

矿渣镁水泥初探

何荣昌 孙庆国
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 研究了添加矿渣对传统镁水泥进行改性,同时探讨了磷酸盐对镁水泥耐水性能改善的效果,提高了镁水泥的经济价值和实用性。
关键词 矿渣 镁水泥 磷酸盐 抗压强度 抗折强度
分类号 TQ177.5

1 前言

近年来,镁水泥机理的研究和镁水泥制品的开发取得了较大的进展,尤其是“七五”期间,镁水泥制品开发利用被列入国家重点项目之后,更是成绩瞩目。众所周知,镁水泥制造抗水性差是致命弱点,所以应用范围被限制在室内或干燥的场所。近些年来,人们对镁水泥改性进行了种种尝试,克服了镁水泥许多的缺陷,其中最成功之处就是通过添加外加剂解决了镁水泥的抗水性问题。调整氧化镁与氯化镁的摩尔比,控制和改善镁水泥制品变形、返潮和掉粉现象。拓宽了镁水泥的应用范围。目前比较有竞争力的镁水泥制品有活动房屋、矿井坑木支架、轨枕之类的轻质镁水泥混凝土和镁水泥玻纤瓦等制品。虽然镁水泥具有硅酸盐水泥所不具备的许多特点,但是,由于它在价格方面不占有优势,所以就作建筑材料而言,它竞争不过硅酸盐水泥。轻质镁水泥混凝土能有一定市场,是因为它可取代国家非常短缺的木材。由此可见,要使镁水泥制品在市场上有竞争力,不仅限于解决它的某些材料问题,更重要的是要解决它的成本问题。为此,我们考虑在镁水泥中引进一部分工业废弃物矿渣,如果可行,则可变废为宝,解决公害,也可降低镁水泥的成本,提高镁水泥制品在市场上的竞争力。

2 矿渣镁水泥的探索试验

2.1 主要原料

MgO:日本片山化学工业株式会社试剂化学组成 $w/\%$

MgO	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₃ ⁻⁴	Fe ³⁺	Ca ²⁺
99	0.01	0.03	0.02	0.005	0.05

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:日本片出化学工业株式会社试剂。化学组成 $w/\%$

MgCl_2	H_2O	Fe^{3+}	SO_4^{-2}	NH_3
45.8	52.2	0.001	0.005	0.005

矿渣:日本小野田发电所,化学组成 $w/\%$

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3
38.40	7.30	42.50	6.70	2.70

2.2 空白试验

为了探明矿渣引入对镁水泥硬化体强度的影响,首先进行了空白试验。称取 57.037 克六水氯化镁装入量筒,加离子交换水到 100 毫升处,此时溶液的浓度为 21%,密度大约为 1.2。按 1:0.73 灰水比与氧化镁混合成净浆于 1×1×4 厘米的模具中成型,24 小时后脱模,然后分别在下面三种条件下进行养护:①温度为 20℃,湿度大于 95%的标准条件下养护;②在自然室温条件下进行空气养护;③浸包在水中养护。然后测定不同龄期的抗压强度。其结果如下:随着养护方式的不同,硬化体龄期抗压强度也不同,其中空气养护强度最高,标准养护强度次之,水中养护强度最低。

表 1 养护条件对镁水泥抗压强度的影响

抗压强度/MPa	时间/d			
	3	7	28	90
水中养护	2.5	18.0	9.0	4.6
标准养护	27.5	38.0	40.0	35.0
空气养护	36.5	59.0	66.0	67.0

2.3 矿渣加入量对镁水泥强度的影响

在上述空白试验的基础上,做了矿渣镁水泥的试验。按照净浆试验,氯化镁的浓度为 21%,灰水比仍选用 1:0.73,矿渣的加入量相对于氧化镁从 10—200%,分别于 1×1×4 的模具内成型(下同),脱模后进行空气自然养护,然后分别测定其龄期强度,结果如表 2 所示。

表 2 矿渣添加量对镁水泥强度的影响

试验 编号	组成 $w/\%$			空气养护强度/MPa				试验 编号	组成 $w/\%$			空气养护强度/MPa			
	MgO	MgCl ₂ · 6H ₂ O	矿渣	龄期 7 天		龄期 28 天			MgO	MgCl ₂ · 6H ₂ O	矿渣	龄期 7 天		龄期 28 天	
				抗折	抗压	抗折	抗压					抗折	抗压	抗折	抗压
S-1	100	67	10	4.0	72.0	6.0	68.4	S-7	100	67	80	8.5	59.8	10.0	82.0
S-2	100	67	20	8.5	75.0	8.0	66.5	S-8	100	67	90	11.0	65.0	11.0	69.0
S-3	100	67	30	8.0	76.5	7.5	77.5	S-9	100	67	100	9.0	68.6	8.7	75.7
S-4	100	67	40	4.0	68.0	5.0	87.0	S-10	100	67	150	5.0	62.0	8.5	73.0
S-5	100	67	60	7.5	59.0	10.0	82.0	S-11	100	67	200	5.0	50.0	6.0	65.0
S-6	100	67	70	6.0	72.0	9.5	79.0	空白	100	67	60	64.0	6.4	68.0	

试验结果表明,在镁水泥净浆中加入矿渣,硬化体强度有所增加,而且矿渣加入量的适应范围很宽,基本达到了预期目的。

2.4 矿渣的引入对镁水泥 $n(\text{MgO})/n(\text{MgCl}_2)$ 摩尔比的影响\：一般说来,镁水泥净浆反应大致可分为两部分,首先是氧化镁与水作用生成氢氧化镁,然后氢氧化镁和氯化镁、水作用,生成了 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 或 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体,所以 MgO 与 MgCl_2 摩尔比必须限制在一定的范围内。

表 3 的 S12-17 是不同摩尔比时镁水泥硬化体 28 天的抗压强度。可以看出,当 MgO 与 MgCl_2 的摩尔比为 4.7-8.7 时,硬化体的强度较高;其中当摩尔比为 5.3 时,硬化体的强度最高;当摩尔比小于 5 时,硬化体的强度急剧降低,不仅如此,甚至出现表面吸附水现象。这主要是由于过量的氯化镁未参与反应,而残留在硬化体中,它既影响硬化体的强度,又容易吸收空气中的水分。与此相反,当 MgO 与 MgCl_2 的摩尔比大于 10 时,硬化体的强度也会随之降低,这是因为 MgO 过量,一部分氧化镁水解使镁水泥硬化体失去光泽,严重时硬化体的表现还会出现掉粉现象。

表 3 $n(\text{MgO})/n(\text{MgCl}_2)$ 摩尔比与镁水泥强度的关系

试验编号	组成 $w/\%$			28 天强度/MPa)		
	MgO	MgCl ₂ · 6H ₂ O	$n(\text{MgO})/n(\text{MgCl}_2)$	矿渣	抗折	抗压
S-12	100	21.4	11 : 1	—	0.5	1.0
S-13	100	27.2	8.7 : 1	—	2.5	9.8
S-14	100	33.0	7.1 : 1	—	8.3	45.0
S-15	100	38.8	6.1 : 1	—	10.0	65.0
S-16	100	44.6	5.3 : 1	—	11.0	80.0
S-17	100	50.4	4.7 : 1	—	8.6	77.0

在加入矿渣的条件下,硬化体的情况将会怎样呢?分别称取 37、47、57、67、77、87 克的氯化镁六水盐,装入量筒加入至 1000 毫升处,按 $n(\text{MgO}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.73$ 的比例,再加入 50%的矿渣(相对于 MgO),24 小时脱模,在空气中养护 28 天,测定其强度,结果如表 4 所示。

表 4 添加矿渣时 MgO/MgCl_2 摩尔比与镁水泥强度的关系

试验编号	组成 $w/\%$			28 天强度/MPa		
	MgO	MgCl ₂ · 6H ₂ O	$n(\text{MgO})/n(\text{MgCl}_2)$	矿渣	抗折	抗压
S-18	100	24.5	9.7 : 1	50	7.0	22.0
S-19	100	31.0	7.6 : 1	50	8.5	57.8
S-20	100	37.8	7.6 : 1	50	8.2	64.5
S-21	100	44.4	5.3 : 1	50	8.7	70.0
S-22	100	51.0	4.6 : 1	50	8.3	73.5
S-23	100	57.6	4.1 : 1	50	8.0	59.0

结果表明,引入矿渣的镁水泥硬化体与不引入矿渣硬化体,不同 MgO 与 MgCl_2 摩尔比时,其硬化体的强度变化趋势是基本一致的。不过,引入矿渣的镁水泥 MgCl_2 摩尔比小于 5 时,镁水泥硬化体表面就容易反潮;而当加入矿渣之后,摩尔比即使小于 5,硬化体也不会出现返潮现象。另外,镁水泥硬化体有时也会产生变形。试验发现,镁水泥硬化体的变形也和 MgO 与 MgCl_2 摩尔比有着密切的关系。对于镁水泥净浆硬化体, MgO 与 MgCl_2 摩尔比在 5.5—8 之间时,硬化体不容易产生变形;而当摩尔比小于 5 或大于 8 时也会产生变形,其中当摩尔比小于 5 时硬化体容易产生膨胀性变形,摩尔比大于 8 时,硬化体容易产生收缩性变形。而当镁水泥中引入矿渣后,摩尔比即使小于 5 时,镁水泥硬化体既不返潮,也不会产生膨胀性变形。

2.5 矿渣的引入对镁水泥硬化体耐水性能的影响

氧化镁 100%,氯化镁六水盐 67%,离子交换水 73%,矿渣的量分别按 10%、50%、100%、150%、200%加入,成型后空气中养护 28 天后,测其抗压和抗折强度;28 天后将硬化体浸在水中,10 天后再测定其抗压抗折强度,结果如表 5 所示。

表 5 矿渣对镁水泥耐水性能的影响

试验编号	组 成 $w/\%$			空气养护强度/MPa			
	MgO	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	矿渣	龄期 28 日		水中浸 10 日	
				抗折	抗压	抗折	抗压
S-24	100	67	10	6.0	68.3	5.0	32.0
S-25	100	67	50	5.0	71.0	4.0	23.0
S-26	100	67	100	8.7	75.7	4.5	27.0
S-27	100	67	150	5.0	62.0	5.0	36.0
S-28	100	67	200	5.0	50.0	7.5	38.0
空白	100	67	—	6.4	68.0	0	0

没有引入矿渣的镁水泥硬化体,空气中养护 28 天的抗折强度为 6.4MPa,抗压强度为 68.0MPa,而当浸泡在水中 10 日后,硬化体完全溶于水。引入矿渣的镁水泥硬化体没有溶解。

由此可见,引入矿渣可以改善镁水泥硬化体的耐水性能,这主要是因为矿渣中的活性 SiO_2 可以与镁水泥中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行反应,而生成水硬性的 MgSiO_3 之类的结晶水合物。

3 磷酸盐对矿渣镁水泥耐水性能的改变

矿渣镁水泥的耐水性能要好于普通镁水泥,但仍达不到实用要求,为此可以考虑加无机盐,提高矿渣镁水泥的耐水性。

3.1 磷酸钙对镁水泥硬化体耐水性的影响

按表 6 的组成,氧化镁 100%,氯化镁 67%,离子交换水 73%,磷酸钙的加量分别为 0.5、1、3、7%,成型后分别测定其空气中 7 天,28 天以及浸水 10 天,60 天的抗压强度。从表中的结果来看,加磷酸钙对提高矿渣镁水泥耐水性能效果不明显。

3.2 磷酸氢钙对镁水泥硬化体耐水性的影响

按表 7 的组成,成型后分别测定不同龄期的强度。结果表明,当磷酸氢钙的加量控制在 0.5—3%时,有助于镁水泥的硬化。而当添加量大于 3%时,28 日的强度绝对值又开始下降。而

表 6 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 对镁水泥耐水性的改善

试验编号	组 成			空气养护强度/MPa							
	MgO	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	7 日		28 日		10 日		60 日	
				抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压
S-27	100	67	0.5	7.0	76.0	8.0	70.0	5.3	37.0	2.0	7.0
S-28	100	67	1.0	7.5	64.0	6.0	76.0	5.2	73.0	4.0	14.0
S-29	100	67	3.0	9.0	68.0	6.8	67.5	4.8	39.5	1.5	17.9
S-30	100	67	7.0	7.3	73.0	5.3	80.3	8.5	46.0	2.5	16.0
空白	100	67	—	6.0	64.0	6.4	68.0	0	0	0	0

表 7 CaHPO_4 对镁水泥耐水性能的改善

试验编号	组 成			空气养护强度/MPa							
	MgO	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	7 日		28 日		10 日		60 日	
				抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压
S-31	100	67	0.5	9.0	77.0	7.8	85.0	6.0	56.0	6.0	53.0
S-32	100	67	1.0	8.5	70.0	5.5	72.5	8.0	72.8	8.0	78.5
S-33	100	67	3.0	7.0	70.5	6.0	73.0	6.0	77.5	5.0	63.5
S-34	100	67	7.0	4.7	49.0	7.8	51.0	8.0	68.3	3.5	72.0
空白	100	67	—	6.0	64.0	6.4	68.0	0	0	0	0

从浸水的情况来看,当磷酸氢钙的添加量为 0.5—1%时,硬化体 60 天的耐水性呈上升趋势;而大于 1%之后,又有下降或波动现象。为什么会出现这样的现象呢?我们认为这是因为添加一定量的磷酸氢钙,可以促使镁水泥中 $5 \cdot 1 \cdot 8$ 、 $3 \cdot 1 \cdot 8$ 晶体更加稳定,同时磷酸氢钙可与氢氧化镁反应生成 3 水磷酸氢镁的水不溶性晶体($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),所以磷酸氢钙可以改善矿渣镁水泥的耐水性能。而当磷酸氢钙的添加为 7%时,7 天和 28 天的强度下降为 49.0、51.8MPa,这是因为一部分磷酸氢钙与镁水泥中的氢氧化镁结合生成磷酸氢镁,另一部分磷酸氢钙残留在镁水泥中,妨碍了镁水泥的硬化,所以硬化体的强度也相应地下降。

从浸水的情况来看,没有加磷酸氢钙的硬化体在浸水三天后溶于水中;添加量为 0.5%时,硬化体强度为 53.0MPa,可见磷酸氢钙改善镁水泥耐水性能效果较好。磷酸氢钙用量为 1%时,防水效果最好;当磷酸氢钙的添加量为 7%时,由于过量所以有一部分作为杂质残留在镁水泥硬化体中,影响了硬化体的硬化,使初期强度有所下降,但浸水之后硬化体的强度反而逐渐增加,这可能是因为浸水后镁水泥中被溶出的氢氧化镁与过剩的磷酸氢钙重新结合生成磷酸氢镁,由于磷酸氢镁是水硬性物,所以在水中反而有助于硬化,硬化体的强度也相应提高了。

3.3 磷酸二氢钙添加对镁水泥硬化体耐水性能的影响

按表 8 的组成,成型后分别测定 7 天、28 天,浸水 10 天及 60 天的强度。

从结果看,磷酸二氢钙与磷酸钙效果基本相同,对改善镁水泥的耐水性效果不明显。

表 8 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 对镁水泥耐水性能的改善

试验编号	组 成			空气养护强度/MPa							
	MgO	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	7 日		28 日		10 日		60 日	
				抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压
S-35	100	67	0.5	8.4	62.0	10.0	86.0	6.5	39.0	1.5	9.0
S-36	100	67	1.0	7.3	58.0	8.0	72.0	7.0	35.0	3.0	15.0
S-37	100	67	3.0	7.0	58.0	8.0	69.0	7.0	41.0	3.0	17.0
空白	100	67	—	6.0	64.0	6.4	68.0	0	0	0	0

3.4 磷酸铝的添加对镁水泥硬化体耐水性能的影响

表 9 磷酸铝对镁水泥耐水性能的影响

试验编号	组 成			空气养护强度/MPa							
	MgO	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AlPO_4	7 日		28 日		10 日		60 日	
				抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压
S-38	100	67	1.0	4.8	57.3	8.5	71.0	5.8	6.6	4.5	36.0
S-39	100	67	5.0	6.3	37.5	6.0	46.5	7.0	47.8	3.5	54.0
空白	100	67	—	6.0	64.0	6.4	68.0	0	0	0	0

按表 9 的组分,成型脱模后,分别测定不同龄期的强度。磷酸铝对改善镁水泥耐水性的效果,虽比不上磷酸氢钙,但比磷酸氢钙与磷酸二氢钙要好。

通过以上的试验可知,磷酸盐对改善镁水泥性能有一定的效果。

这主要是因为磷酸盐可与氢氧化镁反应生成三水磷酸氢镁的水不溶性晶体,从而改善了镁水泥硬化体的耐水性能。

上述四种磷酸盐对改善镁水泥耐水性的效果是按这样的顺序,磷酸氢钙>磷酸铝>磷酸二氢钙>磷酸钙。

4 结果与探讨

1. 在镁水泥中可以引进矿渣,而且引用量的适应范围很宽(本试验是从 10—200%),这样既可以解决高炉矿渣废弃物的有效利用,又可以大大降低镁水泥的成本,使镁水泥更具市场竞争能力;

2. 矿渣的引入可以使镁水泥中氧化镁与氯化镁摩尔比的适应范围变宽;同时减少或克服镁水泥硬化体的返潮现象。

3. 各磷酸盐的添加对镁水泥耐水性能的改善都有效果,只是程度不同。磷酸盐的添加可以使镁水泥的 5·1·8 或 3·1·8 晶体更加稳定,同时磷酸盐可与氢氧化镁反应生成三水磷酸氢镁的水不溶性晶体。

4. 各磷酸盐的添加量相对于氧化镁最好是 0.5—1.5%,当添加量小于 0.5%时,防水效果不充分;相反,当添加量大于 1.5%时,一部分磷酸盐与镁水泥中的氢氧化镁作用生成水硬性

的磷酸氢镁,而另一部分磷酸盐则作为填料,残留在镁水泥中,妨碍了镁水泥的硬化,使镁水泥硬化体的初期强度有所降低。

PRELIMINARY INVESTIGATION OF SLAG MAGNESIUM OF SLAG MAGNESIUM CEMENT

He Rongcheng Sun Qingguo

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academia Sinica, Xining 810008)

Abstract

The modification of coventional magnesium cement by adding slag was investigated. Meawhile, the effects of phosphate series on the improvement of the water resistance of magnesium cement were discussed. The results indicated that the economic value and practicability of magnesium cement was boosted.

Keywords Slag, Magnesium cement, Phosphate, Compression strength, Anti-break strength.