

某电解锰渣烧结砖吸水率和饱和系数研究

尤晓宇^{1,2}, 王家伟^{1,2}, 王海峰^{1,2}, 赵平源^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 2. 电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300)

摘要:以电解锰渣为主要原料制备电解锰渣烧结砖,研究了烧结温度、烧结时间、Ca添加量、Si添加量对烧结砖吸水率和饱和系数的影响。结果表明:烧结砖吸水率、饱和系数随烧结温度、烧结时间的增加呈下降的趋势;烧结砖吸水率、饱和系数随Ca添加量的增加呈上升的趋势;烧结砖吸水率、饱和系数随Si添加量的增加呈先降后升的趋势。电解锰渣烧结砖制备的较佳工艺条件:烧结温度为850℃,烧结时间为2.5 h, Ca添加量为0, Si添加量为24%。此时,电解锰渣免烧砖的吸水率为15.81%,饱和系数为1.03,性能较好。

关键词:电解锰渣;烧结砖;吸水率;饱和系数

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.016

中图分类号:TD989;TU522.1 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)06-0089-05

目前,我国电解金属锰产量居世界前列^[1]。受生产工艺及锰矿品位的限制,生产1 t金属锰产生10~15 t的电解锰渣^[2]。电解锰渣资源化利用率较低,占用了大量土地,地表渣场堆存仍是电解锰渣处理的主要方式^[3]。电解锰渣中含有汞、铬、硒等有害元素,对水质和土壤安全造成隐患,带来严重的环境污染问题^[4]。针对电解锰渣的资源化综合利用问题,相关学者进行了较多研究,主要集中在回收锰渣中的有价金属^[5],制造建材^[6]、肥料^[7]、水泥缓凝剂^[8]等方面。但由于电解锰渣年产量较高,前期锰渣堆积总量较大,实现电解锰渣的大宗消纳仍存在诸多问题。

在砖体材料中,吸水率和饱和系数是衡量材料性能的两个重要指标。有相关学者证实^[9-10],利用电解锰渣制备烧结砖的方案是可行的,但普遍都是针对电解锰渣烧结砖强度方面的研究,对其吸水率和饱和系数的研究较少。本实验重点研究某电解锰渣烧结砖的吸水率和饱和系数,为后续提高电解锰渣烧结砖的综合性能提供参考。

1 实验

1.1 实验原料

电解锰渣取自遵义天磁锰业集团有限公司,研磨至粒径在-95 μm;添加剂Ca为氧化钙粉末;添加剂Si为二氧化硅粉末。

未经处理的电解锰渣含较多杂质离子,直接用于制砖极易引发环境和安全问题,制砖前需对电解锰渣原料进行预处理。室温下,取电解锰渣辅用水进行多次洗渣操作,使渣中铵、硫和锰等杂质洗出,并添加石灰等进行湿法无害化处理。对预处理后的电解锰渣主要化学成分、物相组成进行分析,结果见表1和图1。由表1和图1可知,电解锰渣原料经湿法无害化处理后的主要成分为CaSO₄·0.67H₂O、硅石(SiO₂)、黄铁矿(FeS₂)等物质。

表1 预处理后电解锰渣主要化学成分/%
Table 1 Main chemical composition of electrolytic manganese slag after pretreatment

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO	MgO
28.76	17.59	9.84	12.11	23.02	3.91	0.97

收稿日期:2020-01-03

基金项目:国家自然科学基金(51764006、51864012);贵州省科学合作计划项目([2016]5302、[2017]5788、[2018]5781、[2019]1411、[2019]2841)

作者简介:尤晓宇(1992-),男,硕士研究生,主要从事有色金属冶金及资源综合利用方面的研究。

通信作者:王家伟(1980-),男,博士,教授,主要从事有色金属冶金及资源综合利用方面的研究。

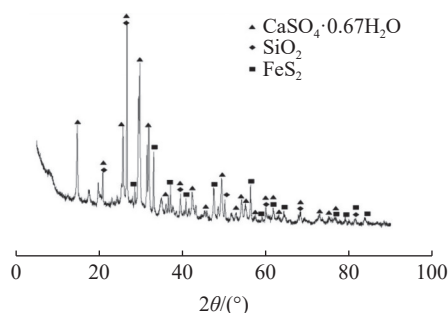


图1 预处理后电解锰渣的 XRD

Fig.1 XRD pattern of electrolytic manganese slag after pretreatment

1.2 实验设备

ML-800 mm 型粉碎机；DHG-9050A 型恒温鼓风干燥箱；HH-4 型数显恒温水浴锅；PL2002 型电子天平；YES-2000 型数显式压力试验机；SPJX-4-13 型箱式电阻炉；KSGD-4-12 型温度控制器。

1.3 实验方法

在一定温度下，将预处理后的电解锰渣、添加剂 Ca、添加剂 Si 按一定比例均匀混合，加水陈化 1~2 d。将混料装入尺寸为 79.0×39.0×40.0 mm 的模具内，在 YES-2000 型数显式压力机下压制成型。将成型砖样自然晒干后在箱式电阻炉内焙烧，取出烧结砖样自然养护。分别探究烧结温度、烧结时间、Ca 添加量、Si 添加量对砖样吸水率和饱和系数的影响。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对烧结砖吸水率和饱和系数的影响

控制砖样烧结时间为 2.5 h，Ca 添加量为 7.5%，Si 添加量为 30% 不变，研究烧结温度对砖样吸水率和饱和系数的影响，见图 2、3。

由图 2、3 可知，随着烧结温度的增加，砖样吸水率和饱和系数均呈下降的趋势。在烧结温度达到 950℃ 时，砖样吸水率和饱和系数都位于低点，吸水率最小为 24.37%，饱和系数最小为 1.06。

当烧结温度为 550℃，砖样由于吸水过多出现了坍塌现象，无法测定吸水率及饱和系数的具体数值。在烧结温度为 950℃ 时，吸水率和饱和系数较小。但此时，高温使砖样内部液相增多，致密性提高，砖样的线收缩率变大，在温度等环境因素发生变化时，砖样尺寸形变较大，导致建筑物不稳定性增加，结构安全受到影响。当烧结温

度从 850℃ 增加至 950℃ 时，砖样吸水率减少了 0.94%，饱和系数减少了 0.01，下降速度缓慢，此段烧结温度对砖样吸水率和饱和系数的影响不明显。

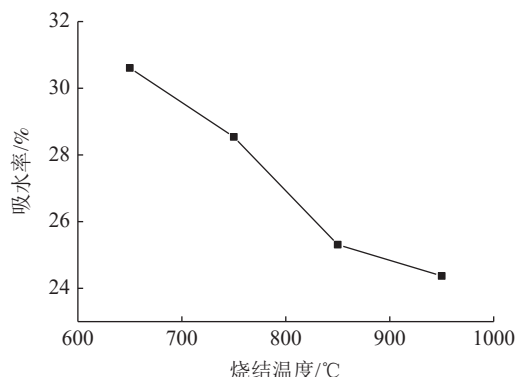


图2 烧结温度对砖样吸水率的影响

Fig.2 Effect of sintering temperature on water absorption of brick sample

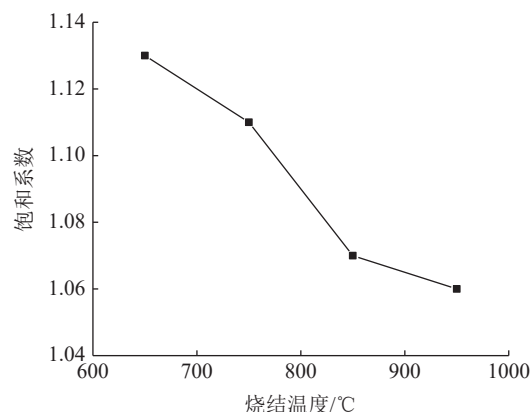


图3 烧结温度对砖样饱和系数的影响

Fig.3 Effect of sintering temperature on saturation coefficient of brick sample

随着烧结温度的升高，制砖的能耗和成本也会增加。综合考虑成本及结构安全性，烧结温度 850℃ 较佳，此时，砖样吸水率为 25.31%，饱和系数为 1.07。

2.2 烧结时间对烧结砖吸水率和饱和系数的影响

控制砖样烧结温度为 850℃，Ca 添加量为 7.5%，Si 添加量为 30% 不变，研究烧结时间对砖样吸水率和饱和系数的影响，见图 4、5。

由图 4、5 可知，随着烧结时间的增加，砖样吸水率和饱和系数呈下降的趋势。在烧结时间为 3.5 h 时，砖样吸水率和饱和系数位于低点，吸水率最小为 23.12%，饱和系数最小为 1.05。

当烧结时间为 3 h 和 3.5 h 时压制的砖样吸水率和饱和系数较小，但烧结过程存在过烧现象，此时，砖样线收缩率较大，砖样结构易发生形

变, 严重影响了建筑结构安全性。当烧结时间从 2.5 h 增加至 3.5 h 时, 砖样吸水率减少了 2.19%, 饱和系数减少了 0.02, 此段呈缓慢下降的趋势。而烧结时间过长, 成本增加, 且当烧结时间大于 2.5 h 时砖样吸水率和饱和系数变化不明显。

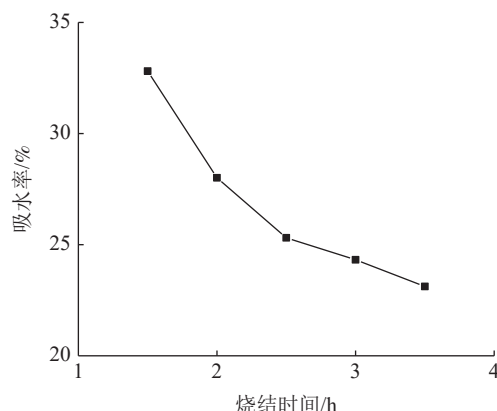


图4 烧结时间对砖样吸水率的影响

Fig.4 Effect of sintering time on water absorption of brick sample

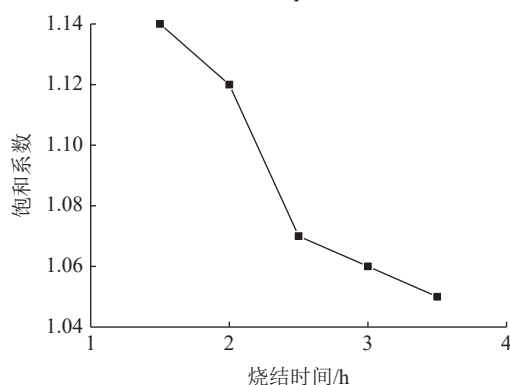


图5 烧结时间对砖样饱和系数的影响

Fig.5 Effect of sintering time on saturation coefficient of brick sample

综合考虑成本和结构安全性, 烧结时间 2.5 h 较佳, 此时, 砖样吸水率为 25.31%, 饱和系数为 1.07。

2.3 Ca 添加量对烧结砖吸水率和饱和系数的影响

控制砖样烧结温度为 850℃, 烧结时间为 2.5 h, Si 添加量为 30% 不变, 研究 Ca 添加量对砖样吸水率和饱和系数的影响, 见图 6、7。

由图 6、7 可知, 随着 Ca 添加量的增加, 砖样吸水率和饱和系数呈上升的趋势。在 Ca 添加量为 0, 砖样吸水率和饱和系数均位于低点。

当 Ca 添加量从 0 增加至 10%, 砖样吸水率增加了 10.04%, 饱和系数增加了 0.05, 整段增速较快, Ca 含量对砖样吸水率和饱和系数的影响较为明显。Ca 添加后在砖样内部发生反应, 会使砖样内部孔隙率变高, 砖样吸水率和饱和系数增大。

适当减少原料中 Ca 的含量, 可降低烧结砖的吸水率和饱和系数, 获得较好的性能参数。

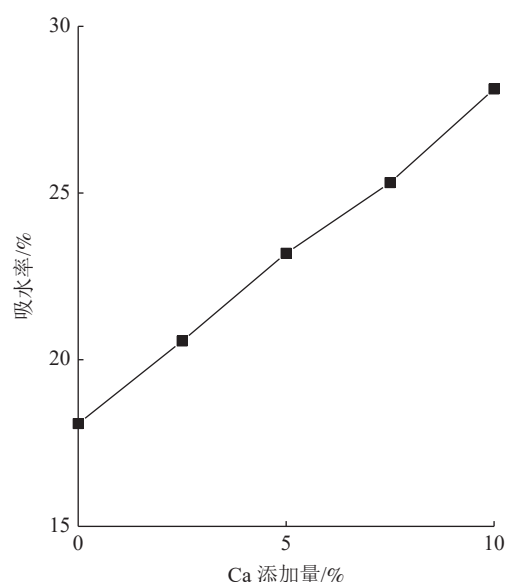


图6 Ca 添加量对砖样吸水率的影响

Fig.6 Effect of Ca addition amount on water absorption of brick sample

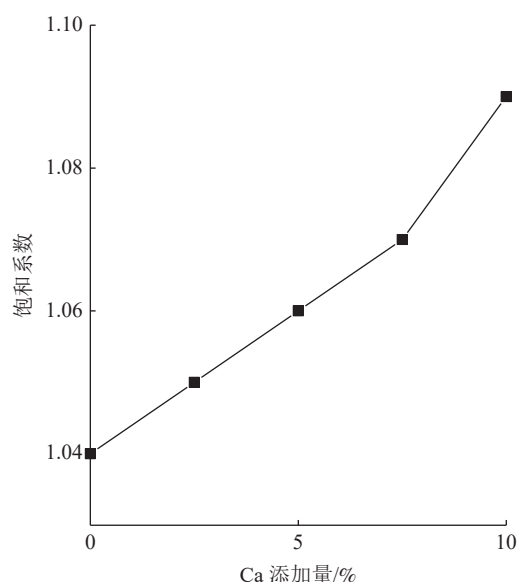


图7 Ca 添加量对砖样饱和系数的影响

Fig.7 Effect of Ca content on the saturation coefficient of brick sample

综合考虑, Ca 添加 0 为较佳, 此时, 砖样吸水率为 18.08%, 饱和系数为 1.04。

2.4 Si 添加量对烧结砖吸水率和饱和系数的影响

控制砖样烧结温度为 850℃, 烧结时间为 2.5 h, Ca 添加量为 0 不变, 研究 Si 添加量对砖样吸水率和饱和系数的影响, 见图 8、9。

由图 8、9 可知, 随着 Si 添加量的增加, 砖样

吸水率和饱和系数均呈先降后升的趋势。在 Si 添加量为 24% 时, 砖样吸水率和饱和系数均位于低点。

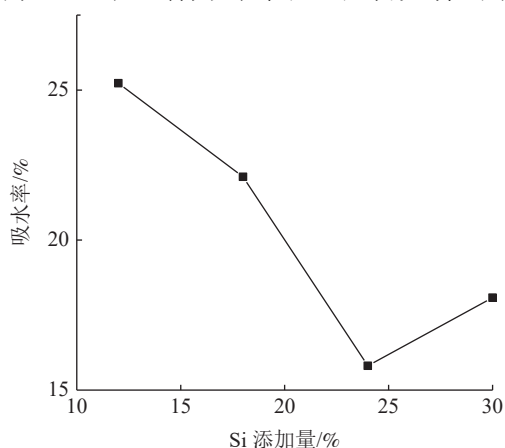


图 8 Si 添加量对砖样吸水率的影响

Fig.8 Effect of Si addition amount on water absorption of brick sample

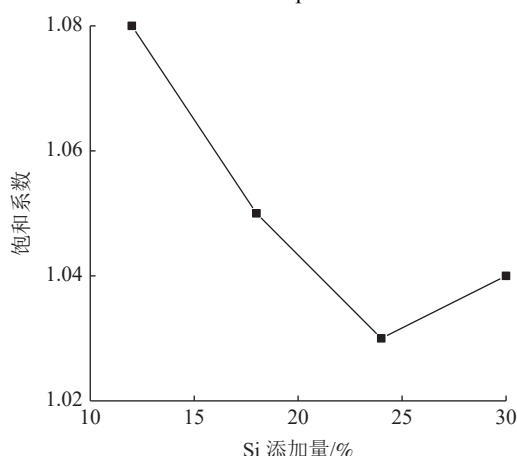


图 9 Si 添加量对砖样饱和系数的影响

Fig.9 Effect of Si additive amount on the saturation coefficient of brick sample

在 Si 添加量为 6% 时, 砖样由于吸水过多发生了坍塌现象, 无法测定其吸水率和饱和系数。当 Si 添加量从 12% 增加至 24% 时, 砖样吸水率减小了 9.42%, 饱和系数减小了 0.05; 在 Si 添加量大于 24% 时, 砖样吸水率和饱和系数呈上升趋势, 但增速较为缓慢。适宜的 Si 添加, 可使烧结砖内部孔隙率变低, 砖样吸水率和饱和系数较小, 性能较为理想。

综合考虑, Si 添加量 24% 为较佳, 此时, 砖样吸水率为 15.81%, 饱和系数为 1.03。

3 结 论

(1) 随着烧结温度、烧结时间的增加, 烧结砖吸水率和饱和系数均呈下降的趋势; 随着 Ca 添

加量的增加, 烧结砖吸水率和饱和系数呈上升的趋势; 随着 Si 添加量的增加, 烧结砖吸水率和饱和系数呈先降后升的趋势。

(2) 在烧结温度为 550℃ 或 Si 添加量为 6% 时, 烧结砖吸水较多, 测定砖样吸水率和饱和系数时会出现坍塌的现象; 在烧结温度过高、烧结时间过长时, 烧结砖内部生成液相较多, 致密性增强, 线收缩率增大, 易于发生形变, 影响砖体结构安全性。

(3) 综合考虑, 烧结砖较佳工艺条件为: 烧结温度为 850℃, 烧结时间为 2.5 h, Ca 添加量为 0, Si 添加量为 24%。

参考文献:

- [1] 周代军, 吴芳, 施强. 锰渣的基本特性及在混凝土中的研究进展[J]. *混凝土*, 2012(2):63-65.
ZHOU D J, WU F, SHI Q. Research progress on basic properties of manganese slag and its application in concrete[J]. *Concrete*, 2012(2):63-65.
- [2] 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.
- [3] 陈红亮. 电解锰渣中锰稳定化与氨氮控制的方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
CHEN H L. Study on methods of manganese stabilization and ammonia nitrogen control in electrolytic manganese residue [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [4] 吴霜, 王家伟, 刘利, 等. 电解锰渣综合利用评述[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(4):22-25.
WU S, WANG J W, LIU L, et al. Review on comprehensive utilization of electrolytic manganese slag[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2016, 48(4):22-25.
- [5] 何欢聚, 季淑娟. 基于专利信息的电解锰渣资源化利用[J]. *矿产综合利用*, 2019, 6(6):7-12.
HE H J, JI S J. Study on resource utilization of electrolytic manganese slag based on patent information[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019, 6(6):7-12.
- [6] Chen P, Wang Z J, Liu R J. Experimental study on concrete of manganese slag in different dosage[J]. *Concrete*, 2010(2):71-73.
- [7] Gohain T, Barbora A C, Deka A. Effect of manganese on growth, yield and quality of tea [Camellia sinensis L. (O) Kuntze][J]. *Research on Crops*, 2000:91-97.

[8] 冯云, 陈延信, 刘飞, 等. 电解锰渣用于水泥缓凝剂的生产研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(2):57-60.

FENG Y, CHEN Y X, LIU F, et al. Research on the application of electrolytic manganese slag in the production of cement retarder[J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(2):57-60.

[9] 张金龙, 彭兵, 柴立元, 等. 电解锰渣-页岩-粉煤灰烧结砖的砖制[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(1):144-147.

ZHANG J L, PENG B, CHAI L Y, et al. Brick manufacture of

electrolytic manganese slag-shale-fly ash sintered brick[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 34(1):144-147.

[10] 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):10-13.

PANG Y Y, XIAO Y X, GUO Y, et al. Effect of electrolytic manganese slag content and sintering temperature on physical properties of sintered brick samples[J]. *Brick & Tile*, 2016(3):10-13.

Study on Water Absorption and Saturation Coefficient of Sintered Brick with Electrolytic Manganese Slag

You Xiaoyu^{1,2}, Wang Jiawei^{1,2}, Wang Haifeng^{1,2}, Zhao Pingyuan^{1,2}

(1.College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guizhou Provincial Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Energy Saving, Guiyang, Guizhou, China; 2.Engineering Research Center of Manganese Material for Batteries, Tongren, Guizhou, China)

Abstract: Effects of sintering temperature, sintering time, amount of Ca and Si on water absorption and saturation coefficient of sintered brick were studied. Results showed that: With the increase of sintering temperature and time, the water absorption and saturation coefficient of sintered brick decreased. With the increase of the amount of Ca, the water absorption and saturation coefficient of sintered brick increased. With the increase of Si content, the water absorption and saturation coefficient of sintered brick decreased first and then increased. Optimum technological conditions for the preparation of electrolytic manganese slag sintered brick were: the sintering temperature was 850℃, the sintering time was 2.5 h, the amount of Ca added was 0, and the amount of Si added was 24%. At this time, the water absorption rate and saturation coefficient of the electrolytic manganese slag fired free brick were 15.81% and 1.03, respectively, and the performance was better.

Keywords: Electrolytic manganese slag; Fired brick; Water absorption; Saturation coefficient

(上接第 88 页)

Study on Resource Utilization Technology of Typical Copper Tailings from Panxi Region

Mao Yilin, Yang Jinzhong, Liu Xiaofu

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Sichuan, China)

Abstract: In order to solve the problems of typical tailings resource utilization from Panxi region, the technology of comprehensive utilization of the low-grade tailings was studied. Based on the research results of mineralogy of tailings process, the technical route of "floating-magnetic-gravity echelon recovery of useful mineral—silicon fertilizer from tailings" suitable for the tailing property is determined. On the basis of the recovery and utilization of valuable elements, the hard-to-use tailing resources are transformed into mica concentrate with yield of 11.78%、K₂O grade 7.77%、recovery rate of 25.92% and silicon fertilizer products with effective silicon more than 40%. The tailings can be reduced by 64.66%, thus realizing the resource recovery and reduction of tailing.

Keywords: Floation-magnetic-gravity; Echelon recovery; Mica concentration; Multifunctional mineral silicon fertilizer