

氯氧镁水泥在特定水环境中的强度变化规律 试验研究

黄青^{1,2,3}, 肖学英^{1,2}, 李颖^{1,2}, 常成功^{1,2}, 安生霞^{1,2,3},
郑卫新^{1,2}, 文静^{1,2}, 董金美^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了研究氯氧镁水泥(MOC)试件分别在老卤、原卤、海水和淡水4种水环境中的强度变化规律, 以掺加一定量复合改性剂 MOC 为基体, 将其养护 28d 后, 分别置于老卤、原卤、海水和淡水中浸泡一定龄期, 分析其在 4 种特定水环境中的强度变化规律。实验结果表明, MOC 试件在 4 种特定水环境中抗压强度变化规律不同。相较于在空气中养护, MOC 在老卤、原卤、海水和淡水浸泡下, 抗压强度有不同程度的降低, 其在 4 种水环境中降低程度依次为: 淡水 > 海水 > 原卤 > 老卤。经 4 种特定水环境浸泡 3 个月, MOC 抗压强度保留率在老卤中最高, 其抗压强度保留率高达 95.60%, 证明 MOC 试件在老卤中具有较好的抗盐卤腐蚀性能。

关键词: 氯氧镁水泥; 强度变化规律; 抗压强度保留率; 特定水环境

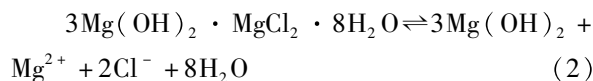
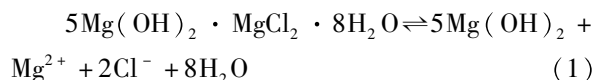
中图分类号: TQ172.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2018)04-0073-06

氯氧镁胶凝材料(Magnesium oxychloride cement, MOC)也称为氯氧镁水泥、菱镁材料等, 是由 Sorel^[1] 在 1867 年发明的一种胶凝材料, 其主要制备原料是轻烧 MgO 粉、MgCl₂ 和 H₂O。相较于普通硅酸盐水泥, MOC 有很多突出的优点, 如早强、高强^[2-4]、耐火性好^[5-6]、耐磨性好^[5,7]、快速固化和容易养护等, 在建材等许多领域有着广泛的应用^[8-10]。在盐湖环境中, 普通硅酸盐水泥混凝土受到严重腐蚀, 钢筋混凝土构件 3~5a 即受到破坏。盐卤腐蚀严重威胁铁路、电力、油气管道和建筑物的安全, 造成巨大的经济损失。已有研究^[11]认为, 氯氧镁水泥本身含有盐卤成分, 故有天然的抗盐蚀性能。但是, 新近研究成果一致认为 MOC 是一种气硬性胶凝材料, 即不能在水中或潮湿环境中保持强度, 因而不能在处于地下水位或潮湿状态的土中使用。众所周知, MOC 试件的抗水性较差, 其主要强度相 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5·1·8) 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

(3·1·8) 在水中会存在以下的溶解平衡^[12-13]。由式 (1) 和 (2) 可知, MOC 试件在水中存在溶解平衡, 主要强度相 5·1·8 和 3·1·8 溶解生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- ; MOC 试件在不同浓度卤水中浸泡, 卤水中同样存在 Mg^{2+} 和 Cl^- , 卤水中存在的 Mg^{2+} 和 Cl^- 会影响溶解平衡的左右移动, 且卤水中 Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度越大, 对溶解平衡的影响越大, 进而影响 MOC 试件主要强度相 5·1·8 和 3·1·8 的保留程度, 因此 MOC 在卤水中有一定的抗盐卤腐蚀性。



基于以上特性, 本文以掺加一定量复合改性剂的 MOC 为基体, 将其养护至 28 d 后, 分别置于淡水、海水、原卤和老卤中浸泡一定龄期, 分析其在 4 种不同水环境中强度变化规律。已报道的宋

收稿日期: 2017-07-17; 修回日期: 2017-09-03

基金项目: 青海省重大科技专项(2014-GX-A2A); 国家自然科学基金(U1507120); 中国科学院青年创新促进会(2018467)

作者简介: 黄青(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为盐湖镁资源开发利用。Email: 1923170307@qq.com。

作者简介: 肖学英(1964-), 男, 研究员, 主要从事盐湖卤水资源及氯氧镁水泥材料开发研究工作。Email: xiaoxing@isl.ac.cn。

表 1 不同浸泡液体的组成成分

Table 1 The chemical composition of four types of leaching liquor g/L

组成成分	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
老卤	0.621	1.990	4.853	112.996	0.007	0.012	0.650	1.916	342.880
原卤	13.010	16.950	10.549	65.903	0.003	0.009	0.911	0.711	249.805
海水	0.391	10.434	0.402	1.249	0.006	0.008	2.503	0.092	18.800
淡水	0.013	0.015	0.055	0.011	<0.001	<0.001	0.043	0.173	0.017

明礼等^[14]作了镁水泥在不同类型盐湖卤水中的抗盐卤腐蚀性能试验,其试验研究的是镁水泥试件在不同类型卤水浸泡后的强度变化结果。本实验相关内容是 MOC 试件在 4 种特定水环境中浸泡一定龄期后的强度变化规律,特别是在海水中浸泡实验的研究至今未曾报道,通过本研究期望拓展镁水泥材料在海岛领域的应用研究。

2 实验部分

2.1 实验原材料

轻烧氧化镁粉 根据 YB/T 4019-2006 中所需水合法测得活性氧化镁 (MgO_a) 含量为 64.30% (中国辽宁海城),用 X-射线衍射法 (XRD) 分析其物相组成结果见图 1;用 X-射线荧光法 (XRF) 分析轻烧氧化镁粉化学成分, MgO、MgO_a、CaO、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃ 和烧出量分别为 85.96%、64.30%、1.29%、1.28%、6.03%、0.57% 和 4.87%;化学成分与 XRD 分析的物相组成基本相符。

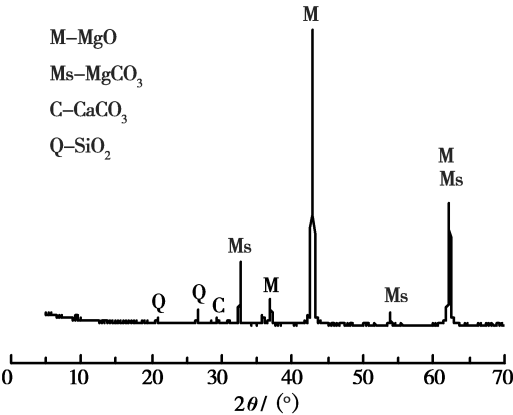


图 1 轻烧氧化镁粉 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD pattern of the light-burnt magnesia

水氯镁石 工业级,白色晶体,实验所用水氯镁石产自青海格尔木;用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 分析其主要化学成分, MgCl₂ 的含量为 46.43%, 杂质 KCl、NaCl、CaCl₂, MgSO₄ 和水不溶物的含量分别为 0.21%、0.36%、0.01%、0.02% 和 0.07%, 该产品符合 WB/T 1018-2002 中对水氯镁石的要求。

水 自来水。

复合改性剂 课题组自制新一代改性剂。

不同卤水环境 浸泡镁水泥试件所在 4 种不同浓度卤水环境分别为老卤、原卤、海水、淡水,其中空气中养护作为参照条件;老卤和原卤来自青海察尔汗盐湖,海水取自南海;淡水为自来水;用离子色谱和 ICP-AES 测得 4 种液体水环境组成成分见表 1。

2.2 实验设计及方法

本实验参照相关文献^[15-16],在实验中固定 MOC 配比为 MgO_a/MgCl₂ 物质量比 7:1,实验所用氯化镁溶液为 27°Be,在实验中加入一定量复合改性剂,制备成均匀的料浆,浇注成型 20 mm×20 mm×20 mm 试件,试件编号为 H10,试件在室温自然养护 24 h 后拆模,在室温自然养护 28 d 后,部分试件放入 4 种浸取液中浸泡养护 3 d、7 d、14 d、21 d、90 d;另一部分试件继续在室温自然养护至相同龄期。

试件养护至规定龄期,测定其抗压强度,破型后的试样用于 XRD、SEM 观察。

3 结果与讨论

3.1 抗压强度变化规律

图 2 为 MOC 试件分别在老卤、原卤、海水、淡

水浸泡 90 d 和空气中养护相同期龄的抗压强度变化规律。从图 2 可知,在老卤和原卤中浸泡一定时间后,MOC 抗压强度略低于空气养护相同期龄抗压强度,但其抗压强度都保持在 80MPa 以上,在老卤中浸泡后抗压强度高于原卤中浸泡抗压强度。从图 2 还可看出,MOC 试件在海水和淡水中浸泡时,其抗压强度持续下降,且在淡水中抗压强度下降更为明显;淡水浸泡 90 d 后,其抗压强度下降至 20 MPa 以下。可以看出,MOC 试件在特定水环境中抗压强度变化规律不同,其抗压强度降低程度为淡水 > 海水 > 原卤 > 老卤。因此,MOC 试件在高含盐量卤水中有一定的抗盐卤腐蚀性,且在老卤中的抗盐卤腐蚀性最好。

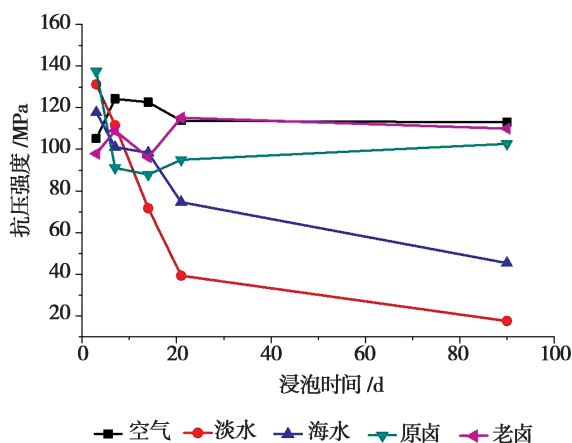


图 2 试件在不同浸泡环境的抗压强度变化规律

Fig. 2 The compressive strength development of MOC pastes immersed in different water environment

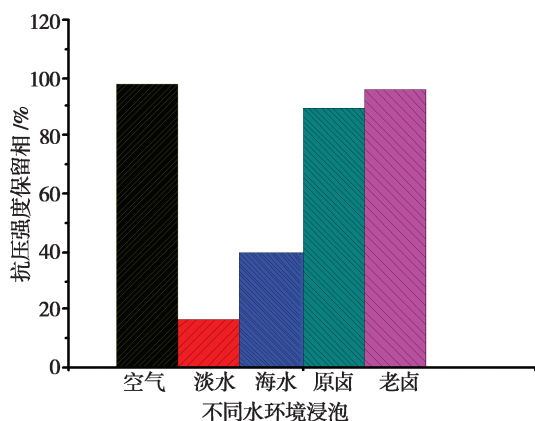


图 3 试件在不同水环境中浸泡 90 d 抗压强度保留相

Fig. 3 The compressive strength retention of MOC pastes after 90 days water immersion

3.2 抗压强度保留相

图 3 为 MOC 试件在特定水环境浸泡 90 d 和空气中养护相同期龄的抗压强度保留相结果。相对于空气中养护试件,经过特定水环境浸泡后,MOC 试件的抗压强度保留相不同;在老卤、原卤、海水和淡水中浸泡后,抗压强度保留相都有所下降,且在淡水中浸泡后抗压强度保留相最低;而在老卤中浸泡后,其抗压强度保留相高达 95.60%。在淡水、海水、原卤和老卤中浸泡 90 d 后,其抗压强度保留相依次增大,其中在老卤中浸泡后其抗压强度保留相最大。抗压强度保留相结果证明,MOC 试件在不同水环境中的抗盐卤腐蚀性不同,其规律和抗压强度变化所得规律一致。由表 1 可知,在淡水、海水、原卤和老卤中 Mg^{2+} 和 Cl^{-} 浓度依次增大,在 4 种不同水环境中抗压强度保留相依次增大,因为 Mg^{2+} 和 Cl^{-} 浓度越大,如上式(1)和(2)所示,主要强度相在水环境中溶解越少,主要强度相余量越多,其抗压强度保留相数据就越大。

3.3 水化物组成试验结果

图 4 为 MOC 试件在特定水环境浸泡 90 d 和空气中养护 90 d 物相组成试验结果。由图 4 可知,4 种不同水环境浸泡 MOC 试件主要物相同空气中养护结果一致,都为 5·1·8 结晶相,物相组成皆包括 5·1·8 相、 MgO 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 。其中 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 和 SiO_2 来源于未煅烧的菱镁矿。

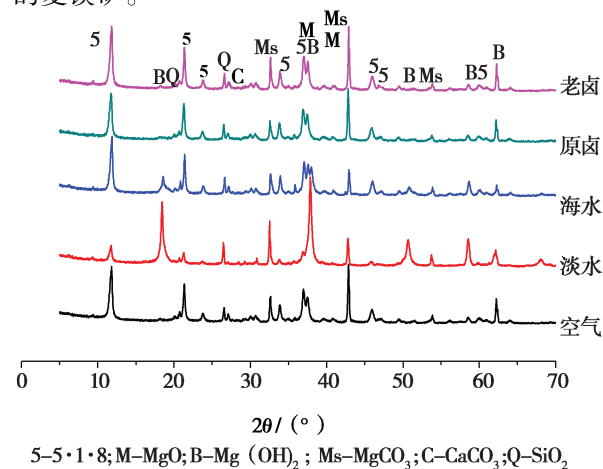


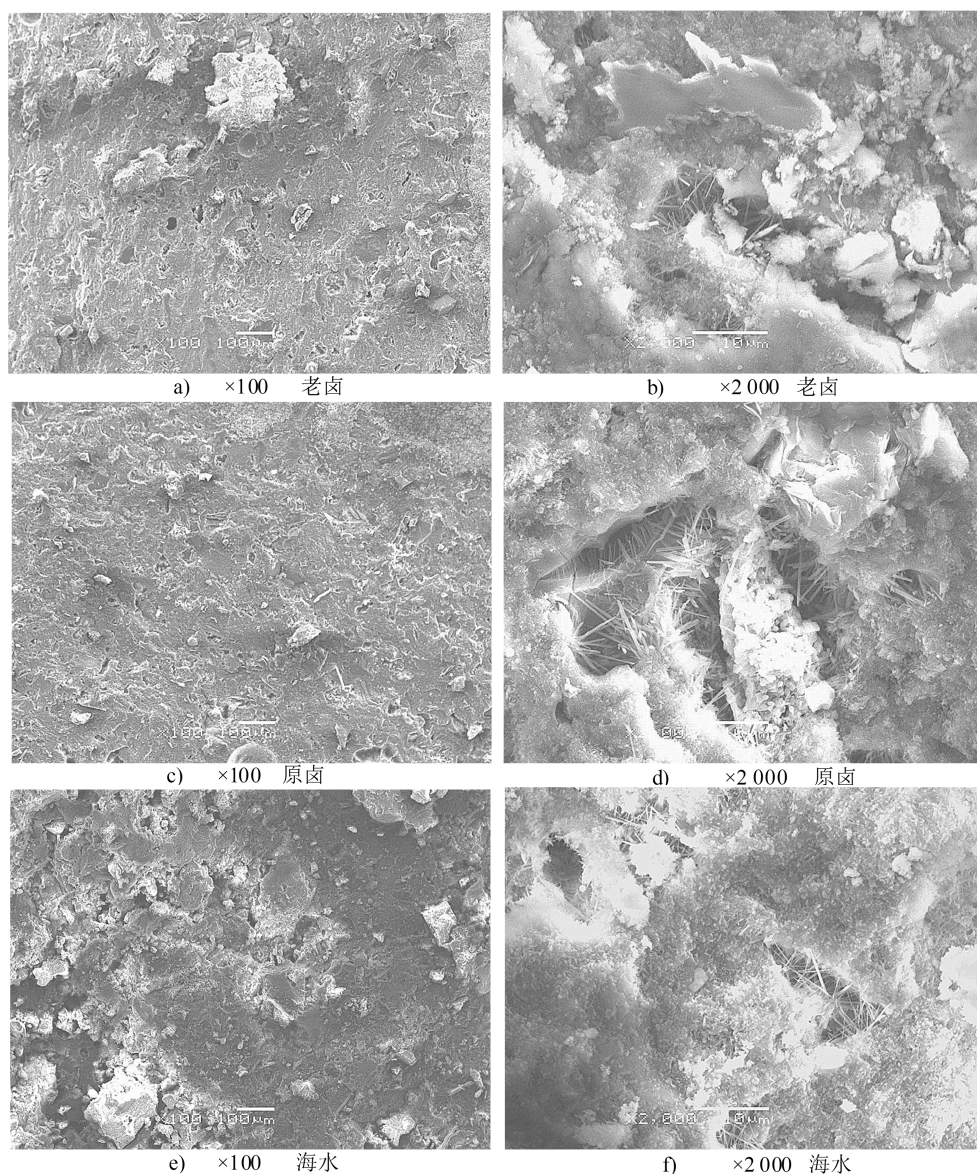
图 4 MOC 试件在不同水环境中浸泡 90 d XRD 图谱
Fig. 4 The XRD patterns of MOC pastes after 90 days immersing in different water environment

从图 4 中可知, MOC 试件在特定水环境浸泡 90 d 后, 其物相含量相对不同, 随着浸泡水环境中 Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度减小, $5 \cdot 1 \cdot 8$ 相含量逐渐减少, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量逐渐增多, 这很好地解释了 MOC 试件在老卤、原卤、海水和淡水中浸泡一定龄期后抗压强度及抗压强度保留相依次降低的现象。

3.4 微观形貌

图 5 为 MOC 试件在 4 种特定水环境和空气中养护 90 d 的电镜图。从 100 倍电镜图中可以看出, 经过 4 种特定水环境浸泡后, 基体表面出现大量气孔, 气孔的出现可能是因为水环境对基体的侵蚀; 从 2000 倍电镜图中可看出, 在海水和淡水中浸泡 90 d 后, 基体表面生成大量絮状沉淀, EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 证明其为

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, 并有少量针状晶体存在于海水浸泡后试件中, 如图 5(f); 这在一定程度上证明海水中浸泡 MOC 试件的抗压强度保留相对较高, 这与实验事实符合。在原卤和老卤中浸泡 90 d 后, 基体表面生成的絮状物量很少, 基体表面覆盖了大量胶凝状晶体, 证明在原卤和老卤中浸泡后, MOC 试件强度下降不明显, 其抗压强度保留相较大。图 5(b) 相较于图 5(d) 中胶凝状较多, 且图 5(b) 相较于图 5(d) 叶片状晶体数量少, 这时 MOC 结构的晶体接触点数量大为减少, 因而提高了 MOC 在老卤中的稳定性, 这从微观形貌角度证明在老卤中浸泡 MOC 试件的抗盐卤腐蚀性优于在原卤中浸泡。因此, MOC 试件在特定水环境浸泡后, 其形貌有所不同, 较好验证了 MOC 抗压强度保留相数据。



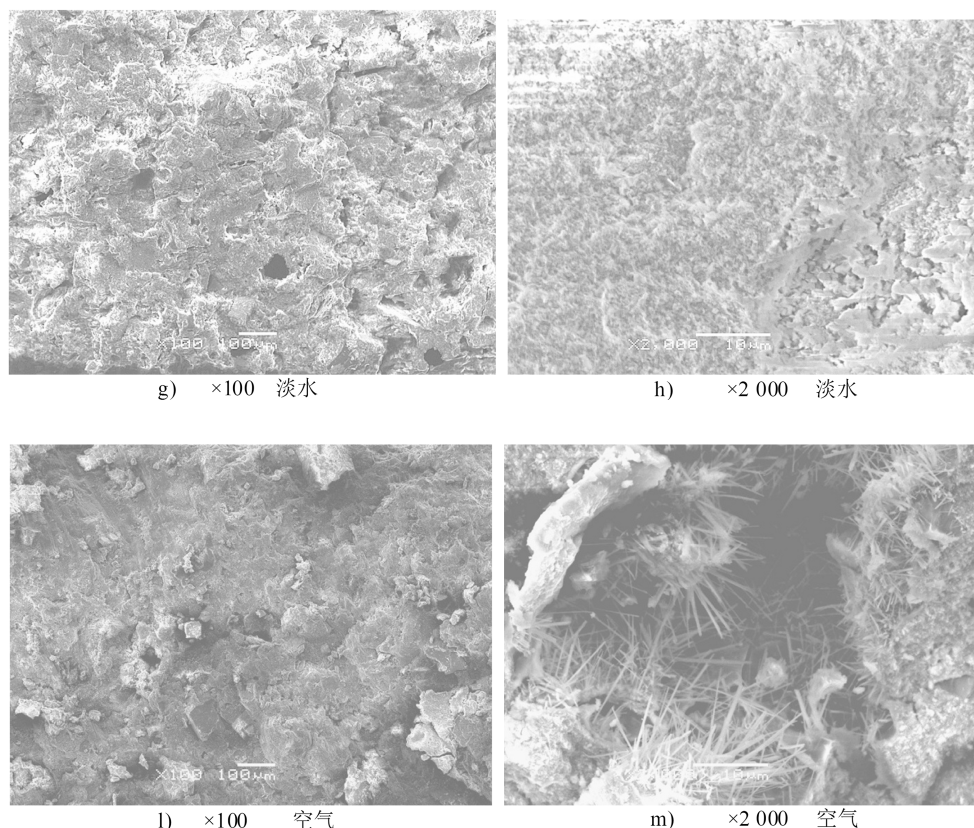


图5 MOC试件在4种特定水环境和空气中的电镜图

Fig. 5 The SEM images of MOC pastes after immersed in four kinds of water environment

4 结 论

1) MOC试件在4种特定水环境中抗压强度变化规律不同。相较于空气中养护,在老卤、原卤、海水和淡水浸泡下,抗压强度逐渐降低,且其抗压强度下降程度为淡水>海水>原卤>老卤。

2) 经4种特定水环境浸泡后,MOC抗压强度保留相符合抗压强度变化规律,其中老卤浸泡90 d后,其抗压强度保留相高达95.60%,这证明MOC试件在老卤中具有较好的抗盐卤腐蚀性能。

3) XRD证明在4种特定水环境中浸泡后,其物相组成种类没有改变,但是其物相含量有所变化。

4) 相较于原卤浸泡MOC试件,老卤浸泡MOC试件基体中胶凝状较多,且片状晶体较少,这从微观形貌角度证明了在老卤中浸泡MOC试件的抗盐卤腐蚀性优于在原卤中浸泡。

参考文献:

- [1] Sorrel S. On a new magnesium cement [J]. *Comptes Rendus-Academic des sciences*, 1867, 65(1): 2-4.
- [2] Beaudoin J J, Ramachandran V S. Strength development in magnesium oxychloride and other cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 1975, 5(6): 617-630.
- [3] Xu B, Ma H, Hu C, *et al.* Influence of cenospheres on properties of magnesium oxychloride cement-based composites [J]. *Materials and Structure*, 2016, 49(4): 1319-1326.
- [4] Ma H, Xu B, Li Z. Magnesium potassium phosphate cement paste: degree of reaction, porosity and pore structure [J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 65: 96-104.
- [5] Li Z, Chau C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(6): 866-870.
- [6] Montle J, Mayhan K. Magnesium oxychloride as a fire retardant material [J]. *J Fire Flammabil/Fire Retard Chemistry*, 1974, (1): 243-254.
- [7] Chau C, Chan J, Li Z. Influence of fly ash on magnesium oxychloride mortar [J]. *Cement and Concrete Composite*, 2009, 31(4): 250-254.

- [8] 王雪,丁益民. 镁水泥的应用研究与进展[J]. 粉煤灰综合利用,2013,(4):53-55.
- [9] 镁制胶凝材料及制品技术[M]. 北京:中国建材工业出版社,2016.
- [10] 王明英,肖学英,王继东,等. 白云石镁水泥材料的初步研究[J]. 盐湖研究,2012,20(1):44-48.
- [11] 涂平涛. 氯氧镁材料技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [12] Zhang C,Deng D. Research on the water-resistance of magnesium oxychloride cement I:the stability of the reaction products of magnesium oxychloride cement in water[J]. Journal of Wuhan University of Technology,1994,6(3):51-59.
- [13] Tan Y,Liu Y,Grover L. Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial[J]. Cement and Concrete Research,2014,56:69-74.
- [14] 宋明礼,肖学英. 抗腐蚀镁水泥的研究[J]. 盐湖研究,1993(2):36-40.
- [15] 李颖,余红发,董金美,等. 氯氧镁胶凝材料吸潮返卤泛霜的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2010,29(4):858-86.
- [16] Li Z J,Chau C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Research,2007,37(6):866-870.

Study on the Cmpressive Strength Development of Magnesium Oxychloride Cement in Specific Water Environment

HUANG Qing^{1,2,3},XIAO Xue-ying^{1,2},LI Ying^{1,2},CHANG Cheng-gong^{1,2},AN Sheng-xia^{1,2,3},
ZHENG Wei-xin^{1,2},WEN Jing^{1,2},DONG Jin-mei^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources ,
Qinghai Institute of Salt Lakes ,Chinese Academy of Sciences ,Xining ,810008 ,China ;
2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province ,Xining ,810008 ,China ;
3. University of Chinese Academy of Sciences ,Beijing ,100049 ,China)

Abstract: In order to research the compressive strength development of Magnesium Oxychloride Cement (MOC) in different water environment, the experiment about the compressive strength development of MOC pastes mixed with composite additive was carried when immersed in the four water environment such as brine, raw brine, seawater and freshwater for specific period after 28 days air curing. The results show that the compressive strength development of MOC specimens varies in four kinds of specific environment. In comparison with the MOC pastes immersed in air, the compressive strength of MOC pastes decreased steadily after aging brine, raw brine, seawater and freshwater immersion. The degree of compressive strength decreasing has the trend of freshwater > seawater > raw brine > aging brine after immersing. After soaking in aging brine, the compressive strength retention of MOC pastes is highest, which has the compressive strength retention of 95.60%. This proves that the MOC pastes have better salt attack performance after aging brine immersion than the other three kinds of water environment.

Key words: Magnesium oxychloride cement; Development of compressive strength; Compressive strength retention; Specific water environment