

松桃地区电解锰渣制备烧结砖的实验研究

周友连, 黄雷鸣, 姬云波, 左金星, 魏祥松

(中化地质矿山总局地质研究院, 北京 100101)

摘要: 针对松桃地区的电解锰渣, 采用页岩、石灰石和粉煤灰协同电解锰渣制备烧结砖。以松桃地区富含的页岩和石灰石及电厂粉煤灰为配矿原料, 协同电解锰渣进行了成型、预热、焙烧实验。结果表明, 电解锰渣掺量可为 50%~70%, 其掺量过高或过低均降低坯块强度。烧制过程中可通过调整温度和时间, 使得固体颗粒之间形成有效固相和液相黏结, 避免坯块内部应力聚集形成裂纹降低强度。冷却时应避免急冷产生的不均匀收缩和低强度玻璃相。综合考虑推荐配比为电解锰渣:页岩:石灰石:粉煤灰=6:2:1:1, 热工制度为预热温度 500 °C, 时间 30 min。焙烧温度 1 000 °C, 时间 120 min, 随炉冷却, 可得平均抗压强度 28.84 MPa 的焙烧坯块, 达到了烧结普通砖 MU25 的强度指标, 坯块浸出毒性也满足污水综合排放标准。该研究为松桃地区电解锰渣的无害化和资源化提供了新的技术思路。

关键词: 陶瓷及复合材料; 电解锰渣; 烧结砖; 抗压强度; 毒性浸出

doi:10.12476/kczhly.202210200665

中图分类号: TD985; X7 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0057-08

引用格式: 周友连, 黄雷鸣, 姬云波, 等. 松桃地区电解锰渣制备烧结砖的实验研究[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 57-64+96.

ZHOU Youlian, HUANG Leiming, JI Yunbo, et al. Preparation of sintered brick from electrolytic manganese residue in Songtao[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 57-64+96.

锰是一种非常重要的工业生产原料, 被广泛地应用于钢铁产业, 在我国国民经济建设中占据颇为重要的位置, 是我国重要战略资源之一^[1-2]。金属锰的生产方法主要是电解法, 通过电解硫酸锰溶液制备金属锰, 电解锰渣则是锰矿石经过浸出后制备锰电解液而产生的过滤废渣^[3-4]。近五年我国电解锰年产量均在 $100 \times 10^4 \text{ t}$ 以上, 由于每生产 1 t 锰会产生 10~12 t 电解锰渣, 即意味着近五年来我国每年产生了 1 000 多万吨的电解锰渣^[5]。电解锰渣中主要有害物质为可溶性 Mn^{2+} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及重金属等, 对周围环境造成污染, 影响人体健康, 而堆放于渣库的电解锰渣需要占用大量土地, 增加企业负担, 对环境也造成了安全隐患^[6]。

国内外很多学者对电解锰渣的无害化处置和资源化进行了研究, 主要包括从电解锰渣中直接回收各种有价值元素及利用电解锰渣制备各类工业材料^[7-8], 如采用电解锰渣制备水泥添加剂^[9], 生产路基材料^[10], 制备陶瓷材料^[11], 做成农业肥料等^[12]。无害化处置后的电解锰渣的物理化学性质不够稳定, 将缓慢释放 NH_3 存在二次污染的隐患。因此, 需要寻求一种新的途径对电解锰渣进行固化处理并综合利用, 达到有效固化电解锰渣中的有害物和电解锰渣资源化利用的目的。

利用固体废物烧结制砖既可以减少黏土在建筑材料方面的用量, 保护耕地, 又可以有效实现废物的资源化利用。现有利用电解锰渣制备无害

收稿日期: 2022-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(52104282); 自然资源部矿区生态修复工程技术创新中心、中化地质矿山总局资源高效清洁利用技术研究团队联合基金(ZHTD202104)

作者简介: 周友连(1985-), 女, 高级工程师, 主要从事矿产资源综合利用研究。

通信作者: 魏祥松(1963-), 男, 教授级高工, 主要从事选矿技术研究。

烧结砖的报道,其电解锰渣掺量在 30%~40%,焙烧坯块抗压强度在 20 MPa 左右^[13-14],两者仍然存在很大的提升空间,通过实验研究进一步提高电解锰渣掺量和烧结砖强度将有助于松桃地区电解锰渣无害化和资源化,并保护当地黏土资源。

本研究结合铜仁松桃地区矿产资源特色,将该地区富含的页岩、石灰岩及电厂粉煤灰协同电解锰渣制备烧结砖,通过成型、预热及焙烧实验,采用抗压强度和烧结坯块浸出毒性两项指标对烧结砖坯的性能进行评价、检验,从而实现电解锰渣的有效无害化和资源化。

表 1 主要元素组成/%

Table 1 Composition of major elements

原料	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
电解锰渣	12.39	5.12	4.82	2.38	3.07	19.86	47.48	2.66	1.19	23.23
页岩	12.22	2.83	3.75	1.43	5.56	7.13	57.30	2.67	1.90	10.52
石灰石	0.093	54.53	0.095	0.419	0.030	0.067	0.309	0.011	0.054	43.04
粉煤灰	33.54	5.13	4.86	0.76	0.041	0.447	50.21	0.730	0.245	3.58

制砖行业的经验表明^[15],Al₂O₃在制砖原料中含量宜为 10%~25%。过低时,将降低烧结砖的强度、不抗折;过高则必然提高其烧成温度,加大大煤耗,并使烧结砖的颜色变淡。CaO 在制砖原料中不超过 10%,否则不仅会缩小烧结砖的烧结温度范围,给焙烧带来困难,当其粒径大于 2 mm 时,还会造成烧结砖的石灰爆裂,或吸潮、松散、粉化。Fe₂O₃ 其是制砖原料中的着色剂,含量宜为 3%~10%。太高降低烧结砖的耐火度,并使其颜色变红。MgO 在制砖原料中不宜超过 3%,它和硫酸钙、硫酸镁一样,都将使烧结砖出现泛霜,甚至剥层、风化。SiO₂是烧结原料中的主要成分,含量宜为 55%~70%。超过时,原料的塑性太低,成型困难,且烧成时体积略有膨胀,烧结砖的强度也会降低。太少时烧结砖抗冻性能将下降。从表 1 可以看出,本研究中所用电解锰渣比较适合作为建筑材料的原料。因此,需要根据以上经验合理调整各原料之间的比例,从而获得强度合格,浸出毒性达标的烧结砖。

1.2 微观形貌

采用扫描电镜 (SEM) 对本研究中主要研究对象电解锰渣的微观形貌进行观察,结果见图 1。从图 1 可看出电解锰渣样品微观结构主要由片状颗粒组成,微小片状颗粒容易团聚、堆积而形成较大的团聚体。

1 原料基本物理化学性质

1.1 主要元素组成

本研究中所采用的原料包括电解锰渣、页岩、石灰石和粉煤灰。电解锰渣为贵州省铜仁市松桃地区某电解锰厂所产生的电解锰渣,松桃地区富含页岩和石灰石资源,两者均从当地采得。粉煤灰取自某火力发电厂。根据实验需要对样品在 105 ℃ 下烘干至恒重,用棒磨机磨碎,并用 0.15 mm 泰勒筛进行筛分,取筛下样备用。对四种原料的样品进行了主要元素的化学分析,结果见表 1。

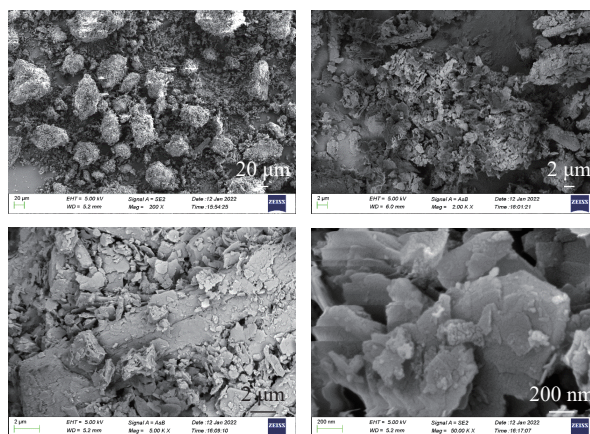


图 1 电解锰渣 SEM

Fig.1 SEM of electrolytic manganese residue

2 实验方法

实验考查了各组分配比、预热温度和时间、焙烧温度和时间以及冷却方式对烧结砖坯性能的影响。本研究主要实验方法包括粉料成型的实验方法、焙烧块强度测试方法以及样品毒性检测方法。

粉料成型实验方法:将各干料混匀,再按照设定的水分缓慢加水并混匀。每次取混合料 20.0 g 装入装料器,采用 BP-1 型粉末压样机对混合样进行压制。在 5 MPa 压强下保持 1 min 压制团块,压制 10~15 个团块。湿块在 120 ℃ 的烘箱中干

燥5 h。干燥后将干块放入 SXL-1200 箱式电炉中按照设定升温-保温程序进行焙烧，焙烧结束后随炉冷却或直接取出。

焙烧块强度测试方法：每次取1个焙烧坯块，采用 WE-300B 液压万能实验机测量其抗压强度，每组测10个，取10个抗压强度测试值的平均值为该组样品的抗压强度。

样品毒性检测方法：检测样品重金属浓度时，样品浸出液按照 HJ/T 299—2007《固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法》提取，浸提液中金属元素（除铁元素外）浓度按照 HJ 766—2015《固体废物金属元素的测定—电感耦合等离子体质谱法》进行检测，浸提液中铁元素浓度参照 HJ 700—2014《水质 65 种元素的测定—电感耦合等离子体质谱法》测定；检测样品中氨氮、硫化物及硫酸盐浓度时，样品浸出液按照 HJ/T 557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法-水平振荡法》提取，氨氮浓度按照 HJ 535—2009《水质氨氮的测定—纳氏试剂分光光度法》测定，硫化物浓度按照 GB 16489—1996《水质硫化物的测定—亚甲基蓝分光光度法》测定，硫酸盐浓度按照 HJ 84—2016《水质无机阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定离子色谱法》测定。

3 结果与讨论

3.1 电解锰渣的热重实验

采用热重分析仪对电解锰渣样品进行了热重-差热分析（TG-DTA）。样品在空气条件下从室温加热至 1 000 ℃，升温速率为 10 ℃/min，结果见图 2。

从电解锰渣热重（TG）曲线可以看出，TG 曲线大致可以划分出 5 个失重平台，第一个失重平台区间为 30~138 ℃，失重率约为 5%，主要归结于电解锰渣中自由水以及二水硫酸钙中结晶水的脱除。第二个失重平台区间为 138~456 ℃，失重率约为 4%，主要归结于电解锰渣中一些不容易脱除结晶水的化合物，如 $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 等的结晶水的脱除以及部分硫酸铵的分解。第三个失重平台区间为 456~574 ℃，失重率约为 3%，主要为电解锰渣中部分硫化物以及锰渣中氨气的释放等，同时硫酸钙的结晶水也

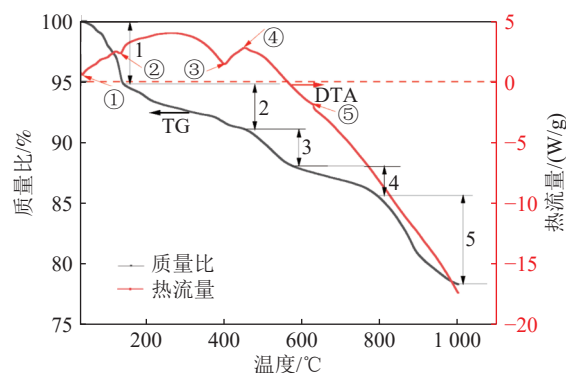


图2 电解锰渣热重分析结果

Fig.2 Results of thermogravimetric analysis of electrolytic manganese residue

完全脱除，转化为Ⅲ型 $CaSO_4$ 。第四个失重平台区间为 456~793 ℃，失重率约为 2.5%，主要是Ⅲ型 $CaSO_4$ 转变为Ⅱ型 $CaSO_4$ 。第五个失重平台区间为 793~1 000 ℃，失重率约为 22%，主要是电解锰渣中碱性化合物和硫酸盐的分解。

从电解锰渣的差热（DTA）曲线可以看出，在 33 ℃ 和 133 ℃ 处有两个明显的吸热峰，这是由电解锰渣中的结晶水脱除所导致。而在 400 ℃ 处有一个比较大的吸热峰，主要是由于一些含结晶水的复盐中结晶水脱除引起的。在 448 ℃ 处有一个放热峰，这可能是由于电解锰渣中部分硫酸铵分解所造成。在 623 ℃ 处的放热峰为电解锰渣中硫化物氧化释放 SO_2 所导致。

3.2 成分配比对砖性能的影响

改变四种原料的配比，配比情况见表 2。加入 15% 的水，成型压力为 5 MPa，按照前述成型实验方法压制团块。再将烘干后的干块在 500 ℃ 下预热 30 min，1 000 ℃ 下焙烧 120 min 得到焙烧坯块，同时记录干块经过焙烧后失重情况，焙烧坯块抗压强度及失重情况见表 3。

表2 原料配比

Table 2 Ratio of raw materials

序号	电解锰渣	页岩	石灰石	粉煤灰
1	7	1	1	1
2	6	2	1	1
3	6	1	2	1
4	5	3	1	1
5	5	2	2	1
6	4	4	1	1
7	4	1	4	1
8	4	2	3	1
9	4	3	2	1
10	7	1.5	0	1.5

表 3 不同原料配比对焙烧坯块强度的影响

Table 3 Effect of different raw material ratio on strength of roasted briquet

序号	原料配比				焙烧块 抗压强度/ MPa	焙烧过程 中失重率/ %
	电解锰渣	页岩	石灰石	粉煤灰		
1	7	1	1	1	21.06	26.27
2	6	2	1	1	28.84	23.96
3	6	1	2	1	27.79	21.67
4	5	3	1	1	40.25	22.21
5	5	2	2	1	29.08	21.68
6	4	4	1	1	37.03	20.73
7	4	1	4	1	8.21	26.47
8	4	2	3	1	16.66	24.08
9	4	3	2	1	32.27	21.27
10	7	1.5	0	1.5	14.42	27.60

从原料配比实验结果可以看到,在现有工艺参数下,当原料比例为 5:3:1:1、4:4:1:1 和 4:3:2:1 时,焙烧块强度达到了烧结普通砖的 MU30 的抗压强度指标;当原料比例为 6:2:1:1、6:1:2:1 和 5:2:2:1 时,焙烧块强度达到了烧结普通砖的 MU25 的抗压强度指标;当原料比例为 7:1:1:1 时,焙烧块强度达到了烧结普通砖的 MU20 的抗压强度指标;而当原料比例为 4:2:3:1 时,焙烧块强度达到了烧结普通砖的 MU15 的抗压强度指标;当原料比例为 7:1.5:0:1.5 时,焙烧块强度达到了烧结普通砖的 MU10 的抗压强度指标;当原料比例为 4:1:4:1 时,焙烧块强度不达标。

仅考虑电解锰渣的掺量对焙烧坯块抗压强度的影响,以电解锰渣掺量为横坐标,烧结坯块的抗压强度为纵坐标,绘制出带标签的柱状图,见图 3。图中数字标签即为不同配比下的焙烧坯块抗压强度。并采用 Gauss 函数对图中数据进行非线性曲线拟合,得到的拟合曲线即为图 3 中的红色曲线。拟合所得曲线表明焙烧坯块抗压强度随着电解锰渣掺量的增大呈先升后降的趋势。

为进一步探究焙烧过程中电解锰渣掺量、坯块失重率与焙烧坯块抗压强度的关系,以电解锰渣掺量为横坐标,坯块的失重率为纵坐标,绘制出带标签的柱状图见图 4。

同时也采用 Gauss 函数对图 4 中数据进行非线性曲线拟合,得到的拟合曲线即为图 4 中的红色曲线。从图 4 中的拟合曲线可以看出,随着电

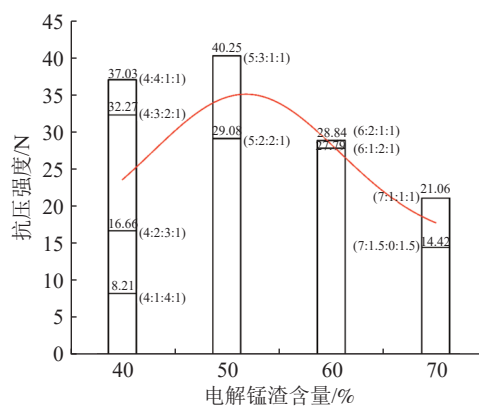


图 3 电解锰渣掺量对焙烧坯块抗压强度的影响

Fig.3 Effect of electrolytic manganese residuedosage on the compressive strength of roasted briquet

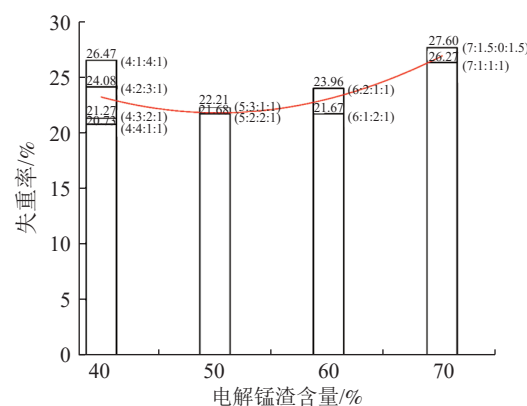


图 4 电解锰渣掺量与焙烧坯块失重率的关系

Fig.4 Relationship between the dosage of electrolytic manganese slag and the weight loss ratio of roasted briquet

解锰渣掺量的增大,坯块在经历焙烧过程后的失重率呈现先降低后增大的趋势。从图 2 可以看出,在本实验的焙烧过程中,电解锰渣存在将近 22% 的失重,由此可知当坯块中电解锰掺量越高,坯块在焙烧结束后失重将越大。这解释了当电解锰渣掺入量大于等于 50% 的情况下的失重率与电解锰渣掺量的关系。而当电解锰渣掺量小于 50% 时,坯块中的其他掺入物,尤其是当掺入物石灰石含量较高时,由于碳酸钙的分解,导致其失重率反而有所升高。

而电解锰渣与碳酸钙在加热过程中的失重均是因为存在化合物的分解产生气体逸出,这些气体的逸出均不利于焙烧过程中坯块的固结,容易造成裂纹,降低坯块的抗压强度。因此,结合图 3、4 的拟合曲线可以看出,当电解锰渣掺量大于等于 50% 时,坯块失重逐渐增大,所形成的焙烧块抗压强度降低。而当电解锰渣掺入量小于

50%时，电解锰渣掺入量越小，坯块失重率越大，焙烧炉抗压强度随之降低。

电解锰渣所制备的烧结砖除了一方面需要满足强度要求，另一方面还需要对环境无害。因此

针对不同配比条件下所烧制的烧结坯块的浸出毒性进行了测试分析。检测结果见表4，其中0号样为电解锰渣，1~10号样为表2或表3中对应的序号样品。

表4 不同配比的烧结坯块浸出毒性检测结果/%
Table 4 Test results of leaching toxicity of sintered briquet with different raw material ratio

序号	砷	镉	钴	铬	铜	铁	汞	锰	镍	铅	硒	锌	硫化物	氨氮	SO ₄ ²⁻
0	0.115 1	0.001 9	1.257 4	0.048 3	0.064 5	0.167 6	0.000 2	1 439.363 1	0.713 3	0.005 8	0.130 3	0.730 3	<0.02	613.2	10 280
1	0.058 1	0.000 3	0.002 6	0.001 4	0.000 5	0.287 8	0.001 4	0.314 6	0.064 1	0.003 6	0.012 0	0.047 9	0.05	0.05	1 250
2	0.029 7	0.000 4	0.002 4	0.001 8	0.000 4	0.261 5	0.001 3	0.016 2	0.046 3	0.000 6	0.010 9	0.065 0	0.04	<0.02	1 282
3	0.002 7	0.000 2	0.002 5	0.013 3	0.001 3	0.252 9	0.000 9	0.004 1	0.0505	0.001 0	0.008 0	0.026 5	<0.02	<0.02	1 372
4	0.026 8	0.000 5	0.002 4	0.003 2	0.004 1	0.228 5	0.001 2	0.007 4	0.053 3	0.001 7	0.006 9	0.088 2	<0.02	<0.02	1 156
5	0.002 4	0.000 3	0.002 6	0.014 2	0.005 6	0.225 2	0.000 9	0.000 1	0.050 1	0.001 8	0.006 6	0.027 6	<0.02	0.221	1 200
6	0.019 0	0.000 4	0.002 3	0.004 9	0.002 4	0.201 7	0.001 2	0.006 3	0.047 8	0.001 1	0.008 9	0.314 3	<0.02	<0.02	1 180
7	0.000 3	0.000 2	0.005 1	0.181 5	0.016 3	0.513 5	0.000 1	0.000 9	0.140 5	0.009 9	0.060 9	0.019 4	<0.02	0.12	936
8	0.000 3	0.000 3	0.005 1	0.128 9	0.020 7	0.487 6	0.000 1	0.020 1	0.130 2	0.009 2	0.027 2	0.026 7	<0.02	0.06	1 232
9	0.002 4	0.000 4	0.002 7	0.021 2	0.001 4	0.217 1	0.001 0	0.006 6	0.048 4	0.000 6	0.010 0	0.106 3	<0.02	0.06	1 326
10	0.458 7	0.000 8	0.004 4	0.001 1	0.012 1	0.122 9	0.000 8	5.595 9	0.037 4	0.003 3	0.002 9	0.062 0	<0.02	0.06	956

从毒性浸出结果可以看出电解锰渣不经过任何处理，其浸出液多项重金属、氨氮含量超过 GB 8978—1996 污水排放标准，更加远超过 GB 3838—2002 地表水环境质量标准。当经过配加页岩、石灰石和粉煤灰进行烧结后，焙烧块的浸出液按照 GB 8978—1996 污水排放标准均达标。但同时可以看到，当不加石灰石时（10号样），浸出液中的砷、铜、锰、镍、硒等重金属元素虽然也在达标范围内，但是有的项已经比较接近限值，综合考虑电解锰渣消纳量、焙烧块强度并尽可能地降低焙烧块浸出毒性，推荐选择配比为电解锰渣：页岩：石灰石：粉煤灰=6：1：2：1或6：2：1：1继续考查热工制度的影响。

3.3 预热温度对砖体性能的影响

根据固相反应开始发生的温度（塔曼温度），见表5，并结合在烧结砖生产技术经验^[16]，在500℃左右，坯块物料中的SiO₂、FeO、CaO、MgO等氧化物开始产生固相反应，各氧化物晶型发生转化，坯块体积膨胀，此时不能过快升温，以免出现裂纹，因此本研究中，拟通过在500℃左右设定预热段，以保证焙烧坯块不出现裂纹，从而保证、提高最终焙烧坯块强度。即，可通过设定适宜的预热制度，提高预热坯块强度，预热块质量好，则可实现在相对较低的焙烧温度获得同样强度的焙烧坯块，从而节省能耗。

表5 固相反应开始温度
Table 5 Starting temperature of solid phase reaction

反应物	固相反应产物	开始反应的温度/℃
2CaO+SiO ₂	2CaO·SiO ₂	500, 510, 690
2MgO+SiO ₂	2MgO·SiO ₂	680
SiO ₂ +Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 在SiO ₂ 中的固溶体	575
MgO+Fe ₂ O ₃	MgO·Fe ₂ O ₃	600

对配比为电解锰渣：页岩：石灰石：粉煤灰=6：2：1：1的团块进行预热温度探索。干燥后的坯块分别在300、500、700℃下预热30 min，并继续在1 000℃下焙烧120 min。实验结果见图5。

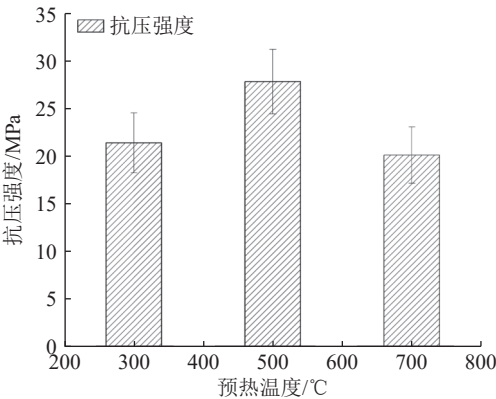


图5 预热温度对焙烧坯块抗压强度的影响
Fig.5 Effect of preheating temperature on compressive strength of roasted briquet

由图5可知，当预热温度为500℃时，焙烧块强度较高，表明预热温度过高或过低均不利于

焙烧块强度。预热温度过低,在预热阶段固体颗粒之间无法发生固相反应,不能形成有效的连接桥(连接颈),坯块中的固体颗粒无法形成固相黏结,从而导致前期强度较差。而过了预热段后,即使升温达到固相反应的开始温度,由于没有适当的停留时间,短时间内坯块体积发生膨胀,内应力作用下可能导致坯块内外部出现裂纹,从而进一步降低焙烧坯块强度。预热温度过高,超过了固相反应开始的温度,固体颗粒之间除了开始形成了连接桥,产生固相固结,还会因为温度过高,导致所形成的化合物熔融,形成一定量的液相,而这些液相的形成容易堵塞坯块中的气孔,并使得预热块形成致密的外壳,导致焙烧过程中产生的气体无法正常排出,使得坯块内部产生应力,在应力聚集处产生裂纹,导致焙烧坯块强度下降。因此,后续实验设定预热温度为 500 °C。

3.4 预热时间对砖体性能的影响

对配比为电解锰渣:页岩:石灰石:粉煤灰=6:2:1:1 的比例进行预热时间探索。将干燥后的坯块在 500 °C 下预热 10、30 和 50 min,并继续在 1 000 °C 下焙烧 120 min,实验结果图 6。

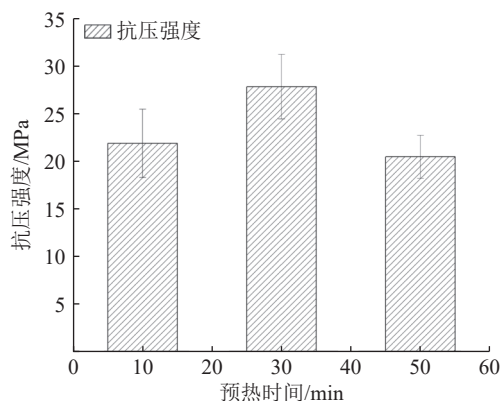


图 6 预热时间对焙烧坯块抗压强度的影响

Fig.6 Effect of preheating time on compressive strength of roasted briquet

从图 6 可知,当预热温度均在 500 °C,预热时间为 30 min 时,焙烧块抗压强度较高,表明预热时间过短或过长均不利于焙烧块强度。预热时间过短,因氧化物晶型改变产生的内应力还没有完全得到释放,容易导致在应力聚集的地方产生裂纹,从而导致预热坯块强度较差。而预热坯块内外部的裂纹,在后续焙烧段也不能完全被“修复”,从而降低了焙烧块强度。预热时间过长,坯

块颗粒之间的固相连接桥得到充分发展,预热坯块结构更加致密,虽然这有利于提高预热坯块的强度,但是预热坯块结构过于致密,反而导致其在下一步的焙烧过程中,坯块内部因为分解反应产生的气体无法得到有效释放而形成内应力,最终在应力聚集处产生裂纹,降低了焙烧块强度。因此后续实验设定预热时间为 30 min。

3.5 焙烧温度对砖体性能的影响

将干燥后的坯块在 500 °C 下预热 30 min,然后分别在 900、1 000、1 100 °C 下焙烧 120 min。实验结果见图 7。

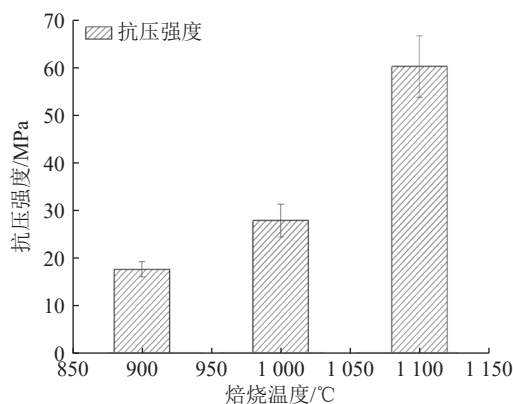


图 7 焙烧温度对焙烧坯块抗压强度的影响

Fig.7 Effect of roasting temperature on compressive strength of roasted briquet

从图 7 可知,焙烧温度对焙烧块抗压强度的影响比较明显,焙烧温度为 900 °C 时,焙烧坯块抗压强度为 17.55 MPa,仅满足 MU15 的强度指标。焙烧温度为 1 000 °C 时,焙烧坯块抗压强度为 28.84 MPa,已经满足 MU25 的强度指标,当进一步提高温度至 1 100 °C 时,强度高达 60 MPa,远远高于 MU30 的强度指标(烧结普通砖中较高的抗压强度指标)。可以看到随着焙烧温度升高,焙烧坯块抗压强度不断升高,这是因为随着焙烧温度不断升高,一方面固体颗粒之间形成更多的固相固结,形成连接桥,另一方面固相反应产生的化合物熔融,形成液相,所形成的液相进入坯块孔隙中形成液相粘连,产生液相固结,提高了焙烧坯块强度。

本研究中,当焙烧温度为 1 100 °C 时,焙烧坯块抗压强度高达 60 MPa,在实际生产情况中没有必要为追求过高的强度而提高焙烧温度。因此,后续实验选择焙烧温度为 1 000 °C。

3.6 焙烧时间对砖体性能的影响

将干燥后的坯块在 500 °C 下预热 30 min，然后分别在 1 000 °C 下焙烧 60、120 和 180 min。实验结果见图 8。

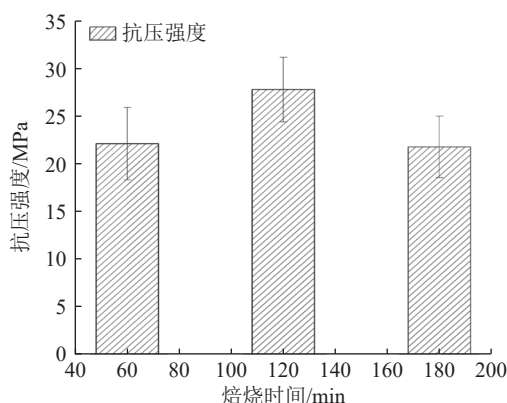


图 8 焙烧时间对焙烧坯块抗压强度的影响

Fig.8 Effect of roasting time on compressive strength of roasted briquet

从图 8 可知，焙烧时间过短或过长都不利于焙烧块强度的提升。焙烧时间短，物料之间的化学反应还未反应完全，所形成的固相黏结和液相黏结量相对较少，导致焙烧坯块强度相对较低。而焙烧时间过长，一方面将形成过多的液相，容易出现坯块软化坍塌的情况，另一方面也浪费了燃料，因此，本研究适宜的焙烧时间选择 120 min。

3.7 冷却方式对砖体性能的影响

将干燥后的坯块在 500 °C 下预热 30 min，然后分别在 1 000 °C 下焙烧 120 min。焙烧完毕随炉冷却区或直接取出放在炉外在室温下冷却。实验结果见图 9。

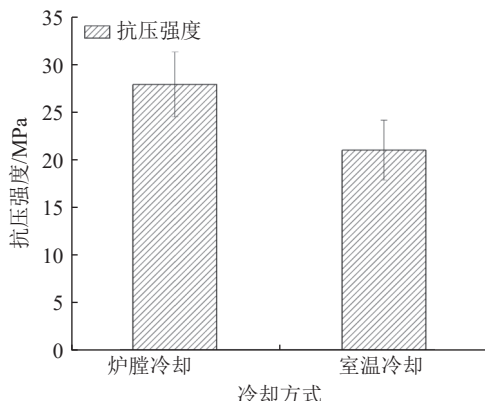


图 9 冷却方式对焙烧坯块抗压强度的影响

Fig.9 Effect of cooling method on the compressive strength of roasted briquet

从图 9 可知，同样的焙烧条件下，焙烧后直

接室外冷却会削弱焙烧坯块抗压强度，强度从 28.84 MPa 降低至 20.94 MPa，这是因为一方面直接取出在室外冷却，焙烧坯块在短时间内温度大幅度下降，容易发生不均匀收缩，从而在坯块表面产生裂纹甚至爆裂。另一方面坯块中因高温烧结产生了部分液相，遇到急冷情况，这部分液相来不及形成结晶产物，而是形成机械强度低的玻璃相，从而降低了焙烧坯块的强度。

以上条件实验表明，在坯块预热焙烧过程中，通过调整预热和焙烧段的温度和时间，可使坯块中的固体颗粒之间形成有效固相黏结和液相黏结。同时应避免形成过多熔融液相，堵塞坯块中的气孔并使得坯块形成致密的外壳，致使坯块在预热焙烧过程中产生的气体无法正常排出，内部应力聚集形成裂纹降低坯块强度。此外，冷却时应避免急冷造成的不均匀收缩和产生机械强度低的玻璃相。

综合以上研究结果，在电解锰渣:页岩:粉煤灰:石灰石的配比为 6:2:1:1 的条件下，预热焙烧制度为：预热温度 500 °C，预热时间 30 min，焙烧温度 1 000 °C，焙烧时间 120 min，焙烧块随炉冷却，可得到抗压强度和浸出毒性均较理想的烧结砖坯。

4 结 论

(1) 综合考虑电解锰渣掺量，烧结砖坯的抗压强度与毒性浸出结果，电解锰渣掺量可为 50%~70%。本研究推荐四者配比为电解锰渣:页岩:石灰石:粉煤灰=6:2:1:1，热工制度为预热温度 500 °C，预热时间 30 min。焙烧温度 1 000 °C，焙烧时间 120 min，焙烧结束后随炉冷却，在此条件下可得到焙烧坯块抗压强度为 28.84 MPa，达到了烧结普通砖的 MU25 的抗压强度指标。而所得坯块的浸出毒性也满足 GB 8978—1996 污水综合排放标准。

(2) 本研究在充分思考烧结砖中氧化物含量范围的基础上，创造性地通过添加适量页岩、石灰石和粉煤灰协同制备烧结砖，可将电解锰渣的掺量由 30%~40% 提高至 50%~70%，本研究创新性地提出通过两段加热（预热段、焙烧段）的热工制度提高了烧结砖强度，也即在满足产品要求条件下，可降低焙烧温度，节省制砖能耗。

(3) 本研究充分考虑了贵州铜仁松桃的资源特色, 制砖所需页岩、石灰石和粉煤灰均可就近取用, 可为该地区利用电解锰渣制备烧结砖工艺进一步节省运输成本, 为松桃地区电解锰渣的无害化和资源化提供新的技术思路。

参考文献:

- [1] 代典,梁欢,何东升,等. 湘西地区微细粒级难选菱锰矿浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):76-81.
- DAI D,LIANG H,HE D S,et al. Experimental study on the flotation of a micro-grained refractory rhodochrosite in western Hunan area[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):76-81.
- [2] 李勇,罗星,夏瑜. 广西某氧化锰矿选矿试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):58-62.
- LI Y,LUO X,XIA Y. Experimental research on mineral processing of a manganese oxide ore in Guangxi[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):58-62.
- [3] 谢庭芳,罗永光,焦志良,等. 提高锌电积阳极泥中锰利用率的研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):137-140.
- XIE T F,LUO Y Z,JIAO Z L,et al. Study on improving the utilization of manganese zinc electrowinning anode slime[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):137-140.
- [4] 孙煜琳,李杰瑞,苏向东,等. 电解锰渣性质的研究进展及资源化利用展望[J]. *山东化工*, 2022, 51(1):102-105.
- SUN Y L, LI R J, SU X D, et al. Research progress on properties on electrolytic manganese slag and prospect of resource utilization[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, 51(1):102-105.
- [5] 杨远平,龙小东,何柳群. 电解金属锰渣 CCD 逆流洗涤工艺研究及可行性分析[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):163-166.
- YANG Y P, LONG X D, HE L Q. Study on CCD countercurrent washing process of electrolytic manganese slag and its feasibility analysis[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):163-166.
- [6] 杨晓红,赵东雨,薛希仕,等. 电解锰渣中锰的浸出实验研究[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(2):133-136.
- YANG X H, ZHAO D Y, XUE X S, et al. Leaching of manganese from electrolytic manganese residue[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2022, 41(2):133-136.
- [7] 刘士朋,张欢欢,程金科. 电解锰渣中氨氮的草酸浸取工艺及机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(2):715-724.
- LIU S P, ZHANG H H, CHENG J K. Technology and mechanism of leaching ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue with oxalic acid[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(2):715-724.
- [8] 裴鑫雨,冯晓. 电解锰渣及其固化体作路基填土工程特性研究[J]. *中国锰业*, 2021, 39(6):51-53+60.
- PEI X Y, FENG X. A study on engineering characteristics of electrolytic manganese slag and its solidified body as subgrade fill[J]. *China Manganese Industry*, 2021, 39(6):51-53+60.
- [9] 赵世珍,韩凤兰,王亚光. 电解锰渣-镁制备复合矿渣硫酸盐水泥熟料的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(5):1766-1772.
- ZHAO S Z, HAN F L, WANG Y G. Preparation of composite slag sulphoaluminate cement clinker from electrolytic manganese-magnesium[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(5):1766-1772.
- [10] 刘荣进,陈平,丁庆军. 锰渣掺和料对海工混凝土耐久性的影响[J]. *桂林理工大学学报*, 2012, 32(2):233-239.
- LIU R J, CHEN P, DING Q J. Effect of manganese ferroalloy slag on marine concrete durability[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2012, 32(2):233-239.
- [11] 罗学维,石朝军,陈上,等. 电解锰渣制备轻质发泡陶瓷保温板工艺及性能研究[J]. *中国锰业*, 2016, 34(6):125-129.
- LUO X W, SHI C J, CHEN S, et al. A process and performance research on preparation of lightweight foamed ceramic insulation boards with the EMM slag[J]. *China's Manganese Industry*, 2016, 34(6):125-129.
- [12] 任学洪. 电解锰渣制备锰肥技术研究[J]. *中国锰业*, 2017, 35(3):145-147.
- REN X H. A study of preparation of manganese fertilizer from EMM slag[J]. *China's Manganese Industry*, 2017, 35(3):145-147.
- [13] 杨震,阴泽江,杨金玉,等. 预烧温度对电解锰渣坯块烧结性能的影响[J]. *铜仁学院学报*, 2018, 20(9):36-40.
- YANG Z, YIN Z J, YANG J Y, et al. Effect of pre-firing temperatures on sintering properties of electrolytic manganese residue compacts[J]. *Journal of Tongren University*, 2018, 20(9):36-40.
- [14] 庞泳喻,肖远祥,郭宇,等. 电解锰渣掺量及烧结温度对烧结砖试样的物理性能影响[J]. *砖瓦*, 2016(3):10-14.
- PANG Y Y, XIAO Y X, GUO Y, et al. Effect of the content of electrolytic manganese residue and firing temperature on the properties of fired brick[J]. *Brick & Tile*, 2016(3):10-14.
- [15] 曹世璞. 烧结砖生产实用技术[M]. 北京:中国建材工业出版社,2012:25-30.
- CAO S P. Practical technology of sintered brick production [M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2012:25-30.
- [16] 傅菊英,姜涛,朱德庆. 烧结球团学[M]. 长沙:中南大学出版社,1996.
- FU J Y, JIANG T, ZHU D Q. Sintering and pelletizing [M]. Changsha: Central South University Press, 1996.

(下转第 96 页)

methane co-generation in cascading dark fermentation and anaerobic digestion: the effect of magnetite nanoparticles on

microbial electron transfer and syntrophism[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 397:125394.

Adsorption Effect of Amino-functionalized Silica Sand on Phosphorus-containing Wastewater

XU Pingping¹, QIN Yi²

(1.School of Building Equipment, Zhejiang College of Construction, Hangzhou, Zhejiang 311231, China;

2.Department of Civil Engineering, Liaodong University, Dandong, Liaoning 118003, China)

Abstract: The adsorption efficiency of silica sand was greatly improved by coating and functionalized silica sand. The static and dynamic adsorption tests of phosphorus substances in phosphorus-containing wastewater were carried out, and the static and dynamic adsorption effects of amino-functional silica sand were analyzed. The adsorption mechanism of amino-functional silica sand on phosphorus was analyzed by FT-IR test. The results showed when the initial solution concentration is 0.5 g/L, the adsorption temperature is 60 °C, the diameter of adsorbent particles is 0.5~1.0 mm, the adsorption time is 16 h, and the content of amino-functionalized silica sand is 8 g/L. The static adsorption effect is the best. The moving rate of amino-functionalized silica sand is set as 4.5 cm/h, the initial solution concentration is set as 1.0 g/L, the height of adsorption layer is set as 60 cm, and the flow rate of wastewater is set as 0.15 L/h, the dynamic adsorption effect is best and economical.

Keywords: static adsorption; dynamic adsorption; amino-functionalized silica sand; adsorption efficiency; phosphorus-containing wastewater

////////////////////////////////////

(上接第 64 页)

Preparation of Sintered Brick from Electrolytic Manganese Residue in Songtao

ZHOU Youlian, HUANG Leiming, JI Yunbo, ZUO Jinxing, WEI Xiangsong

(Geology Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, Beijing 100101, China)

Abstract: Aiming at electrolytic manganese residue in Songtao, sintered bricks were prepared by using shale, limestone and fly ash in coordination with electrolytic manganese residue. With the shale and limestone which are rich in Songtao and the fly ash from the local power plant as ore blending materials in coordination with electrolytic manganese residue, the experiments of briquetting, preheating and roasting were carried out. The results show that the dosage of electrolytic manganese residue can be 50%~70%, and the briquet strength will be reduced when the dosage is too high or too low. In the firing process, the effective solid binding and liquid binding can be obtained, and the briquet cracks due to internal stress gathering can be avoided by adjusting the firing temperature and time. The uneven shrinkage and glass phase of low strength resulting from rapid cooling should be avoided during cooling down. The recommended ratio is electrolytic manganese residue:shale:limestone:fly ash= 6:2:1:1, and the firing system is as follows: preheating temperature 500 °C, preheating time 30 min, roasting temperature 1 000 °C, roasting time 120 min, cooling down in a furnace. At this condition, the roasted briquets with the average strength of 28.84 MPa can be obtained, which reaches the MU25 strength index of common sintered brick, and its leaching toxicity also meets the comprehensive standards of sewage discharge. This study provides a new technical idea for the detoxification and recycle of electrolytic manganese residue in Songtao.

Keywords: ceramics and composites; electrolytic manganese residue; sintered brick; compressive strength; toxic leaching