

低品级菱镁矿制耐水氯氧镁胶凝材料的研制

陈后维, 章祥林, 靳廷甲, 徐 建

(安徽建筑大学材料与化学工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘 要:用粉煤灰、磷酸、硫酸铝、有机硅防水剂以及活性氧化镁含量为 34.91% 的低品级轻烧氧化镁研制出一种耐水氯氧镁胶凝材料, 并对镁质材料的强度、耐水性能进行了测试。通过分析粉晶 XRD 衍射图样和断面微观结构对镁质材料的耐水机理进行了研究。研究结果表明改性过的镁质材料具有优良的耐水性能, 其 28d 软化系数从 0.76 提高到了 1.01。该方法充分利用了低品级菱镁矿资源, 为镁质胶凝材料的制备提供了新思路。

关键词:菱镁矿; 镁质胶凝材料; 耐水性能

中图分类号: TU526

文献标识码: A

文章编号: 1006-4540(2015)01-048-04

The Preparation of Water-resistant Magnesium Oxychloride Cement Made with Low-grade Magnesite

CHEN Hou-wei, ZHANG Xiang-lin, JIN Ting-jia, XU Jian

(School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei, 230601, China)

Abstract: A kind of water-resistant magnesium oxychloride cement (MOC) were made by fly ash, phosphoric acid, aluminum sulfate, organosilicon water-proofing agent and low-grade light burned magnesium oxide contains 34.91% active magnesium oxide. The materials' strength and water resistance were tested. Crystal powder XRD analysis and fracture surface SEM analysis were applied to study the materials' water-tolerant mechanism. The results showed that the improved magnesia materials had fine water resistance, soft coefficient raised from 0.76 to 1.01. This method could take full advantage of low-grade magnesite and provides a new method to prepare magnesia cementing materials.

Key words: magnesite; magnesium oxychloride cement; water resistance

0 引 言

中国菱镁矿已探明储量为 30 亿吨, 约占世界探明储量的 1/4。但占总储量 1/3 的低品级菱镁矿资源因不能直接满足生产要求而被闲置或废弃堆放, 造成资源的极大浪费并且产生严重的环境污染问题^[1-2]。菱镁制品用轻烧氧化镁在 WB/T1019-2002 中分为 3 个等级, 其中活性氧化镁

最低含量为 50%, 而低品级的轻烧氧化镁, 因其中活性 MgO 含量比较低, 反应时不能形成足够数量的强度相, 制品强度比较低。经查阅, 国内外期刊中对于低品级轻烧氧化镁的研究及使用鲜有报道。将低品位菱镁矿进行煅烧生产氯氧镁水泥是一种亟待开发的有效利用途径。

常温下, 氯氧镁水泥主要水化产物为 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3 相) 和 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$

收稿日期: 2014-11-21

作者简介: 陈后维(1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高性能水泥基材料。

·8H₂O(5相)^[3],控制活性 MgO/MgCl₂ 摩尔比在 4~6 时,能形成稳定的 5 相^[4],而 5 相晶相网络的结晶接触点,极易被水溶解而断开^[5],这使得氯氧镁水泥制品的耐水性很差,应用受到了很大的限制,因此需要添加各种改性剂以改善其性能。近年来,国内外学者在改善氯氧镁水泥制品的耐水性方面取得了一系列进展,但是其中针对活性氧化镁含量在 50% 以下的低品级轻烧氧化镁制成的氯氧镁水泥制品的研究却十分罕见。

本文以粉煤灰、磷酸、硫酸铝、有机硅防水剂以及含 34.91% 活性氧化镁的低品级轻烧氧化镁研制一种耐水镁质胶凝材料,具有强度高,耐水性能优良,生产成本低等特点。此外还对镁质胶凝材料的耐水机理进行了研究与探讨,以为低品级菱镁矿资源的利用和镁质胶凝材料的制备提供新思路。

1 试 验

1.1 材 料

辽宁省海城市出产低品级轻烧氧化镁,规格为 200 目,按 JC/T449—2008《镁质胶凝材料用原料》中介绍的水合法测得活性氧化镁含量为 34.91%。

青海省格尔木市出产六水氯化镁(工业级),氯化镁含量为 44%~45%。

安徽省合肥市第二发电厂出产粉煤灰。

上海苏懿化学试剂有限公司生产磷酸,含量不少于 85%。

江西省新余市楠德新材料有限公司生产 ND—103 型有机硅防水剂。

天津博迪化工股份有限公司生产十八水硫酸铝。

1.2 试验方法

先用水合法测出氧化镁粉末中活性氧化镁的含量,按活性 MgO/MgCl₂ 摩尔比值=6,水灰比=0.43,算出 MgCl₂·6H₂O 和水的用量。磷酸、粉煤灰、硫酸铝及有机硅防水剂的掺入量见表 1 和表 2。表 1 的 0 组为不含掺加物的氯氧镁水泥,1~5 组是在 0 组的基础上加入不同掺量的粉煤灰和磷酸;表 2 的 0 组为掺加 25% 粉煤灰+1% 磷酸的氯氧镁水泥,1~6 组是在 0 组的基础上掺加不同掺量的有机硅和硫酸铝。

先将六水氯化镁溶于自来水搅拌制成溶液,

再加入磷酸、有机硅防水剂、硫酸铝等添加剂,然后将氧化镁粉末与粉煤灰混合拌匀,加入氯化镁溶液中搅拌 2min 后,浇筑到 40mm×40mm×160mm 试模中振动成型,48h(磷酸具有缓凝作用)后脱模,置于水泥标准养护箱中养护 28d,再在水中浸泡 28d,按照 GB/T 17671—1999 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)在指定龄期进行抗压强度试验,对试验后的样品进行 XRD(Tongda TD—3000 型)和 SEM 分析。

本试验用软化系数 I 表征试块的耐水性,软化系数用 28d 龄期试块浸水 28d 后的强度 R₁ 与 28d 龄期试块的强度 R₀ 的比值来表示,公式为 I=R₁/R₀。软化系数越大,表明耐水性越好。

2 结果与分析

2.1 试验结果

粉煤灰和磷酸对低品级氯氧镁水泥制品耐水性的影响试验数据记录见表 1 和图 1。从中可以看出,未加入任何改性剂的制品软化系数仅为 0.76,质量损失率高达 11.81%,氯氧镁水泥耐水性很差。加入 20%~30% 的粉煤灰后制品的 7d 和 28d 强度均大幅降低,浸水 28d 后制品软化系数从 0.76 降低至 0.46~0.49,耐水性能在加入粉煤灰之后降低;加入 1% 的磷酸基本上不影响制品的 7d 和 28d 强度,软化系数从 0.76 提高到 0.85,耐水性能得到提高,磷酸增加到 1.5% 时,会对试块的后期强度产生不良影响。

表 1 粉煤灰和磷酸对氯氧镁水泥耐水性能的影响

组别	名称	加入量	7d 抗压强度 (Mpa)	软化系数	质量损失率 (%)
0	—	—	47.1	0.76	11.81
1	粉煤灰	20%	39.0	0.49	8.56
2	粉煤灰	25%	34.8	0.47	7.49
3	粉煤灰	30%	30.4	0.46	6.01
4	磷酸	1%	47.3	0.85	5.69
5	磷酸	1.5%	35.4	0.92	5.35

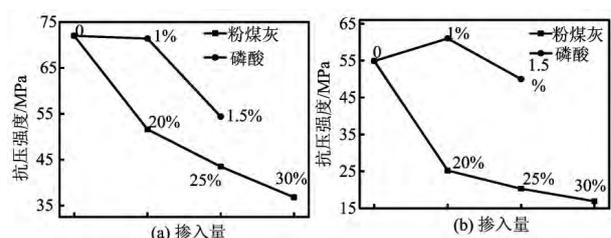


图 1 (a) 28d 抗压强度 (b) 浸水 28d 抗压强度

ND-103 有机硅防水剂和硫酸铝对低品级氯氧镁水泥制品耐水性的影响试验数据记录见表 2 和图 2。表中 1~6 组为有机硅防水剂或硫酸铝与 25% 粉煤灰 + 1% 磷酸复合使用的氯氧镁水泥。从中可以看出,加入 0.6%~1.4% 的 ND-103 后制品的 7d 和 28d 强度均有小幅降低,浸水 28d 后制品软化系数从 0.90 增高至 0.94~0.95,耐水性能良好,但制品强度偏低;加入 2% 的硫酸铝后,制品的 7d 和 28d 强度有所提高,软化系数从 0.90 提高到 1.01,耐水性能得到提高,硫酸铝继续增加时,耐水性能会降低。

表 2 ND-103 和硫酸铝对氯氧镁水泥耐水性能的影响

组别	名称	加入量	7d 抗压强度 /MPa	软化系数	质量损失率 /%
0	—	—	25.5	0.90	4.79
1	ND-103	0.6%	19.3	0.94	1.97
2	ND-103	1%	14.6	0.95	2.10
3	ND-103	1.4%	16.2	0.95	2.10
4	硫酸铝	2%	27.2	1.01	4.21
5	硫酸铝	3%	30.9	0.82	4.33
6	硫酸铝	4%	27.8	0.78	4.38

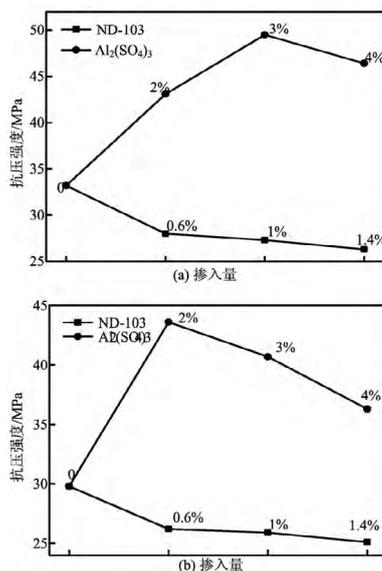
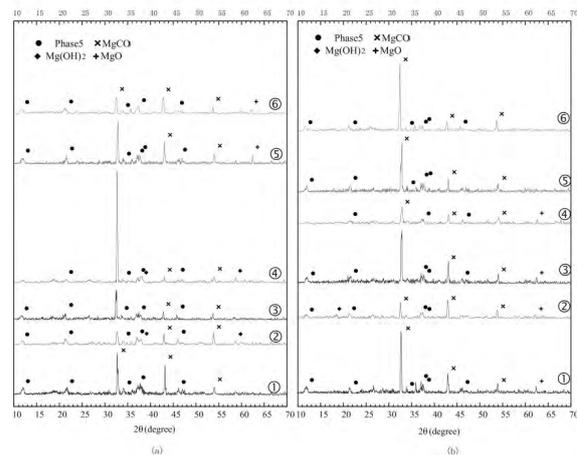


图 2 (a) 28d 抗压强度 (b) 浸水 28d 抗压强度

2.2 分析及讨论

图 3 是样品的 XRD 衍射图样,可以看出,在样品中加入粉煤灰、磷酸、有机硅防水剂和硫酸铝后,其主要水化物的组成并不改变,耐水性能得到改善主要是结构发生变化使得水分难以浸入。镁水泥制品浸水后,部分 5 相会水解,硬化体中有 Mg(OH)₂ 生成,5 相是氯氧镁水泥制品的主要强度相,它的分解导致了镁水泥制品强度下降。



(a) ①空白样②空白样浸水③25%粉煤灰④25%粉煤灰浸水⑤1%磷酸⑥1%磷酸浸水;(b) ①空白样②空白样浸水③1% ND-103 ④1% ND-103 浸水⑤3%硫酸铝⑥3%硫酸铝浸水

图 3 X 射线衍射图样

粉煤灰加入到 MgO · MgCl₂ · H₂O 三元体系中后,部分 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的活性会被氯氧镁水泥拌合物的碱环境所激发,Si、Al 元素固熔到 5 相中形成一种新的胶凝相,使 5 相得到稳固,并且使粉煤灰和镁水泥结为一体^[6]。此外粉煤灰还能起到微集料作用,提高材料的强度。但是本文试验中,粉煤灰并没有发挥出预期作用,这是因为低品级菱镁矿制得的镁水泥中活性氧化镁含量比较低,不能形成足够牢固的 5 相晶体网,粉煤灰的加入进一步弱化了晶体网,这就使得镁水泥水泥中各组分不能牢固地结合,水分浸入到制品内部,部分晶体被分解。当弱化效应大于增强效应时,制品的强度及耐水性能都会降低。所以粉煤灰不适宜掺入到低品级菱镁矿制氯氧镁胶凝材料中。

磷酸中的磷酸根阴离子与 Mg²⁺ 能发生络合反应,降低了 5 相形成并稳定存在所需的 Mg²⁺ 浓度,这使得 5 相能在水中稳定存在,因而磷酸能提高制品的耐水性^[7]。图 4 是加入磷酸的氯氧镁水泥微观形貌对比图,加入 1% 的磷酸后,水泥中短棒状 5 相晶体占多数,而叶片状晶体数量较小,这时镁水泥结构的结晶接触点数量大为减少,因而提高了它在水中的稳定性^[8]。

ND-103 型有机硅防水剂是充分缩合的聚甲基三乙氧基硅烷树脂,它是一种无色透明的液体。聚甲基三乙氧基硅烷树脂加入到镁水泥制品中后,酯基发生水解反应生成醇类分子和硅醇。图 5 是憎水薄膜生成反应示意图,硅醇基的化学

性质十分活泼,它与基材中的游离羟基发生化学反应,两个分子之间通过缩水作用而使化学键连接起来,使基材的表面附着了一层憎水作用的薄膜,水分子不容易进入到材料的内部。

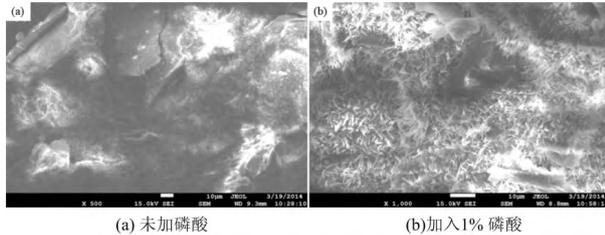


图 4 氯氧镁水泥微观形貌

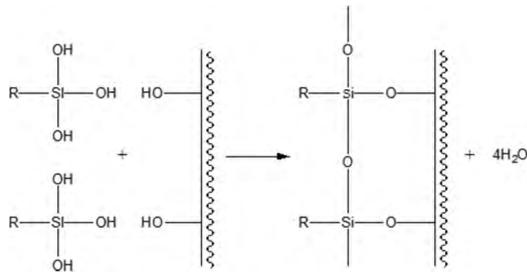


图 5 憎水薄膜生成反应

图 6 是加入有机硅防水剂的氯氧镁水泥微观形貌对比图,加入 1% 的有机硅防水剂后,基体内部出现了许多针棒状晶体,晶体之间不能紧密地结合,这是导致其强度降低的主要原因。

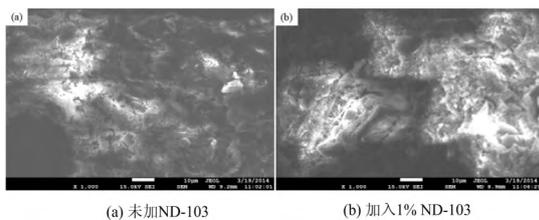


图 6 氯氧镁水泥微观形貌

硫酸铝是一种可溶性盐,在镁水泥制品的弱碱性及放热的环境下, Al^{3+} 发生水解形成 $Al(OH)_3$ 胶体; $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ (胶体)。 $Al(OH)_3$ 胶体能堵塞镁水泥制品硬化后形成的毛细孔,使毛细孔的连通性大大降低。硫酸铝与适量粉煤灰及磷酸复合使用后,水分子不容易进入到水泥中去,从而保持了 5 相晶体及制品的稳

定性。

3 结 论

(1) 用活性氧化镁含量为 34.91% 的低品级轻烧氧化镁与适量配伍的改性剂研制成了一种具有较高强度的复合型耐水氯氧镁胶凝材料。

(2) 磷酸和硫酸铝等改性剂主要通过改善制品的孔结构使得水分难以进入到制品内部,从而改善制品的耐水性能。单独掺加 1% 磷酸其 28d 软化系数达到 0.85,1% 磷酸+20% 粉煤灰+2% 硫酸铝复合改性后其 28d 软化系数能达到 1.01。

(3) 有机硅防水剂能提高镁质水泥的耐水性能,但对其强度有较大负影响;粉煤灰单独使用并不能改善低品级轻烧氧化镁制氯氧镁水泥制品耐水性。

参考文献

- 1 高玉娟,闫平科. 低品位菱镁矿资源开发利用研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2011,(03):17-18.
- 2 李志锋. 辽宁低品位菱镁矿的综合利用研究[J]. 国土资源,2008,(S1):78-79.
- 3 Zongjin Li, C. K Chau. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement[J]. Cement and Concrete Research,2007,37(6):866-870.
- 4 蒋述兴. 复合型镁质胶凝材料及其应用的研究[D]. 中南大学,2002.
- 5 梁美东. 菱镁材料改性研究[J]. 科技信息,2012,(30):247.
- 6 王路明. 镁氯胶凝材料复合改性的研究[J]. 功能材料,2012,(14):1964-1968.
- 7 邓德华,张传镁. 可溶性磷酸盐改善氯氧镁水泥耐水性的研究[J]. 华南建设学院西院学报,1999,(02):21-30.
- 8 肖力光,刘艳平,赵彦迪,等. 磷酸对氯氧镁水泥性能的影响[J]. 吉林建筑工程学院学报,2000,(02):37-40.