

# MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度对镁水泥混凝土优选 配比强度的影响

刘尧<sup>1</sup>, 乔宏霞<sup>1,2</sup>, 周茗如<sup>1</sup>, 董金美<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

**摘要:** MgO/MgCl<sub>2</sub> 摩尔比对镁水泥混凝土强度有显著影响, 实验中改变反应物掺量以寻求最优配比, 并在最优配比基础上讨论 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度对镁水泥混凝土强度发展的影响。实验证明, 提高 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度在一定范围内会增强镁水泥混凝土抗压强度。运用 SEM 和 XRD 等手段进行微观分析证明, MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度对生成物的微观结构有影响。

**关键词:** 浓度; 镁水泥; 混凝土; 配合比; 抗压强度; 微观机理

**中图分类号:** TU528

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-858X(2011)04-0043-06

## 1 引言

青海盐湖地区有丰富的盐卤资源。近年来, 盐湖周边地区大力开展化工产业, 如氯化钾生产等, 这些生产过程中产生大量的老卤, 主要成分是 MgCl<sub>2</sub>, 其作为废料排放后会严重影响环境中钾元素的富集, 且其排放和堆积占用大量盐湖面积, 俗称“镁害”。镁水泥是用氧化镁粉末和氯化镁溶液以一定比例混合, 辅以一定的骨料拌制养护制成, 具有轻质高强的特点, 且生产过程能耗少, 绿色环保, 在土木工程中有较大应用潜力。若能将镁水泥在建筑中推广应用, 必将大大减少建材生产成本, 推动西部基础设施建设步伐, 同时解决大量盐湖老卤的处理问题, 实现废物利用, 减少环境污染。近年来学者对镁水泥的推广应用进行了大量的探讨, 其中添加砂石等骨料进行混凝土实验研究, 观察其力学性能、与钢筋的协同工作是研究镁水泥在建筑中大量应用可行性的一个方

向。

改变各掺料含量以寻求最优强度配比是力学性能研究的基础。如改变 MgO/MgCl<sub>2</sub> 摩尔比、H<sub>2</sub>O/MgCl<sub>2</sub> 摩尔比进行实验等<sup>[1-2]</sup>。大量实验数据和文献表明, MgCl<sub>2</sub> 溶液的配方对镁水泥强度发展有重要作用, 这一作用对添加砂石的镁水泥混凝土同样适用。在普通混凝土的实验中, 添加粉煤灰等矿物掺合料来改善混凝土强度与和易性是一种常用的做法。在氯氧镁水泥混凝土中, 加入粉煤灰除提高水泥浆体的流动性外, 还可阻止未反应的 MgO 水化放热、体积膨胀, 并且提供矿物元素 Si、Fe 等, 抑制水化产物的析晶作用, 有助于保持产物的凝胶相, 提高其耐水性<sup>[3]</sup>。

因此, 实验中采用不同的 MgO/MgCl<sub>2</sub> 摩尔比, 添加粉煤灰、砂石拌制混凝土, 通过对比寻求最佳摩尔比方案, 并在此基础上观察不同 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度对混凝土强度的影响。

收稿日期: 2011-05-23; 修回日期: 2011-06-08

基金项目: 中国博士后基金面上项目(20090461198); 中国博士后基金特别资助项目(201003627)

作者简介: 刘尧(1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为结构工程。

通信作者: 乔宏霞, E-mail: qiaohx7706@163.com

## 2 实 验

### 2.1 实验原材料

氯化镁晶体,白色晶体,化学式为  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,青海格尔木铁源钾镁有限公司生产,主要成分见表 1。

表 1 氯化镁化学成分

Table 1 Chemical composition of magnesium chloride

w/%				
$\text{MgCl}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$	K + Na	$\text{CaCl}_2$	其它
47	0.2	0.7	0.2	0.9

表 3 粉煤灰化学成分

Table 3 Chemical composition of fly ash

w/%						
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{TiO}_2$	S	P
11.20	40.50	22.90	2.37	1.43	0.15	0.076

### 2.2 实验方案设计

实验中首先称取一定质量的氯化镁晶体溶解于水中,形成均匀的氯化镁溶液。控制其浓度不变,加入氧化镁、砂石等骨料混合物中,拌制混凝土并用 100 mm × 100 mm × 100 mm 试模制作方形试块,24 h 后脱模并在空气中养护,养护室温度恒定为  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。分别测定试块 7 d、14 d、28 d 抗压强度,观察其强度发展情况。之后根据所得数据,选用试块强度最高的配比,改变加入  $\text{MgCl}_2$  溶液的浓度进行实验,并对比不

同  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度下混凝土抗压强度的发展规律。

表 2 轻烧氧化镁化学成分  
Table 2 Chemical composition of light-burned magnesia

w/%				
MgO	CaO	Fe	盐酸不溶物	其它
90	2.5	1.0	2.0	2.0

同  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度下混凝土抗压强度的发展规律。

表 3 粉煤灰化学成分

Table 3 Chemical composition of fly ash

w/%						
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{TiO}_2$	S	P
11.20	40.50	22.90	2.37	1.43	0.15	0.076

同  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度下混凝土抗压强度的发展规律。

## 3 数据分析

### 3.1 镁水泥混凝土配合比优选

控制  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度为 19%,依次改变  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  摩尔比为 9、10、11,进行实验。实验配合比见表 4。

表 4 不同  $\text{MgCl}_2$  摩尔用量实验配合比

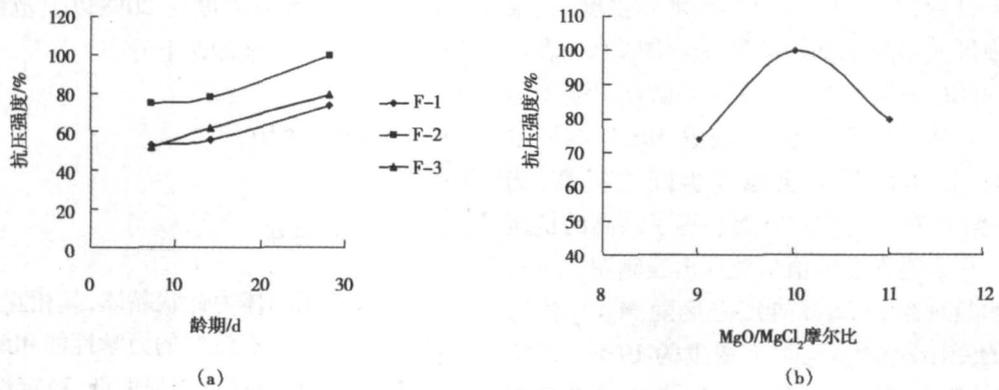
Table 4 Mixture proportions varied with  $\text{MgCl}_2$  mole consumption

配合比 编号	MgO/ %	抗水剂/ %	粉煤灰/ %	砂子/%	石子/%	$\text{MgCl}_2$ 溶液 用量/L	$\text{MgCl}_2$ 溶液浓度/%	$\text{MgO}/\text{MgCl}_2$ 摩尔比
F-1	14	2.6	2.6	32	48	2.4	19	9
F-2	14	2.6	2.6	32	48	2.1	19	10
F-3	14	2.6	2.6	32	48	2.0	19	11

将实验结果汇总得到各配比强度发展如图 1(a)。可以看出,本组实验中  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  摩尔比为 10 的配比 F-2 混凝土强度值最高,

摩尔比为 9、11 的配比 F-1、F-3 混凝土强度均较低,若将最终强度以曲线的形式表示如图 1(b),则可明显观察到强度随摩尔比呈现上

凸且近似对称的变化规律,这一规律与已有文献<sup>[2]</sup>中的相关内容一致。



a. 镁水泥混凝土强度发展; b. 镁水泥混凝土最终强度对比

图1 不同 MgO/MgCl<sub>2</sub> 摩尔比镁水泥混凝土强度对比曲线

Fig.1 Comparison curve of concrete strength varied with MgO/MgCl<sub>2</sub> mole ratio  
(a) Strength development curve of concrete (b) Curve of concrete ultimate strength

### 3.2 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度对优选配比的强度影响

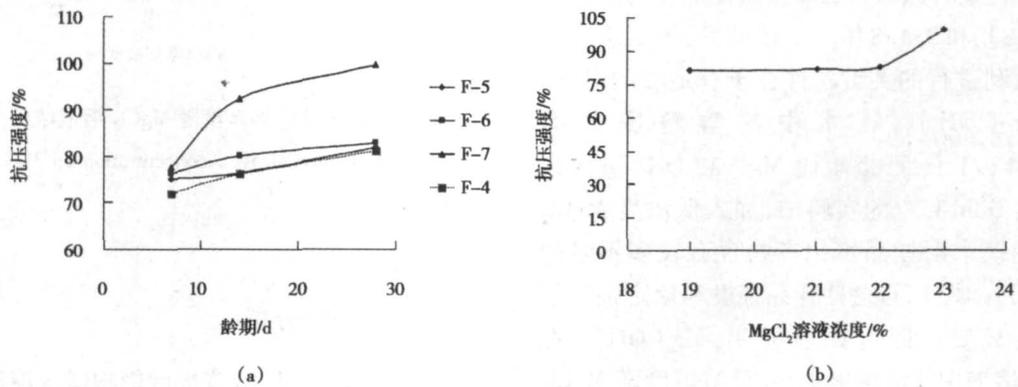
试块强度最高的摩尔比 10,以不同的浓度配制 MgCl<sub>2</sub> 溶液,实验配合比列于表 5。

在上述基础上重新进行实验,采用混凝土

表 5 不同 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度实验配合比

Table 5 Mixture proportions varied with MCS concentration

配合比 编号	MgO/ %	抗水剂/ %	粉煤灰/ %	砂子/ %	石子/ %	MgCl <sub>2</sub> 溶液 用量/L	MgCl <sub>2</sub> 溶液 浓度/%	MgO/MgCl <sub>2</sub> 摩尔比
F-4	14	2.6	2.6	32	48	3.84	19	10
F-5	14	2.6	2.6	32	48	3.44	21	10
F-6	14	2.6	2.6	32	48	3.29	22	10
F-7	14	2.6	2.6	32	48	3.13	23	10



a. 镁水泥混凝土强度发展; b. 镁水泥混凝土最终强度对比

图2 不同 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度镁水泥混凝土强度对比

Fig.2 Comparison curve of concrete strength varied with MCS concentration

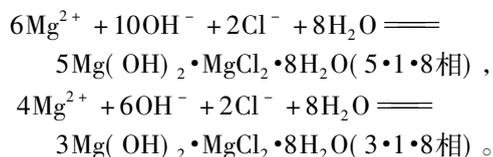
(a) Strength development curves of concrete varied with MCS concentration (b) Curve of concrete ultimate strength

按照上述配合比,在相同实验条件下拌制混凝土并养护,测定 7 d、14 d、28 d 强度,记录抗压强度实验结果如图 2 所示。图 2(a) 表示不同  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度下各配比各龄期混凝土强度对比。从图中可以看出,随着  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度升高,镁水泥混凝土强度也随之提高,当  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度达到 23% 时获得了最高的抗压强度。将最终强度数值单独列出绘制图 2(b),可以明显观察到 28 d 抗压强度随  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度的变化,当  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度为 19% ~ 22% 时,抗压强度呈上升趋势,当  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度增大到 23% 时曲线上升加快,强度提高为 15% 以上。

目前对镁水泥水化产物生成的理论研究有两种观点,其中一种是  $\text{MgO}$  和  $\text{MgCl}_2$  先在溶液中形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 反应方程式为



这一步被称作水化阶段<sup>[4]</sup>。之后,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在溶液中电离产生  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$ , 这是一个可逆的过程。随着电离的不断进行,溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  不断增多,当达到析晶的过饱和度时,将析出氢氧化镁晶体,完成第 3 步反应:



方程式右边即为氯氧镁水泥的主要水化产物  $5 \cdot 1 \cdot 8$  相和  $3 \cdot 1 \cdot 8$  相。由此可见,第 3 步反应能够顺利进行的关键条件在于有足够的离子,而  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水中的溶解度只有  $0.0024 \text{ g/L}$ <sup>[5]</sup>, 严重阻碍  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  进入溶液。在 Bilinski<sup>[6]</sup> 的实验中,加入低浓度  $\text{MgCl}_2$  溶液的镁水泥样品水化产物含有较多不溶的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  成分,且这些样品强度和稳定性均较低。毛又新<sup>[5]</sup> 通过试验证明,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $\text{MgCl}_2$  溶液中的溶解度提高,且溶解度随  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度的提高而递增,其关系曲线如图 3 所示。可以看出,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶解度在  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度为 20% ~ 30% 区段时经历了加速上升的过程,在这个区段内的溶液中离子大大增多,显著增加  $5 \cdot 1 \cdot 8$  相和  $3 \cdot 1 \cdot 8$  相的析出,二者被认为

是镁水泥产生、发展强度的原因。因此本文实验中  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度在 20% 以上范围内变动时,混凝土强度呈加速上升。

## 4 微观分析

### 4.1 XRD 分析

$5 \cdot 1 \cdot 8$  相晶体为针状晶体,其相互结合成紧密网状,被认为有较好的力学性能和耐水性、稳定性<sup>[7-12]</sup>。而  $3 \cdot 1 \cdot 8$  相强度低,稳定性差,应当控制其在产物中的比重。取摩尔比为 10 的 F-2 试样进行 XRD 分析,得到的结果如图 4。可以看出, F-2 试样中含有  $5 \cdot 1 \cdot 8$  相、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgCO}_3$  以及  $\text{SiO}_2$  等。其中  $\text{MgO}$  主要来自轻烧氧化镁粉末未反应完全的部分,  $\text{SiO}_2$  主要来自粉煤灰,  $5 \cdot 1 \cdot 8$  相和  $\text{MgCO}_3$  成分为反应产物。试样不含有  $3 \cdot 1 \cdot 8$  相,说明反应物的摩尔比控制得当(6 ~ 10 的  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  摩尔比下生成物较稳定),使得水化产物以致密、稳定的  $5 \cdot 1 \cdot 8$  相为主,从而强度得到了提高。

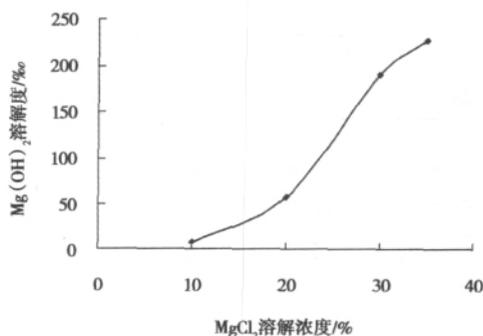


图 3  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶解度随  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度变化

Fig. 3 Influence of MCS concentration on  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  solubility

### 4.2 扫描电镜分析

为探索  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度影响镁水泥混凝土强度的原理,选取配合比 F-4、F-7 (对应  $\text{MgCl}_2$  溶液浓度为 19%、23%) 试块 14 d 强度的样品进行扫描电镜分析,观察其微观表面形貌,如图 5 所示,取相同放大倍数,其中 5(a) 为 F-4 试样 SEM 结果, 5(b) 为 F-7 试样 SEM 结

果。从图中可以看出,相同龄期下,F-7 试样表面已经形成致密程度很高的凝胶相,而 F-4 试样微观结构较分散,孔隙较多。本文实验结

果中 F-7 试样抗压强度明显高于 F-4 试样,这一结论与试样的微观形貌分析的结果有一致对应。

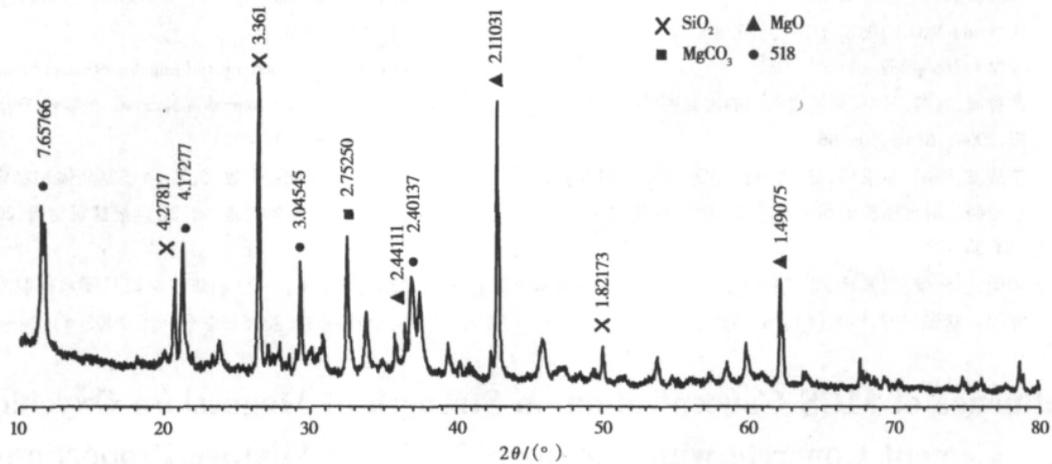
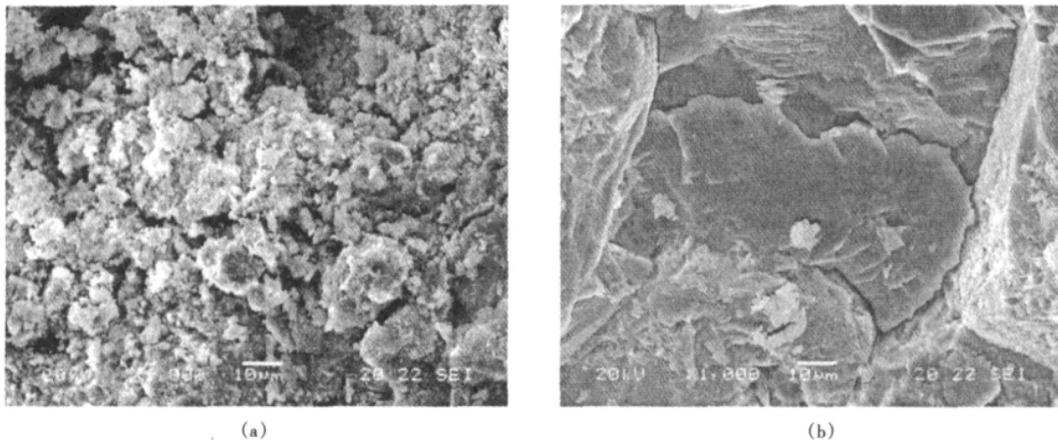


图4 F-2 试样 XRD 分析结果

Fig.4 XRD analysis diagrams of F-2



a. F-4 试样镁水泥混凝土 SEM 图像; b. F-7 试样镁水泥混凝土 SEM 图像

图5 F-4,F-7 镁水泥混凝土试样 SEM 图像

Fig.5 SEM photographs of F-4 & F-7

(a) SEM photographs of F-4 (b) SEM photographs of F-7

## 5 结论

$MgCl_2$  溶液浓度对镁水泥混凝土的强度有影响。在保持  $MgO/MgCl_2$  摩尔比不变的情况下,增加  $MgCl_2$  溶液浓度将会提高镁水泥混凝土的抗压强度。

## 参考文献:

- [1] 邓德华. 提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [2] 邓德华.  $MgO/MgCl_2$  摩尔比对玻璃纤维镁水泥复合材料力学性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2010(5): 35 - 37.
- [3] 晋萍, 俞蕙. 改善氯氧镁喷射混凝土胶凝材料抗水性研究 [J]. 煤炭学报, 1998, 23(1): 102 - 106.

- 出版社,1993.
- [5] 毛又新. 氧化镁胶凝材料硬化机理的探讨[J]. 沈阳建筑工程学院学报,1988(3):25-32.
- [6] Bilinski H, Matkotic B, Mazuranic C, *et al.* The formation of magnesium oxychloride phases in the system MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NaOH-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [J]. J. Am. Ceram. Soc. 1984, 67(4):266-269.
- [7] 严育通, 景燕, 马军. 氯氧镁水泥的研究进展[J]. 盐湖研究, 2008, 16(1):60-66.
- [8] 李战发, 陈凯, 崔洪涛, 等. 含活性 SiO<sub>2</sub> 物质对提高菱镁水泥制品耐水性能的研究[J]. 21 世纪建筑材料, 2010(5):14-16.
- [9] 宋明礼, 何荣昌, 蔡珍, 等. 镁水泥混凝土承重结构的研究[J]. 盐湖研究, 1990(4):26-32.
- [10] 关辉, 巴恒静. 氯氧镁水泥相稳定性的研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2009, 30(11):1213-1218.
- [11] Li C, Yu H. Influence of fly ash and silica fume on water-resistant property of Magnesium Oxychloride Cement [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2010, 25(4):721-724.
- [12] Li C J, *et al.* Reactivity and function of magnesium oxide in sored cement [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2008, 20(3):239-244.
- [13] 朱玉杰, 刘蓉梅, 朱效兵, 等. 菱镁制品体积稳定性的研究与解决变形的措施[J]. 21 世纪建筑材料, 2010(3):13-20.
- [14] 周梅, 巩玉发, 齐证. 粉煤灰对氯氧镁水泥制品改性的实验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2005(5):29-32.

## Influence of MCS Concentration on Strength of Magnesium Oxychloride Cement Concrete with Optimally Designed Mixture Proportion

LIU Yao<sup>1</sup>, QIAO Hong-xia<sup>1,2</sup>, ZHOU Ming-ru<sup>1</sup>, DONG Jin-mei<sup>2</sup>

(1. College of Civil Engineering, Lanzhou Univer. of Tech., Lanzhou, 730050, China

2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

**Abstract:** MgO/MgCl<sub>2</sub> mole ratio prominently influences the strength of Magnesium Oxychloride Cement Concrete the optimum mix proportion is presented by using different mole ratio in experiments. The influence of magnesium chloride solution (MCS) concentration on concrete strength development is discussed basing on the presented mix proportion. The result shows that raised MCS concentration can improve the concrete strength to a certain extent, the influence of concentration shift on the micro-structure of the products is analyzed through XRD and SEM.

**Key words:** Conontration; Magnesium oxychloride cement; Concrete; Mixture proportion; Strength; Micro-mechanism

### 《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有94-95年、96-97年、98-99年、2000年、2001-2002年、2003年、2004-2005年、2006-2007年、2008-2009年合订本,每年册仅收取工本费90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971-6301683