

# 电解锰渣用于水泥缓凝剂的生产研究

冯云<sup>1</sup>, 陈延信<sup>1</sup>, 刘飞<sup>2</sup>, 包先诚<sup>3</sup>

(1. 西安建筑科技大学粉体工程研究所, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省石头河水泥厂, 陕西 宝鸡 722300;  
3. 陕西省硅酸盐学会, 陕西 西安 710003)

**摘要:** 对废锰渣用于水泥缓凝剂进行了理论分析, 试验研究了废锰渣替代石膏作水泥缓凝剂的可行性。结果表明: 锰渣部分替代石膏作水泥缓凝剂其凝结时间、安定性、放射性检验均符合国家标准要求; 锰渣与石膏掺量总和在 6% ~ 7% (质量分数, 锰渣掺量不超过 5%) 比较适宜, 实际生产中当锰渣以 3% (质量分数) 掺入时, 可达到较好的使用效果。

**关键词:** 电解锰渣; 缓凝剂; 水泥; 石膏

中图分类号: TQ172.7; TV528.042.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0057-04

## Studies on replacement of gypsum by manganese slag as retarder in cement manufacture

FENG Yun<sup>1</sup>, CHEN Yan-xin<sup>1</sup>, LIU Fei<sup>2</sup>, BAO Xian-cheng<sup>3</sup>

(1. Institute of Powder Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;

2. Stone River Cement Plant of Shanxi Province, Baoji 722300, China; 3. Shanxi Ceramic Society, Xi'an 710003, China)

**Abstract:** The theoretical analysis and the studies on the feasibility on the basis of a series of experiments utilizing manganese slag as retarder in stead of gypsum in cement manufacture were carried out. The results indicated that the indexes including setting time, soundness and radioactivity of portland cement measure up to the national standard when gypsum was partially replaced by manganese slags; The total quantity of both manganese slag and gypsum is optimal between 6 wt% - 7 wt%, in which the quantity of manganese slag should be less than 5%. The good effect can be achieved when the quantity of manganese slag is 3 wt% in the actual cement production.

**Key words:** manganese slag; retarder; cement; gypsum

电解锰渣(以下简称锰渣)是工业电解锰的副产品,其外观为黑色稀糊状,风干后呈块状。我国的锰矿资源主要是含锰质量分数为 20% ~ 22% 的碳酸锰矿,每生产 1 t 金属锰至少约产生 3.5 t 的锰渣<sup>[1]</sup>。我国的电解锰生产能力目前已超过 60 万 t/a<sup>[2]</sup>,废渣年排放量已超过 200 万 t,但利用量却很少,估计全国锰渣积存量已超过 1 000 万 t,不仅占用了大量土地资源,而且随雨水冲刷也严重污染了环境,如果将锰渣长期堆放不加以利用,对环境特别是水资源的污染将会加剧<sup>[3]</sup>。据资料介绍,锰渣有以下利用途径:将锰渣用于制作蜂窝型煤燃料<sup>[4]</sup>;用煅烧锰渣取代部分水泥制成胶凝材料<sup>[5]</sup>;用废锰渣生产锰肥<sup>[6-7]</sup>;用废锰渣制取硫酸锰产品;经过处理的锰渣可用于制砖、铺路等<sup>[8]</sup>。这些利用途径虽很好,但受其产品产量和工艺成本的限制,对锰渣的利用量依然很小。

有关文献也报道过关于锰渣用作水泥缓凝剂<sup>[9-11]</sup>,但仅限于个别小水泥厂的个别试验与部分研究,并没有进行过系统研究和大规模使用。我国

水泥产量已超过 9.7 亿 t/a<sup>[12]</sup>,若能将锰渣广泛应用于水泥生产中,则每年能够利用的废锰渣量将是巨大的,产生的效益也将是很可观的。笔者利用与陕西省石头河水泥厂相邻的陕西省石头河电解锰厂排出的锰渣进行试验研究。

## 1 锰渣替代石膏用于水泥缓凝剂生产的可行性研究

### 1.1 缓凝机理

水泥熟料磨成细粉与水相遇后会很快凝固,致使无法施工,在粉磨时掺入石膏就可调节凝结时间。石膏之所以能作缓凝剂,一般认为,熟料的主要矿物之一——铝酸三钙(C<sub>3</sub>A)在石膏、石灰的饱和溶液中生成溶解度极低的硫铝酸钙,这些棱柱状的小晶体生长在水泥颗粒的表面上,成为一层薄膜,封闭了水泥组织的表面,阻滞了水分子及离子的扩散,减缓了水泥颗粒特别是 C<sub>3</sub>A 与硅酸三钙(C<sub>3</sub>S)的水化作用,从而延缓了水泥凝结过程,起到了调节水泥凝结时间的作用<sup>[11]</sup>。此外,适量石膏可提高水泥强度,

收稿日期:2005-11-04;修回日期:2005-12-19

作者简介:冯云(1975-),男,硕士生,主要从事无机非金属材料学方面的研究, fengyun30591@163.com。

因为石膏中的  $\text{SO}_3$  能与  $\text{C}_3\text{A}$ 、铁铝酸四钙 ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) 生成针状的硫铝酸钙,这种水化产物强度较高,且含结晶水较多,能在同样水灰比的条件下,降低水泥的空隙率,从而提高了水泥的强度、耐腐蚀性和抗冻性等性能。锰渣中富含  $\text{SO}_3$ ,化学成分分析结果见表 1。

表 1 锰渣的化学成分 质量分数/%

试样	烧失量	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
1	25.41	25.55	3.84	5.13	9.49	1.44
2	25.00	31.06 <sup>①</sup>	1.88	1.56	11.46	0.45
3	20.80	22.59	3.50	3.08	18.74	2.20

  

试样	$\text{SO}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Cl}^-$
1	19.74	3.95	1.26	0.16	0.005
2	25.62	4.00	—	—	—
3	19.30	5.00	—	—	—

注:①试样 2 中  $\text{SiO}_2$  成分包含了不溶物。

试验所用锰渣为陕西省石头河电解锰厂锰渣,其成分经多次检验,波动较大,表 1 所列为随机抽取

表 2 锰渣全部替代石膏作缓凝剂的性能试验

试样	烧失量/ %	$\text{SO}_3$ 质量分数/ %	细度/ %	凝结时间/ min		抗折强度/ MPa		抗压强度/ MPa		28 天抗 压强度下 降率/%	矿渣掺量 质量分数/ %	锰渣掺量 质量分数/ %	石膏掺量 质量分数/ %
				初凝	终凝	3 天	28 天	3 天	28 天				
1	2.1	2.43	7.1	170	240	5.9	8.5	31.9	58.1	0	6	0	5
2	1.6	1.68	5.6	155	220	5.2	7.4	26.5	55.3	4.8	6	6	0
3	1.6	2.00	6.2	170	255	5.6	8.3	27.6	52.7	9.3	6	8	0
4	1.6	2.29	6.5	155	275	5.6	8.0	28.3	52.3	10.0	6	10	0
5	1.6	2.60	6.9	150	270	5.6	7.7	29.5	49.2	15.3	6	12	0

试验结果表明:各试样经安定性检测均合格,锰渣具有调节水泥凝结时间的作用,初凝和终凝时间均符合 GB175—1999 标准要求。锰渣与石膏分别作为缓凝剂掺入,相比较可知,锰渣掺入后其水泥强度有所下降,3 天抗压强度下降幅度较大(下降 9.5%~16.9%);28 天各试样抗压强度依次下降 4.8%、9.3%、10.0%、15.3%。故从这一角度出发,锰渣全部替代石膏掺入量在 6%(质量分数)左右为宜。

### 1.2.2 锰渣部分替代石膏作水泥缓凝剂

为减少以锰渣完全替代石膏作缓凝剂所带来的水泥力学性能下降的负作用,笔者又进行了用锰渣部分替代石膏作缓凝剂的试验。试验采用陕西省石头河水泥厂熟料、陕西省浦城钢厂矿渣、二水石膏(化学成分如表 3 所示)和陕西省石头河电解锰厂锰渣。试验方法同上,各种材料掺量及试验结果如表 4 所示。试样 1 为掺入质量分数为 6% 矿渣、5% 石

3 个试样的化学成分,其主要存在形式是低温合成的无水硫酸钙,其溶解度高于二水石膏,溶解速度略低于二水石膏,故可以推断锰渣替代(或部分替代)天然石膏作水泥缓凝剂在理论上是可行的。

### 1.2 试验研究与结果分析

取回转窑熟料、矿渣分别与适量的二水石膏或锰渣混合,在实验室用  $\phi 500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$  小磨机粉磨至一定细度,按照国家标准 GB175—1999 进行全套物理性能检验。

#### 1.2.1 锰渣全部替代石膏作水泥缓凝剂

试样 1 为未加锰渣而石膏掺量为 5%(质量分数)、矿渣掺量为 6%(质量分数)的普通硅酸盐水泥对比样;试样 2~5 为掺入不同量锰渣的水泥试样。试验材料:陕西省眉县水泥厂回转窑熟料、陕西省宝鸡红光铁厂水渣、二水石膏和表 1 所示的 1 号锰渣。用锰渣全部取代石膏作水泥缓凝剂的试验结果如表 2 所示。

膏的普通硅酸盐水泥对比样;试样 2~5 为锰渣、石膏不同掺入量时的水泥试样。采用石头河电解锰厂堆场锰渣, $\text{SO}_3$  质量分数为 26.23%。

表 3 熟料、矿渣、石膏的化学成分 质量分数/%

项目	烧失量	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\Sigma^{\text{①}}$
熟料	0.14	22.16	3.60	5.30	64.85	1.60	1.26	98.91
矿渣	1.72	29.15	3.77	11.56	43.15	7.31	—	96.61
石膏 <sup>②</sup>	—	—	0.12	2.04	31.66	0.72	41.06	—

注:① $\Sigma$ 表示熟料与矿渣的前 7 项化学成分质量分数的和;②石膏结晶水质量分数 17.21%,不溶物质量分数 4.98%。

表 4 数据表明:以锰渣替代部分石膏作水泥缓凝剂,其凝结时间、安定性均符合 GB175—1999 标准要求。电解锰渣和石膏总掺量在质量分数为 6%~7%,试样 2、3、4、5 和以单掺石膏的试样 1 相比,3 天和 28 天强度接近,下降率较低(28 天抗压强度下降率最大值仅为 3.8%)。

表4 锰渣部分替代石膏作缓凝剂的性能试验

试样	烧失量/ %	SO <sub>3</sub> 质量 分数/ %	MgO 质量 分数/ %	比表 面积/ m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	凝结时间/ min		抗折强度/ MPa		抗压强度/ MPa		28天抗 压强度下 降率/%	矿渣掺量 质量分数/ %	锰渣掺量 质量分数/ %	石膏掺量 质量分数/ %
					初凝	终凝	3天	28天	3天	28天				
1	2.07	3.15	2.07	318	125	185	5.5	8.4	24.9	42.5	0	6	—	5.0
2	1.41	2.60	2.30	320	105	205	5.1	8.4	23.7	42.3	0.5	6	2	4.0
3	1.50	2.68	2.27	321	104	149	5.3	7.8	23.3	40.9	3.8	6	3	3.0
4	1.47	2.69	2.27	317	77	137	5.2	8.1	23.5	42.1	0.9	6	4	2.5
5	1.43	2.86	2.21	314	89	169	4.7	8.5	23.7	41.2	3.1	6	5	2.0

### 1.2.3 不同存放状态锰渣作水泥缓凝剂

陕西省石头河电解锰厂自投产后排出的废锰渣一直未被利用,有的堆放已达10年之久,物理、化学性能均已发生变化,故对长期存放于堆场的锰渣和新

近排放的锰渣试样进行了平行试验研究,结果如表5所示。试验所用熟料、矿渣成分同表3,试样1和2为堆场长期自然堆放的锰渣,SO<sub>3</sub>质量分数为26.23%,试样1'和2'为新排放的锰渣,SO<sub>3</sub>质量分数为24.33%。

表5 2种不同存放状态锰渣作水泥缓凝剂的性能试验

试样	烧失量/ %	SO <sub>3</sub> 质量 分数/ %	MgO 质量 分数/ %	比表 面积/ m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	凝结时间/ min		抗折强度/ MPa		抗压强度/ MPa		矿渣掺量 质量分数/ %	锰渣掺量 质量分数/ %
					初凝	终凝	3天	28天	3天	28天		
1	0.56	1.61	2.43	326	51	121	4.6	8.1	23.7	46.0	6	3
1'	0.58	1.69	2.21	331	80	155	4.4	7.5	20.2	39.4	6	3
2	1.06	2.11	2.39	339	137	262	3.8	7.4	17.1	36.4	6	6
2'	1.15	2.41	2.41	326	79	184	3.5	6.6	16.2	29.2	6	6

表5试验结果表明:各试样安定性均符合GB175—1999标准要求,长期堆放的锰渣与新近排放锰渣掺入水泥中作缓凝剂,3天、28天抗折与抗压强度前者均优于后者。不同试样间结果差异很大,主要原因可能是由于锰渣酸度及其他杂质含量不同有关。因为在电解锰生产工艺中有过量的硫酸参与反应,同时也生成了硫酸盐等杂质。因此,实际生产加入锰渣时,注意不同堆放期的锰渣要分开使用,并应重视均化和检验工作。

### 1.3 放射性检验

关于因锰渣等原料的掺入对水泥放射性的影响,陕西省石头河水泥厂曾将掺有锰渣的试样和生

产样水泥多次送往有关质检部门检验,放射性检验结果均合格。

## 2 生产实践

根据上述的试验掺量,并结合锰渣成分的波动性,确定锰渣的生产掺量为3%(质量分数),在水泥磨配料站的石膏下料仓旁加入,石膏的掺量根据出磨水泥的SO<sub>3</sub>含量由电子计量称调节给料量。通过近1年的稳定生产,水泥质量稳定,安定性检测均合格,取得了较好的经济效益。掺入质量分数为3%锰渣的水泥质量情况如表6所示。

表6 掺入质量分数为3%锰渣的P.O.32.5R水泥质量情况

试样	比表面积/ m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>	标准稠度/%	凝结时间/min		SO <sub>3</sub> 质量 分数/%	MgO 质量 分数/%	烧失量/%	锰渣掺量 质量分数/%	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			初凝	终凝					3天	8天	3天	8天
1	326	27.3	130	190	2.88	1.60	0.79	3.0	4.1	7.9	18.0	40.0
2	297	27.7	125	200	3.07	1.80	1.00	3.0	3.8	7.8	17.9	41.2
3	321	28.6	130	205	3.09	1.52	0.91	3.0	4.1	8.3	18.8	43.6
4	329	26.5	140	200	3.07	1.74	1.05	3.0	4.3	8.6	18.5	42.3

放射性送检结果表明:放射性检验结果均远低于标准要求。根据生产记录,掺入 3% (质量分数) 锰渣的 P.O.32.5R 水泥的矿渣掺量与以前不掺锰渣的同品种水泥矿渣掺量相同,但是石膏掺量却减少了 1.5% ~ 2.0% (质量分数),水泥实物质量仍然符合国家标准要求。

### 3 经济效益分析

(1) 根据上述实际生产数据,从经济角度出发进行效益分析。以生产能力为 20 万 t/a 的水泥厂数据为例,锰渣掺入量按 3.0% (质量分数) 计算,节约石膏按 1.5% (质量分数) 计算,石膏成本价格以 100 元/t、出厂水泥价格 280 元/t 计算,则每年因锰渣的掺入而增加的水泥产量为 3 000 t,折合人民币 84 万元;每年因利用工业废锰渣而节约的石膏量为 3 000 t,折合人民币 30 万元;每年利用锰渣量为 6 000 t。即每年增加的总经济效益为 114 万元,并且可利用废锰渣 6 000 t。

(2) 我国目前水泥年产量已超过 9.7 亿 t<sup>[11]</sup>,如果将其中的 0.5 亿 t 水泥利用废锰渣作缓凝剂,则每年可使水泥产量增加 75 万 t,折合人民币 2.1 亿元;节约石膏资源 75 万 t,折合人民币 0.5 亿元,总经济效益 2.6 亿元;利用锰渣量 150 万 t。若按照此利用率,目前积存的 1 000 万 t 锰渣估计 7 年时间内便可利用完。

### 4 结论与展望

(1) 利用工业废锰渣部分替代石膏作水泥缓凝剂,在理论、试验和生产实践上证明均是可行的。

(2) 锰渣与石膏掺量总质量分数在 6% ~ 7% (锰渣最高掺入质量分数不能超过 5%) 比较适宜,实际生产中掺入质量分数 3% 的锰渣比较合适。

(3) 利用锰渣时一定要做好锰渣的均化和计量工作。由于全国的锰矿品位及电解锰的生产工艺不尽相同,所以使得各个单位电解锰工艺排放的锰渣成分可能差别较大,由此而引起的锰渣掺量和水泥质量变化还有待于针对具体的锰渣进行试验研究来确定。

电解废锰渣部分替代石膏作水泥缓凝剂对于节约石膏资源、利用工业废渣和保护环境等方面意义重大,值得在水泥工业中推广应用。

### 参考文献

- [1] 谭柱中. 世界锰矿石深加工技术的发展[J]. 中国锰业, 1997, 15(4): 30 - 34.
- [2] 谭柱中. 发展中的中国电解锰工业[J]. 中国锰业, 2003, 21(4): 1 - 5.
- [3] Bilinski H, Kwokal Z, Branica M. Formation of some manganese minerals from ferromanganese factory waste disposed in the Krka River Estuary[J]. Water Research, 1996, 30(3): 495 - 500.
- [4] 王槐安. 电解金属锰废渣返土还真的试验研究[J]. 中国锰业, 1998, 16(4): 37 - 39.
- [5] 柯国军, 刘撰伯. 电解金属锰废渣胶凝材料[J]. 房材与应用, 1995(4): 19 - 20.
- [6] 邓建奇. 利用废锰渣制造锰肥的工艺[J]. 磷肥与复肥, 1997(3): 14 - 16.
- [7] 刘玲. 电解金属锰废渣磷化处理制全价肥的方法[J]. 现代化工, 1998, 18(1): 53.
- [8] 姚俊, 周方钦, 麻明友, 等. 电解锰生产过程中的环境污染问题及对策的研究[J]. 占首大学学报: 自然科学版, 1997, 18(4): 60 - 62.
- [9] 关振英. 电解锰生产废渣用作水泥生产缓凝剂的研究[J]. 中国锰业, 2000, 18(2): 36 - 37.
- [10] 曾木森. 用废锰渣代替部分石膏并改善水泥颜色[J]. 水泥, 2000(6): 13 - 14.
- [11] 高松林, 冯云, 宋利峰, 等. 电解锰渣替代石膏作水泥调凝剂的试验[J]. 水泥技术, 2001(6): 75 - 76.
- [12] 孔祥忠. 中国水泥行业规模和技术装备现状[J]. 中国建材, 2005(5): 34 - 38. ■

## 《全国粉体加工设备购销指南》(第二版) 征订

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于 2001 年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于 2003 年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的 1041 家增加到 1651 家,同时收录了 100 多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包埋、干

燥、成型、烧结、供料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价 100 元人民币。

户名: 北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号: 230101040001610

开户行: 农行亚运村支行营业部

联系人: 杨瑞影

单位: 中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址: 北京安外小关街 53 号(100029)

电话: 010 - 64444105/025 转分机 842

传真: 010 - 64437104