

氯氧镁水泥及其制品的开发研究

童义平

(湛江师范学院化学系 524048)

摘 要 讨论了氯氧镁水泥(简称镁水泥)及其制品的最新研究成果。作为一种新材料,该材料是有轻质、高强、无毒、阻燃等优点。对该材料的研究主要集中在对它的抗水性的改进方面和压制板的开发上。并且认为无论是制作室内装饰板,还是作为耐盐卤材料方面,镁水泥均有广阔的应用前景。

关键字 氯氧镁水泥 压制薄板 抗盐卤性 抗水性

1 发展及历史

氯氧镁水泥(Magnesium oxychloride Cement),习惯上称作镁水泥、镁氧水泥或氯氧水泥,是由 MgO 、 MgCl_2 、 H_2O 形成的气硬性材料,具有强度高、表面光泽好、重量轻、隔声、绝热、易于加工成型等特点。

氯氧镁水泥(以下简称镁水泥)是由法国科学家索瑞尔(Sorel)^①于 1867 年发明的,所以也称索瑞尔水泥(Sorel Cement),当时,索瑞尔宣称:这种材料具有大理石般的光滑表面,是做装饰的极好材料。并曾断言,这种水泥是不易被水侵蚀的。而事实上,这种水泥在雨水浸蚀下,强度大幅度下降,并且对钢筋有较大的腐蚀作用。因此,镁水泥的应用范围较有限,一般仅能用于地板、包装、简易工棚等非永久性的建筑构件上。

一百多年来,人们一直在探索如何解决镁水泥的长期使用问题,即着重解决它的抗水耐候问题。在镁水泥体系,即 $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系中^{①②},构成镁水泥高强度的相产物主要是 $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (以下简称相 5)和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (以下简称相 3),这两种复盐以结晶较好的棒状或结晶较差的凝胶体状晶体交织连结在一起,即形成了镁水泥高强度的基础。由于这两种复盐在水中都有较高的溶解度, Cl^- 、 Mg^{2+} 对钢筋有电解腐蚀作用,这使镁水泥的使用寿命受到很大的影响,因此,对镁水泥的改性研究变得十分困难,也十分迫切。

2 国内外的研究状况

国内外对镁水泥体系均进行了大量研究。研究的方向可分为基础性和应用产品的开发研究等方面。

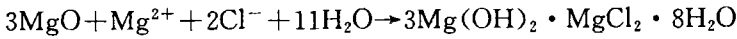
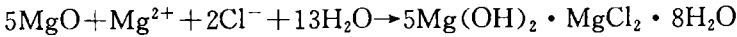
2.1 镁水泥基础研究

镁水泥基础性研究主要包括下列几个方面 a. $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系研究;b. 镁水泥体系的相变过程研究;c. MgO 活性方面的研究等。

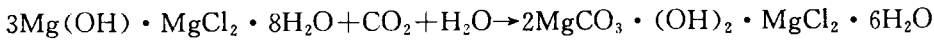
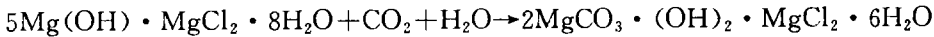
六十年代以来,对 $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图进行了大量研究,基本勾画出了不同温度下 $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的亚稳态相图。结果表明:在室温时,镁水泥强度相主要是

相 5 或相 3,但在较高温度时,镁水泥的主要相是 $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等^①。但这两相都不是很稳定的,在低温下会发生转化。在相 5 和相 3 中,以相 3 最稳定,但镁水泥体系中的主要相是相 5。因此,只有保持镁水泥中相 5 的稳定,才能维持住镁水泥高的机械强度。

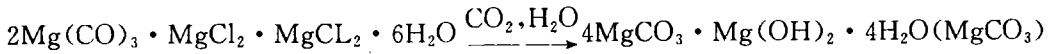
在室温时, $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中的相反应可简单表示如下:



研究表明,相 5 和相 3 在镁水泥体系中并不能长期稳定存在,受大气中 CO_2 和 H_2O 气的作用,相 5 和相 3 会转化生成新相 $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。相反应可表示如下^⑤:



对使用较长时期的镁水泥样品的物相分析表明: $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 仍不是镁水泥体系中的最终转化产物,在 CO_2 和 H_2O 的作用下, $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 会继续碳化、溶解,最终变成 $4\text{Mg}(\text{CO})_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 MgCO_3 等。相反应可表述如下^③:



从上面的分析可知,镁水泥体系中存在的相变过程是十分复杂的。根据这种相变过程,可以把镁水泥体系的龄期分为三个阶段。第一阶段:初期,主要有相 5 和相 3,大致是镁水泥从拌和到几天或十几天时间。第二阶段:中期,主要相有相 5、相 3 和 $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等,大致时间是几天或十几天以后。第三阶段:后期,主要相有 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCO_3 、相 5、相 3、 $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等,时间大致在数年到数十年后。应该指出的是:这种阶段划分并不是严格意义上的,要分出三个阶段的确切时间是不可能的。另外,相变过程的机制还不十分清楚,而且这种相变过程受环境的影响很大。

在 MgO 的活性研究方面,主要侧重于 MgO 活性的测定方法研究、 MgO 活性对镁水泥强度的影响等。 MgO 活性的测定方法主要有^{⑥⑦⑧}:色谱法测比表面积、水合法、热分析法、动力学分析法、 I_2 吸附法等。 MgO 的活性对镁水泥的强度影响很大, MgO 的活性太大,反应放热太大,易于生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,而不利于生成相 5 或相 3。 MgO 活性太小,反应速度太慢,也不利于相 5、相 3 的生成。影响 MgO 活性的主要因素有:锻烧温度、粒度、来源等。

2.2 镁水泥的应用研究

应用研究有改善镁水泥的抗水性能研究和镁水泥制品的生产、研究等。

目前在镁水泥的抗水性研究方面,主要是侧重于抗水添加剂的选择及添加剂对镁水泥的抗水性能的影响方面。在这方面,国内外均做了大量工作,取得了一定的进展,现在看来,要从根本上解决镁水泥的抗水性能差的问题,仍需作出不懈的努力。通常用来作为添加材料的物质有工业废渣、有机高分子类物质、一些简单的无机盐、酸类物质等。添加剂可以是单一的,也可以是复合的。在镁水泥中加入少量添加剂后,抗水性能均有较大的改善。

镁水泥制品的开发研究也取得了一定的进展,在国内,大量开发的镁水泥制品有镁质琉璃瓦、彩色镁质琉璃瓦等。这样的瓦厂很多,从全国范围内来讲,可能有几百家,但规模都较小。产品的规格大致是 $180 \times 70 \times 0.5\text{cm}$,价格从几元到几十元一张不等。目前大多数镁瓦厂都倾向于生产彩色瓦,规格与普通镁瓦差不多,价格相应高点。此外,国外还报道过用镁水泥生产高档

装饰板、隔声隔热板、浴缸等,国内北方的一些厂家也试制过这类产品,但还未见大量上市。

在六、七十年代,国内曾广泛兴起一种“以土代木”运动,目的就是用镁水泥加工成多种制品以取代木材使用,比如说包装箱等。但由于镁水泥的一些固有缺点以及对镁水泥缺乏系统的研究,在使用过程中,发现了不少问题,主要有“出汗”(相对湿度较大时,镁水泥易吸潮而在表面形成的水粒)、“泛霜”(在镁水泥表面形成一薄层白色晶体,类似于霜。研究表明,白色粉末主要是相5和相3)。“滴盐水”(镁水泥制品在雨天或十分潮湿的环境中会严重吸潮而形成带盐水粒下掉,主要原因是镁水泥配比不当,而且采用的苦卤 MgCl_2 浓度太低且含盐量太高造成的)。为了从根本上解决镁水泥存在的问题,加速镁资源的开发利用,国家在“七五”期间,委托中科院等十几家单位进行重点攻关,解决或基本解决了镁水泥固有的和使用过程中出现的一些问题,比如泛霜、出汗等。具备了全面推广应用的技术基础。

3 前景预测

镁水泥所表现出来的很多奇特性能是普通水泥所没有的。比如说高强度、轻质、无毒的特点,决定了镁质琉璃瓦是传统的石棉瓦所不能比的,再比如说在耐盐卤方面的优良性能,决定了镁水泥在盐业、盐化工工业上是大有可为的。

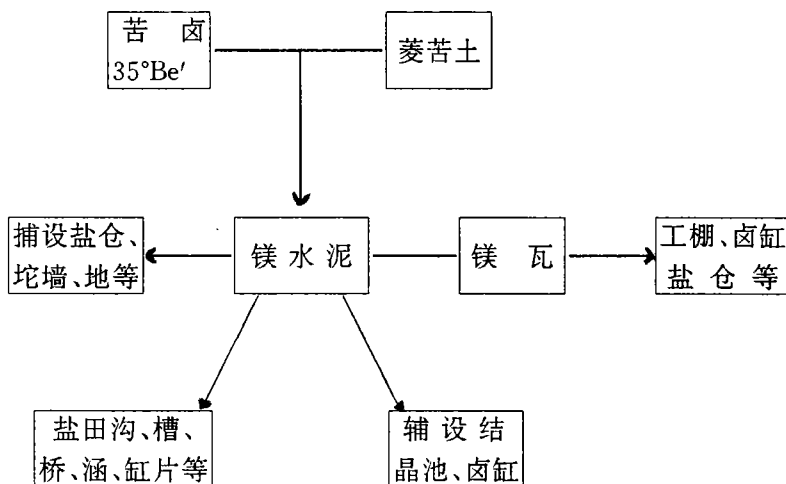
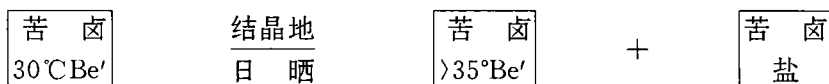
首先,拿镁质琉璃瓦来说,尽管现在这样的生产厂很多,但随着我国经济的持续高速增长,建设项目的增多,估计对这种材料的需求将越来越大。目前,这种小型的镁瓦厂仍在增多,生产的产品质量越来越高,价格呈上涨之势,市场潜力较大。

在盐业方面,我国盐场较多,苦卤资源十分丰富,苦卤中含有大量氯化镁。除北方的大盐场能综合利用苦卤外,南方的中小盐场的利用率确不高,长期以来都是作为三废排放的,这是一种极大的浪费。利用这些苦卤资源,就地转化加工成各种盐场需要的制品,即可变废为宝,又可节省其他材料,减少开支,可谓一举两得。

事实上,早在五六十年代,北方的山东、辽宁等省的盐场就曾利用当地的菱苦土和盐场苦卤资源开展了镁水泥在盐田方面的应用研究,南方的海南榆亚盐场等也开展过这方面的应用研究工作,但普遍效果不佳,主要原因是镁水泥抗水性问题无法解决。但个别使用效果较好,据说山东莱州盐场有付结晶池就是用镁水泥铺设的,已使用了二十多年,除少量裂纹外,整个结晶池完好。最近,广东省阳江盐场溪头分场的部分结晶池缸片、卤缸、沟、桥、涵、槽、护坡也采用了镁水泥制品,整个盐田田面结构十分规范、理想,效果非常好。另外,由于镁水泥的良好耐盐卤能力,用镁水泥铺设盐场的盐仓、盐坨等,可以消除盐对墙砖、地板的强腐蚀作用,解决长期以来难以解决的问题。现在让我们设想如下一个利用盐场苦卤资源生产镁水泥制品的过程,并进行效益分析。

广东省年产海盐 40 万吨左右,付产品 $30^\circ\text{Be}'$ 苦卤 $40 \times 1.12\text{m}^3 = 44.8 \text{ 万 m}^3$,如全部晒到 $35^\circ\text{Be}'$,将产苦卤盐 $44.8 \times 166.5\text{g/l} = 7.46 \text{ 万吨}$,以每吨价 250 元计,产值 1865 万元。 $35^\circ\text{Be}'$ 苦卤适合于加工制作镁水泥制品,可就地加工成各种盐田用材料,从而节省大量木材、普通水泥和其它建筑材料。效益将是十分明显的。氯氧镁水泥在盐业上的应用见下图。

需要特别说明的是:氯氧镁水泥的所具有的优良的抗盐卤能力并没有引起足够的注意,我们的研究表明,经过加入抗水添加剂后的氯氧镁水泥,具有抵抗各种浓度盐卤的能力,而且卤水浓度越高,抵抗力越强。这正好弥补了普通水泥在抗盐卤,特别是高浓度卤水方面的不足。目前,国内对氯氧镁水泥抗盐卤能力的研究不是很多,这可能与过去氯氧镁水泥在盐业上的应用效果不佳有关。要改善氯氧镁水泥的抗盐卤性能,关键在于添加剂的选择。作为一种新型建筑



在盐场应用镁水泥流程图

材料,氯氧镁水泥在盐业上的应用研究会越来越多。预计其应用前景会十分广阔。

氯氧镁水泥制品可钉可锯,易于加工,是一种较理想的木材代用品。除用作包装材料外,尚可加工成装饰板,比如说类似胶合板的超薄板来作室内装修。据说可较容易地加工成 3mm 厚的薄板,而且强度很好。弹性不错,表面十分光滑,质感比进口 3mm 胶合板还好。通过特殊处理,这种板完全没有“泛霜”、“出汗”等问题出现。可放心使用。而且易于加工,可制成各种规格,很受欢迎,价格仅及进口胶合板的一半左右。发展前景十分广阔。

我国镁资源十分丰富。北方的辽宁、山东盛产菱镁矿,经锻烧后可得到菱苦土(MgO),而西北的盐湖地区和沿海大盐场盛产水氯镁石(MgCl₂·6H₂O)。这为氯氧镁水泥及其制品的开发、生产提供了基础。随着人们对它的逐步认识,预计镁水泥在社会上的应用会越来越广。

参 考 文 献

- [1]Sorel,Compets rendu's 1867,65,102
- [2]Vrwongse,L. , J. Aam. Cera. Soc.,1980,63(9—10):50,
- [3]Sorrell C. A. , J. Aam. Cera. Soc.,1976,59(1—2):51,
- [4]Walter—Levg L. , Compt. Rend. ,1951,232:730,
- [5]Matkovic, J. Aam. Cera. Soc. ,1982,64(10):523.
- [6]Happer F. C. , J. Appl. chem. , 1967,17(1):5
- [7]徐立瑶,“镁冶炼学”,1981,18,
- [8]Coleman D. S. , Trans. Brit. Cera. Soc. ,1968,62:365.

A Brief Discussion on Development of Basic and Practical Research on Magnesium Oxgchloride Cement Department of Chemistry

Tong Yiping

(Zhanjiang teacher's college,524048)

Abstract

Recent research on magnesium oxychloride cement (for short: Magnesium Cement) and relative products are discussed in this paper. The bridf study about magnesium cement which, as a new Rind of material is light—weight, high—strength, nonfilammable and poisonousless is concentrated on the improvement of the water resistance of magnesium cement and patterned laminates. It is thought that magnesium cement has a good future both as patterned laminate for interior decoration panel and as a new rind of brine—resistance material.

keywords: Magnesium oxychloride cement, Patterned laminate, Brine—resistance, Water—resistance.