

电解锰渣基胶凝材料水化过程中 Mn 迁移行为研究

鱼彩虹, 段楠, 崔葵馨

(中南大学 资源加工与生物工程学院 湖南 长沙 410083)

摘要: 本文将电解锰渣进行煅烧处理后与水泥混合制备胶凝材料, 分析了不同龄期胶凝材料抗压强度及水化产物组成, 并采用 BCR 顺序提取法和水平振荡法测定了重金属的化学形态和浸出质量浓度, 详细探讨了水化过程中锰的迁移固化机理。试验结果表明: 电解锰渣中 Mn 以酸可溶态为主, 经较低温度(800 °C) 煅烧, 酸可溶态 Mn 部分转化为可还原态; 经高温(1100 °C) 煅烧后则转变为残渣态 Mn。水化过程中, 酸可溶态 Mn 转变为氢氧化物, 并脱水氧化转变为可还原态。浸出毒性分析结果显示: 煅烧及水化过程能够有效固化重金属并去除氨氮, 1100 °C 煅烧电解锰渣制备的胶凝材料中重金属浸出质量浓度符合国家标准, 满足建筑材料的环境安全要求。

关键词: 电解锰渣; 重金属; BCR; 化学形态; 固化机理

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)01-0126-08

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.01.016

Research on Mn migration behavior during hydration of electrolytic manganese residue-based cementitious materials

YU Caihong, DUAN Nan, CUI Kuixin

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: In this paper, the electrolytic manganese residue is calcined and mixed with cement to prepare cementitious materials, the compressive strength and hydration product composition of cementitious materials at different ages are analyzed, the chemical morphology and leaching mass concentration of heavy metals are determined by BCR sequential extraction method and horizontal oscillation method, and the migration and solidification mechanism of manganese during hydration is discussed in detail. The test results show that the Mn in the electrolytic manganese residue is mainly in the acid-soluble state, and the acid-soluble Mn part is converted into a reducible state after calcination at a lower temperature (800 °C), and the acid-soluble Mn is transformed into a residue state of Mn after calcination at a high temperature (1100 °C). During hydration, the acid-soluble Mn is converted to hydroxide and dehydrated and oxidized to a reducible state. The results of leaching toxicity analysis show that the calcination and hydration process could effectively solidify heavy metals and remove ammonia nitrogen, and the concentration of heavy metals in the cementitious materials prepared by calcining and electrolyzing manganese residue at 1100 °C meets the national standards and meets the environmental safety requirements of building materials.

Key words: electrolytic manganese residue; heavy metal; BCR; chemical form; solidification mechanism

电解锰渣是菱锰矿经硫酸浸提金属锰、氨水中和、脱水处理后产生的酸性工业废渣^[1-2], 具

有含水率高、黏度大、活性低的特点^[3-4]。据统计, 每生产 1 t 电解金属锰将产生 8 ~ 12 t 电解锰

收稿日期: 2024-04-22; 修回日期: 2024-05-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52204304)

作者简介: 鱼彩虹(2002—), 女, 本科生, 从事电解锰渣资源化利用研究。

通信作者: 崔葵馨(1987—), 女, 博士, 副教授, 从事固废资源化利用研究。

渣^[5-6]。电解锰渣主要由石膏、石英和黏土类矿物组成,还含有可溶性锰和氨氮,传统的填埋和露天堆存处理方式不仅占用大量土地,还存在污染周边水系和土壤的环境风险^[7-8],因此亟需对其进行无害化处理与资源化利用研究。

电解锰渣中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 成分的总质量分数高达 40%~75%,是一种极具潜力的建筑原材料^[9],可被广泛应用于制备胶凝材料^[10]、地聚物材料^[11]、砖块墙体材料^[12]和路基材料^[13]等。水泥工业具有产能大、分布广泛和废渣消纳能力强等优势,若将锰渣用作水泥混合材料能实现其大规模消纳利用^[14],产生优异的社会经济效应。为满足水泥工业使用要求,电解锰渣用作混合材料之前需进行脱硫脱氨及活化处理^[15-16]。大量研究表明,高温煅烧处理能有效脱除锰渣中氨氮、分解石膏和提高其火山灰活性^[17-18],煅烧后锰渣活性可达到活性混合材料的要求。值得关注的是,高温煅烧除了能使锰渣中硫酸铵和石膏分解实现脱硫脱氨和活化的目的,还会使锰渣中残留锰进一步富集,存在环境风险,而锰在胶凝材料的赋存状态和水化过程的迁移行为却鲜有研究。

本研究利用煅烧后的电解锰渣制备电解锰渣-水泥胶凝材料,采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析电解锰渣基胶凝材料的水化特征,进一步采用改进顺序提取法(communitary bureau of reference,BCR)、X 射线光电子能谱(XPS)和水平振荡法对电解锰渣及其胶凝材料中锰的化学形态进行分析,详细探讨锰在煅烧和水化过程的迁移固化机理,为电解锰渣建材化安全利用提供技术支撑。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

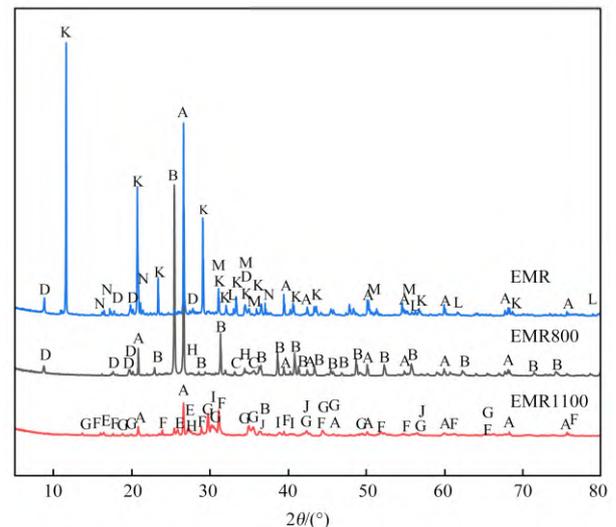
本试验所用的原料有电解锰渣、煅烧锰渣、PO42.5 水泥和 ISO 标准砂。其中,电解锰渣(EMR)来自湖南省某电解锰生产企业。电解锰渣经 105 °C 烘干、球磨与筛分处理后,获得粒径小于 0.075 mm 的产品。采用 X 射线荧光光谱仪测试电解锰渣的主要化学成分,结果如表 1 所示。由

表 1 可知,电解锰渣化学组成以 SiO_2 、 CaO 、 SO_3 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 为主,占总质量分数的 86.86%。经碳硫分析仪测得电解锰渣中碳质量分数为 3.43%。

表 1 电解锰渣化学成分(质量分数)

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	MnO	MgO	K_2O	其他
33.78	7.36	15.60	4.49	25.63	3.58	2.81	2.22	4.53

煅烧锰渣为自制材料,取一定量电解锰渣在马弗炉中分别于 800 °C 和 1 100 °C 煅烧 30 min 后取出在空气中急冷至室温,密封储存备用。根据煅烧温度将煅烧锰渣样品命名为 EMR800 和 EMR1100。煅烧锰渣和电解锰渣的物相组成如图 1 所示。由图 1 可知,EMR 结晶性良好,石膏和石英含量高,含有较多硅酸盐矿物。EMR800 中主要物相为石英(SiO_2)、硬石膏(CaSO_4)、云母 [$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$] 和氧化铁(Fe_2O_3)。而 EMR1100 衍射峰显著降低,结晶性下降,主要物相则为新生成的钙镁黄长石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$)、白榴石(KAlSi_2O_6)、透辉石($\text{Ca}_{0.991}\text{Mg}_{0.641}\text{Fe}_{0.342}\text{Si}_{1.6}\text{Fe}_{0.417}\text{O}_6$)、软锰矿(MnO_2)和钙蔷薇辉石 [$\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_6$]。



A—石英; B—硬石膏; C—氧化铁; D—云母; E—白榴石; F—钙镁黄长石; G—透辉石; H—钙锰辉石; I—钙蔷薇辉石; J—软锰矿; K—二水石膏; L—黄铁矿; M—富锰蔷薇辉石; N—六水合硫酸镁铵。

图 1 电解锰渣及煅烧锰渣 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of EMR and calcined EMR

试验所用其他试剂如冰醋酸、浓硝酸、盐酸羟胺、过氧化氢、醋酸铵、浓盐酸、氢氟酸和无水乙醇等均为分析纯。试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 胶砂样条制备

电解锰渣和煅烧锰渣的强度活性指数参照 GB/T 1596—2017 中粉煤灰强度活性指数检测方法进行测定。分别将电解锰渣和煅烧锰渣与对比水泥(PO)按质量比为 3:7 混合均匀得到待检样品,分别记为 EMR-PO、EMR800-PO 和 EMR1100-PO。将待检样品与标准砂按质量比 1:3 混合,加入一定量去离子水,使用搅拌器进行均匀混合;将所得混合浆料转移到模具(30 mm × 30 mm × 30 mm)中,并通过振实台振动去除气泡,之后转移到标准养护箱[湿度 ≥ 90%,温度为(20 ± 1) °C]中养护。样品在成型 24 h 后脱模,继续在标准养护箱中养护至 3、7、28 d 后取出进行抗压强度测试和浸出测试。强度活性指数(δ_{SAI})计算如下:

$$\delta_{SAI} = R/R_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: δ_{SAI} 是强度活性指数,%; R 为含有煅烧锰渣试块的抗压强度,MPa; R_0 为参比试块的抗压强度,MPa。

1.2.2 BCR 顺序提取法浸出试验

试验采用欧洲共同体标准物质局提出的 BCR 顺序提取法进行测定各样品中 Mn 的赋存形态^[19-21]。将电解锰渣、煅烧锰渣和锰渣基胶凝材料分别研磨至粒径小于 0.075 mm,依次选用冰醋酸、盐酸羟胺、过氧化氢溶液-醋酸铵以及氢氟酸-盐酸-硝酸混合液作为浸提溶液对其进行浸提处理,对应的浸提液中 Mn 的赋存状态分别为酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态(如表 2 所示)。试验设置三组平行样,试验结果以其平均值表示。

1.2.3 固体废物毒性浸出试验

试验参照锰渣污染控制技术规范(HJ 1241—2022),采用水平振荡法进行固体废物浸出毒性测试(HJ 557—2010),具体试验步骤:称取干基重量样品置于提取瓶中,按液固比 10:1(L:kg)加入去离子水,盖紧瓶盖后垂直固定在水平振荡装置上,调节振荡频率为(110 ± 10)次/min、振幅为 40 mm,在室温振荡 8 h、静置 16 h 固液分离得到

表 2 BCR 顺序提取法不同步骤浸出组分
Table 2 Leaching component in different steps of BCR sequential extraction method

化学态	浸出组分	浸出试剂
酸可溶态	可溶物质 碳酸盐	CH ₃ COOH(0.1 mol/L)
可还原态	铁锰氧化物	NH ₂ OH·HCl(0.5 mol/L)
可氧化态	有机质和硫化物	H ₂ O ₂ (8.8 mol/L) 和 CH ₃ COONH ₄ (1.0 mol/L)
残渣态	矿物晶格内部组分	HF/HCl/HNO ₃

浸出液,浸出液用 0.45 μm 滤膜过滤后测试各重金属含量。

1.3 表征方法

试验采用全自动压力试验机进行抗压强度试验,采用 X 射线衍射仪测试电解锰渣、煅烧锰渣和胶凝材料水化产物的组成,采用场发射扫描电子显微镜观察水化产物形貌,采用 X 射线光电子光谱分析仪测试锰元素的结合能,采用电感耦合等离子发射光谱仪测定浸提液中重金属含量,参照 HJ 535—2009 和 GB/T 205—2000 的纳氏试剂分光光度法测定氨氮(NH₄⁺-N)质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 煅烧锰渣水化特征

2.1.1 强度活性指数分析(δ_{SAI})

掺电解锰渣、煅烧锰渣的胶凝材料和对水水泥的抗压强度如图 2 所示。由图 2 可知,随着养护龄期的延长,各试样抗压强度均明显增强。4 组样品各龄期强度大小顺序,由高到低:PO > EMR1100-PO > EMR800-PO > EMR-PO。未经煅烧处理的电解锰渣样品 28 d 抗压强度不足 10 MPa,说明其不具备火山灰活性。经 800 °C 煅烧处理的电解锰渣制备的胶凝材料试块 EMR800-PO 抗压强度较低,且随养护龄期增长缓慢;而经 1100 °C 煅烧得到的锰渣制备的试块 EMR1100-PO 抗压强度大幅提高,28 d 抗压强度为 33.93 MPa, δ_{SAI} 达 78%。结合煅烧前后锰渣的物相组成可知,在 800 °C 下煅烧时电解锰渣中惰性物相活性并未得到有效激发;当煅烧温度升到 1100 °C 时,大量石膏分解生成活性 CaO,进一步反应生成新相,同时惰性物相的晶体结构遭到破坏,产生大量活性

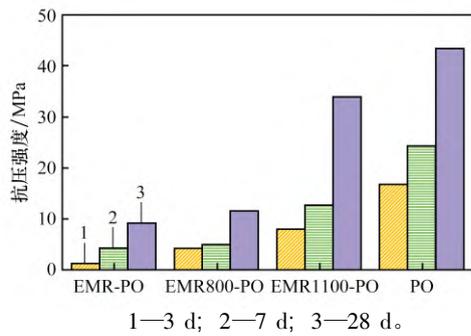


图 2 各试样不同水化龄期的抗压强度

Fig. 2 Compressive strength of each sample at different hydration ages

位点和缺陷, 提高了锰渣的火山灰活性。

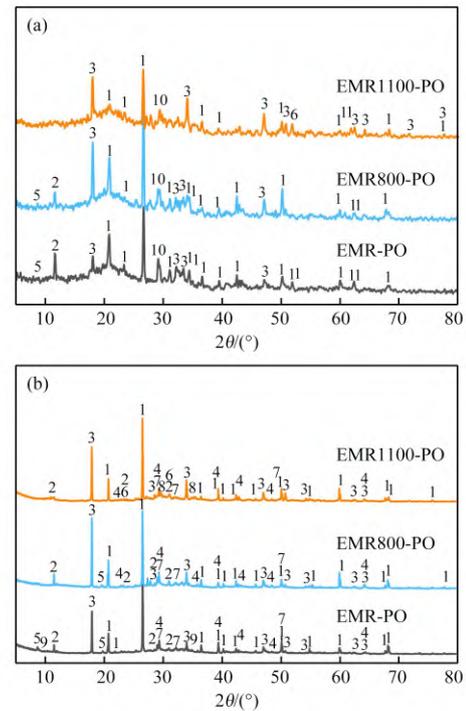
2.1.2 水化产物分析

图 3 为经过 3 d 和 28 d 养护的 EMR-PO、EMR800-PO 和 EMR1100-PO 胶凝材料的 XRD 图谱。由图 3(a) 可知, 养护 3 d 时, 3 组胶凝材料中水泥熟料物相 C_2S 和 C_3S 衍射峰强度均较高, 都生成了水化产物 $Ca(OH)_2$, 且在 $2\theta = 18^\circ \sim 25^\circ$ 处有典型的弥散峰出现, 说明有无定形产物生成。由图 3(b) 可知, 养护至 28 d 时, 胶凝材料的主要水化产物为 C-S-H 凝胶 ($Ca_{1.5}SiO_{3.5} \cdot xH_2O$)、钙矾石 ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$)、 $Ca(OH)_2$ 和 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。电解锰渣中石英 (SiO_2) 和钙镁黄长石 ($CaMgSi_2O_7$) 等惰性物相始终存在, 未参与水化反应, 可作为骨料填充在胶凝材料基体中, 增强结构的紧密性。此外, 出现了 $CaCO_3$ 的衍射峰, 表明 $Ca(OH)_2$ 在养护过程中与空气中的 CO_2 发生碳酸化反应。EMR-PO 的 XRD 图谱中钙矾石的峰较为明显。EMR-PO 在水化过程中, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 与活性 Al_2O_3 、 $Ca(OH)_2$ 反应形成大量钙矾石晶体^[22]。然而, 胶凝材料中过量的钙矾石晶体会导致膨胀裂开, 对机械强度产生不利影响^[23]。因此, EMR-PO 的抗压强度较差。EMR800-PO 中的无水石膏可能水化转变为二水石膏。电解锰渣在高温下 ($1100^\circ C$) 产生的活性 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 在碱性环境下水化反应生成 C-(A)-S-H 凝胶, 从而提高 EMR1100-PO 的抗压强度。

2.1.3 SEM 分析

养护 28 d 时各胶凝材料胶砂样品 SEM 形貌如图 4 所示。

从图 4(a) ~ 4(c) 可观察到, EMR-PO 胶凝材



(a) 3 d; (b) 28 d

1—石英; 2—二水石膏; 3— $Ca(OH)_2$; 4— $CaCO_3$;
5—云母; 6—钙镁黄长石; 7—C-S-H 凝胶; 8—透辉石;
9—钙矾石; 10— C_2S ; 11— C_3S 。

图 3 不同水化龄期电解锰渣-水泥胶凝材料 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of electrolytic manganese residue-cement cementitious materials at different hydration ages

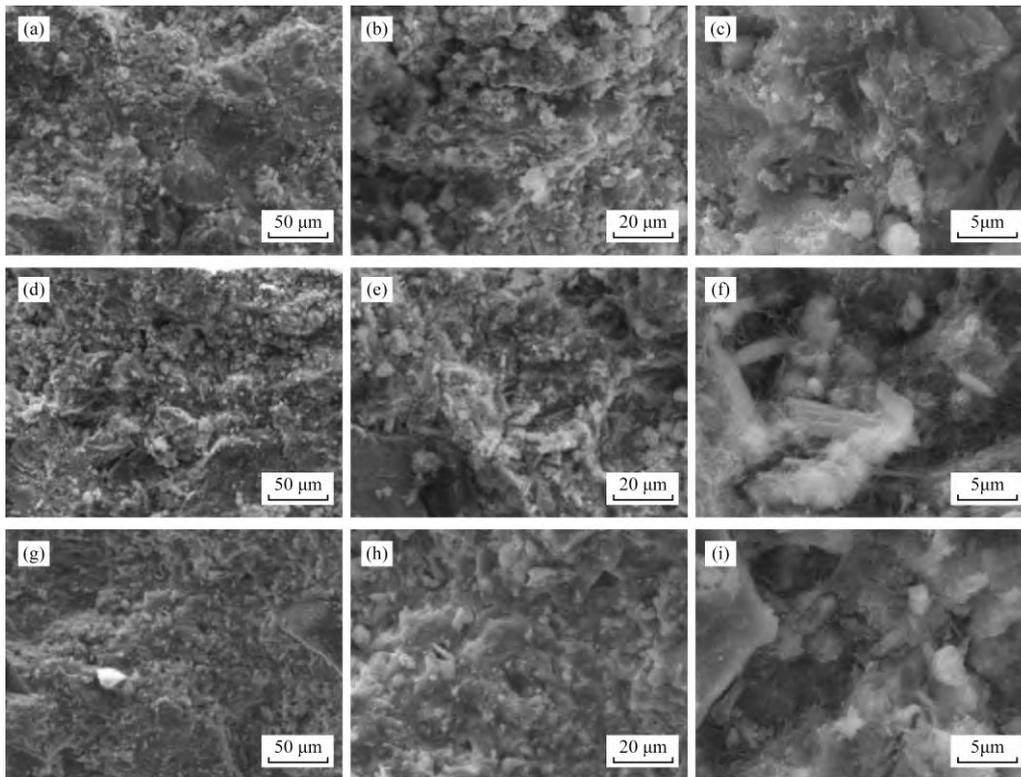
料呈现针状、短柱状和无定形物相, 其分别对应钙矾石、石膏和 C-(A)-S-H 凝胶^[24-25]。此外, 大量孔洞及缝隙的存在对抗压强度产生不利影响, 对应的 EMR-PO 的抗压强度较低。从图 4(d) ~ 4(f) 可观察到, EMR800-PO 中未发现明显裂纹, 在胶凝材料的微孔中填充有石膏晶体、钙矾石晶体和 C-(A)-S-H 凝胶, 微观结构相对致密。从图 4(g) ~ 4(i) 可观察到, EMR1100-PO 的基底上没有出现裂纹, 孔隙填充有少量钙矾石和大量凝胶相, 微观结构更为致密, 抗压强度最高。

2.2 重金属元素固化机理及赋存状态研究

2.2.1 Mn 化学形态分析

试验采用 BCR 法测定了电解锰渣、煅烧锰渣和各锰渣基胶凝材料中不同化学形态 Mn 的含量, 结果如图 5 所示。

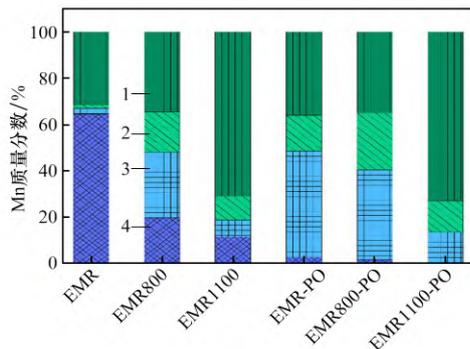
如图 5 所示, 电解锰渣中 Mn 以酸可溶态为主, 质量分数达到 64.49%, 残渣态 Mn 质量分数



(a) ~ (c) EMR-PO; (d) ~ (f) EMR800-PO; (g) ~ (i) EMR1100-PO。

图 4 各胶凝材料胶砂样品 SEM(养护 28 d)

Fig. 4 SEM of sand samples of various cementitious materials (cured for 28 days)



1—残渣态; 2—可氧化态; 3—可还原态; 4—酸可溶态。

图 5 电解锰渣及其胶凝材料中不同化学形态 Mn 质量分数

Fig. 5 Mass fraction of Mn with different chemical forms in electrolytic manganese residue and its cementitious materials

为 31.40%，而可氧化态及可还原态 Mn 含量低，说明电解锰渣中 Mn 迁移性强容易渗透进入水环境和土壤环境，具有很大的环境风险。煅烧处理后的锰渣，酸可溶态 Mn 明显减少，残渣态 Mn 明显增加。EMR800 部分酸可溶态 Mn 向可还原态和可氧化态 Mn 转化，但酸可溶态 Mn 质量分数仍有约

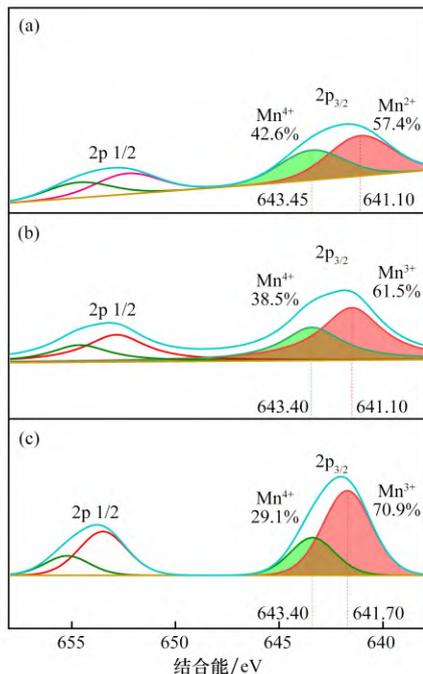
20%，具有一定环境风险。EMR1100 中酸可溶态 Mn、可还原态 Mn 及可氧化态 Mn 比例较小，Mn 主要以残渣态为主，说明 Mn 的迁移活性大幅降低，环境安全性提高。

将电解锰渣与水泥混合制备成胶凝材料养护 28 d 后，EMR-PO 中酸可溶态 Mn 质量分数降低至 2.73%，可还原态 Mn 含量明显提升，可氧化态和残渣态 Mn 也有一定增加。EMR800-PO 中酸可溶态 Mn 含量明显降低，质量分数仅为 1.41%，而可还原态和残渣态 Mn 显著增加，可氧化态 Mn 也有一定增加，质量分数分别为 34.26%、42.62% 和 21.71%。EMR1100-PO 中残渣态 Mn 质量分数相较 EMR1100 略微提升，达到 72.80%，酸可溶态 Mn 基本消失，可还原态及可氧化态 Mn 有所增加，质量分数分别达到 13.49% 和 13.68%。

2.2.2 Mn 元素化学状态分析

XPS 图谱能够获得样品表面元素成分和化学价态等信息，本文采用 XPS 分析电解锰渣胶凝材料中 Mn 的化学状态，如图 6 所示。由图 6 可知，EMR-PO 和 EMR800-PO 中 Mn $2p_{3/2}$ 的分裂峰

相近, 分别位于 643.40、641.70 eV 处和 643.40、641.50 eV 处, 为 +4 价和 +3 价的 Mn $2p_{3/2}$ 分裂峰^[26-27]。而 EMR1100-PO 中 Mn $2p_{3/2}$ 的结合能为 641.10 eV 和 643.45 eV, 分别对应于 +4 价和 +2 价的 Mn $2p_{3/2}$ 分裂峰^[28]。计算各分裂峰的面积得到 EMR-PO 中 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 相对质量分数分别为 29.1%、70.9%; EMR800-PO 中 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 相对质量分数分别为 38.5%、61.5%; EMR1100-PO 中 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 相对质量分数分别为 42.6%、57.4%。



(a) EMR1100-PO; (b) EMR800-PO; (c) EMR-PO。

图 6 Mn 2p 的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of Mn 2p

综合分析煅烧处理前后各锰渣 XRD 物相组成、BCR 浸提结果和 XPS 结果, 推导出锰渣基胶凝材料水化过程中 Mn 的迁移转化机理。EMR 中锰主要以 $MnSO_4$ 形式存在, EMR-PO 在水化反应过程中, $MnSO_4$ 在碱性环境中转变为 $MnOOH$ 沉淀, 而后部分 $MnOOH$ 脱水并氧化生成 MnO_2 。EMR 经 800 °C 煅烧处理后, 部分 $MnSO_4$ 分解并氧化生成 MnO_2 , 因此, EMR800-PO 中 MnO_2 的相对含量高于 EMR-PO 中 MnO_2 的相对含量。经 1100 °C 煅烧处理后, EMR1100 的锰主要以 MnO_2 、钙锰蔷薇辉石(锰为 +2 价)形式存在, 不参与水化反应。因此, EMR1100-PO 中 Mn 主要以 +4 和 +2 价锰存

在, 而无 +3 价锰化合物生成。

2.2.3 重金属离子浸出毒性分析

电解锰渣基胶凝材料用于建筑领域时, 应当确认其环境安全性。因此, 采用水平振荡法来确定重金属和氨氮的浸出质量浓度, 测试结果见表 3。参照 GB 5085.3—2007(危险废物鉴别标准)和 GB 8978—1996(综合废水排放标准), EMR 中 Mn 和 NH_4^+-N 浸出质量浓度严重超标, 其他重金属则符合标准。经过煅烧后 Mn 和 NH_4^+-N 浸出质量浓度明显降低, EMR1100 中 Mn 和 NH_4^+-N 浸出质量浓度分别为 1.53 mg/L 和 0.02 mg/L。在水化反应前期(3 d), EMR-PO 和 EMR800-PO 中 Mn 的浸出质量浓度分别为 35.76 mg/L 和 12.54 mg/L, 超过标准限制, 其他重金属及 NH_4^+-N 则符合排放标准。水化过程中电解锰渣中重金属离子得到有效固化, 氨氮得到有效去除。随着水化反应的进行, EMR-PO 和 EMR800-PO 中 Mn 的浸出质量浓度均低于标准, 即重金属 Mn 得到有效固化。相较之下, EMR1100-PO 中重金属(Mn、Pb、Zn 和 Cu)和 NH_4^+-N 的浸出质量浓度在水化反应过程中始终低于标准限制。因此, 经过 1100 °C 煅烧处理后的电解锰渣制备的胶凝材料满足建筑材料的环境安全要求。

表 3 电解锰渣胶凝材料重金属及 NH_4^+-N 的浸出质量浓度

Table 3 Leaching mass concentrations of heavy metals and NH_4^+-N in EMR cementitious materials mg/L

胶凝材料	Mn	Cu	Pb	Zn	NH_4^+-N
EMR	435.63	0.24	0.15	1.95	156.25
EMR800	280.44	0.15	0.10	1.10	8.32
EMR1100	1.53	<0.01	<0.01	0.04	0.02
EMR-PO(3 d)	35.76	0.06	0.03	0.11	14.85
EMR800-PO(3 d)	12.54	0.02	0.01	0.09	0.24
EMR1100-PO(3 d)	0.64	<0.01	<0.01	0.04	0.03
EMR-PO(28 d)	2.48	<0.01	<0.01	0.05	0.81
EMR800-PO(28 d)	1.26	<0.01	<0.01	0.03	0.04
EMR1100-PO(28 d)	0.02	<0.01	<0.01	0.01	<0.01
GB 5085.3—2007	—	100.00	5.00	100.00	—
GB 8978—1996	2.00	0.50	1.00	2.00	15.00

3 结论

(1) 电解锰渣经 1100 °C 煅烧处理后火山灰

活性得到明显改善, EMR1100-PO 抗压强度为 33.93 MPa, 对应火山灰活性指数为 78%; 水化产物氢氧化钙、钙矾石、C-S-H 凝胶、二水石膏等充填在 EMR1100-PO 胶凝材料孔隙中使微观结构紧密性增强, 有助于提升其机械强度。

(2) 电解锰渣中 Mn 以酸可溶态为主, 兼有一定的残渣态 Mn, 浸出质量浓度高, 对环境威胁大。煅烧处理后的锰渣, 酸可溶态锰 ($MnSO_4$) 向可还原态和残渣态转化, 在较低温度 (800 °C) 下酸可溶态锰 ($MnSO_4$ 分解) 主要转化为可还原态 (MnO_x), 经高温 (1 100 °C) 煅烧处理后, Mn 主要以残渣态 Mn 存在。在水化过程中, 残留的酸可溶态 Mn 转变为羟基氧化物或氢氧化物沉淀物, 并逐渐脱水氧化转变为稳定的可还原态。

(3) 煅烧能够有效固化重金属离子并去除氨氮, 胶凝材料中重金属离子和氨氮浸出质量浓度进一步降低, 均低于国家标准限值, 1 100 °C 煅烧电解锰渣制备的胶凝材料满足建筑材料的环境安全要求。

参考文献:

- [1] 金修齐, 黄代宽, 赵书晗, 等. 电解锰渣胶凝固化研究进展及其胶结充填可行性探讨 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(1): 97-103.
JIN Xiuqi, HUANG Daikuan, ZHAO Shuhan, et al. Research progress in cementation solidification and possibility of consolidated backfilling of the electrolytic manganese residue [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(1): 97-103.
- [2] WANG F, LONG G C, MA K L, et al. Recycling manganese-rich electrolytic residues: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21(4): 2251-2284.
- [3] 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.
HE Dejun, SHU Jiancheng, CHEN Mengjun, et al. Current status and future prospects of electrolytic manganese residue reused as building materials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(10): 4227-4237.
- [4] 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.
- [5] 李国, 闭道军, 向银华, 等. 电解锰渣资源化技术研究进展 [J]. 广东化工, 2023, 50(1): 143-145.
LI Guo, BI Daojun, XIANG Yinhua, et al. Research progress of manganese slag resource technology in electrolytic manganese industry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(1): 143-145.
- [6] 严超, 杨勇, 陈发明, 等. 电解锰渣无害化及资源化利用研究进展 [J]. 中国锰业, 2023, 41(3): 4-9.
YAN Chao, YANG Yong, CHEN Faming, et al. Harmless treatment and resourceful utilization of electrolytic manganese residue: A review [J]. China Manganese Industry, 2023, 41(3): 4-9.
- [7] SU H L, ZHOU W T, LYU X J, et al. Remediation treatment and resource utilization trends of electrolytic manganese residue [J]. Minerals Engineering, 2023, 202: 108264.
- [8] LI W L, JIN H X, XIE H Y, et al. Progress in comprehensive utilization of electrolytic manganese residue: A review [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(17): 48837-48853.
- [9] HE D J, SHU J C, WANG R, et al. A critical review on approaches for electrolytic manganese residue treatment and disposal technology: Reduction, pretreatment, and reuse [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126235.
- [10] WU Z H, FENG Z, PU S Y, et al. Mechanical properties and environmental characteristics of the synergistic preparation of cementitious materials using electrolytic manganese residue, steel slag, and blast furnace slag [J]. Construction and Building Materials, 2024, 411: 134480.
- [11] WANG S Y, LIU B, ZHANG Q, et al. Application of geopolymers for treatment of industrial solid waste containing heavy metals: State-of-the-art review [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 390: 136053.
- [12] 白月娇, 林晔, 孟棒棒, 等. 电解锰渣-赤泥-粉煤灰路面砖的力学性能及浸出毒性研究 [J]. 环境科学

- 研究, 2024, 37(2): 388–396.
- BAI Yuejiao, LIN Ye, MENG Bangbang, et al. Mechanical properties and leaching toxicity of electrolytic manganese residue-red mud-coal fly ash paving bricks [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2024, 37(2): 388–396.
- [13] ZHANG Y L, LIU X M, XU Y T, et al. Preparation and characterization of cement treated road base material utilizing electrolytic manganese residue [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 980–992.
- [14] 朱金波, 俞为民, 彭学平, 等. 电解锰渣煅烧脱硫并用作水泥混合材的研究 [J]. *水泥*, 2016(1): 8–13.
- ZHU Jinbo, YU Weimin, PENG Xueping, et al. *Cement*, 2016(1): 8–13.
- [15] DUAN N, CUI K X, ZHU C Y, et al. Study on phase evolution and promoting the pozzolanic activity of electrolytic manganese residue during calcination [J]. *Environmental Research*, 2023, 227: 115774.
- [16] ZHOU Y X. Reusing electrolytic manganese residue as an activator: The effect of calcination on its mineralogy and activity [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 294: 123533.
- [17] 熊玉路, 徐子豪, 李英杰, 等. 惰性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.
- XIONG Yulu, XU Zihao, LI Yingjie, et al. Removal of sulfur from electrolytic manganese slag by high-temperature reduction roasting in an inert atmosphere [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(S1): 319–325.
- [18] WANG F, LONG G C, BAI M, et al. Application of electrolytic manganese residues in cement products through pozzolanic activity motivation and calcination [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 338: 130629.
- [19] PÉREZ-MORENO S M, GÁZQUEZ M J, PÉREZ-LÓPEZ R, et al. Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides [J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 397–408.
- [20] LI C X, ZHONG H, WANG S, et al. Leaching behavior and risk assessment of heavy metals in a landfill of electrolytic manganese residue in western Hunan, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2014, 20(5): 1249–1263.
- [21] WANG D Q, WANG Q, XUE J F. Reuse of hazardous electrolytic manganese residue: Detailed leaching characterization and novel application as a cementitious material [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 154: 104645.
- [22] PRINCE W, ESPAGNE M, AITCIN P C. Ettringite formation A crucial step in cement superplasticizer compatibility [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(5): 635–641.
- [23] CONG P L, MEI L N. Using silica fume for improvement of fly ash/slag based geopolymer activated with calcium carbide residue and gypsum [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 275: 122171.
- [24] CHEN S C, WANG F, MA L H, et al. Study on physical properties of desulfurized electrolytic manganese residue cement and properties of mortar [J]. *Materials*, 2023, 16(11): 4035.
- [25] XU Y T, LIU X M, ZHANG Y L, 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.
- [26] HUANG L R, LI X Q, LI Q R, et al. Ammonia removal and simultaneous immobilization of manganese and magnesium from electrolytic manganese residue by a low-temperature CaO roasting process [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2024, 31(7): 11321–11333.
- [27] LAN J R, 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.
- [28] ZHANG Y L, LIU X M, XU Y T, 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.