

DOI:10.12119/j.yhyj.202003011

氢氧化镁煅烧工艺和原料配比对氯氧镁水泥抗压强度的影响

阿旦春^{1,2,3},肖学英^{1,2},文静^{1,2},董金美^{1,2},郑卫新^{1,2},常成功^{1,2},
刘盼^{1,2,3},董飞^{1,2,3},黄青^{1,2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院青海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:以电石渣和MgCl₂制备的Mg(OH)₂为原料,制备氯氧镁水泥(MOC)用活性MgO,通过正交实验的方法观察煅烧温度、保温时间、活性MgO与MgCl₂摩尔比、H₂O与MgCl₂摩尔比对MOC试件抗压强度的影响。以3d、7d、28dMOC试件的抗压强度为评价指标,综合各因素对抗压强度的影响趋势发现:随煅烧温度及活性MgO与MgCl₂摩尔比的增加,MOC试件抗压强度呈增加趋势;保温时间大于30 min时,MOC试件的抗压强度随保温时间增加而降低;随H₂O与MgCl₂摩尔比的增大,试件的抗压强度逐渐减小。且不同龄期内,H₂O与MgCl₂摩尔比对试件抗压强度影响最为显著。当煅烧温度为600 ℃,保温时间为30 min,MgO与MgCl₂摩尔比为8,H₂O与MgCl₂摩尔比为13时,试件的抗压强度最佳。

关键词:氯氧镁水泥;氢氧化镁;煅烧工艺;原料配比;抗压强度

中图分类号:TQ172.11

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2020)03-0085-08

氯氧镁水泥(Magnesium oxychloride cement, MOC),亦称氯氧镁胶凝材料,是由活性MgO、MgCl₂溶液和其他填料按一定配比制备的气硬性胶凝材料。与传统的硅酸盐水泥相比,其具有热导率低、抗腐蚀性能强、凝结时间快,早期强度高、耐火性优良等特点^[1-4]。

活性MgO可由煅烧菱镁矿制得,菱镁矿在一定温度煅烧可得到晶体缺陷较多、颗粒晶格畸变明显的活性MgO^[5]。目前,煅烧菱镁矿是制备MOC用活性MgO的主要生产途径。

我国菱镁矿储量丰富,但存在资源分布不均,大型储量矿床集中的问题,其中辽宁和山东两省菱镁矿储量约占全国储量的95%^[6]。相对集中的菱镁矿源,导致轻烧MgO及衍生产品辐射面受区域位置影响明显,制约着菱镁制品的发展。

为均衡活性MgO在各地区的供应成本,就有必要因地制宜地拓展活性MgO的原料来源。我

国柴达木地区盐湖中镁盐储量丰富,其中MgCl₂储量约为31.42×10⁸t^[7]。作为我国重要的钾肥生产基地,柴达木地区每年副产的MgCl₂是钾肥产量的8~10倍,但目前副产物MgCl₂的利用效率较低^[8]。若将这些副产物用于制备活性MgO,则可以一定程度上降低西部地区活性MgO的供应成本,同时拓宽了MgCl₂的应用途径。将盐湖提钾后的水氯镁石通过煅烧^[9]或喷雾热解^[10]的方法可制备活性MgO。王健康^[11]以MgCl₂溶液为镁源,电石渣作为沉淀剂制备Mg(OH)₂,再通过煅烧的方法制备活性MgO。本研究在以电石渣和MgCl₂为原料制备的Mg(OH)₂的基础上,通过正交实验研究Mg(OH)₂煅烧温度、保温时间、活性MgO与MgCl₂摩尔比和H₂O与MgCl₂摩尔比对不同龄期MOC试件抗压强度的影响规律。并用方差分析的方法研究了各因素对MOC试件抗压强度的显著程度。

收稿日期:2019-11-18;修回日期:2019-12-17

基金项目:青海省科技成果转化专项(2019-GX-165);西宁市重大科技专项(2019-Z-08);青海省“高端创新人才千人计划”

作者简介:阿旦春(1991-),男,硕士,研究方向:镁质胶凝材料。Email:894062142@qq.com。

通信作者:肖学英(1964-),男,研究员,研究方向:盐湖卤水资源及氯氧镁水泥开发研究工作。Email:xiaoxxy@isl.ac.cn。

1 实验

1.1 试剂和仪器

试剂: 分析纯 $MgCl_2$ (国药集团化学试剂有限公司)

仪器: 电热鼓风干燥箱 (DHG - 9075A), 上海一恒科学仪器有限公司; 粉碎机 (LFP - 800T), 永康红太阳机电有限公司; 电动振筛机 (8411), 绍兴市上虞区道墟越州土工仪器厂; 电子天平 (HC313), 上海花朝实业有限公司; 水泥胶沙搅拌器 (JJ - 5), 无锡市锡鼎建工仪器厂; 水泥抗折抗压试验机 (HYE - 300B - C), 河北三宇试验机有限公司; X - 射线衍射仪 ($Cu/K\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA), 荷兰帕科纳公司。

1.2 原料分析

采用预处理后的 $Mg(OH)_2$ 作为煅烧制备活

性 MgO 的前躯体。前躯体的 XRD 图谱和化学成份信息分别见图 1 和表 1。由图 1 可知, 前躯体中的主要物相组成是 $Mg(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 。根据前躯体的化学组分信息, 前躯体中 $Mg(OH)_2$ 约为 87%, $CaCO_3$ 约为 4.1%, SiO_2 约占 1.5%, 硫酸铝约占 1%, 酸不溶物约占 0.8%, $NaCl$ 约占 0.6%, $AlCl_3$ 约占 0.6%。

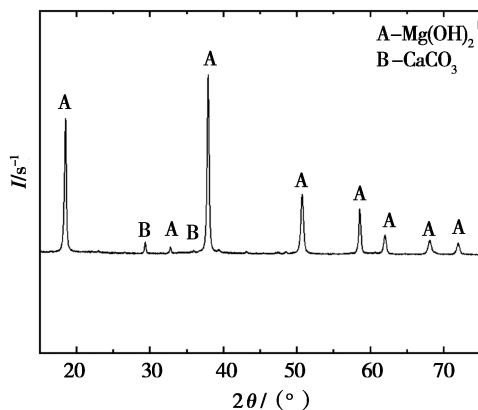


图 1 前躯体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD analysis of precursor

表 1 前躯体的化学组成

Table 1 Chemical compositions of precursor

%

	酸不溶物	Cl^-	Al^{3+}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	SiO_2
洗涤样	0.76	0.81	0.38	1.62	0.038	35.78	0.23	0.53	1.47

1.3 试验方法

煅烧温度、保温时间、活性 MgO 与 H_2O 摩尔比和 H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比的选择方案见表 2。根据选定的因素、水平, 设计四因素四水平的正交实验 (见表 3), 并按照设计的原料配比制备 MOC 浆料并混合均匀。采用水合法测定煅烧产物中

MgO 活性, 测得 500°C 煅烧产物中 MgO 活性约为 80%, 600 °C、700 °C、800 °C 煅烧产物中 MgO 活性约为 85%。待 MOC 浆料混合均匀后, 注入 2 cm × 2 cm × 2 cm 的钢制模具中排出气泡并压实, 养护 24 h 后脱模, 之后继续养护至不同龄期 (3d、7d、28d) 测定其抗压强度。

表 2 正交实验方案

Table 2 Orthogonal experiments plan

因素水平	煅烧温度 / °C	保温时间 / min	活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比	H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比
1	500	10	5	19
2	600	30	6	17
3	700	60	7	15
4	800	90	8	13

表3 正交实验设计及结果

Table 3 Orthogonal experimental design and results

编 号	煅烧温度 /℃	保温时间 /min	MgO 与 MgCl ₂ 摩尔比	H ₂ O 与 MgCl ₂ 摩尔比	3d 抗压强度/MPa	7d 抗压强度/MPa	28d 抗压强度/MPa
1	500	10	5	19	22.1	22.7	18.8
2	500	30	6	17	41.9	45.5	44.7
3	500	60	7	15	58.2	66.4	65.5
4	500	90	8	13	57.0	59.2	57.1
5	600	10	6	15	63.8	72.8	58.2
6	600	30	5	13	67.9	76.4	85.9
7	600	60	8	19	39.2	39.5	37.6
8	600	90	7	17	55.3	51.4	57.6
9	700	10	7	13	95.2	68.2	83.6
10	700	30	8	15	76.5	69.9	90.2
11	700	60	5	17	36.1	34.4	36.7
12	700	90	6	19	36.8	34.5	32.2
13	800	10	8	17	57.9	64.4	77.2
14	800	30	7	19	41.5	37.9	40.7
15	800	60	6	13	37.9	68.9	108.4
16	800	90	5	15	44.3	62.5	71.4

2 结果与讨论

2.1 直观分析

不同龄期各组 MOC 试件的抗压强度见图 2。由图 2 可知,试验第 15 组 28d MOC 试件抗压强度最高,为 108.4 MPa;第 6 组、第 13 组、第 16 组 MOC 试件抗压强度随龄期延长而增加;第 1 组 MOC 试件抗压强度最低;其余各组试件抗压强度随龄期增长而出现波动。

2.2 极差分析

以不同龄期 MOC 试件的抗压强度为评价指标,运用极差分析的方法研究各因素、水平对试件抗压强度的影响。其中 k_{ij} 是第 i 因素下第 j 水平各组试验数据的平均值,如 k_{ij} 表示试验组合中包

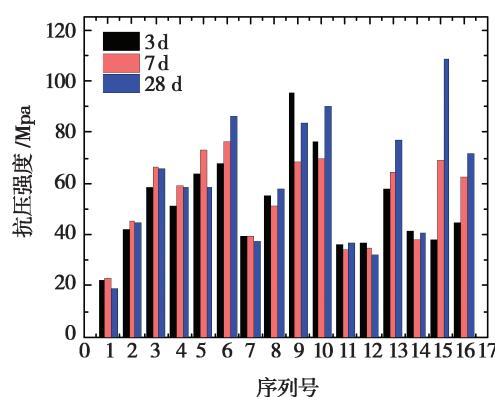


图 2 不同龄期正交实验结果柱形图

Fig. 2 Histogram of orthogonal experiment results in different ages

括 i 因素第 j 水平的各组试验数据的平均值,该值反映了 i 因素第 j 水平时试件的综合抗压强度。 R_i 是 i 因素下各水平指标的极值,反映了 i 因素下试件抗压强度的波动范围, R_i 值越大,表明该因素对实验数据的影响越大^[12]。表达式如下:

$$k_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n k_{ij} \quad (i, j \in N^*) \quad (1)$$

$$R_i = \max\{k_{ij}\} - \min\{k_{ij}\} \quad (2)$$

表 4 是对不同龄期 MOC 试件的抗压强度的极差分析表。由表可知,不同龄期煅烧温度、保温

时间、MgO 与 MgCl₂摩尔比的最佳水平均发生改变,只有 H₂O 与 MgCl₂摩尔比的最佳水平没有发生变化,表明 H₂O 与 MgCl₂摩尔比对试件的影响程度较稳定。

表 4 实验数据极差分析

Table 4 Range analysis of experimental data

变异来源	煅烧温度	保温时间	MgO 与 MgCl ₂ 摩尔比	H ₂ O 与 MgCl ₂ 摩尔比	主次顺序	最优组合
3d k_{ij}	44.8	59.8	42.6	34.9	D > C > B > A	A ₃ B ₁ C ₃ D ₄
	56.6	56.9	45.1	47.8		
	61.2	42.9	62.6	60.7		
	45.4	48.3	57.7	64.5		
极差 R	16.4	16.9	20.0	29.6	D > A > C > B	A ₂ B ₂ C ₄ D ₄
	48.5	57.0	49.0	33.7		
	60.0	57.4	55.4	48.9		
	51.8	52.3	56.0	68.0		
7d k_{ij}	58.4	51.9	58.25	68.2	D > A > C > B	A ₄ B ₂ C ₄ D ₄
	11.6	5.5	9.3	34.5		
	46.5	59.5	53.2	32.3		
	59.8	65.4	60.9	54.0		
28d k_{ij}	60.7	62.0	61.9	71.3	D > A > C > B	A ₄ B ₂ C ₄ D ₄
	74.4	54.9	65.5	83.8		
	27.9	10.5	12.3	51.4		

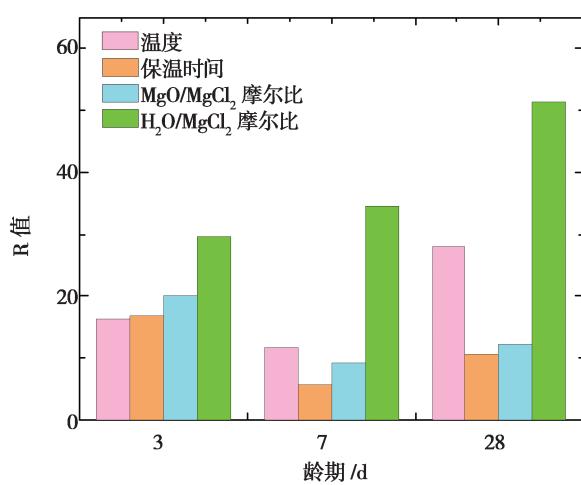


图 3 各因素不同龄期极值的对比

Fig. 3 Comparison diagram of the effect of factors compressive strength

图 3 是各因素不同龄期 MOC 试件抗压强度的极差柱状图。由图可知,随龄期增长,H₂O 与 MgCl₂摩尔比对 MOC 试件抗压强度的影响程度逐渐增加;3d 龄期,各因素对 MOC 试件抗压强度影响程度大小的顺序为:H₂O 与 MgCl₂摩尔比 > MgO 与 MgCl₂摩尔比 > 保温时间 > 煅烧温度;7d、28d 各因素对 MOC 试件抗压强度影响的大小顺序为:H₂O 与 MgCl₂摩尔比 > 煅烧温度 > 活性 MgO 与 MgCl₂摩尔比 > 保温时间。

根据表 4 中数据,绘制了不同龄期各因素对 MOC 试件抗压强度的影响趋势图,见图 4 ~ 图 7。图 4 是煅烧温度对 MOC 试件抗压强度的影响趋势图。由图可知,3d 龄期当煅烧温度为 700 °C 时,试件的抗压强度最高;500 °C ~ 700 °C 试件抗

压强度随煅烧温度的增加而增长;高于700℃,试件抗压强度呈下降趋势。7d龄期除700℃试件抗压强度出现倒缩外,其余煅烧温度时MOC试件抗压强度均高于3d龄期MOC试件的抗压强度,且800℃下MOC试件抗压强度增长幅度最大,但800℃试件的抗压强度仍低于600℃试件的抗压强度。28d龄期MOC试件抗压强度随煅烧温度的增加而增长;当煅烧温度为800℃时,28d抗压龄期抗压强度最大,为74.4 MPa。综合不同煅烧温度对MOC试件抗压强度的影响趋势,为使MOC试件的早期抗压强度较高,且随龄期增长试件抗压强度发展稳定,前躯体的煅烧温度应选择600℃。

图5是保温时间对MOC试件抗压强度的影响趋势图。由图可知,3d龄期时,当保温时间为

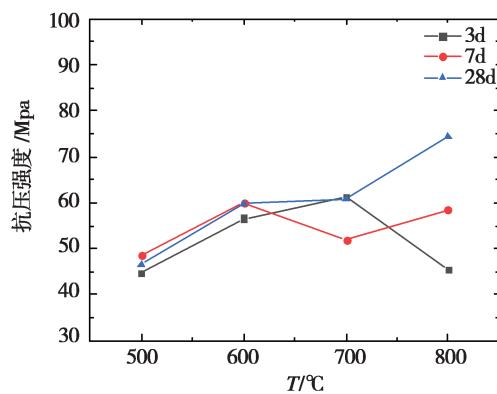


图4 不同龄期煅烧温度对MOC试件抗压强度的影响曲线

Fig. 4 Influence curve of calcination temperature at different ages on compressive strength of MOC specimen

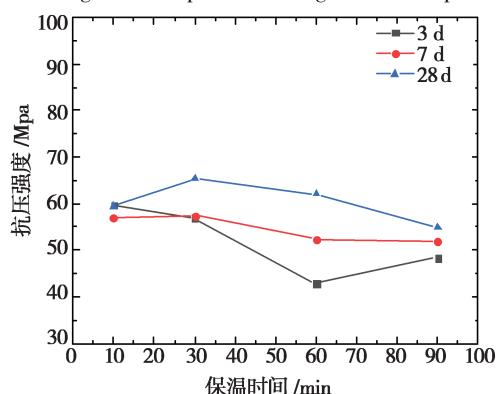


图5 不同龄期保温时间对MOC试件抗压强度的影响曲线

Fig. 5 Influence curve of holding time at different ages on compressive strength of MOC specimen

10 min时,MOC试件抗压强度最大;相对保温10 min试件的抗压强度,其余保温时间下试件抗压强度均有所下降,其下降幅度大小顺序为保温60 min>90 min>30 min。7d和28d龄期时,当保温时间由10 min延长至30 min,试件的抗压强度稍有增长,但保温时间大于30 min后,试件的抗压强度逐渐下降。因此为取得较高的MOC抗压强度,前躯体的保温时间为30 min较为恰当。

图6是保温时间对MOC试件抗压强度的影响趋势图。由图可知,3d龄期当MgO与MgCl₂摩尔比等于7时,试件的抗压强度最大,为62.5 MPa;当活性MgO与MgCl₂摩尔比由5变化至7时,试件的抗压强度增加;当活性MgO与

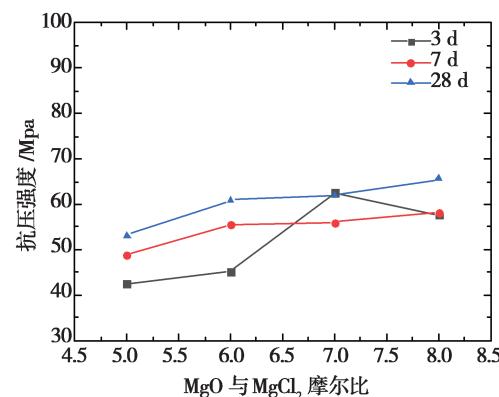


图6 不同龄期MgO与MgCl₂摩尔比对MOC试件抗压强度的影响曲线

Fig. 6 Influence curve of molar ratio of active MgO and MgCl₂ at different ages on compressive strength of MOC specimen

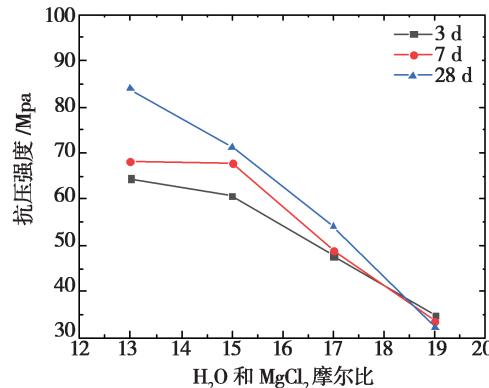


图7 H₂O与MgCl₂摩尔比对MOC试件抗压强度的影响曲线

Fig. 7 Influence curve of molar ratio of H₂O/MgCl₂ at different ages on compressive strength of MOC specimen

$MgCl_2$ 摩尔比大于 7 时,试件的抗压强度呈下降态势。7d 和 28d 龄期时,随活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比的增加,MOC 试件的抗压强度逐渐增加。当活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比等于 8 时试件的抗压强度最高。综上所述,为得到较高的抗压强度,活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比为 8 较为恰当。

由 H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比对 MOC 试件抗压强度的影响趋势图(图 7)可知,随着 H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比的增大,试件的抗压强度逐渐减小。当 H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比为 19 时,试件的抗压强度随龄期增长而降低。不同龄期下, H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比为 13 时,试件的抗压强度达到最大。因此选择 H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比为 13 时,MOC 试件的抗压强

度为最佳。

2.3 方差分析

对正交实验不同龄期 MOC 试件的抗压强度进行方差分析,其数据整理见表 5。

根据表 5 中数据绘制不同龄期 F 值柱状图(图 8)。由图 8 可知,煅烧温度、保温时间和活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比对 3d 龄期 MOC 试件按抗压强度影响显著,而对 7d 和 28d 龄期 MOC 试件抗压强度影响不显著。不同龄期下, H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比对 MOC 试件抗压强度的影响最显著。且各因素对 MOC 试件的影响顺序与极差分析结果一致。

表 5 实验结果方差分析表

Table 5 Variance analysis table of different ages

龄 期	因 素	离差平方和	自由度	平均离差平方和	F 值	显著性
3d 龄期	煅烧温度	719. 9	3	239. 9	4. 2	*
	保温时间	726. 8	3	242. 3	4. 3	*
	活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比	1 116. 8	3	372. 4	6. 6	* *
	H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比	2 167. 6	3	722. 3	12. 8	* * *
	误 差	169. 3	3	56. 4		
	煅烧温度	359. 9	3	120. 0	1. 9	
7d 龄期	保温时间	105. 7	3	35. 23	0. 5	
	活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比	188. 9	3	63. 0	1. 0	
	H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比	3 329. 1	3	1 109. 7	17. 1	* * *
	误 差	194. 8	3	64. 9		
28d 龄期	煅烧温度	1 558. 4	3	519. 5	1. 8	
	保温时间	369. 1	3	123. 0	0. 4	
	活性 MgO 与 $MgCl_2$ 摩尔比	321. 2	3	107. 7	0. 3	
	H_2O 与 $MgCl_2$ 摩尔比	5 971. 3	3	1 990. 4	7. 0	* *
	误 差	852. 3	3	284. 1		
F 临界值		$F_{0.05}(3,3) = 9.3$		$F_{0.1}(3,3) = 5.4$	$F_{0.25}(3,3) = 2.4$	

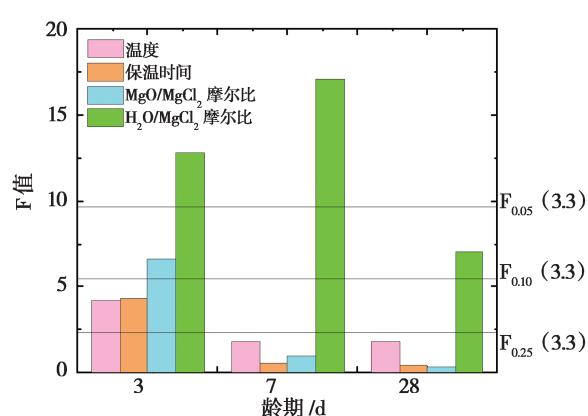


图8 正交实验结果的显著性分析

Fig. 8 Significance analysis of orthogonal experiment results

3 结 论

1) 随着煅烧温度的升高,MOC试件的抗压强度增加。但800℃时,试件的早期抗压强度增长缓慢。而600℃时,试件的抗压强度随龄期增长均衡,且早期抗压强度较高。

2) 随保温时间的延长,试件的抗压强度呈先增后降趋势。保温时间30 min时,试件的抗压强度最高。

3) 随活性MgO与MgCl₂摩尔比的增加,试件的抗压强度增加。当活性MgO与MgCl₂摩尔比等于8时,试件的抗压强度最佳。

4) 随H₂O与MgCl₂摩尔比的增加,试件的抗压强度逐渐降低。当H₂O与MgCl₂摩尔比为13时,试件的抗压强度达到最大。

5) 3d龄期各因素对MOC试件抗压强度的影响显著性顺序为H₂O与MgCl₂摩尔比>MgO与

MgCl₂摩尔比>保温时间>煅烧温度;而7d、28d龄期只有H₂O与MgCl₂摩尔比对抗压强度影响显著;且不同龄期内,H₂O与MgCl₂摩尔比对抗压强度的影响最为显著。

参考文献:

- [1] Yunsong J. Study of the new type of light magnesium cement foamed material[J]. Materials Letters,2001,50(1):28–31.
- [2] Misra A, Mathur R. Magnesium oxychloride cement concrete [J]. Bull Mater,2007,30(3):239–246.
- [3] Xu B W, Ma H Y, Hu C L, et al. Influence of cenospheres on properties of magnesium oxychloride cement – base composites [J]. Materials and Structures,2016,49(4):1319–1326.
- [4] Montle J, Mayhan K. The role of magnesium oxychloride as a fire – resistive material[J]. Fire Technology,1974,10(3):201–210.
- [5] 杨光. 氢氧化镁分解特性的研究[D]. 沈阳:东北大学, 2009.
- [6] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006,(05):6–8+23.
- [7] 王芹,郭亚飞,王士强,等. 水氯镁石脱水技术的研究进展 [J]. 无机盐工业,2011,43(04):6–10.
- [8] 徐松林. 国内化学法镁盐(氢氧化镁、氧化镁)现状及发展建议[A]//中国无机盐工业协会镁化合物会. 2016年镁化合物分会年会暨镁化合物行业发展论坛专辑[C]. 中国无机盐工业协会镁化合物分会,中国无机盐工业协会钙、镁盐分会,2016:4.
- [9] 彭浩. 水氯镁石制备活性氧化镁和氯氧镁水泥研究[D]. 上海:华东理工大学,2011.
- [10] 都永生,孙庆国,火焱,等. 氯化镁喷雾热解制备氧化镁的研究[J]. 无机盐工业,2013,45(4):13–14,25.
- [11] 王健康. 盐湖废弃物制备镁质胶凝材料用MgO的研究 [D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2017.
- [12] 宁亚瑜,张冷庆,丁向群. 基于正交优化设计研究氯氧镁水泥强度的影响因素[J]. 硅酸盐通报,2016,35(7):2089–2093.

Influence of Calcining Process of Magnesium Hydroxide and Raw Material Ratio on Compressive Strength of MOC Based on Orthogonal Experiment

A Dan-chun^{1,2,3}, XIAO Xue-ying^{1,2}, WEN Jing^{1,2}, DONG Jin-mei^{1,2}, ZHENG Wei-xin^{1,2},
CHANG Cheng-gong^{1,2}, LIU Pan^{1,2,3}, DONG Fei^{1,2,3}, HUANG Qing^{1,2,3}

(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: Mg(OH)₂ prepared for acetylene sludge and MgCl₂ was used as raw materials to prepare reactive MgO for magnesium oxychloride cement (MOC). The influence of calcination temperature, holding time, MgO and MgCl₂ molar ratio, H₂O and MgCl₂ molar ratio on compressive strength of MOC specimens of different ages were studied by orthogonal experiment. The compressive strength of 3-day, 7-day and 28-day MOC specimen were taken as the evaluation index. According to the influence trend of various factors on compressive strength, the results show that the compressive strength of MOC was increased gradually with the increasing of calcination temperature and active molar ratio of MgO and MgCl₂. When the holding time was longer than 30 min, the compressive strength of MOC specimens decreased with the increase of holding time. With increasing of H₂O and MgCl₂ molar ratio, the compressive of MOC decreased. And the molar ratio of H₂O and MgCl₂ had the most significant influence on the compressive strength of specimens in different ages. When the calcination temperature is 600 °C, the holding time is 30 min, the active MgO and MgCl₂ molar ratio is 8, and the H₂O and MgCl₂ molar ratio is 13, the compressive strength of MOC specimen was the highest.

Key words: Magnesium oxychloride cement; Magnesium hydroxide; Process of calcination; Raw material ratio; Compressive strength