

DOI: 10.13205/j.hjgc.202507022

余志元, 郭靖奇, 许友泽, 等. 复合造孔剂制备电解锰渣基多孔陶瓷性能研究及工艺优化[J]. 环境工程, 2025, 43(7): 202–209.

YU Z Y, GUO J Q, XU Y Z, et al. Performance and process optimization of porous ceramics prepared from electrolytic manganese residue using composite pore-making agents[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(7): 202–209.

复合造孔剂制备电解锰渣基多孔陶瓷性能研究及工艺优化

余志元¹ 郭靖奇^{1,2} 许友泽¹ 戴欣^{1*}

(1. 湖南省环境保护科学研究院 水污染控制技术湖南省重点实验室, 长沙 410004;

2. 中南林业科技大学 生命与环境科学学院, 长沙 410000)

摘要: 电解锰渣(EMR)是电解锰工业中产生的过滤酸渣, 含有大量有害物质, 其堆存隐患已成为电解锰行业可持续发展的制约因素。EMR中含有大量SiO₂, 故可作为制备EMR基多孔陶瓷等建筑材料的原料, 实现无害化资源化处理。以EMR作为陶瓷骨料, 以高岭土为黏结剂, 研究淀粉和白云石两种不同成孔机制的造孔剂对EMR基多孔陶瓷综合性能和重金属吸附能力的影响, 进一步探究复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷的最优工艺参数。结果表明: 采用15%白云石和15%淀粉的复合造孔剂制备的EMR基多孔陶瓷, 同时具有高气孔率和高抗压强度。研究结果可为开发高性能EMR基多孔陶瓷材料提供工艺和数据参考, 进而推动电解锰行业可持续发展。

关键词: 电解锰渣; EMR基多孔陶瓷; 复合造孔剂

Performance and process optimization of porous ceramics prepared from electrolytic manganese residue using composite pore-making agents

YU Zhiyuan¹, GUO Jingqi^{1,2}, XU Youze¹, DAI Xin^{1*}

(1. Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Hunan Research Academy of Environmental Sciences, Changsha 410004, China; 2. College of Life and Environmental Sciences, Central South University Forestry & Technology, Changsha 410000, China)

Abstract: Electrolytic manganese residue (EMR) is a kind of acidic solid waste which generated from filtration process in the manganese electrolysis industry. It contains a large quantity of harmful substances including heavy metals, and exhibits also high acidity. Inappropriate storage of EMR may cause serious environmental pollution. Proper disposal of EMR has become a critical constraint on development of manganese electrolysis industry. EMR contains a large amount of SiO₂, making it suitable as a raw material for producing EMR-based porous ceramics and other building materials, thereby enabling harmless and resource-efficient treatment. This could be a promising technical route to achieve bulk utilization of EMR. In this study, EMR was used as the ceramic aggregate, and kaolin was used as the binder to produce ceramics. The performance of two types of pore-forming agents, starch and dolomite, which have different pore-forming mechanisms was investigated. The porosity,

收稿日期: 2024-06-03; 修改日期: 2024-12-18; 接收日期: 2025-01-20

基金项目: 湖南省重大科技攻关项目“锰渣与矿涌水低成本治理关键技术攻关与示范”(2023ZJ1090); 湖南省重点研发计划“电解锰渣全量无害化资源化与渣场污染控制技术及示范”(2023SK2061); 湖南省重点研发计划“电解锰氨气污染高效治理关键技术研发及应用”(2025AQ2002)

第一作者: 余志元(1987—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为固体废物资源化技术研发和环境管理。csuzyz@126.com

*通信作者: 戴欣(1989—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为固体废物资源利用与新污染物治理。xindaichn@aliyun.com

water absorption, bulk density, compressive strength, and heavy metal adsorption capacity of EMR-based ceramics prepared with different binders were compared. Furthermore, the optimal process parameters for producing EMR-based porous ceramics were systematically discussed. The results showed that the EMR-based porous ceramics prepared with a composite pore-forming agent (doped with 15% dolomite and 15% starch) exhibited both high porosity and high compressive strength. These ceramics can be used as building materials or heavy metal adsorbents. The research findings provide valuable insights for developing high-performance EMR-based porous ceramic materials, thereby advancing the sustainable development of the electrolytic manganese industry.

Keywords: electrolytic manganese residue; EMR-based porous ceramics; composite pore-forming agent

0 引言

锰(Mn)是国家重要的战略资源之一,广泛应用于钢铁、化工、航天等行业^[1]。中国“锰三角”是指锰矿储量丰富的湘西花垣、黔北松桃、渝东秀山交界地区。目前,“锰三角”数十座锰渣场的4000多万t锰渣^[2],渗漏污染隐患突出,不仅侵占土地资源,渗滤液还会污染水体^[3]。据2022年统计数据,花垣县当年新增锰渣26万t,如何实现花垣县新产电解锰渣(electrolytic manganese residue, EMR)高值利用,帮助锰行业企业落实治污主体责任,实现可持续发展,已成为现阶段研究聚焦的技术瓶颈。

电解锰渣的资源化,即再次提取MnO₂组分,会导致加工用硫酸、氨水和设备等成本大幅上升。因此,电解锰渣的无害化处置是当前研究的主流方向,具体包括Mn和NH₄⁺-N的去除或固化^[4,5],其中以水洗、酸洗等为代表的Mn和NH₄⁺-N去除方法投资大、能耗高,产生的污水会造成二次污染^[6],而利用锰渣中含有大量的SiO₂、Al₂O₃等与天然砂石类似的组分,制备路基、陶粒、陶瓷等建筑材料^[7-14],实现锰渣的无害化和高值利用,极具应用前景^[15,16]。杨祥瑾等^[17]研究发现,造孔剂的种类在制备EMR基多孔陶瓷时对其气孔率等性能具有决定性影响,单一造孔剂易在某一温度下分解,使得陶瓷产品开裂,因此利用复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷已成为开发高性能材料、解决其耐久性问题的有效策略^[18,19]。本研究以高岭土为黏结剂,研究具有不同成孔机制的生物质造孔剂(淀粉)和热分解造孔剂(白云石)对EMR基多孔陶瓷性能的影响,探究烧结温度、掺烧量对复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷综合性能的影响,旨在开发出满足规模化生产和市场应用需求的EMR基多孔陶瓷材料。

1 材料与方法

1.1 试验材料

电解锰渣(取自湘西自治州花垣县某电解锰

厂);白云石[购自拓亿新材料(广州)有限公司];淀粉(购自国药集团化学试剂有限公司);高岭土(购自广州弘海化工科技有限公司)。

1.2 EMR基多孔陶瓷的制备

将电解锰渣研磨过筛,与造孔剂(淀粉、白云石)、黏结剂(高岭土)混合球磨8h,烘干后于10MPa下压片成型,再通过管式炉进行煅烧,制得EMR基多孔陶瓷。

1.3 EMR特性的表征方法

采用扫描电子显微镜(Tescan Mira 4, SEM)观察电解锰渣和EMR基多孔陶瓷的形貌。以水为分散介质,配制电解锰渣分散液,经超声处理1min,采用激光粒度分析仪(Master size 2000, LPA)分析电解锰渣的粒度。采用X射线荧光光谱仪(Axiosm AX, XRF)分析电解锰渣的化学成分。采用X射线衍射仪(Rigaku D/max2550VB/PC, XRD)收集扫描范围2 θ 为10~80°的表征数据,分析电解锰渣和EMR基多孔陶瓷的物相组成。

1.4 EMR基多孔陶瓷性能的表征方法

气孔率、吸水率、体积密度和抗压强度等参数是评价陶瓷材料性能的重要指标。其中,气孔率 Q 指材料开口气孔的体积占总体积的比例^[20];吸水率 W 指样品的开口气孔吸收水的质量与样品干重的质量比^[21];体积密度 D 指样品干重与总体积的比值^[22];抗压强度 σ_c 表示材料所承受的极限压力值, N/m²^[23],本研究采用CSS-44100型电子万能试验机进行测试,十字压头速度为0.2mm/min。各指标计算式分别见式(1)~(4):

$$Q = (M_2 - M_1) / (M_2 - M_3) \times 100\% \quad (1)$$

$$W = (M_3 - M_1) / M_1 \times 100\% \quad (2)$$

$$D = \rho / \rho_0 \times 100\% \quad (3)$$

$$\sigma_c = F / A \quad (4)$$

式中: M_1 、 M_2 和 M_3 分别为干燥质量、空气中的饱和质

量和水中的饱和质量, g ; ρ 和 ρ_0 分别为材料体积密度和粉末密度, g/m^3 ; F 为材料所能承受的最大压力, N ; A 为受力面积, m^2 。

1.5 毒性浸出测试

参照 HJ 1241—2022《锰渣污染控制规范》对 EMR 基多孔陶瓷进行浸出毒性测试,测定样品中重金属和 NH_4^+-N 的浸出浓度。具体试验步骤如下:称取 100 g 样品,加入 2 L 提取瓶中,按液固比为 10:1 (L/kg) 计算出所需浸出液的体积,加入纯水后盖紧瓶盖,垂直固定于水平振荡器上。振荡频率为 (110 ± 10) 次/min、振幅为 40 mm。室温下振荡 8 h 后取下提取瓶,静置 16 h。浸出过程中有气体产生时,定时在通风橱中打开提取瓶,释放压力。随后将得到的浸出液通过 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤后,采用电感耦合等离子体光发射光谱(ICP-OES)测试测定重金属浸出浓度。此外,参照 HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》和 GB/T 205—2000《铝酸盐水泥化学分析方法》中的纳氏试剂分光光度法测定 NH_4^+-N 的浸出浓度。

2 结果与分析

2.1 电解锰渣的表征

电解锰渣的化学组成如表 1 所示。可知:其化学成分主要为 SiO_2 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaO 。其中, SiO_2 和 Al_2O_3 成分占比总和超 50%,与常规制备陶瓷所用的黏土类原料成分接近。因此,电解锰渣可作天然黏土材料的潜在替代品。

表 1 电解锰渣的化学组成(XRF)

Table1 Chemical composition of EMR by X-ray

主要成分	fluorescence (XRF)							总含量
	SiO_2	SO_3	MnO	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	其他	
占比	46.62	26.70	0.10	13.47	1.58	8.19	3.35	100.00
绝对误差	0.10	0.01	0.10	0.10	0.04	0.08	0.09	-

2.2 单一造孔剂对 EMR 基多孔陶瓷性能的影响

在成型压力为 10 MPa、烧结温度为 970 $^{\circ}C$ 、烧制时间为 3 h 的条件下探究单一造孔剂对 EMR 基多孔陶瓷性能的影响,结果如图 1 所示。可知:随着淀粉掺杂量(质量分数,下同)从 2.5% 增加至 30%,EMR 基多孔陶瓷的气孔率和吸水率分别从 30.33% 和 14.48% 增至 45.82% 和 30.35%(图 1a),而体积密度和抗压强度分别从 2.09% 和 35.62% 降至 1.5% 和 10.26%(图 1b)。随着白云石掺杂量从 2.5% 增加至

30%,EMR 基多孔陶瓷的气孔率、吸水率分别从 27.56% 和 12.44% 增大至 33.49% 和 16.67%(图 1a),而体积密度和抗压强度分别从 2.22% 和 57.58% 减小至 2.01% 和 50.43%(图 1b)。这是因为造孔剂在高温烧结过程中燃尽或挥发会在陶瓷内留下空隙,进而形成孔道,提高了陶瓷的气孔率,使内部结构变得疏松,降低了体积密度和抗压强度,从而具有较高的吸水率。然而,当白云石掺杂量 $>20\%$ 时,气孔率和吸水率出现降低趋势,抗压强度从 39.25 MPa 升高至 50.43 MPa,这是由于白云石在高温下会分解形成 MgO ,起到烧结助剂的作用^[24],分解产生的玻璃相将部分气孔填充,增加了结构的致密性,进而增加了陶瓷材料的抗压强度。上述结果表明:淀粉作为造孔剂,对陶瓷材料孔结构的形成有着良好效果,但往往以降低其抗压强度为代价;而以白云石为造孔剂的陶瓷材料能保持相对较好的抗压强度。因此,根据应用需求,提出一种合适的造孔剂掺杂方案对高性能的 EMR 基多孔陶瓷材料的开发至关重要。

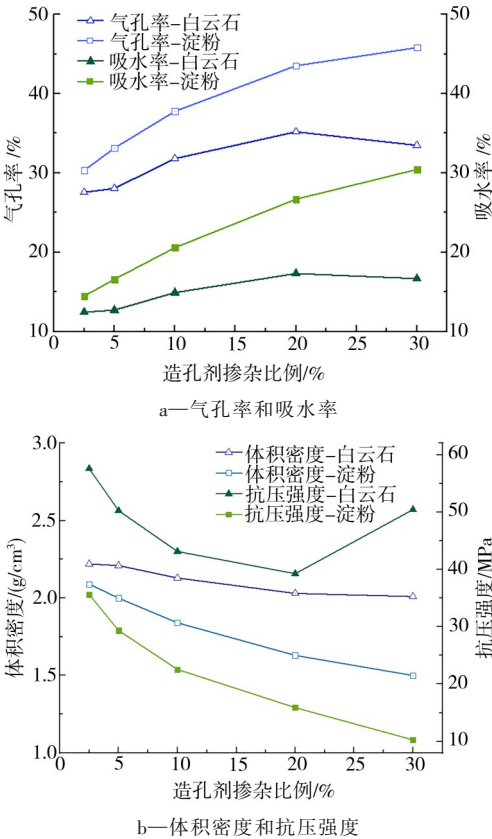


图 1 造孔剂掺杂量对 EMR 基多孔陶瓷综合性能的影响

Figure 1 Effects of pore-forming agent doping content on comprehensive performance of EMR-based porous ceramics

为探究工艺参数对 EMR 基多孔陶瓷性能的影响,以高岭土为黏结剂,以淀粉为造孔剂,进行五因素四水平的正交试验,设计参数和性能参数分别如表 2、3 所示,并最终得到五因素四水平正交试验的极差分析结果如表 4 所示。可知:影响气孔率的各因素极差从大到小的顺序为淀粉、烧结温度、高岭土、成型压力和烧结时间;影响吸水率的各因素极差从大到小的顺序为淀粉、烧结温度、成型压力、高岭土和烧结时间;影响体积密度的各因素极差从大到小的顺序为淀粉、烧结温度、高岭土、成型压力和烧结时间。影响抗压强度的各因素极差从大到小的顺序为烧结温度、淀粉、烧结时间、成型压力和高岭土。综上,影响抗压强度的最大因素为烧结温度,而抗压强度是限制陶瓷作为建筑材料进行应用的重要参数。部分样品的吸附性能测试结果如表 5 所示。可知:EMR 基多孔陶瓷对各种重金属离子均具有明显的吸附效果,受工艺参数影响较小,且吸附能力顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$,其对 Cr^{6+} 吸附能力最差,这是因为 Cr^{6+} 在废水中以阴离子的形式存在,而 EMR 基多孔陶瓷主要以静电吸附机制为主^[25,26]。上述结果表明:本研究制备的 EMR 基多孔陶瓷均具有突出的重金属吸附能力,未来可在废水处理领域得到应用。

2.3 复合造孔剂制备 EMR 基多孔陶瓷的工艺参数比选

陈钊等^[27]、Bouzerara 等^[28]研究表明:高岭土作为黏结剂与 MgO 、 CaO 混合会分解形成更多的孔隙,而白云石作为 MgCO_3 和 CaCO_3 的替代物,也有助于气孔率的提高,且具有更高的经济性^[29]。因此,在 5% 高岭土和 15% 白云石体系中掺入 0~20% 淀粉,进而研究复合造孔剂对 EMR 基多孔陶瓷综合性能的优化效果。由于烧结温度是抗压强度中关键的影响因素,首先对白云石-淀粉复合造孔剂制备 EMR 基多孔陶瓷的最优烧结温度进行探究。当烧结温度 $> 970\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间,气孔率下降明显(图 2a),此时,以 15% 白云石+15% 淀粉为复合造孔剂制备的 EMR 基多孔陶瓷抗压强度为 36.7 MPa(图 2b),达到建筑材料的抗压强度标准 35 MPa。同样地,吸水率(图 2c)和体积密度(图 2d)分别在高于烧结温度($970\text{ }^{\circ}\text{C}$)后呈明显下降和上升趋势,综合考虑性能和工艺能耗, $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为制备 EMR 基多孔陶瓷的最优烧结温度。

在此基础上,进一步探究掺杂量对 EMR 基多孔

表 2 五因素四水平的正交试验的设计参数

Table 2 Design parameters of five. factor and four. level orthogonal test

序号	烧结温度 (A)/ $^{\circ}\text{C}$	烧结时间 (B)/ $^{\circ}\text{C}$	淀粉 (C)/%	高岭土 (D)/%	成型压力 (E)/MPa
1	①(940)	①(1)	①(5)	①(5)	①(5)
2	①	②(2)	②(10)	②(10)	②(10)
3	①	③(3)	③(15)	③(15)	③(15)
4	①	④(4)	④(20)	④(20)	④(20)
5	②(970)	①	②	③	④
6	②	②	①	④	③
7	②	③	④	①	②
8	②	④	③	②	①
9	③(1000)	①	③	④	②
10	③	②	④	③	①
11	③	③	①	②	④
12	③	④	②	①	③
13	④(1030)	①	④	②	③
14	④	②	③	①	④
15	④	③	②	④	①
16	④	④	①	③	②

表 3 五因素四水平的正交试验的设计参数以及对应样品的性能参数

Table 3 Performance parameters of corresponding samples of five factor and four level orthogonal test

样品编号	气孔率/%	吸水率/%	体积密度/ (g/cm^3)	抗压强度 /MPa
1	18.03	34.54	1.9153	21.7
2	24.25	43.95	1.8127	29.4
3	33.88	56.99	1.6824	38.9
4	37.03	58.68	1.6824	49.7
5	27.28	45.82	1.6792	36.4
6	18.36	37.32	2.0323	47.3
7	39.99	60.11	1.5033	26.4
8	38.45	59.35	1.5433	29.0
9	31.40	51.62	1.6439	41.7
10	34.24	52.83	1.5432	26.5
11	16.55	33.26	2.0097	75.6
12	19.39	36.92	1.9041	58.8
13	32.82	54.96	1.6749	41.3
14	31.84	54.25	1.7039	56.4
15	14.96	30.05	2.0080	75.9
16	15.21	30.32	1.9928	83.5

陶瓷性能的影响结果如图 3a 所示。可知:当白云石掺杂量为 15% 时,随着淀粉掺杂量从 0% 增加至 20%,EMR 基多孔陶瓷的气孔率和吸水率分别从

表 4 五因素四水平正交试验的极差分析
Table 4 Range analysis of a five-factor, four-level orthogonal test

项目因素		烧结温度 (A)/°C	烧结时间 (B)/h	淀粉 (C)/%	高岭土 (D)/%	成型压力 (E)/MPa
气孔率	K ₁	113.183	109.536	68.158	109.250	105.687
	K ₂	124.090	108.685	85.882	112.064	110.849
	K ₃	101.577	105.375	135.574	110.610	104.444
	K ₄	94.830	110.083	144.066	101.757	112.699
	k ₁	28.296	27.384	17.040	27.312	26.422
	k ₂	31.023	27.171	21.471	28.016	27.712
	k ₃	25.394	26.344	33.893	27.652	26.111
	k ₄	23.708	27.521	36.016	25.439	28.175
	极差	29.260	4.708	75.908	10.307	8.255
	最优方案	2	4	4	2	4
吸水率	K ₁	194.162	186.939	135.432	185.822	176.765
	K ₂	202.595	188.356	156.731	191.514	186.002
	K ₃	174.631	180.409	222.216	185.959	186.194
	K ₄	169.575	185.259	226.584	177.668	192.003
	k ₁	48.540	46.735	33.858	46.455	44.191
	k ₂	50.649	47.089	39.183	47.878	46.500
	k ₃	43.658	45.102	55.554	46.490	46.548
	k ₄	42.394	46.315	56.646	44.417	48.001
	极差	33.021	7.947	91.152	13.846	15.239
	最优方案	2	2	4	2	4
体积密度	K ₁	6.995	6.913	7.950	7.027	7.010
	K ₂	6.758	7.092	7.404	7.041	6.953
	K ₃	7.101	7.203	6.573	6.898	7.294
	K ₄	7.380	7.025	6.306	7.269	6.978
	k ₁	1.749	1.728	1.988	1.757	1.752
	k ₂	1.690	1.773	1.851	1.760	1.738
	k ₃	1.775	1.801	1.643	1.724	1.823
	k ₄	1.845	1.756	1.577	1.817	1.744
	极差	0.622	0.290	1.644	0.371	0.341
	最优方案	4	3	1	4	3
抗压强度	K ₁	139.667	141.033	228.100	163.333	153.000
	K ₂	139.067	159.567	200.500	175.333	181.000
	K ₃	202.600	216.833	165.900	185.200	186.333
	K ₄	257.133	221.033	143.967	214.600	218.133
	k ₁	34.917	35.258	57.025	40.833	38.250
	k ₂	34.767	39.892	50.125	43.833	45.250
	k ₃	50.650	54.208	41.475	46.300	46.583
	k ₄	64.283	55.258	35.992	53.650	54.533
	极差	118.067	80.000	84.133	51.267	65.133
	最优方案	4	4	1	4	4

34.41%和16.05%增加至59.74%和38.73%。当造孔剂掺杂总量恒定为30%时,15%白云石+15%淀粉复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷的气孔率为56.23%,明显高于30%白云石单一造孔剂制备EMR

表 5 五因素四水平中部分样品的吸附性能测试结果
Table 5 Adsorption performance test results of some samples in the five-factor, four-level test

样品编号	吸附率/%				
	Cr ⁶⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
1	20	55	58	46	75
2	21	66	53	44	74
5	22	62	51	41	82
7	32	68	48	39	81
13	26	58	54	45	71
14	26	63	56	45	69

基多孔陶瓷的气孔率34.02%。如图3b所示,15%白云石+15%淀粉复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷的抗压强度可达到36.7 MPa,体积密度为1.65 g/cm³;30%白云石单一造孔剂制备EMR基多孔陶瓷的抗压强度为20 MPa,体积密度为1.40 g/cm³。因此,采用15%白云石+15%淀粉作为复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷,EMR的掺杂量高达70%,复合造孔剂制备工艺能够在提升EMR基多孔陶瓷气孔率的同时,也保持材料较高的抗压强度,使得陶瓷材料具有优异的综合性能,这为EMR建材资源化利用实现大规模化的工程应用提供了优秀方案。

最后,对15%白云石+15%淀粉复合造孔剂制备的EMR基多孔陶瓷的微观结构进行了表征,该EMR基多孔陶瓷具有均匀、密集的孔结构(图4a),体现了白云石、淀粉较好的造孔效果。其XRD图谱(图4b)在2θ=26°处衍射峰强度明显减弱,表明部分SiO₂与黏结剂反应形成了玻璃相,有利于Mn的固化,进而实现EMR的无害化资源化处置。

2.4 复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷毒性浸出试验

EMR基多孔陶瓷制备过程中,高温煅烧可以固化大部分重金属,且对NH₄⁺-N的去除也起到一定作用。EMR原样及EMR基多孔陶瓷浸出毒性结果如表6所示。可知:EMR浸出液中除了Mn和NH₄⁺-N以外,还存在Cr、As、Zn,而EMR经过高温煅烧制备成多孔陶瓷后,各检测因子的浸出性显著下降,其中,浸出液中ρ(Mn)由原样中的976.11 mg/L下降至EMR基多孔陶瓷的0.2 mg/L,ρ(NH₄⁺-N)由原样浸出液中的1177.9 mg/L下降至EMR基多孔陶瓷浸出液的0.7 mg/L,EMR基多孔陶瓷有毒有害物质浸出环境风险显著降低。

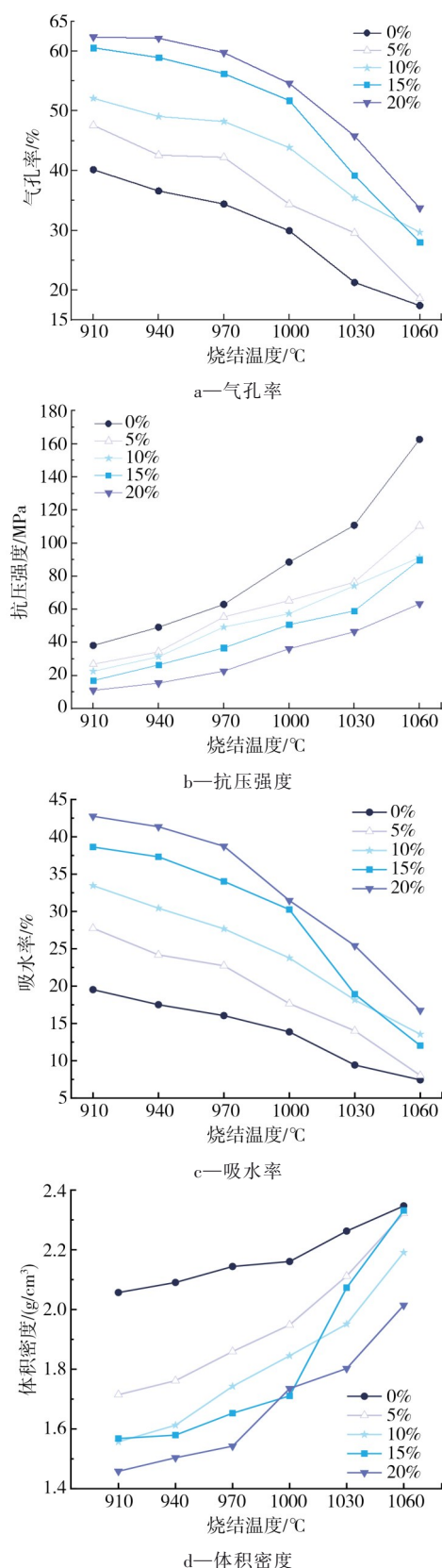


图2 烧结温度对复合造孔剂EMR基多孔陶瓷综合性能的影响

Figure 2 Effects of sintering temperature on comprehensive performance of EMR-based porous ceramics with composite pore-forming agents

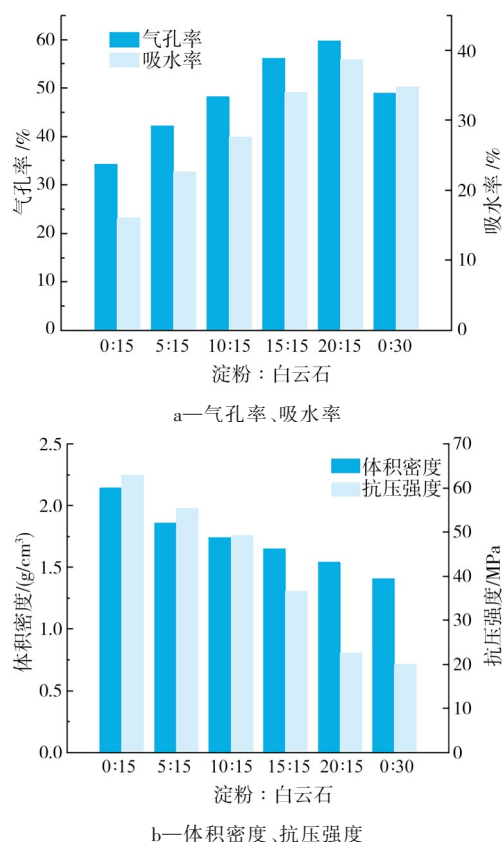


图3 淀粉掺杂量对EMR基多孔陶瓷综合性能的影响

Figure 3 Effects of starch doping content on comprehensive performance of EMR-based porous ceramics

3 结论

本研究探究了造孔剂对EMR基多孔陶瓷综合性能的影响,发现淀粉具有较好的造孔作用,而白云石制备的陶瓷材料具有较好的力学性能,进而研究白云石-淀粉复合造孔剂制备EMR基多孔陶瓷的最优工艺参数。结果表明:在成型压力为10 MPa、烧结温度为970 °C、烧结时间为3 h的条件下,采用15%白云石+15%淀粉复合造孔剂制备的EMR基多孔陶瓷的气孔率56.23%、吸水率34.02%、体积密度1.65 g/cm³,抗压强度36.7 MPa,综合性能明显优于单一造孔剂制备的EMR基多孔陶瓷,且多孔陶瓷制备过程中,煅烧固化了EMR中的有毒有害物质,相较于原样,浸出环境风险显著降低。

本研究以EMR为主要原料,利用其含有的大量可回收再利用的SiO₂、二水石膏和硅酸盐等特性,开发高孔率、高强度的多孔陶瓷材料,以替代石英砂和其他材料的多孔滤料,并应用于废水处理过程,进而降低废水处理成本,为优化EMR资源化工工艺、提高EMR资源化利用率提供思路,有利于助推水处理效

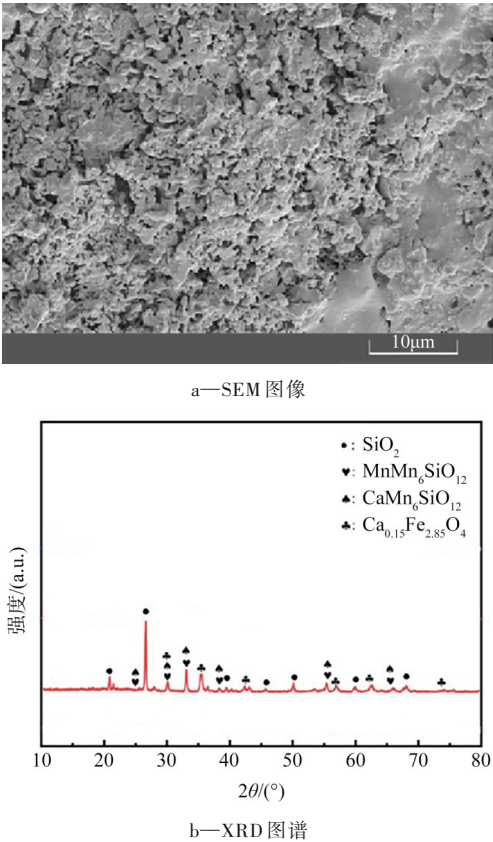


图4 复合造孔剂(15%白云石-15%淀粉)制备的EMR基多孔陶瓷表征

Figure 4 Characterization of EMR-based porous ceramics prepared with a composite pore-forming agent (15% dolomite-15% starch)

表 6 EMR原样和EMR基多孔陶瓷毒性浸出试验测试结果

Table 6 Toxicity leaching test results of raw EMR and EMR-based porous ceramics										mg/L
样品	浸出浓度									
	Mn	Cd	Cr	Ni	As	Pb	Cu	Zn	NH ₄ ⁺ -N	
EMR 原样	976.11	-	2.0	-	9.3	-	-	8.2	1177.9	
EMR 基多 孔陶瓷	0.2	-	0.09	-	0.11	-	-	0.02	0.7	

率提高和锰工业可持续发展。

参考文献

[1] 谭柱中, 张丽云. 中国电解金属锰工业研究进展[J]. 中国锰业, 2019, 37(2): 1-2,21.
TAN Z Z, ZHANG L Y. A research progress in electrolytic manganese metal industry of China [J]. China Manganese Industry, 2019, 37(2): 1-2, 21.
[2] 邓亚玲, 舒建成, 陈梦君, 等. 不同堆存时间电解锰渣的理化特性分析[J]. 化工进展, 2022, 41(4): 2161-2170.
DENG Y L, SHU J C, CHEN M J, et al. Physical and chemical properties analysis of electrolytic manganese residue in different storage times [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,

2022, 41(4): 2161-2170.
[3] 叶芬, 成昊, 徐丽, 等. 利用电解锰渣制备轻质多孔陶瓷块状材料的研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(10): 62-65.
YE F, CHENG H, XU L, et al. Study on preparation of porous lightweight ceramic mass material with electrolytic manganese residue [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(10): 62-65.
[4] EROL M, KÜÇÜKBAYRAK S, ERSOY-MERİÇBOYU A. The influence of the binder on the properties of sintered glass-ceramics produced from industrial wastes [J]. Ceramics International, 2009, 35(7): 2609-2617.
[5] CHRISTOGEROU A, KAVAS T, PONTIKES Y, et al. Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics [J]. Ceramics International, 2009, 35(1): 447-452.
[6] TAO Z Y, LI M Y, LIU Z H, et al. Composition and recovery method for electrolytic manganese residue [J]. Journal of Central South University, 2009, (S1): 309-312.
[7] HUANG C, WANG F, TAN W, et al. Experimental study of sintered electrolytic manganese residue ceramic granules [J]. Non-Metallic Mines, 2013, 16(5): 11-13.
[8] HU C, WANG L, BAI J, et al. Optimization mixture ratio parameters of lightweight aggregates incorporating municipal solid waste incineration fly ash and electrolytic manganese residues using the uniform design method [J]. Fresenius Environ Bull, 2018, 27(12A): 9147-9155.
[9] 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.
[10] WU J, SONG M, XU X, et al. Preparation of anorthite/enstatite multiphase ceramics by using manganese residue as raw material [J]. Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition, 2014, 36(7): 6.
[11] HU C, WANG L, ZHAN X, et al. Preparation of ceramsite with MSWI fly ash and electrolytic manganese residues [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13: 177-185.
[12] 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 Mn²⁺ stabilization/solidification characterization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122188.
[13] ZHANG Y, LIU X, XU Y, et al. Synergic effects of electrolytic manganese residue-red mud-carbide slag on the road base strength and durability properties [J]. Construction and Building Materials, 2019, 220: 364-374.
[14] EROL M, KÜÇÜKBAYRAK S, ERSOY-MERİÇBOYU A. Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization [J]. Chemical Engineering Journal, Elsevier, 2007, 132(1-3): 335-343.
[15] 叶芬, 成昊, 向媛, 等. 利用电解锰渣制备陶瓷骨料及在混凝土中的应用[J]. 无机盐工业, 2024, 56(6): 127-132.
YE F, CHENG H, XIANG Y, et al. Preparation of ceramic

- aggregate from electrolytic manganese slag and its application in concrete [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56 (6): 127-132.
- [16] 孟利宏, 蒲逸峰. 电解锰渣资源化处理工艺技术研究[J]. 山东化工, 2023, 52(17): 252-255.
- MENG L H, PU Y F. Research on resource treatment technology of electrolytic manganese residue [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(17): 252-255.
- [17] 杨祥瑾, 张先龙, 王新宇, 等. 造孔剂对低温锰基多孔陶瓷 NH_3 -SCR 催化剂性能的影响[J]. 环境化学, 2023, 42(2): 597-607.
- YANG X J, ZHANG X L, WANG X Y, et al. Effect of pore-forming agent on properties of NH_3 -SCR catalyst for low temperature manganese-based porous ceramics [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(2): 597-607.
- [18] 程洋洋. 复合造孔剂在高性能陶瓷膜支撑体制备上的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- CHENG Y F. Application of composite pore former in the preparation of high-performance ceramic membrane support [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [19] WU F, LI X, ZHONG H, et al. Utilization of electrolytic manganese residues in production of porous ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2016, 13 (3): 511-521.
- [20] LIU T, LI X, GUAN L, et al. Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead-zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (1): 1733-1739.
- [21] OUYANG D, ZHUO Y, HU L, et al. Research on the adsorption behavior of heavy metal ions by porous material prepared with silicate tailings[J]. *Minerals*, MDPI, 2019, 9(5): 291.
- [22] LI Z, LI X, TANG Y, et al. Sintering behaviour and characterisation of low-cost ceramic foams from coal gangue and waste quartz sand [J]. *Advances in Applied Ceramics*, Taylor & Francis, 2016, 115(7): 377-383.
- [23] GAO X, ZHANG Q, YU J, et al. Effect of replacement of Al_2O_3 by Y_2O_3 on the structure and properties of alkali-free borosilicate glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, 2018, 481: 98-102.
- [24] 庞淇瑞, 李淑星, 解荣军. 激光照明用荧光陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(3): 906-923.
- PANG Q R, LI S X, XIE R J. Phosphor Ceramics for Laser-Driven Lighting [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(3): 906-923.
- [25] ZHANG J, YAN M, SUN G, Liu K. An environment-friendly Fe_3O_4 @CFAS porous ceramic: Adsorption of Cu (II) ions and process optimisation using response surface methodology. *Ceramics International* 2021; 47: 8256-8264.
- [26] MA H, HEI Y, HUA L, et al. Fabrication of zirconium-pillared montmorillonite porous ceramic as adsorbents for Cr^{3+} removal and recycling. *Ceramics International* 2016; 42: 14903-14909.
- [27] 陈钊, 左绪俊, 杨本宏, 等. 用粉煤灰为主要原料制备多孔陶瓷研究[J]. 安徽建筑大学学报, 2017, 25(4): 38-42.
- CHEN Z, ZUO X J, YANG B H, et al. Preparation of porous ceramics with fly ash as main raw material [J]. *Journal of Anhui Jianzhu University*, 2017, 25(4): 38-42.
- [28] BOUZERARA F, HARABI A, ACHOUR S, et al. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26 (9): 1663-1671.
- [29] YAN W, LI N, HAN B. Preparation and characterization of porous ceramics prepared by kaolinite gangue and $\text{Al}(\text{OH})_3$ with double addition of MgCO_3 and CaCO_3 [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Springer, 2011, 18: 450-454.