

生石灰/焙烧改性电解锰渣对水泥混凝土性能的影响

陈傲傲¹, 张覃^{2,3,4}, 李先海^{1,3,4}

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001;
3. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;
4. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

中图分类号: X757; TD98 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0155-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.07.003

摘要 改性处理是提高电解锰渣(Electrolytic manganese residue, 简称 EMR)胶凝活性的有效方法。采用添加改性剂(生石灰)和焙烧两种方法对电解锰渣进行改性预处理,研究了添加不同电解锰渣掺合量和不同焙烧温度下电解锰渣对混凝土力学性能的影响规律。研究结果表明:掺合量为 3%~10% 的改性电解锰渣和 300~500 °C 焙烧电解锰渣制备的混凝土在龄期 28 d 时分别获得 40.1~43.5 MPa 和 36.6~42.7 MPa 的抗压强度;当改性电解锰渣掺合量为 10% 时,掺合生石灰改性和 450 °C 焙烧条件下电解锰渣的混凝土抗压强度较未掺合电解锰渣混凝土试块抗压强度分别提高了 2 MPa 和 5 MPa;经生石灰改性和 450 °C 条件下焙烧 1 h,电解锰渣中 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 全部转化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硬石膏;掺合生石灰改性和 450 °C 焙烧条件下电解锰渣制备的混凝土生成了更多的 C-S-H 凝胶和 Aft,混凝土力学性能增强。表明 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硬石膏能够促进水化作用,可提高混凝土早期的抗压强度和抗折强度。

关键词 电解锰渣; 改性; 焙烧; 混凝土; 抗压强度

引言

金属锰是重要的战略资源,也是工业发展最重要的基础材料之一。电解锰渣(Electrolytic manganese residue, 简称 EMR)是湿法电解碳酸锰生产金属锰过程中压滤产生的工业废渣^[1]。每生产 1 t 锰会产生 10~12 t 电解锰渣^[2],中国是金属锰生产大国,我国电解锰渣的累积堆存量已超过 5 000 万 t^[3],电解锰渣年产量约为 1 000 万 t^[4]。目前,电解锰渣都是直接露天堆存,不进行任何处理,不仅会占用大量土地,并且电解锰渣中的重金属和氨氮还会渗入地下,对地表水和地下水造成严重污染^[5-6]。重金属在生物体内是不可降解的,被生物吸收进体内后会不断积累,从而引发各种疾病^[7]。电解锰渣资源化利用的研究受到广泛的重视。

水泥是制备混凝土的主要原料之一,生产水泥会消耗大量能源和矿产资源,不利于生态环境的改善^[8]。采用工业废渣掺合水泥制备混凝土在节约水泥的同时,也有利于电解锰渣等工业废渣的消纳^[9]。Yang 和 Lv 等^[10] 研究开发了一种以电解锰渣为原料制备硫磺混凝土混合料的有效工艺,生产的混凝土抗压和抗折

强度分别约为 48.89~63.17 MPa 和 7.12~9.47 MPa;在 24 °C 下用高浓度的酸和碱对混凝土浸泡 24 h,质量和抗压强度的变化都分别小于 0.52% 和 4%,制备混合料具有很高的耐酸或碱溶液渗透性,表明新型硫磺混凝土具有较高的机械强度和良好的环境耐久性。Li 和 Sun 等^[11] 以电解锰渣和粉煤灰(FA)为固体铝硅酸盐原料(ASM)制备具有高机械强度和良好环境稳定性的地质聚合物。在 EMR/ASM=0.6、L/S=0.25、80 °C 固化条件下,可获得抗压强度为 16 MPa、环境稳定性好、浸出毒性低的 EMR-FA 基地质聚合物。Hou 等^[11] 研究将电解锰渣与石灰和高岭石一起在大约 1 200 °C 下制备硫铝酸盐水泥(Q-SAC),混合质量分数 10%~40% 的电解锰渣制备的 Q-SAC 在 56 d 时可以获得 35~65 MPa 的抗压强度。当添加 5% 的石膏时, Q-SAC 的早期和长期强度分别高出约 50% 和 30%。以上研究表明,电解锰渣为原料制备胶凝材料不仅可以得到良好的抗压和抗折强度,而且还可以解决电解锰渣堆存造成的环境问题。

目前,电解锰渣用作硫酸盐激发材料或与其他工业废渣混合制备胶凝材料的研究较多,但是对电解锰

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903500)

作者简介: 陈傲傲(1995—),男,硕士研究生,主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用, E-mail: 18212106728@163.com。

通信作者: 张覃(1967—),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用, E-mail: zq6736@163.com。

渣预处理改性研究较少^[12-13]。本研究以贵州某电解锰厂产生的电解锰渣为研究对象,采用生石灰和不同温度焙烧对电解锰渣进行改性,系统研究了电解锰渣经生石灰改性后不同掺含量以及优化掺含量条件下掺合不同焙烧温度改性的电解锰渣对混凝土抗压强度和抗折强度的影响,以为电解锰渣资源化利用提供参考。

1 试验材料和方法

1.1 原材料

原材料主要有电解锰渣、生石灰、骨料和普通硅酸盐水泥。电解锰渣取自贵州某电解锰厂,按照《工业固体废物采样技术规范》(HJ/T 20—1998)采集。普通硅酸盐水泥购买于贵州临山水泥有限公司。骨料是由中国厦门艾欧标准有限公司生产的标准砂,每包净含量为 $1\ 350 \pm 5$ g。电解锰渣的 XRD 图谱如图 1 所示,化学成分列于表 1 中。水泥中主要矿物成分为 CaSO_4 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 电解锰渣中主要矿

物成分为 SiO_2 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 ; 硅酸盐水泥和电解锰渣的体积含量和累积粒度如图 2 所示,水泥粒径分布主要集中在 $5 \sim 75 \mu\text{m}$ 范围内,而电解锰渣粒径主要集中在 $1 \sim 44 \mu\text{m}$ 范围内;电解锰渣的平均粒径小于水泥,且水泥中大粒径较多。

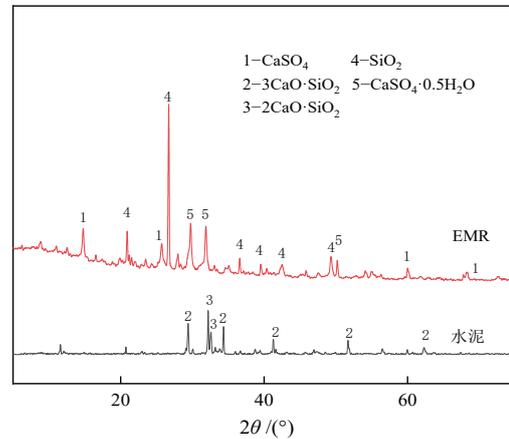


图 1 原材料 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD diffraction pattern of raw materials

表 1 各原料主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of raw materials

名称	SiO_2	SO_3	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	其他
电解锰渣	31.49	25.6	12.85	7.07	4.09	3.51	3.02	1.55	0.52	10.30
水泥	20.08	—	60.6	4.61	3.36	—	1.98	0.54	0.85	7.98
标准砂	96.55	—	0.67	1.74	0.15	—	0.05	0.62	0.09	0.13

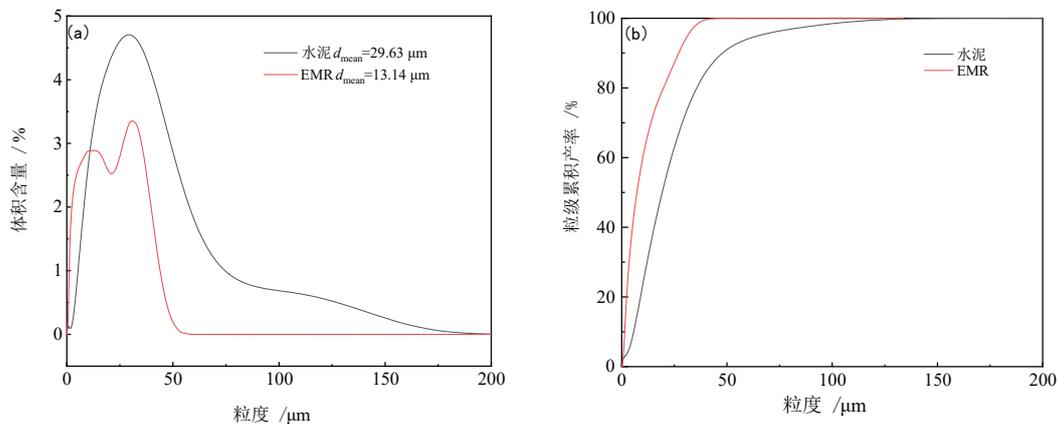


图 2 原始硅酸盐水泥和电解锰渣粒度分析(a-体积含量;b-累积粒度)

Fig. 2 Particle size analysis of original Portland cement and EMR (a-volume content; b-cumulative particle size)

1.2 试样制备和方法

1.2.1 原材料处理

将电解锰渣在烘箱中经 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重,烘干的电解锰渣研磨过 200 目标准筛。用生石灰和焙烧法分别对电解锰渣进行改性:电解锰渣与生石灰按 8 : 1 的质量比充分混合后加入 30% 的自来水(根据所有固体原料的总质量),得到均质混合物。然后放至通风处反应 4 h,得到生石灰改性后的电解锰渣^[14];电

解锰渣在不同温度条件下焙烧 1 h 后随马弗炉冷却,得到焙烧改性的电解锰渣。将自来水、水泥、电解锰渣和骨料等原材料按比例配制成混凝土试块,电解锰渣混凝土配比列于表 2。

1.2.2 试验研究方法

将未改性电解锰渣和生石灰改性电解锰渣按表 2 配比掺合水泥。按《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》GB/T 17671—1999 进行试验,测定试块在龄期 7 d 和

表 2 电解锰渣掺合水泥混凝土试件配比方案
Table 2 Proportioning scheme of EMR mixed cement concrete specimens

试件	水/mL	电解锰渣/g	水泥/g	骨料/g
C0	225	0	450	1350
C3	225	13.5	436.5	1350
C5	225	22.5	427.5	1350
C10	225	45	405	1350
C20	225	90	360	1350
C30	225	135	315	1350
C35	225	157.5	292.5	1350

28 d 的抗压强度和抗折强度, 为了保证测量的准确性, 每组试件制备三个试块, 测试三个试块的抗压强度和抗折强度, 并取其平均值。对比纯水泥试块与电解锰渣和生石灰改性电解锰渣试块的抗压强度和抗折强度, 得到电解锰渣优化的掺合量, 按照优化的掺合量制备不同温度焙烧电解锰渣混凝土试块, 测试其龄期为 7 d 和 28 d 的抗压强度和抗折强度。

对电解锰渣、生石灰改性电解锰渣和焙烧改性电解锰渣进行 XRD 衍射分析, 测定电解锰渣的主要物相及生石灰改性和焙烧改性后的物相种类; 并对其进行微量热测试分析。对制备的混凝土进行 XRD 衍射分析和 SEM 分析, 研究其水化产物。

2 结果与讨论

2.1 生石灰改性电解锰渣对混凝土力学性能的影响

采用抗压强度和抗折强度表征混凝土力学性能。图 3 表示不同电解锰渣掺合量对混凝土抗压强度的影响。由图 3 可知, 电解锰渣和生石灰改性电解锰渣掺合量低于 10% 时, 混凝土抗压强度均优于无掺加混凝土抗压强度; 当电解锰渣和生石灰改性电解锰渣掺合量超过 10% 时, 混凝土抗压强度低于无掺加混凝土抗压强度, 且随掺合量增加而急剧降低; 龄期 28 d 的混凝土中, 电解锰渣掺合量为 3% 的混凝土和生石灰改性电解锰渣掺合量为 5% 的混凝土抗压强度最大,

较纯水泥混凝土抗压强度分别提高 3.4 MPa 和 5.4 MPa。说明适量掺合电解锰渣能够促进水化作用, 使得混凝土抗压强度上升, 随着电解锰渣掺合量增加, 电解锰渣过多取代水泥, 混凝土中水化产物减少, 导致混凝土结构疏松, 抗压强度降低。掺合生石灰改性电解锰渣的混凝土试块强度均大于电解锰渣混凝土试块, 出现这一结果是因为电解锰渣中加入生石灰后会生成大量的二水石膏, 二水石膏会促进水化作用, 增强混凝土抗压强度。

图 4 表示不同电解锰渣掺合量对混凝土抗折强度的影响, 由图 4 可知, 掺合电解锰渣和生石灰改性电解锰渣时混凝土抗折强度变化相似, 龄期 28 d 的混凝土抗折强度随着电解锰渣掺合量增加而降低。电解锰渣掺合量为 5% 时混凝土抗折强度最大, 电解锰渣掺合量 35% 时抗折强度最低, 与抗压强度结果一致。

2.2 焙烧改性电解锰渣掺合对混凝土抗压强度和抗折强度的影响

由图 3 可知, 电解锰渣掺合量为 10% 时, 混凝土的抗压强度优于无掺加混凝土抗压强度, 因此选取电解锰渣 10% 掺合量继续测试不同焙烧温度下电解锰渣混凝土抗压强度和抗折强度。图 5 表示电解锰渣掺合量为 10% 条件下不同焙烧温度改性电解锰渣对混凝土抗压强度和抗折强度的影响。由图 5 可知, 掺合焙烧电解锰渣混凝土早期抗压强度和抗折强度低, 随着养护时间增加, 抗压强度和抗折强度明显提高。随着焙烧温度升高, 掺合电解锰渣混凝土抗压强度和抗折强度都出现先逐渐升高又下降然后又逐渐升高后下降的趋势, 在 450 °C 和 800 °C 时分别出现峰值。龄期 28 d 时, 掺合了 450 °C 焙烧电解锰渣的混凝土抗压强度最大, 其抗压强度为 42.7 MPa, 较无掺加混凝土抗压强度提高 5 MPa; 350~500 °C 和 800 °C 焙烧电解锰渣混凝土的抗压强度和抗折强度都优于无掺加

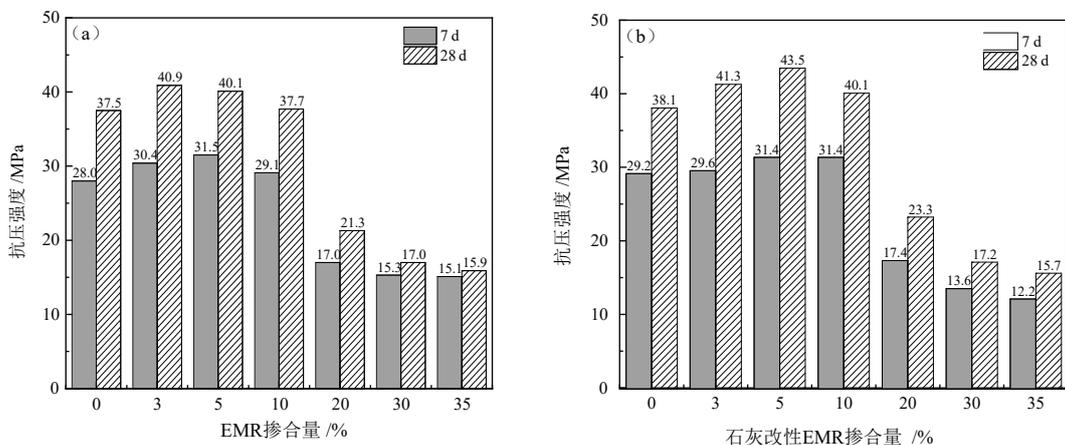


图 3 不同电解锰渣掺合量混凝土的抗压强度 (a-电解锰渣; b-生石灰改性电解锰渣)
Fig. 3 Compressive strength of concrete with different EMR content (a-EMR; b-quicklime modified EMR)

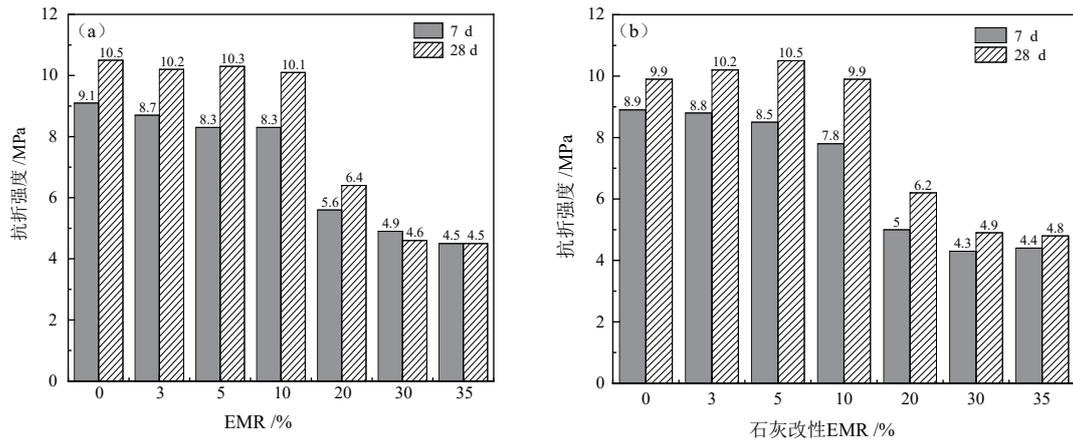


图 4 不同电解锰渣掺量混凝土的抗折强度(a-电解锰渣; b-生石灰改性电解锰渣)
Fig. 4 Flexural strength of concrete with different EMR content (a-EMR; b-quicklime modified EMR)

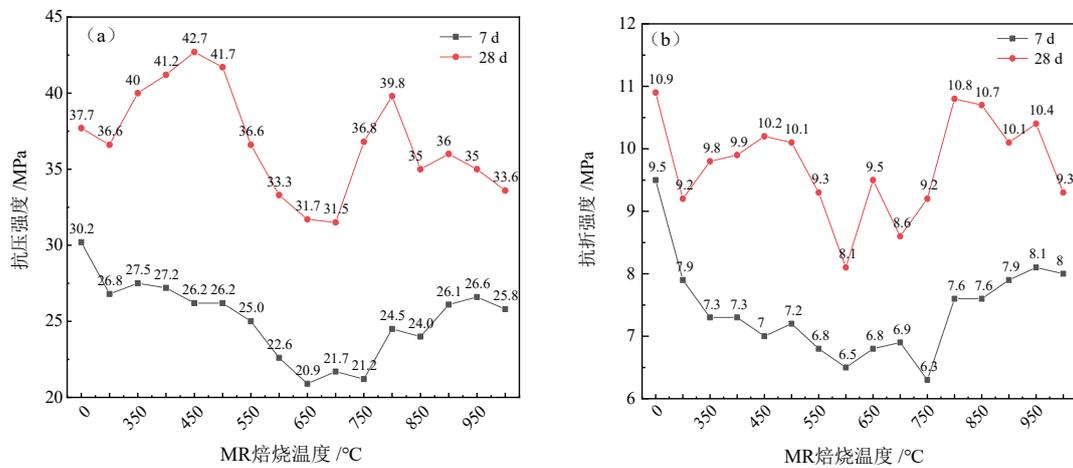


图 5 电解锰渣 10% 掺含量条件下不同焙烧温度对混凝土强度的影响(a-抗压强度; b-抗折强度)
Fig. 5 Effect of different roasting temperatures on concrete strength under the condition of 10% EMR (a-compressive strength; b-flexural strength)

混凝土, 说明在 350~500 °C 和 800 °C 下电解锰渣活性好, 掺合电解锰渣后能够生成更多的胶凝物质, 提高其抗压强度。

2.3 改性电解锰渣矿物组成分析

由图 5 可知, 当焙烧温度为 450 °C 时, 掺合电解锰渣混凝土抗压强度较好, 因此选择该温度下焙烧的电解锰渣作 XRD 分析及微量热分析。图 6 表示为改性电解锰渣 XRD 衍射图, 由图 6 可知, 生石灰改性电解锰渣中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰增加, 说明电解锰渣中 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 转化成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 在 450 °C 下焙烧的电解锰渣中 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰消失, 并出现了新的 CaSO_4 的特征峰, 表明电解锰渣中 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 转变为硬石膏。有研究表明, 二水石膏和焙烧硬石膏能够加快混凝土中的水化速率, 增加水化产物量, 提高混凝土早期的抗压强度和抗折强度^[15-17]。

2.4 水化热分析

从水泥的水化反应可以看出是一个放热过程, 所以水化热可以反映水化过程, 将水泥、电解锰渣、生

石灰改性电解锰渣及 450 °C 焙烧电解锰渣 (各 40 mg) 和水 (2 mL) 在 30 °C 下反应, 测试其热交换过程。由图 7 可以看出, 电解锰渣和改性电解锰渣与水接触后 10 min 内会出现一个放热峰, 尤其是石灰改性电解锰渣, 出现这一现象是因为原料中有易溶物质, 遇水后快速溶解释放热量, 其中生石灰改性的电解锰渣中残

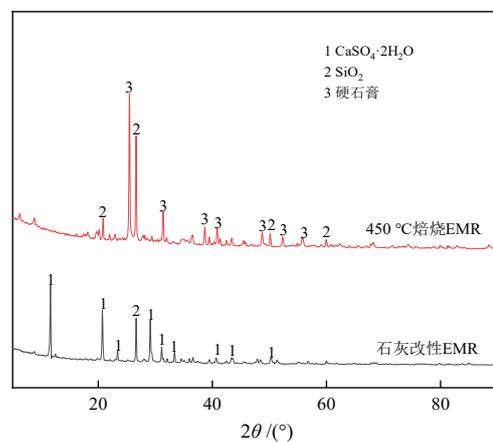


图 6 改性电解锰渣 XRD 衍射图
Fig. 6 XRD diffraction pattern of modified EMR

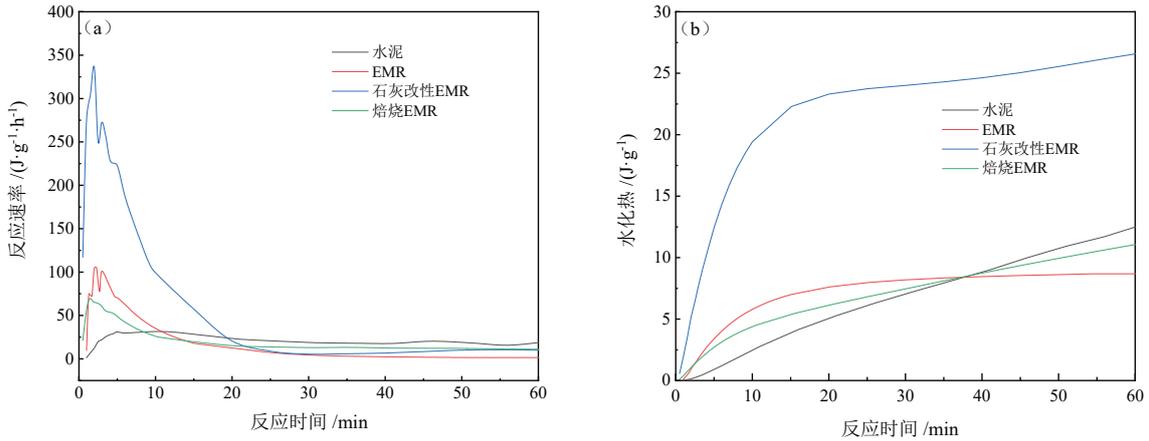
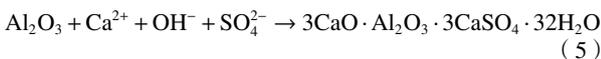
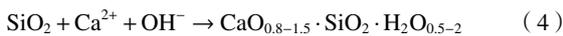
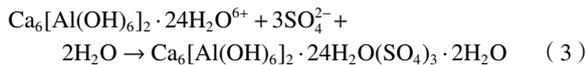
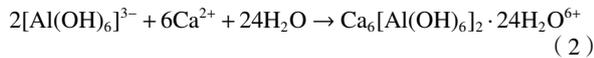
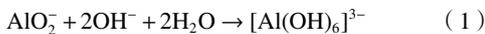


图 7 30 °C 条件下原料水化放热速率曲线(a-水化放热速率曲线; b-水化放热量)
 Fig. 7 Hydration heat release rate curve of raw materials at 30 °C (a-hydration heat release rate curve; b-hydration heat release)

留着未反应的生石灰, 所以前期遇水放出大量热。电解锰渣和改性电解锰渣的总放热量低于水泥, 表明其中能参与水化反应生成凝胶的物质少, 这与混凝土随着电解锰渣掺合量增加、抗压强度和抗折强度减小相符。电解锰渣和改性电解锰渣放热速率快、前期放热高, 说明适量掺合电解锰渣后加速了基体和界面的水化进程。

2.5 水化特性

图 8 是养护龄期为 28 d 的混凝土 XRD 衍射图。结果表明, 相较无添加混凝土, EMR-C10(C10 指电解锰渣掺合量为 10%)、石灰改性 EMR-C10 和焙烧改性 EMR-C10 混凝土中均新出现强的 AFt 特征峰, 主要原因为电解锰渣中的硫酸钙与水泥水化产生的水化铝酸钙反应形成 AFt, 反应式如 (1)、(2) 和 (3) 所示^[17]。未反应完的硫酸钙促进 Ca(OH)₂ 与活性的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 反应, 生成更多的 AFt 和 C-S-H 凝胶。反应式如 (4) 和 (5) 所示^[18]。且焙烧改性 EMR-C10 和石灰改性 EMR-C10 的 AFt 特征峰明显高于 EMR-C10, 说明生成了更多水化产物, 影响混凝土力学性能。分析结果与改性电解锰渣 XRD 分析结论一致。



2.6 SEM 分析

图 9 表示为 4 种龄期 28 d 混凝土的微观结构。由图 9 可知, 4 种混凝土的主要水化产物为纤维状 C-S-H 凝胶、针状或棒状 AFt 和片状 Ca(OH)₂。样品 A 中水化产物主要为 C-S-H 凝胶和 Ca(OH)₂, C-S-H 凝胶数

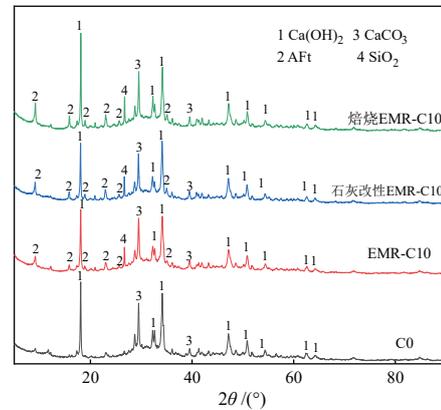


图 8 28 d 混凝土的 XRD 衍射图
 Fig. 8 XRD diffraction pattern of 28 d concrete

量较少, Ca(OH)₂ 较多, 且孔隙较多, 不利于混凝土的强度; 样品 B、C 和 D 中主要水化产物为 C-S-H 凝胶、AFt 和 Ca(OH)₂, 样品 B 中 AFt 多为细长的针状, 样品 D 中 AFt 基本为短而粗的柱状, 样品 C 中 AFt 为针状和柱状。这些 AFt 微晶用于填充孔隙, 并且 Ca(OH)₂ 被 C-S-H 凝胶覆盖, 使得结构更紧密。未反应颗粒表面覆盖纤维状的 C-S-H 凝胶, 将材料的所有部分连接在一起。样品 C、D 中的 AFt 和 C-S-H 胶凝含量高, 且孔隙更少, 说明混凝土强度更高, 解释了样品 C 和样品 D 强度高于样品 B 的原因。表明适量掺合改性电解锰渣能够有效地促进更多的 AFt 和 C-S-H 凝胶的形成。

3 结论

(1) 随着电解锰渣掺合量增加, 混凝土抗压强度和抗折强度先增大后降低; 当掺合量在 3%~10% 时, 混凝土抗压强度和抗折强度均优于无掺加混凝土, 掺加改性电解锰渣抗压强度和抗折强度较掺加未改性电解锰渣显著提升, 龄期 28 d 的混凝土抗压强度提高了 2~5.4 MPa。在掺合量为 10% 条件下, 掺加经 450 °C 焙烧改性电解锰渣的混凝土抗压强度和抗折强度优

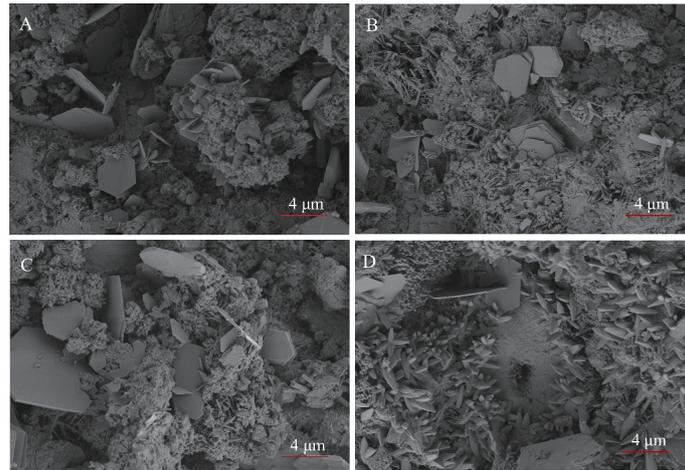


图9 28 d 混凝土的微观结构(A-C0; B-EMR-C10; C-石灰改性 EMR-C10; D-焙烧 EMR-C10)
Fig. 9 Microstructure of 28 d concrete (A-C0; B-EMR-C10; C-Lime modified EMR-C10; D-Calcined EMR-C10)

于生石灰改性电解锰渣。

(2) 通过对改性电解锰渣矿物组成分析和水化热分析发现,生石灰改性使电解锰渣中 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下焙烧, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 全部转化为硬石膏; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硬石膏能够促进水化作用,增加水化产物量,可提高混凝土早期强度。电解锰渣中能生成凝胶的物质少,电解锰渣掺合过多不利于混凝土的抗压强度和抗折强度的提高,适量掺合电解锰渣能够加速混凝土的水化进程。水化特性分析和 SEM 分析发现,掺合电解锰渣后会生成新的水化产物 Aft,且掺合石灰改性和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下焙烧电解锰渣会生成更多的 Aft 和 C-S-H 凝胶,混凝土力学性能增强。

参考文献:

- [1] LI J, SUN P, LI J X, et al. Synthesis of electrolytic manganese residue-fly ash based geopolymers with high compressive strength[J]. Construction and Building Materials, 2020, 248: 118489.
- [2] SHU J, WU H, CHEN M, et al. Fractional removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using carbonate and struvite precipitation[J]. Water Research, 2019, 153: 229-238.
- [3] 李世龙,魏作安,路停,等. 锰渣的工程性能试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(S2): 3706-3716.
LI S L, WEI Z A, LU T, et al. Experimental study on engineering performance of manganese slag[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(S2): 3706-3716.
- [4] LAN J, SUN Y, TIAN H, et al. Electrolytic manganese residue-based cement for manganese ore pit backfilling: Performance and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 124941.
- [5] ZHANG Y, LIU X, XU Y, et al. Preparation of road base material by utilizing electrolytic manganese residue based on Si-Al structure: mechanical properties and Mn^{2+} stabilization/solidification characterization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122188.
- [6] 邹琴,刘海燕,谢华磊. 电解锰渣碱浸提硅工艺及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(2): 83-87.
ZOU Q, LIU H Y, XIE H L. Study on alkali leaching process and kinetics of silicon from electrolytic manganese residue[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2018, 38(2): 83-87.
- [7] ZHANG Y, LIU X, XU Y, et al. Preparation and characterization of cement treated road base material utilizing electrolytic manganese residue[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 232: 980-992.
- [8] 郭钟群,赵奎,余育新,等. 矿物掺合料混凝土的力学性能试验研究[J]. 矿业工程, 2011, 9(3): 75-77.
GUO Z Q, ZHAO K, YU Y X, et al. Experimental study on mechanical properties of mineral admixture concrete[J]. Mining Engineering, 2011, 9(3): 75-77.
- [9] 张强,彭兵,柴立元,等. 电解锰渣体系中硫酸钙特性的研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(5): 70-73+78.
ZHANG Q, PENG B, CHAI L Y, et al. Study on the characteristics of calcium sulfate in electrolytic manganese slag system[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2010, 30(5): 70-73+78.
- [10] YANG C, LV X, TIAN X, et al. An investigation on the use of electrolytic manganese residue as filler in sulfur concrete[J]. Construction and Building Materials, 2014, 73: 305-310.
- [11] HOU P, QIAN J, WANG Z, et al. Production of quasi-sulfoaluminate cementitious materials with electrolytic manganese residue[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(2): 248-254.
- [12] CHEN P, LIANG K, ZHAO Y, et al. Study on activation of steel slag by red mud and electrolytic manganese slag composite[J]. Concrete, 2018, 10: 67-73.
- [13] XUE F, WANG T, ZHOU M, et al. Self-solidification/stabilisation of electrolytic manganese residue: Mechanistic insights[J]. Construction and Building Materials, 2020, 255: 118971.
- [14] ZHOU C, WANG J, WANG N. Treating electrolytic manganese residue with alkaline additives for stabilizing manganese and removing ammonia[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(11): 2037-2042.
- [15] 侯贵华. 高温煅烧石膏硅酸盐水泥早期水化产物的研究[J]. 盐城工学院学报, 2001(1): 1-5+18.
HOU G H. Study on the early hydration products of high temperature calcined gypsum Portland cement[J]. Journal of Yancheng Institute of Technology, 2001(1): 1-5+18.
- [16] 杨淑珍,宋汉唐,杨新亚. 煅烧硬石膏对硅酸盐水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 1997(2): 126-130.
YANG S H, SONG HT, YANG X Y. Influence of calcined anhydrite on the hydration process of Portland cement[J]. Journal of Silicate,

- 1997(2): 126-130.
- [17] 杨建森. 混凝土中钙矾石作用的二重性[J]. 建筑材料学报, 2001(4): 362-366.
- YANG J S. Discussion on the duality of ettringite action in concrete[J]. Journal of Building Materials, 2001(4): 362-366.
- [18] XU Y, LIU X, ZHANG Y, et al. Investigation on sulfate activation of electrolytic manganese residue on early activity of blast furnace slag in cement-based cementitious material[J]. Construction and Building Materials, 2019, 229: 116831.1-116831.9.

Influence of Quicklime/Calcined Modified Electrolytic Manganese Slag on the Performance of Cement Concrete

CHEN Aoao¹, ZHANG Qin^{2,3,4}, LI Xianhai^{1,3,4}

1. College of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China;

3. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China;

4. Professor, Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China

Abstract: Modification is an effective method to improve the cementitious activity of electrolytic manganese residue (EMR). The electrolytic manganese slag was modified by adding modifier (lime) or roasting method. The effects of different electrolytic manganese slag content and different roasting temperature on the mechanical properties of concrete were studied. The results showed that the compressive strength of the concrete prepared by the modified electrolytic manganese slag with the blending amount of 3%~10% and the electrolytic manganese slag calcined at 300~500 °C were 40.1~43.5 MPa and 36.6~42.7 MPa respectively at the age of 28 d. When the content of modified electrolytic manganese slag was 10%, the compressive strength of concrete with electrolytic manganese slag modified by mixed quicklime and roasted at 450 °C were 2 MPa and 5 MPa respectively, higher than that of concrete without electrolytic manganese slag. Under the condition of lime modification or calcination at 450 °C for 1 h, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in electrolytic manganese slag was completely converted into $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and anhydrite, more C-S-H gel and AFt were generated in the prepared concrete and the mechanical properties of concrete were enhanced. It showed that $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and anhydrite could promote hydration and improve the early compressive strength and flexural strength of concrete.

Keywords: electrolytic manganese slag; modification; roasting; concrete; compressive strength

引用格式: 陈傲傲, 张覃, 李先海. 生石灰/焙烧改性电解锰渣对水泥混凝土性能的影响[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 155-161.

CHEN Aoao, ZHANG Qin, LI Xianhai. Influence of quicklime/calcined modified electrolytic manganese slag on the performance of cement concrete[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 155-161.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn