

碱—矿渣—锰合金渣胶凝材料的研制

王 冲¹, 万朝均¹, 王 智², 张龙棒¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘 要: 锰合金渣是生产锰系合金排放的工业废弃物, 近年来锰矿资源的开采和利用发展迅速, 产生的大量锰渣造成了严重的环境污染。将锰合金渣与矿渣复合, 制备了碱—矿渣—锰合金渣胶凝材料, 测试了所制备胶结材的抗压和抗折强度, 利用扫描电镜分析了其微观结构。研究表明, 随着锰渣掺量增加, 碱—矿渣—锰渣胶凝材料的强度总体呈降低趋势; 提高锰渣细度, 所制备的胶凝材料强度亦随之增加; 碱激发下磨细锰合金渣具有一定的水化硬化活性, 其活性低于磨细矿渣。

关键词: 锰合金渣; 碱激发胶凝材料; 制备; 扫描电镜; 水硬活性

中图分类号: X756 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2010)01-0136-05

Preparation of Cementitious Material Based on Alkali-GGBS-Manganese Alloy Slag System

WANG Chong¹, WAN Chao-jun¹, WANG Zhi², ZHANG Long-bang¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Manganese alloy slag is an industrial waste produced from manufacture of manganese alloy. Recent years environment pollution of manganese slag has been becoming heavier and heavier with the development of manganese industry. Aiming to sort out this problem, combination of manganese slag and ground granulated blastfurnace slag (GGBS) were applied to prepare alkali-activated cementitious material. Compressive strength and flexural strength of cementitious material prepared with combination of alkali-slag-manganese slag were measured. And micro-structure of hydration production was investigated by scanning electro-microscope (SEM). It was shown that the flexural and compressive strength of cementitious material with alkali-GGBS-manganese slag system were decreased with the increase of replacement of GGBS by manganese slag. The increase of the fineness of manganese slag was favorable for strength improvement of the alkali-GGBS-manganese slag material. It was concluded that ground manganese slag had hydraulic activity in alkali-activated cementitious material and the activity was lower than that of GGBS.

Key words: manganese alloy slag; alkali-activated cementitious material; preparation; scanning electron microscope; hydration activity

中国是世界上锰矿资源储藏最为丰富的国家之一, 全国锰矿保有查明资源量 7.46 亿 t^[1]。近年来随着经济发展, 对锰及锰合金系列产品的需求量大增, 锰矿资源的开采和利用发展迅速, 但随之而来的

是锰金属或其合金冶炼后产生大量锰渣废弃物。据资料^[2]介绍, 每生产 1 t 金属锰至少产生 3.5 t 左右的锰渣, 目前中国废渣年排放量超过 200 万 t, 但是利用量却很少。锰渣堆放不仅占据大量的土地, 而

收稿日期: 2009-09-07

基金项目: 科技部国家高技术研究发展计划(863 计划)项目资助(2008aa031206)

作者简介: 王冲(1972-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水泥混凝土材料研究, (E-mail) chongwang@cqu.edu.cn.

且污染地表水、地下水及土壤,已造成了严重的环境污染(如图 1 所示)。根据产品种类及生产工艺等,锰废渣包括电解锰渣、锰合金渣等。目前对锰渣进行建材资源化利用的研究主要集中于硅酸盐水泥混凝土方面,例如:覃峰^[3-4]、李文斌^[5]、韩静云^[6-7]、Jean Péra^[8]、Moise's Frias^[9]、Amit Rai^[10]等人研究了将锰合金渣用做水泥混凝土掺合料或混合材,李坦平^[11]将电解锰渣煅烧后用于粉煤灰的活性激发,冯云^[2]进行了锰渣用于硅酸盐水泥混凝土缓凝剂的试验工作。Chopra^[12]、Taneja^[13]、Gakhariya^[14]、韩静云^[15]等研究了锰渣在硅酸盐水泥胶凝材料体系中的水硬活性。此外,锰渣也被用于制备凝石^[16]。



图 1 重庆某工厂排放的锰合金废渣

碱激发胶凝材料是一种性能优良的新型无机胶凝材料,目前制备碱激发胶凝材料的原料包括矿渣、粉煤灰和偏高岭土等,而锰渣用于制备碱激发胶凝材料鲜有报道,韩静云^[7]利用化学激发剂激发锰渣高炉废渣,其目的只是将活性激发后的锰渣少量取代水泥以制备混凝土。

该研究将磨细后的锰渣与磨细水淬高炉矿渣(GGBS)复合,在强碱作用下激发锰渣的水硬活性,制备碱-矿渣-锰渣胶凝材料,分析碱激发条件下磨细锰渣的活性。

1 原材料及试验方法

1.1 试验原料

1.1.1 胶凝组分 锰合金渣(Manganese Alloy Slag)取自重庆城口县五洲锰业有限公司,原渣为坚硬呈绿色的块状,磨细后使用。锰渣的化学成分列于表 1,磨细前的微观形貌如图 2,其 X 射线衍射图谱如图 3。

试验中,锰渣分别在振动磨中粉磨 30 min、60 min、90 min 使用,磨细后测试细度和表观密度见表 2。

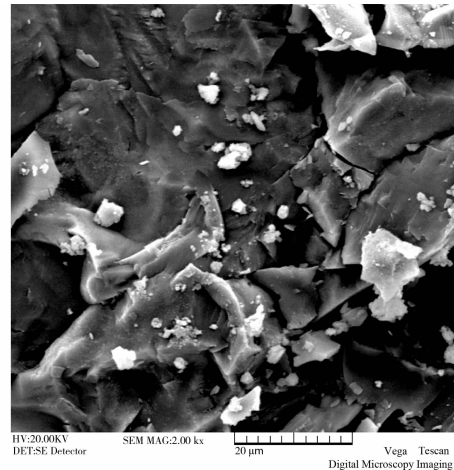


图 2 未磨锰渣的 SEM 照片

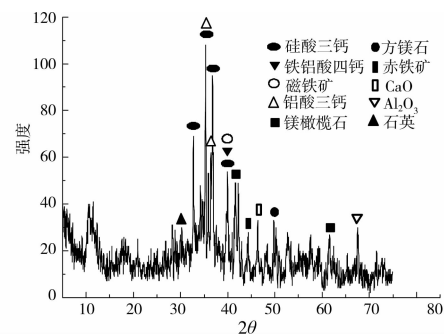


图 3 锰渣的 XRD 图谱

表 1 锰合金渣与矿渣的化学成分

胶凝组分	化学成分/%									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
锰合金渣	32.70	0.77	8.92	0.57	22.94	9.86	5.93	0.37	1.34	2.37
磨细水淬高炉矿渣	38.36	0.34	1.69	0.57	50.44	1.84	/	/	/	2.42

从表 1 可以看出,所采用的锰合金渣中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量较高,二者含量合计达到 41.62%。CaO 含量达到 22.94%。在提炼锰元素后,锰渣中 MnO 的含量为 5.93%。

锰渣的扫描电镜试验结果(图 2)显示,锰合金渣微观结构致密,无明显的晶体形貌特征。图 3 的

XRD 结果显示锰合金渣非晶体结构特征明显。经分析,此锰合金渣中的主要晶相有:硅酸三钙、铁铝酸四钙、磁铁矿、镁橄榄石、方镁石、赤铁矿、氧化钙、氧化铝、石英。化学成分及微观形态表明,锰合金渣具有潜在的水硬化活性。

表 2 不同粉磨时间时锰渣的细度与表观密度

粉磨时间/min	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	表观密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
30	344	2.93
60	421	3.00
90	526	3.02

矿渣 (Ground Granulated Blastfurnace Slag, GGBS) 采用重庆钢铁公司生产的水淬高炉矿渣, 在振动磨中磨细 1 h 使用, 矿渣粉的化学成分见表 1, 其比表面积为 $490 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

1.1.2 集料 试验所用集料为岳阳洞庭湖中砂, 细度模数 3.1, 表观密度 $2\ 690 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。

1.1.3 碱激发组分 常用的碱性激发剂包括一系列碱金属化合物, 如苛性碱 (NaOH、KOH), 硅酸盐 (如水玻璃)、硫酸盐、铝酸盐等。试验所用碱性激发剂为氢氧化钠, 为重庆川东化工(集团)有限公司化学试剂厂生产的产品, 白色片状固体。其 NaOH 含量大于 96.0%, 碳酸盐 (以 Na_2CO_3 计) 小于 1.5%。试验中 NaOH 以胶凝材料的质量百分比掺入。

1.2 试验方法

1.2.1 胶砂强度试验

试验方法参照水泥胶砂强度检验方法 (GB/T 17671—1999), 其中, 细集料采用岳阳洞庭湖中砂。试验配合比列于表 3。按表 3 配合比称料, 先将 NaOH 充分溶解于水中, 再搅拌、成型 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 胶砂试件, 静置 24 h 后拆模, 移至标准养护室, 分别测试其 3 d 和 28 d 龄期的抗压强度和抗折强度。

表 3 试验配合比

序号	矿渣/g	锰渣/g	水胶比	NaOH/g	砂/g	备注
1	500	0	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 90 min
2	400	100	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 90 min
3	300	200	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 90 min
4	200	300	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 90 min
5	100	400	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 90 min
6	0	500	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 90 min
7	300	200	0.5	10	1 350	锰渣粉磨 90 min
8	300	200	0.5	20	1 350	锰渣粉磨 90 min
9	300	200	0.5	40	1 350	锰渣粉磨 90 min
10	300	200	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 30 min
11	300	200	0.5	30	1 350	锰渣粉磨 60 min

1.2.2 微观测试 制备的碱-矿渣-锰渣胶凝材料在测试完 28 d 强度后, 随机选取大小约 1 cm^3 的碎块, 立即用丙酮反复冲洗、浸泡 24 h 以终止水化, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重, 置于真空下镀膜, 用扫描电镜观测试样。

2 试验结果与分析

2.1 碱-矿渣-锰渣胶凝材料的力学性能

2.1.1 NaOH 掺量对碱-矿渣胶凝材料强度的影响

首先通过试验确定了碱-矿渣-锰渣胶凝材料中碱性激发剂的适宜掺量, 试验结果示于图 4 与图 5。试验中碱的掺量分别为 2%、4%、6% 和 8%。

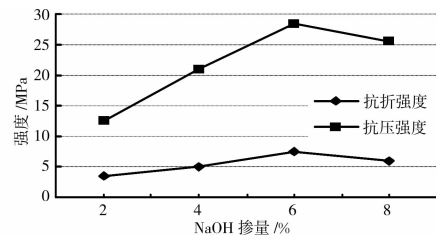


图 4 NaOH 掺量对碱-矿渣胶凝材料 3 d 强度的影响

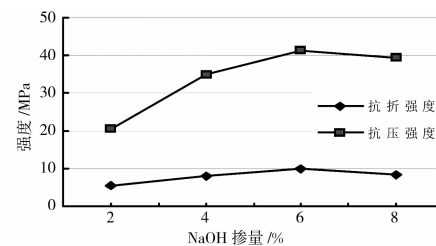


图 5 NaOH 掺量对碱-矿渣胶凝材料 28 d 强度的影响

分析图 4 和图 5 可知, NaOH 掺量为 2%~6% 时, 随 NaOH 掺量增加, 所制备的碱-矿渣胶凝材料的强度增加。当掺量为 6% 时, 试件抗压强度和抗折强度均达到最大, 其 3 d 抗压强度最高达到 28.5 MPa, 抗折强度达到 7.5 MPa, 28 d 时抗压强度和抗折强度分别达到 41.5 MPa 和 9.8 MPa。掺量增加到 8% 时, 强度下降。结果表明, 对于试验条件下碱-矿渣胶凝材料而言, 作为碱组分的 NaOH 最佳掺量为 6%。

2.1.2 锰合金渣掺量对碱-矿渣胶凝材料的影响

为探讨锰合金渣对碱-矿渣胶凝材料强度的影响, 试验中取同一种细度的锰渣 (粉磨 90 min, 比表面积为 $526 \text{ m}^2/\text{kg}$) 等质量取代碱-矿渣胶凝材料中的矿渣, 取代量分别为 20%、40%、60%、80% 和 100%, 测试取代前后胶砂试件 3 d 和 28 d 的抗折与抗压强度。试验结果如图 6 和图 7 所示。

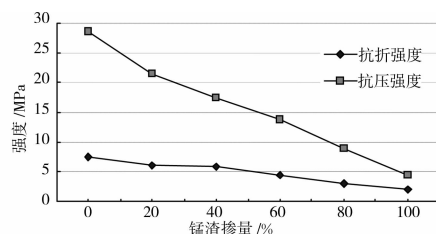


图 6 锰渣掺量对碱-矿渣-锰渣 3 d 强度的影响

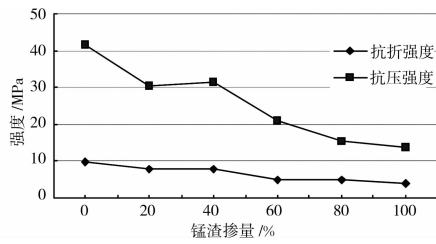


图 7 锰渣掺量对碱-矿渣-锰渣 28 d 强度的影响

图 6 和图 7 结果表明,随着锰渣掺量增加,除在 20%掺量和 40%掺量时强度稍有波动外,试件的 3 d 和 28 d 龄期时的强度总体呈降低趋势。不掺锰渣时,其 28 d 抗压强度为 41.5 MPa,抗折强度达到 9.8 MPa;锰渣掺量为 20%和 40%时,其 28 d 抗压强度均为 30.5 MPa 左右,抗折强度为 7.8 MPa 左右;锰渣掺量增加到 100%(即体系中胶凝材料只有锰渣,无矿渣)时,28 d 的抗压和抗折强度分别降低至 4.0 MPa 和 13.8 MPa。图 6 和图 7 结果亦显示,当体系中不加矿渣,只有锰渣为胶凝材料时,所制备的碱-锰渣胶凝材料仍具有一定的强度,结果表明磨细锰渣也具有一定的水化硬化性能,不过其活性低于磨细矿渣。

2.1.3 锰合金渣细度对碱矿渣胶凝材料强度影响

为了研究不同细度的锰合金渣对碱矿渣胶凝材料强度的影响,取定锰渣掺量为 40%,碱组分掺量为 6%进行试验。锰渣 3 种细度分别为:344 m²/kg、421 m²/kg 和 526 m²/kg,分别测定此碱-矿渣-锰渣胶凝材料 3 d 和 28 d 的抗折与抗压强度。试验结果示于图 8 和图 9。

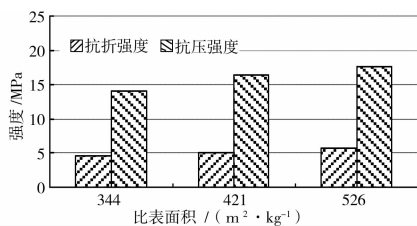


图 8 锰渣细度对碱-矿渣-锰渣胶凝材料 3 d 强度的影响

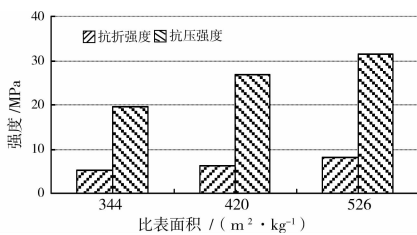


图 9 锰渣细度对碱-矿渣-锰渣胶凝材料 28 d 强度的影响

由图 8 和图 9 可知,锰合金渣的细度在 344~526 m²/kg 范围内时,所制备的碱-矿渣-锰渣胶凝材料的强度随细度的增加而增加,其 3 d 和 28 d 龄期的抗折和抗压强度均有所提高;从强度增加的角度

分析,锰合金渣的细度对抗压强度的影响比对抗折强度的影响大。试验结果显示,随着锰渣粉的比表面积增加,锰渣与碱之间的水化反应接触面积增加,锰渣的活性提高。此外,粉磨过程中,锰渣正常的团聚结构被打破,结构表面能提高,也使得锰渣的水硬活性增加。

2.2 微观结构分析

为探索锰渣对所制备的胶凝材料强度性能的影响机理,分别对不加锰渣、锰渣掺量为 20%,以及锰渣掺量为 100%时制备的胶凝材料的微观结构进行了分析,结果如图 10 所示。

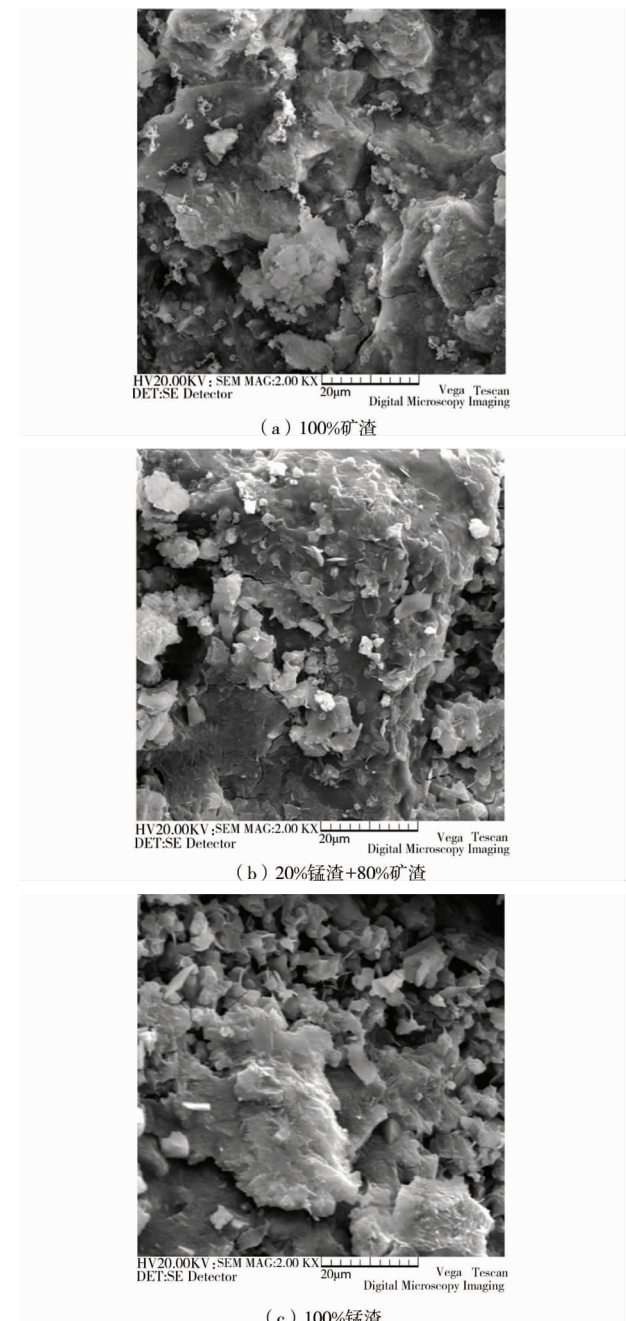


图 10 不同锰渣掺量时制备的胶凝材料的 SEM 试验结果(28 d 龄期)

由图 10 可以看出,该试验条件下,在碱性激发剂种类、掺量,及其它配比参数皆相同的情况下,碱激发矿渣材料的水化产物微观结构致密,空隙率较小,整个结构呈连续紧密的块状;以 20% 锰合金渣等质量取代矿渣后,水化产物的微观结构较前者疏松,散粒状物质明显,且孔隙较多;而不掺矿渣,以 100% 锰渣制备的碱-锰渣胶凝材料的水化产物孔隙率增大明显,松散状颗粒物质数量更多。微观试验结果显示,碱激发锰渣可生成一定的凝胶物质,锰渣具有一定的水硬活性,不过与矿渣相比,锰渣活性明显较低,这一结果与强度试验结果互相印证。

3 结 论

1) 该文试验条件下,随着锰渣掺量增加,碱-矿渣-锰渣胶凝材料的强度总体呈降低趋势;提高锰渣细度,所制备的胶凝材料强度亦随之增加。微观试验显示,锰渣取代矿渣后所制备的碱激发胶凝材料的水化产物结构明显变得疏松。结果表明,锰合金渣具有一定的水硬活性,但活性明显低于矿渣。

2) 锰合金渣完全可用于制备碱激发胶凝材料。不过,对于如何更好的激发锰渣的活性,以及碱激发锰渣材料的工程应用途径等问题,还需要进一步进行研究。

参考文献:

- [1] 严旺生. 中国锰矿资源与富锰渣产业的发展[J]. 中国锰业, 2008, 26(1): 7-11.
YAN WANG-SHENG. The development of Mn resource and rich-Mn slag [J]. China's Manganese Industry, 26(1): 7-11.
- [2] 冯云, 刘飞, 包先诚. 电解锰渣部分代石膏作缓凝剂的可行性研究[J]. 水泥, 2006(2): 22-24.
FENG YUN, LIU FEI, BAO XIAN-CHENG. Possibility of using manganese slag as one of cement setting retarder to replace part of gypsum[J]. Cement, 2006(2): 22-24.
- [3] 覃峰, 周盛. 锰渣水泥混凝土在港航工程中的应用研究[J]. 混凝土, 2009(3): 101-103.
QIN FENG, ZHOU CHENG. Application of manganese slag-cement concrete in harbor and channel engineering[J]. Concrete, 2009(3): 101-103.
- [4] 覃峰. 锰渣废弃物在建筑材料上的应用研究[J]. 混凝土, 2008(1): 64-68.
QIN FENG. Research on application of manganese slag waste in building material[J]. Concrete, 2008(1): 64-68.
- [5] 李文斌, 喻文国, 田斌守. 硅锰渣生产普通硅酸盐水泥[J]. 中国水泥, 2003(5): 57-58.
LI WEN-BIN, YU WEN-GUO TIAN BIN-SHOU. Producing Portland cement with silicomanganese slag, China Cement. 2003(5): 57-58.
- [6] 韩静云, 郜志海, 董苏波. 锰铁合金渣在混凝土中的应用[J]. 铁合金, 2006(4): 45-48.
HAN JIN-YUN, GAO ZHI-HAI, DONG SU-BO. Application of ferromanganese slag in concrete [J]. Ferro-Alloys, 2006(4): 45-48.
- [7] 韩静云, 郜志海, 张小伟. 化学激发剂对锰铁高炉废渣活性的影响[J]. 铁合金, 2005(5): 42-47.
HAN JIN-YUN, GAO ZHI-HAI, ZHANG XIAO-WEI. Influence of the chemical activator on the reactivity for waste residue from Fe-Mn blast furnace [J]. Ferro-Alloys, 2005(5): 42-47.
- [8] JEAN PÉRA, JEAN AMBROISE, MICHEL CHABANNET. Properties of blast-furnace slags containing high amounts of manganese[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 171-177.
- [9] MOISE'S FRIAS, M. ISABEL SA' NCHEZ DE ROJAS, JESU' S SANTAMARIA, et al. Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(3): 487-491.
- [10] AMIT RAI, J. PRABAKAR, C. B. RAJU, et al. Metallurgical slag as a component in blended cement [J]. Construction and Building Materials, 2002, 16(8): 489-494.
- [11] 李坦平, 谢华林, 何晓梅等. 煅烧电解锰渣-粉煤灰复合掺合料的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(3): 567-572.
LI TAN-PING, XIE HUA-LIN, HE XIAO-MEI, et al. Experimental study of calcined electrolysis manganese residue and fly ash complex admixture[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(3): 567-572.
- [12] CHOPRA K, TANEJA C A. Coordination state of aluminium, magnesium and manganese ions in synthetic slag glasses 1968[C]//Tokyo: VISCC, 1968(IV): 228-236.
- [13] TANEJA C A, TEHRI S P, SINGH M. High manganese, high alumina slag for cement manufacture [C] // Paris: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, 1980 (II): III-48-III-51.
- [14] GAKHARIYA R V, DANELIYA A I, MALYSHEV B N. Partial replacement of cement by ferroalloy manufacturing wastes in hydraulic-engineering concretes [J]. Energy Stroit, 1989(6): 12-13.
- [15] 韩静云, 郜志海. 高炉锰铁水淬矿渣活性的研究[J]. 铁合金, 2003(4): 1-4.
HAN JING-YUN, GAO ZHI-HAI. Study on reactivity of water-quenched slag from Fe-Mn blast furnace[J]. Ferro-Alloys, 2003(4): 1-4.
- [16] 清华大学, 北京科技大学. 一种以硅锰铁合金渣为主要原料的凝石胶凝材料: 中国, 200910076712.0[P]. 2009-06-24.

(编辑 胡英奎)