(4)所示。因此, 需要提供一个高 pH 值的外部环境来避免碱式氯化锰的产生。氢氧化钠碱性强, 不会对沉淀引入新的杂质, 适合选用。从图 4 可以看出, 反应 6.5 h 后碱式氯化锰开始被氧化, 氢氧化锰比碱式氯化锰更容易被氧化为四氧化三锰, 故可在氢氧化锰氧化为四氧化三锰前由氢氧化钠提供强碱环境以减少碱式氯化锰的生成。将石灰乳沉淀的氢氧化锰在 1 mol/L 氢氧化钠溶液中真空下搅拌 2 h, 过

滤、洗涤至滤液中无 Cl^- 检出。从表 4 可以看出, 使用碱分离 Cl 与未经分离制得的四氧化三锰中 Cl 的含量差别很大, 氢氧化钠可以有效降低产品中的氯含量。



表 4 四氧化三锰的化学成分

Table 4 Chemical compositions of manganese tetroxide

Experimental method	Mass fraction/%					
	Mn	Cl	Mg	Ca	SiO ₂	SO ₃
Blank	70.42	0.93	0.18	1.21	0.02	0.02
NaOH	71.15	0.07	0.23	1.28	0.02	0.02
Hydrothermal method	71.27	0.09	0.13	0.21	0.02	0.01

2.2.2 氧化钙的去除

由图 2 可知, 四氧化三锰产品中的杂质钙为氧化钙, 是石灰乳制备过程中少数未反应的氧化钙。石灰乳为氧化钙与水反应生成的氢氧化钙悬浊液, 由于氢氧化钙溶解度小, 新生成的氢氧化钙会包裹未反应的氧化钙, 导致部分氧化钙不能进一步与水反应。水在高温高压下, 蒸汽压变高, 密度变低, 表面张力变低, 电离常数增加, 可以加剧、加速氧化钙与水的反应, 生成氢氧化钙。在水热 150 °C 高压釜中反应 1.5 h 后得到的四氧化三锰的 XRD 谱和多元素分析结果分别如图 5 和表 4 所示。从图 5 可知, 四氧化三锰产品中不再含杂质氧化钙峰。从表 4 可看出, 水热法同样可有效去除杂质钙和氯, 根据氢氧化钠法去除氯的实验结果可知, 这可能是碱式氯化锰与水热反应新生成的氢氧化钙进一步反应的结果, 反应如式(5)所示。

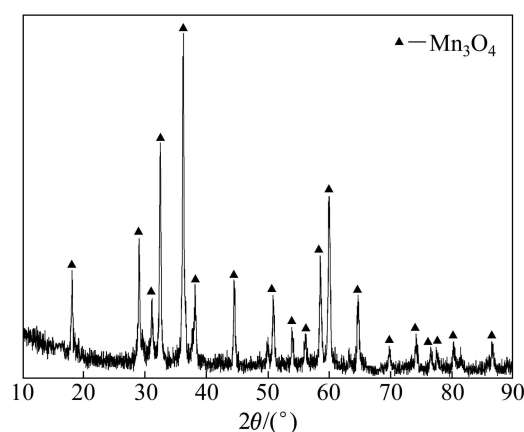
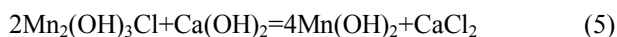


图 5 四氧化三锰产品的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of manganese tetroxide products



根据表 5^[15], 对式(5)进行热力学分析, 由于缺乏碱式氯化锰的热力学数据, 无法对该反应进行标准的热力学描述, 通过公式近似推导了碱式氯化锰的标准生成焓、熵和自由生成能。

表 5 反应涉及物质的热力学数据^[15]

Table 5 Thermodynamic data of reaction related substances at 298.15 K and $1.013\,25 \times 10^5$ Pa^[15]

Substance (status)	$\Delta G_m^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$S_m^\ominus /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta H_m^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)
Mn(OH) _{2(s)}	-725.517	99.000	-696.000
MnCl _{2(aq)}	-516.543	118.240	-481.290
Ca(OH) _{2(s)}	-1010.766	83.400	-985.900
CaCl _{2(aq)}	-827.705	108.386	-795.390
Mn ₂ (OH) ₃ Cl _(s)	—	—	—

在忽略氢氧化锰和氯化锰之间键能的条件, 碱式氯化锰标准生成焓由式(6)计算得到:

$$2\Delta H_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = 3\Delta H_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}(\text{OH})_2) + \Delta H_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{MnCl}_2) \quad (6)$$

$$\Delta H_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = -1\,284.645\text{ kJ/mol}$$

根据 REPIQA 方程^[16]近似求得碱式氯化锰的标准生成熵:

$$S_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = 4.9n/\sqrt[3]{C} \quad (7)$$

式中: n 为碱式氯化锰的总原子数; C 为碱式氯化锰 298.15 K 时的摩尔热容, J/(mol·K)。按式(8)求得摩尔热容。

$$C = C_1P_1 + C_2P_2 + C_3P_3 + C_4P_4 \quad (8)$$

式中: C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 分别为组分 Mn、O、H、Cl 的摩尔热容; P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 分别为组分 Mn、O、H、Cl 所占碱式氯化锰的摩尔分数。查化学手册^[15]求得:

$$C = C_1P_1 + C_2P_2 + C_3P_3 + C_4P_4 = 14.081 \times \frac{2}{9} + 23.571 \times \frac{3}{9} + 20.786 \times \frac{3}{9} + 15.500 \times \frac{1}{9} = 19.635\text{ J/(mol·K)}$$

$$\text{将 } C \text{ 代入式 (7), 得 } S_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = \frac{4.9 \times 9}{\sqrt[3]{19.635}} = 16.347\text{ J/(mol·K)}$$

$$\text{由 } \Delta G_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = \Delta H_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) - TS_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) \text{ 得}$$

$$\Delta G_{298.15\text{ K}}^\ominus(\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = -1\,289.519\text{ kJ/mol}$$

对于恒温、恒压不做非体积功的一般反应, 吉布斯函数变可作为反应自发性的判断标准^[17-18], 如式(9)所示。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (9)$$

将上述推导数据代入式(9), 对于式(5)反应标准摩尔吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus = -139.973\text{ kJ/mol} < 0$, 反应可自发进行。计算反应焓变和熵变如式(10)和(11):

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_r H_m^\ominus = -23.2\text{ kJ/mol} \quad (10)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_r S_m^\ominus = 381.716\text{ J/(mol·K)} \quad (11)$$

该反应焓变小于零, 熵变大于零, 为自发进行的放热反应, 因此该反应在任何温度下均可自发进行。由此可知, 水热法过程不但使氧化钙消化, 同时还可去除碱式氯化锰。

3 结论

1) 在石灰乳与氯化锰反应生成氢氧化锰时, Mn^{2+} 浓度、反应温度、石灰乳加料速度都会影响氢氧化锰沉淀的纯度, 进而影响四氧化三锰的纯度。正交实验表明, 生成氢氧化锰的反应条件如下: 氯化锰浓度 0.5 mol/L, 反应温度 80 °C, 加料速度 6 mL/min。

2) 四氧化三锰初级产品中主要杂质为碱式氯化锰和氧化钙。经氢氧化钠溶液处理后, 四氧化三锰初级产品中的氯含量从 0.93% 降至 0.07%。热力学计算与实验结果表明: 水热法可同时有效去除四氧化三锰中的氧化钙和碱式氯化锰杂质。

REFERENCES

- [1] LAUGHLIN W C, SCHULKE D A. Process for preparing high purity Mn_3O_4 : USA, 4812302[P]. 1989-03-14.
- [2] 银 瑰, 谭柱中, 曾克新. 高比表面积 Mn_3O_4 制备研究[J]. 中国锰业, 2004, 22(2): 25-27.
YIN Gui, TAN Zhu-zhong, ZENG Ke-xin. A study on preparation of high specific surface area manganous manganic oxide (Mn_3O_4)[J]. China's Manganese Industry, 2004, 22(2): 25-27.
- [3] 杨 红, 潘颖青, 汤晓壮. 四氧化三锰的制备方法及其产品质量论述[J]. 中国锰业, 1997, 15(2): 42-45.
YANG Hong, PAN Ying-qing, TANG Xiao-zhuang. A discussion on preparation method and quality of Mn_3O_4 [J]. China's Manganese Industry, 1997, 15(2): 42-45.

- [4] 张野. 四氧化三锰超细粉体的制备[J]. 金属矿山, 2001(7): 22-24.
ZHANG Ye. Preparation of super fine powder manganous manganic oxide[J]. Express Information of Mining Industry, 2001(7): 22-24.
- [5] 骆艳华, 陈思学, 王凡, 王克玉. 硫酸锰直接制备四氧化三锰的研究[J]. 矿业快报, 2008, 2(2): 17-19.
LUO Yan-hua, CHEN Si-xue, WANG Fan, WANG Ke-yu. Research on direct preparation of Mn_3O_4 by $MnSO_4$ [J]. Express Information of Mining Industry, 2008, 2(2): 17-19.
- [6] 邹兴, 侯丽娟, 邹洁钢. 用空气直接氧化锰的水解物制备高视密度初级化学二氧化锰[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(8): 803-805.
ZOU Xing, HOU Li-juan, ZOU Jie-gang. Preparation of elementary chemical manganese dioxide with high apparent density by direct oxidizing manganese hydrolyzate with air[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(8): 803-805.
- [7] 田甜, 罗红玉, 杨超, 皮振邦, 田熙科. 用软锰矿直接制备高纯高比表面四氧化三锰[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2007, 32(1): 119-122.
TIAN Tian, LUO Hong-yu, YANG Chao, PI Zhen-bang, TIAN Xi-ke. Preparation of high specific surface area Mn_3O_4 from primary manganese ores[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2007, 32(1): 119-122.
- [8] 邹兴, 朱鸿民. 硫酸锰在氨性介质中制备四氧化三锰的研究[J]. 中国锰业, 2009, 27(4): 4-6.
ZOU Xing, ZHU Hong-min. A study on preparation of Mn_3O_4 by oxidizing hydrolysis of manganese sulfate with air in ammonia alkalescence media[J]. China's Manganese Industry, 2009, 27(4): 4-6.
- [9] 崔国星, 朱建伟, 张启卫. 硫酸锰氧化法制备四氧化三锰的研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(4): 72-76.
CUI Guo-xing, ZHU Jian-wei, ZHANG Qi-wei. Study of preparation of manganous manganic oxide from manganese sulfate by oxidation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(4): 72-76.
- [10] 粟海锋, 高家利, 文衍宣, 胡雪玲, 童张法. 两段氧化法制备四氧化三锰[J]. 无机盐工业, 2007, 39(6): 12-14.
SU Hai-feng, GAO Jia-li, WEN Yan-xuan, HU Xue-ling, TONG Zhang-fa. A two stage oxidation method to prepare Mn_3O_4 [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007, 39(6): 12-14.
- [11] 戴艳阳, 钟晖, 钟海云. 钨渣回收制备四氧化三锰新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1242-1247.
DAI Yan-yang, ZHONG Hui, ZHONG Hai-yun. Novel process for preparation of Mn_3O_4 from tungsten residue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1242-1247.
- [12] 邹兴, 孙宁磊, 王国承. 用空气直接氧化游离二价锰离子制备高纯四氧化三锰[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(12): 1250-1253.
ZOU Xing, SUN Ning-lei, WANG Guo-cheng. Preparation of trimanganese tetroxide by air oxidizing free divalent manganese ions[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(12): 1250-1253.
- [13] 谢远龙. 溶胶-凝胶法制备 Mn_3O_4 纳米粒子[J]. 广州化工, 2010, 39(17): 73-74.
XIE Yuan-long. Preparation of Mn_3O_4 nano particle by sol-gel route[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 39(17): 73-74.
- [14] WANG Yun-shan, ZHANG Jin-ping, YANG Gang. Solubility and phase diagrams of hydroxyl manganese chloride[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1136-1140.
- [15] DEAN J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 90-144.
DEAN J A. Lang's handbook of chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2003: 90-144.
- [16] 张保平, 张金龙, 唐谟堂, 杨声海. 碳化法制备碱式碳酸锌过程的热力学分析及其产物表征[J]. 湿法冶金, 2005, 24(4): 199-202.
ZHANG Bao-ping, ZHANG Jin-long, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Thermodynamic analysis of carbonation process and characterization of basic zinc carbonate[J]. Hydrometallurgy of China, 2005, 24(4): 199-202.
- [17] 梁宏斌, 顾文, 乔正平. 无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 28-40.
LIANG Hong-bin, GU Wen, QIAO Zheng-ping. Inorganic chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2010: 28-40.
- [18] 王明德, 赵翔. 物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 27-35.
ZHANG Min-de, ZHAO Xiang. Physical chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 27-35.

(编辑 何学锋)