

电解锰渣基活性胶凝材料的制备与性能研究

陈曦 代文彬 祁永峰 王书晓 陈学刚

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 为促进电解锰渣的无害化、减量化、资源化处置,提高电解锰渣在水泥等建材行业的大宗消纳水平,本文针对国内某厂的电解锰渣,探索了脱氨脱硫提铁工艺的系列参数,采用电解锰渣原渣、脱硫锰渣和还原提铁锰渣制备活性胶凝材料,并对比活性指数。结果表明,电解锰渣的氨含量和硫含量均随焙烧温度的升高而降低,当温度为400℃时,渣中残氨含量为0.09%,脱氨率大于90%,在温度600℃条件下保温焙烧10 min,脱氨率大于98%;在温度1300℃条件下焙烧,电解锰渣含硫量可降至1%以下,脱硫率大于96%;该脱硫锰渣经配入辅剂后,在温度1500℃条件下保温5 min,渣中Fe含量可降至1%以下,达到较为理想的提铁效果。电解锰渣活性较差,无法通过物理和化学激发的方法达到S75级矿渣粉标准;脱硫锰渣经提高比表面积或配加激发剂混磨后可满足S75矿渣粉的要求;还原提铁锰渣具备良好的活性,粉磨后可直接用于水泥混合材等建材产品,掺入量可达50%,有利于电解锰渣的大宗消纳。

[关键词] 有色金属冶金; 电解锰渣; 活性微粉; 机械活化; 化学激发

[中图分类号] X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)01-0014-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.003

0 前言

电解锰渣是电解锰生产过程中锰矿石经酸解、中和、除杂、压滤产生的酸性废渣,具有含水率高、黏度大和活性低等特点^[1],并且含有较多的硫酸盐以及锰、铬等重金属,若未能得到有效处置,会污染河流、地下水和土壤,对生态环境造成严重影响。在电解锰工业中,每生产1 t电解锰可产生10~15 t电解锰渣,我国电解锰渣年产量近1 000万 t,目前全国累计堆存量超1亿 t^[2]。我国绝大部分电解锰渣的处置方式为堆存和填埋,存在环境和安全隐患,电解锰渣的无害化、减量化、资源化处置迫在眉睫。

目前,电解锰渣的资源化利用方式主要可分为:有价金属回收^[3-7],用作水泥混凝土添加剂^[8-10]、

制备玻璃陶瓷^[11-13]和陶粒等建材,制作肥料^[14]和土壤改良剂等。其中,建材化是大宗消纳电解锰渣的有效手段,亦是目前的研究热点,但受电解锰渣化学成分复杂、脱硫脱氨工艺不成熟^[15]、活性较低等问题影响,电解锰渣在制备建材,尤其是作为水泥混合材时,无法实现高掺量利用。为提高电解锰渣在水泥等建材产品中的掺入量,本文探索了电解锰渣“脱氨脱硫提铁-尾渣激发活化”制备活性胶凝材料的系列工艺参数,以期为电解锰渣的资源化处置工艺提供技术参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

电解锰渣:取自国内某电解锰企业,原状锰渣呈深褐色,含水率为32%,在温度105℃条件下烘干12 h粉碎研磨后,采用XRF分析其化学成分,结果见表1。由表1可知,电解锰渣主要由SO₃、SiO₂、CaO等氧化物以及少量的硫酸铵组成。电解锰渣的XRD谱图及差热-热重分析图如图1所示。由图1(a)可知,电解锰渣的主要矿物相为石英、烧石膏等;由图1(b)可知,当温度为150℃、650℃、850℃、1150℃时,电解锰渣出现较明显的失重现象,在温度为1300℃时,锰渣的总失重率为33%。

水泥:抚顺水泥股份有限公司生产的符合《混凝土外加剂》(GB8076—2008)标准的P·I42.5硅酸

[收稿日期] 2023-12-09

[基金项目] 五矿科技创新发展基金(YG2302)

[作者简介] 陈曦(1993—),女,博士,山东聊城人,工程师,主要从事大宗固废资源化相关研究。

[引用格式] 陈曦,代文彬,祁永峰,等. 电解锰渣基活性胶凝材料的制备与性能研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(1):14-20.

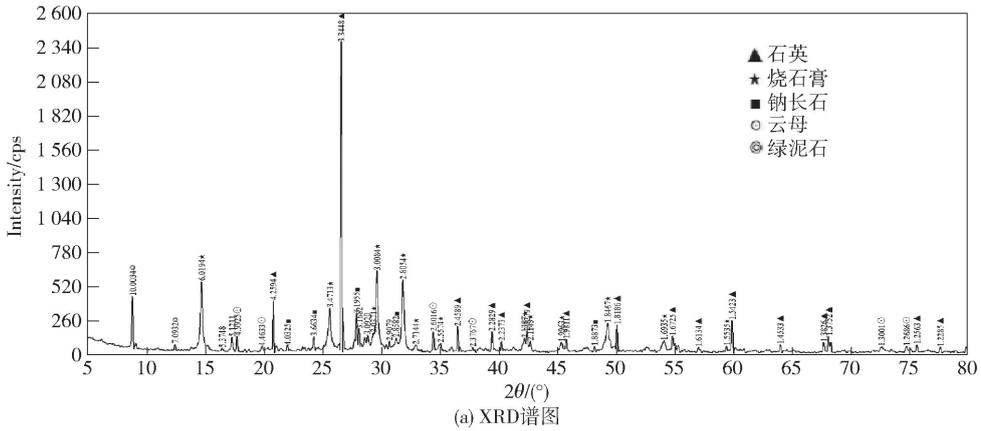
CHEN Xi, DAI Wenbin, QI Yongfeng, et al. Study on preparation and properties of electrolytic manganese residue based gelling material[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024,40(1):14-20.

盐水泥。合《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)标准的中国ISO标准砂。

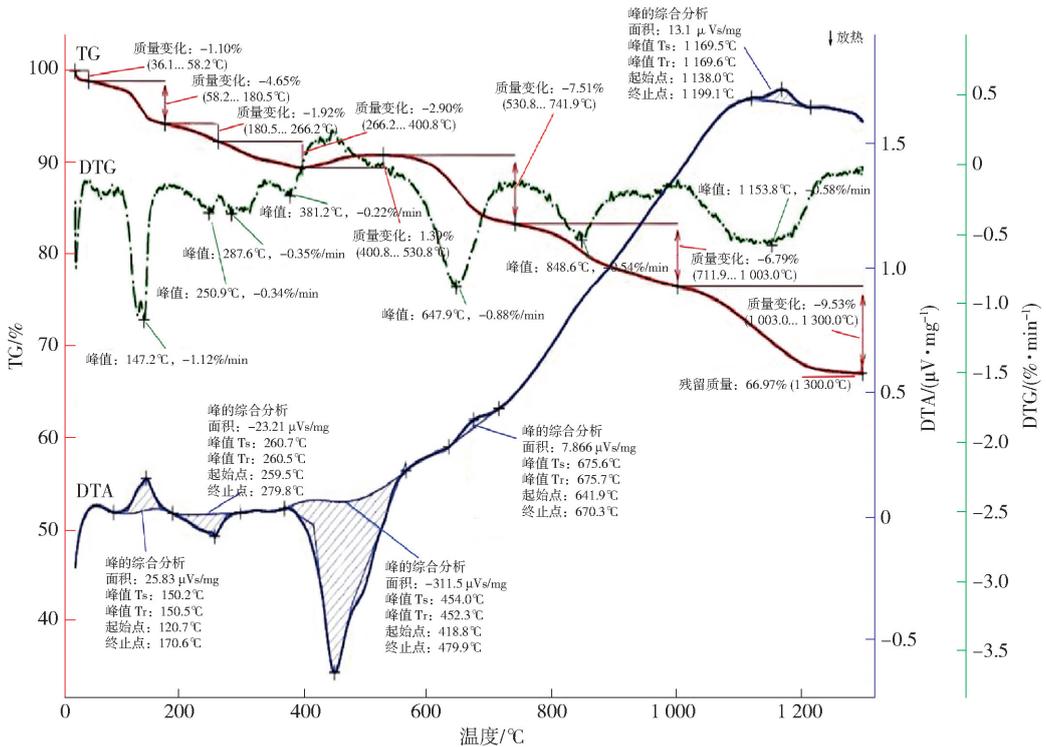
标准砂:厦门艾思欧标准砂有限公司生产的符

表1 电解锰渣的化学成分

成分	SO ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	其他
含量	32.3	22.5	14.8	9.1	8.4	2.4	2.6	3.5	6.7



(a) XRD谱图



(b) 差热-热重分析图

图1 电解锰渣的XRD谱图及差热-热重分析图

1.2 试验方法

1.2.1 脱氨脱硫提铁试验

脱氨、脱硫及提铁试验均采用马弗炉进行,探索不同焙烧温度和保温时间的影响。脱氨、脱硫试验材料选用100 g 粒径小于0.3 mm 的干燥锰渣,升温制度如图2(a)所示;提铁试验选用脱硫锰渣,升温

制度如图2(b)所示。

1.2.2 尾渣活性微粉制备

选取电解锰渣原渣、脱硫锰渣和还原提锰铁渣进行胶凝活性的评价。首先,根据脱氨、脱硫、提铁试验结果,利用马弗炉制备1 kg 的脱硫锰渣和还原提铁渣,出炉时采取水冷方式得到脱硫水碎渣和提

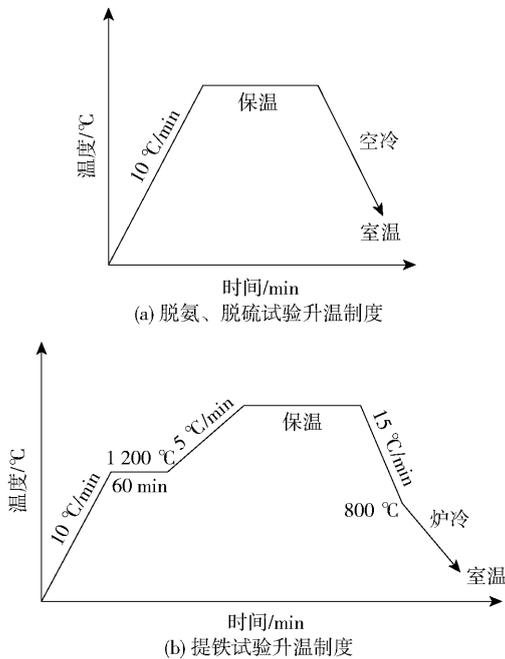


图2 脱氨、脱硫、提铁试验马弗炉升温制度

铁水碎渣,以保证大量玻璃相的形成,促进尾渣胶凝活性的提高。而后将水碎渣烘干、粉磨至一定比表面积即可得试验用活性微粉,根据《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》(GB/T 18046—2017)中的相关要求,按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)和《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T 2419—2005)的试验流程,对所制得的活性微粉进行活性指数和流动度测试。其中,试块胶砂配比见表2,每种渣粉制备两组尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的三联模胶砂试块,试块制备完成后,需在湿度 $\geq 95\%$ 、温度 20 ± 1 °C的条件下养护7 d和28 d后进行强度测试。

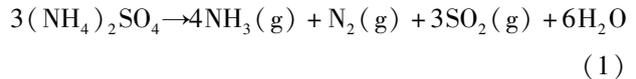
主要设备有:SM-500型试验磨、FBT-9B型比表面积测定仪、JJ-5型水泥胶砂搅拌机、NLD-3型水泥胶砂流动度测定仪、ZS-15型水泥胶砂振实台、SHBY-40A型数控水泥砧标准养护箱、WDW-300C型万能实验机。

表2 试验用胶砂配比

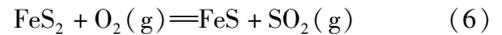
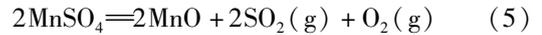
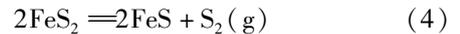
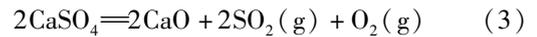
胶砂种类	水泥/g	矿渣粉/g	中国 ISO 标准砂/g	水/mL
对比胶砂	450	—	1 350	225
试验胶砂	225	225	1 350	225

1.3 试验原理

试验中,电解锰渣的脱氨过程主要为硫酸铵的分解,主要反应见式(1)。



试验中,电解锰渣的脱硫过程主要包括硫酸盐和硫化物等物质的分解,主要反应见式(2)~(7)。



为回收电解锰渣中的有价金属元素,对脱硫锰渣进行还原提金属。根据氧势图,理论上,当温度高于700 °C时,C能够将FeO还原成金属Fe,当温度高于1300 °C时,MnO可被C还原成金属Mn。同时由于本脱硫锰渣含有较高的 SiO_2 ,为避免脱硫锰渣的熔化温度较高、增加熔体黏度,配入含钙熔剂,进行加还原剂提金属,其中 CaO/SiO_2 质量比为1.0~1.2。

2 试验结果与讨论

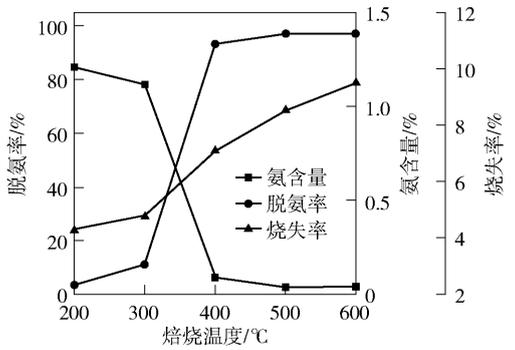
2.1 焙烧条件对锰渣脱氨的影响

电解锰渣在不同焙烧温度下的脱氨效果如图3(a)所示。由图3(a)可知,随着焙烧温度由200 °C提高到600 °C,锰渣的烧失率和脱氨率逐渐增加,氨含量逐渐降低。锰渣的烧失主要与锰渣所含结晶水气化和硫酸盐分解等化学反应过程有关。当焙烧温度为400 °C时,渣中氨含量显著减少,为0.09%;当焙烧温度为500~600 °C时,锰渣脱氨率均大于96%,渣中氨含量进一步降至0.04%,说明绝大部分的氨被分解气化。

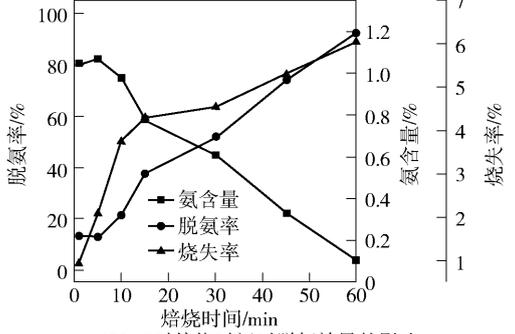
图3(b)和3(c)分别为焙烧温度为400 °C和600 °C时不同焙烧保温时间下锰渣的脱氨情况。由图3可知,随着焙烧保温时间的延长,锰渣的烧失率和脱氨率均增加,渣中氨含量均呈降低趋势,且在60 min焙烧保温时间的条件下锰渣脱氨率均可达到92%以上,渣中氨含量可降至0.1%及以下,尤其是焙烧温度为600 °C时,仅需要10 min的焙烧保温时间,锰渣脱氨率即可达98%以上,脱氨效果比较好。在焙烧温度较低时,焙烧保温时间对锰渣脱氨率的影响更为明显。因此,取较高且合适的焙烧温度脱氨,可在更短的时间内取得良好的脱氨效果,提高生产效率。

2.2 焙烧条件对锰渣脱硫的影响

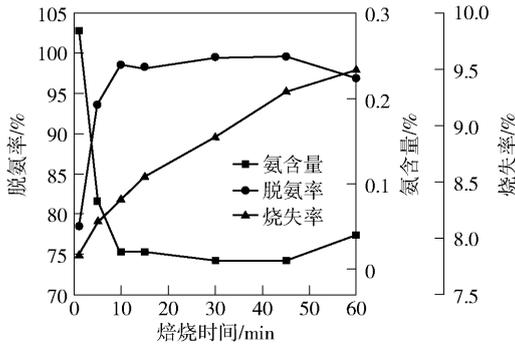
电解锰渣在不同焙烧温度下的脱硫情况如图4



(a) 焙烧温度对脱氮效果的影响



(b) 400 °C时焙烧时间对脱氮效果的影响



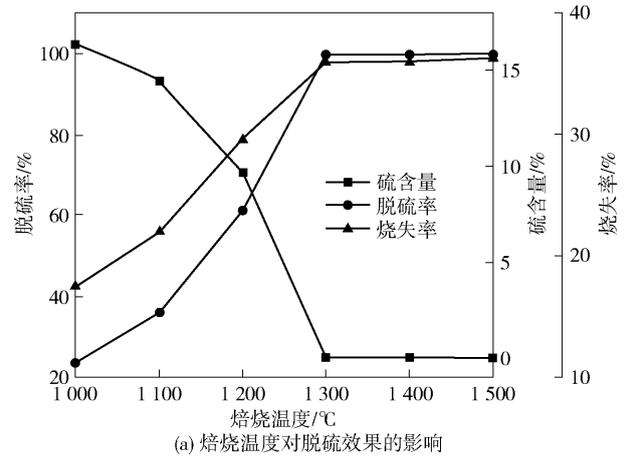
(c) 600 °C时焙烧时间对脱氮效果的影响

图3 不同焙烧条件下锰渣的脱氮情况

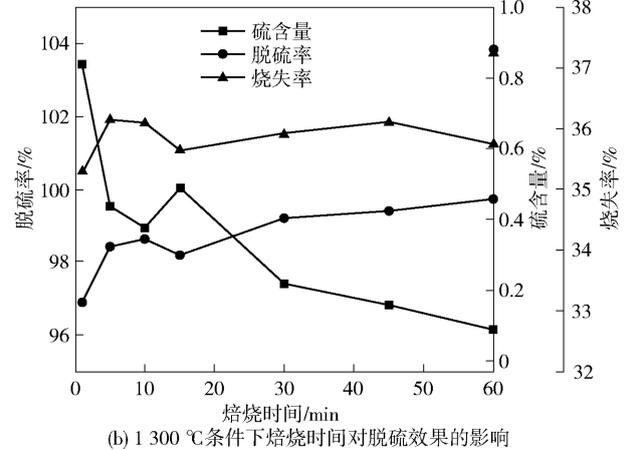
(a)所示。由图4(a)可知,随着焙烧温度升高,锰渣烧失率升高,脱硫率同步增加。在温度低于1300 °C时,随着焙烧温度升高,锰渣烧失率呈显著的增加趋势,锰渣分解速率较快,脱硫率增加明显;当焙烧温度由1300 °C增加到1500 °C时,锰渣烧失率几乎不再变化,达到最高值36.30%,脱硫率均高于99%,即焙烧温度达到1300 °C时绝大部分锰渣已完成硫酸盐的分解,渣中硫含量低于1%,可满足《通用硅酸盐水泥》(GB175—2007)中水泥制品SO₃含量≤3.5%的要求,有利于电解锰渣在建材行业的推广应用。

焙烧温度为1300 °C时电解锰渣脱硫情况如图4(b)所示。由图4(b)可知,随着焙烧保温时间的延长,电解锰渣中硫含量呈连续下降趋势,脱硫率逐步升高,且均大于96%,烧失率均为35%~36%,这

与图1(b)的热重分析结果基本一致。由此可知,在1300 °C温度条件下焙烧,锰渣试样中的硫含量较少,在1%以下,脱硫效果很好,因此1300 °C是较为适宜的电解锰渣脱硫温度。



(a) 焙烧温度对脱硫效果的影响



(b) 1300 °C条件下焙烧时间对脱硫效果的影响

图4 不同焙烧条件下锰渣的脱硫情况

2.3 焙烧条件对脱硫锰渣提铁的影响

选取上述1300 °C焙烧产生的脱硫锰渣,配入一定比例的含钙调质剂和还原剂,进行脱硫锰渣还原提铁焙烧条件的探索,结果如图5所示。由图5(a)可知,随着焙烧温度由1300 °C增加到1400 °C,脱硫锰渣中的Fe含量明显下降,由6.48%降至1.13%,合金回收率由8.4%显著提高至41.77%,合金产出率由0.65%明显增加至7.55%;随着温度进一步提高至1550 °C,渣中Fe、Mn含量均略有下降,合金回收率进一步提高至54.01%。脱硫锰渣还原过程中,Fe作为主要的金属元素被去除。焙烧温度为1500 °C时,渣中Fe含量小于0.5%,合金回收率超过50%,1550 °C时的焙烧效果与1500 °C并无实质差异,考虑降本节能效果,选择1500 °C作为提铁温度更为合适。

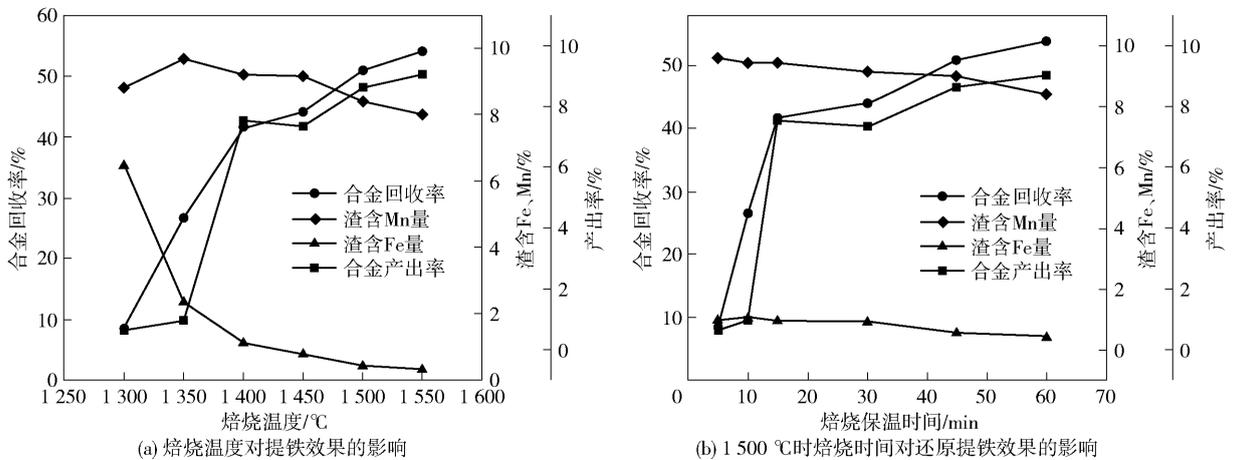


图5 不同焙烧条件下脱硫渣的提铁情况

焙烧温度为1500 °C时脱硫锰渣的提铁情况如图5(b)所示。由图5(b)可知,随着焙烧保温时间的增加,合金回收率和产出率均呈增加趋势,渣中Fe、Mn含量略有降低。与焙烧温度相比,保温时间对脱硫锰渣提铁效果的影响并不明显,1500 °C条件下,保温5 min,脱硫锰渣中的Fe含量即可降至1%以下,达到较为理想的提铁效果。

2.4 锰渣微粉制备及活性指标评价

分别选取经过水碎急冷所得的电解锰渣原渣、脱硫锰渣和还原提铁渣制备活性微粉,并进行外观形貌的对比,结果如图6(a)所示。由图6(a)可知,经1300 °C焙烧保温30 min后的脱硫水碎渣呈深灰色;经1500 °C焙烧保温5 min后的提铁水碎渣呈

灰白色,而未经处理的电解锰渣原渣粉呈深褐色。颜色较深的渣粉在制备建材类产品时会对成品产生颜色干扰,不利于电解锰渣在建材化利用方面的品类拓展。

脱硫水碎渣粉和提铁水碎渣粉的XRD分析结果如图6(b)所示。由图6(b)可知,二者的衍射图谱均大部分呈玻璃态的“馒头状”,仅有少量晶体衍射峰出现。经过计算可知脱硫水碎渣粉和提铁水碎渣粉的玻璃体含量分别为91.19%和86.87%,均满足《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》(GB/T 18046—2017)的玻璃体含量 $\geq 85\%$ 的要求,可保证具有一定的胶凝活性。

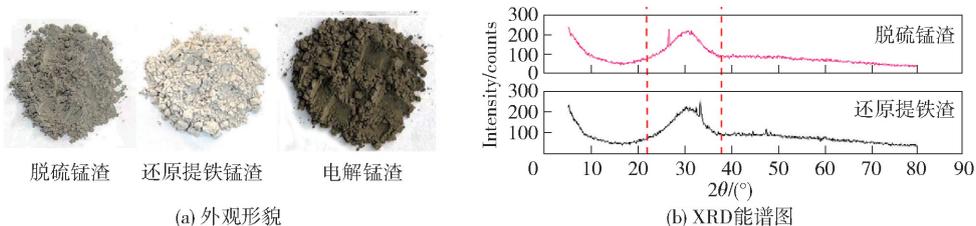


图6 锰渣微粉外观形貌和XRD能谱图

脱硫水碎渣粉、还原提铁水碎渣粉和原状电解锰渣粉的基础物性和活性指数评价见表3,渣渣粉标准技术要求见表4。由表3、表4可知,三种锰渣粉的密度和流动度比均能满足矿渣粉的技术要求。对于脱硫水碎渣粉,当其比表面积为 $432 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时,其7 d活性为57.2%,28 d活性为65.5%,无法满足标准中最低S75级矿渣粉的要求;当进一步研磨使其比表面积增加至 $543 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时,其7 d活性为60.8%,28 d活性为76.4%,即可满足S75矿渣粉标准;经过添加激发剂研磨后,脱硫水碎渣粉亦可满

足S75矿渣粉标准。对于还原提铁水碎渣粉,当比表面积为 $427 \text{ m}^2/\text{kg}$ 或 $539 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时,其7 d和28 d活性指数均能满足S75矿渣粉的要求,其掺入量可达50%,并且配入一定激发剂后,其活性指数可得到进一步提高。对于未经处理的原状电解锰渣粉,无论是提高比表面积的机械活化还是配加激发剂的化学激发,均无法达到S75矿渣粉的标准,即电解锰渣原渣的水化活性较差,无法直接应用于水泥、混凝土等建材产品,需进行系列处理。

表3 锰渣微粉基础物性及活性指数

微粉	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	渣粉掺入 量/%	流动度 比/%	7 d		28 d		活性评价
					抗压强度/ MPa	活性指数/ %	抗压强度/ MPa	活性指数/ %	
对比胶砂	—	—	—	100	37.50	100	52.50	100	—
脱硫锰渣	3.198	432	50	109	21.45	57.2	34.39	65.5	
	3.198	543	50	102	22.80	60.8	40.11	76.4	S75
提铁锰渣	2.971	427	50	103	26.81	71.5	46.36	88.3	S75
	2.971	539	50	101	27.60	73.6	45.94	87.5	S75
电解锰渣	3.652	441	50	97	15.68	41.8	23.94	45.6	
	3.652	548	50	95	17.93	47.8	24.62	46.9	
脱硫锰渣-C*	3.198	432	50	105	23.36	62.3	40.27	76.7	S75
提铁锰渣-C*	2.971	427	50	102	27.19	72.5	47.67	90.8	S75
电解锰渣-C*	3.652	441	50	96	20.70	55.2	31.76	60.5	

注：* C为加入激发剂所制备的微粉，激发剂为自研配方。

表4 GB/T 18046—2017 矿渣粉技术要求

项目	级别		
	S105	S95	S75
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	≥ 2.8		
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	≥ 500	≥ 400	≥ 300
7 d 活性指数/%	≥ 95	≥ 70	≥ 55
28 d 活性指数/%	≥ 105	≥ 95	≥ 75
流动度比/%	≥ 95		
初凝时间比/%	≤ 200		
三氧化硫(质量分数)/%	≤ 4.0		
玻璃体含量(质量分数)/%	≥ 85		

3 结论

1) 随着焙烧温度的提高,电解锰渣的氨含量降低;温度为400℃时,渣中残氨含量为0.09%,脱氨率大于90%;在焙烧温度较低时,保温时间对锰渣脱氨率的影响更为明显;选择较高的焙烧温度脱氨可在更短的时间内取得良好的脱氨效果,进而提高生产效率,尤其是当焙烧温度为600℃时,仅通过10 min的保温,锰渣脱氨率即可达98%以上。

2) 随着焙烧脱硫温度的提高,电解锰渣中的硫含量降低,尤其温度由1000℃增加到1300℃时,锰渣烧失率呈显著的增加趋势,锰渣分解速率较快,脱硫率增加明显,由23.65%提高至99.66%;当温度进一步由1300℃增加至1550℃时,锰渣烧失率和脱硫率几乎不再变化;在温度1300℃条件下焙

烧保温不同时间,电解锰渣含硫量均可降至1%以下,1300℃为较为适宜的电解锰渣脱硫温度。该脱硫渣经配入调质和还原剂后,在1500℃条件下保温5 min,其中的Fe含量即可将至1%以下,达到较为理想的提铁效果。

3) 原状电解锰渣粉无法通过物理或化学激发方法达到S75级矿渣粉标准,脱硫水淬渣粉经提高比表面积或配加激发剂混磨后可满足S75矿渣粉的要求,还原提铁渣经水淬粉磨后即可较好地符合S75矿渣粉的系列指标,可适配于水泥混合材等建材产品,有利于电解锰渣的大宗消纳。

[参考文献]

- [1] 何德军,舒建成,陈梦君,等. 电解锰渣建材资源化研究现状与展望[J]. 化工进展,2020,39(10):4227-4237.
- [2] 梁潇文. 电解锰渣处理工艺研究及资源利用[J]. 中国锰业,2022,40(01):9-11,18.
- [3] 陈红亮,张玉涛,张秋云,等. 酸法还原浸出电解锰渣中锰和铁的工艺条件和动力学分析[J]. 硅酸盐通报,2017,36(8):2844-2849.
- [4] 李明强. 电解锰渣中锰元素的浸取研究[D]. 重庆大学,2015.
- [5] 黄玉霞. 生物-化学法回收电解锰废渣中锰的工艺及机理探讨[D]. 湖南大学,2011.
- [6] 文美娜,吴元花,叶有朋,等. 钛白绿矾渣与电解锰渣协同浸出试验研究[J]. 中国有色冶金,2023,52(6):96-103.
- [7] 刘一鸣,董四禄,肖万平. 电解锰渣的无害化和资源化

- 处理[J]. 有色设备, 2020, 34(5): 1-3.
- [8] 蒋小花. 电解锰渣复合胶凝材料及其应用的研究[D]. 重庆大学, 2010.
- [9] 季军荣, 武双磊, 陈宇, 等. 利用电解锰渣制备活性粉末混凝土的研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2021(5): 91-94, 99.
- [10] 雷杰, 彭兵, 柴立元, 等. 用电解锰渣制备高铁硫铝酸盐水泥熟料[J]. 材料与冶金学报, 2014, 13(4): 257-261.
- [11] 刘亚娟, 韩凤兰. 电解锰渣制备微晶玻璃正交实验研究[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(1): 62-66.
- [12] 冉岚, 刘少友, 文正康. 利用电解锰渣制备多孔陶瓷材料[J]. 非金属矿, 2014(4): 30-31, 36.
- [13] 完么东智, 李玉香, 谭宏斌. 电解锰渣制备多孔陶瓷及性能表征[J]. 中国陶瓷, 2018, 54(4): 51-56.
- [14] 朱亚红. 电解锰渣肥料资源化利用研究[D]. 宁夏大学, 2015.
- [15] 熊玉路, 徐子豪, 李英杰, 等. 惰气氛下电解锰渣高温还原焙烧脱硫[J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 319-325.

Study on Preparation and Properties of Electrolytic Manganese Residue Based Gelling Material

CHEN Xi, DAI Wenbin, QI Yongfeng, WANG Shuxiao, CHEN Xuegang
(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: In order to promote the large-scale consumption of electrolytic manganese residue (EMR) in cement and other building materials industry, which is conducive to the harmless, reduction and resource disposal of EMR, the parameters of deamination, desulphurization and iron extraction of EMR were explored, and a series of EMR based active gelling materials were prepared. The results show that the ammonia content and sulfur content of EMR decrease with the increase of roasting temperature. When the temperature is 400 °C, the residual ammonia content in the slag is 0.09%, and the deamination rate is greater than 90%. When the roasting is held at 600 °C for 10 min, the deamination rate is greater than 98%. When taking higher temperature deamination, better deamination effect can be achieved in a shorter holding time. When held at 1300 °C for different holding time, the sulfur content of electrolytic manganese slag can be reduced to less than 1%, and the desulfurization rate is greater than 96%. The content of Fe in the desulphurized EMR with added auxiliary materials can be reduced to about 1% after holding at 1500 °C for 5 min, which can be regarded as an ideal effect of iron extraction. The gelling activity of undisturbed EMR powder is low and it can't reach the standard of S75 slag powder by physical or chemical excitation method. The desulphurized EMR powder can meet the requirements of S75 slag powder after increasing the specific surface area or mixing with activator. The EMR powder after extracting iron has good gelling activity and can be directly used in building materials such as cement mixture after grinding, and the incorporation amount is as high as 50%, which is conducive to bulk consumption of EMR.

Key words: nonferrous metal metallurgy; EMR; active powder; mechanical activation; chemical inspiration