

DOI:10.12119/j.yhyj.202203009

摩尔配比和矿物掺合料对盐湖提锂镁渣制作磷酸钾镁水泥性能影响的研究

陈文海¹,吴成友^{2,3*}

(1. 中建安装集团有限公司一公司,山东 济南 250000;2. 青海大学土木工程学院,青海 西宁 810016;
3. 青海省建筑节能材料与工程安全重点实验室,青海 西宁 810016)

摘要:使用盐湖提锂镁渣和矿物掺合料,如粉煤灰、硅灰和矿渣等,与磷酸二氢钾反应,制作磷酸钾镁水泥(Magnesium Potassium Phosphate Cement, MKPC)。研究了MgO/KH₂PO₄摩尔配比(M/K)和矿物掺合料对MKPC凝结时间、抗压强度和水化放热速率的影响,并使用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和低真空扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)分析MKPC的水化产物。研究表明,M/K对MKPC抗压强度影响显著,最佳M/K为4~6。M/K为5时,MKPC在各龄期的抗压强度值均较高,28d抗压强度高达98MPa。掺加矿物掺合料会降低MKPC的抗压强度,当粉煤灰、硅灰和矿渣的掺量分别为水泥质量的20%,10%和20%时,28d抗压强度可以分别达到45.9MPa、33.3MPa和36.7MPa。凝结时间超过20min,能够满足快速修复的要求。在不考虑Mg₃B₂O₆的影响下,掺加矿物掺合料会延缓MKPC凝结时间和降低放热速率。

关键词:磷酸钾镁水泥;盐湖提锂镁渣;矿物掺合料

中图分类号:TU528

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2022)03-0083-06

磷酸钾镁水泥(Magnesium Potassium Phosphate Cement, MKPC),是由重烧氧化镁、磷酸二氢钾和外添加剂,按照一定配比制作而成的新型无机胶凝材料^[1-2]。具有快硬早强、耐磨、粘结性好、抗腐蚀性和抗冻性优异等特点^[3-6]。这些优异的性能使其在快速修补材料、耐火材料、固化有害工业废料和放射物质、3D打印、医学等方面有广阔的发展前景^[7-10]。MKPC使用的重烧氧化镁是将菱镁矿在1300~1700℃高温下煅烧制得^[10,11],煅烧过程中需要消耗大量的能源。此外,菱镁矿资源是有限的,主要分布在我国辽宁省一带。因此,寻找一种可以取代重烧氧化镁的廉价材料用来制作MKPC是非常有必要的。考虑到青海盐湖提锂镁渣中含有大量的Mg(OH)₂,可以通过煅烧的方式获得所需MgO原料,根据课题组的研究发现,最佳煅烧工艺为在1000℃温度下持续煅烧3 h^[12]。通过此工艺可以减少能源消

耗的同时,有利于解决提锂镁渣堆积,严重污染环境的问题。

此外,为了进一步降低成本,提高MKPC的性能,通常掺入一定量的矿物掺和料^[13,14]。WAGH^[13]发现掺入水泥质量20%~50%的粉煤灰后,水泥抗压强度明显提高。本文使用煅烧后的提锂镁渣和掺入一定量的矿物掺合料,如粉煤灰、硅灰和矿渣等,制作价格低廉和性能优异的MKPC,研究了M/K对抗压强度和物相组成的影响,矿物掺合料对抗压强度、凝结时间和水化放热的影响。

1 实验

1.1 原材料

本文研究所用的提锂镁渣来自青海中信国安科技发展有限公司在生产碳酸锂时的副产品^[15]。

收稿日期:2021-04-25;修回日期:2021-10-19

基金项目:国家自然科学基金(52002202,51662035);青海省应用基础研究项目(2019-ZJ-7005);青海省科技基础条件平台(2018-ZJ-T01);中国科学院西部之光项目

作者简介:陈文海(1990-),硕士研究生,主要研究方向镁水泥材料。Email:810159416@qq.com。

通讯作者:吴成友(1986-),男,博士生导师,主要从事材料无机化学研究。Email:wuchengyou86@163.com。

镁渣的主要化学成分和物相组成分别见表1和图1。

表1 提锂镁渣主要化学成分

Table 1 The main composition of the residue after extracting Li_2CO_3 from salt lakes

化学组成	MgO	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O	CaO	SiO_2	SO_3	I. L
w/%	85.75	7.5	0.31	0.05	0.50	0.10	0.40	0.25	5.14

本文使用的粉煤灰采用青海桥头铝电厂生产的I级粉煤灰,比表面积为365 m^2/kg ;硅灰采用青海乐都地区生产的加密硅灰,比表面积为

2 002 m^2/kg ;矿渣采用江苏江南粉磨公司S95级磨细矿渣,比表面积425 m^2/kg ,主要化学成分见表2。

表2 矿物掺合料主要化学成分

Table 2 The main composition of the mineral admixture

化学组成 掺和料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	I. L
粉煤灰	52.37	32.13	4.12	2.16	0.47	0.33	0.25	0.61	1.30
矿渣	33.48	12.31	1.4	36.35	10.59	0.66	1.27	0.56	0.36
硅灰	92.00	1.0	2.0	0.5	1.5	0.5	0.5	1.2	0.8

本文采用的磷酸盐为磷酸二氢钾,分析纯,由天津市河东区红岩试剂厂提供。

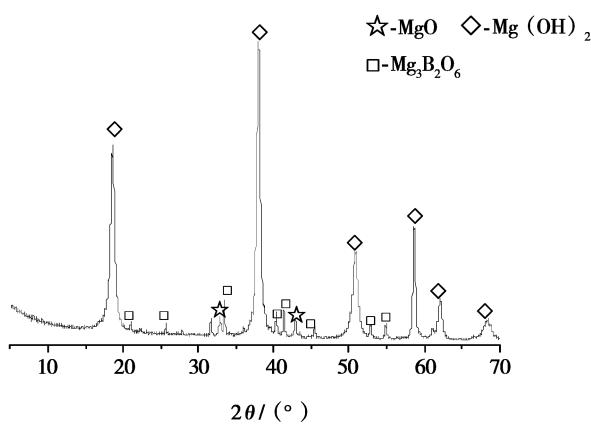


图1 提锂镁渣 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of the residue after extracting Li_2CO_3 from salt lakes

1.2 试样制备

将提锂镁渣放置于箱式电阻炉中,经1 000 $^{\circ}\text{C}$ 温度下持续煅烧3 h。产生的氧化镁与分析纯 KH_2PO_4 混合,置于球磨机内。球磨25 min后,过200目筛,制得MKPC粉末。根据配比设计,掺加不同

掺量的粉煤灰、矿渣和硅灰。加入蒸馏水,搅拌90 s,制成MKPC浆体。浆体注入20 mm×20 mm×20 mm的立方体钢模中,1 h后脱模。本文中M/K为3、4、5和6,水灰比(W/C)固定为0.2。

1.3 实验方法

使用UTM-1352微机控制电子万能试验机测定MKPC试件在不同龄期的抗压强度,施加载荷速度为2.4 kN/s。试件进行力学性能测试后,利用X射线衍射仪(Xpert pro)分析不同水化龄期及不同矿物掺合料MKPC试件的水化相组成,扫描范围(2θ)为5~70°,运用Rietveld法对各物相进行定量分析。利用扫描电子显微镜(JSM-6300)分析其微观形貌。根据GB/T 1346-2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检测方法》,使用维卡仪测定MKPC试件的凝结时间,凝结时间30 s测量一次,最终结果以分钟计,保留一位小数。使用YT12659-16型水化仪参照GB/T 12959-2008《水泥水化热测试方法》(直接法)标准进行测定。测定MKPC试件在不同时间段的水化放热情况。

2 结果与讨论

2.1 M/K 配比对 MKPC 抗压强度的影响

图 2 为不同 M/K 配比的 MKPC 试件在不同养护龄期下的抗压强度。如图所示,在相同养护龄期下,随着 M/K 的增加,MKPC 抗压强度呈现先增长,后降低的趋势。当 M/K 为 5 时,各龄期抗压强度值均较高。例如,在养护龄期为 1 h 时,MKPC 抗压强度为 52.4 MPa,比 M/K 为 3、4、6 和 7 时分别提高了 69%、23.6%、15.9% 和 39.0%。通过图 2,还可以看出,当 M/K 相同时,MKPC 抗压强度随着养护龄期的增加而增加,后期抗压强度增长较缓慢。例如,当 M/K 为 5 时,养护龄期为 28 d 的 MKPC 抗压强度比养护龄期为 1 h、1 d、3 d 和 7 d 时,分别提高了 90.4%,30.1%,0.05% 和 0.02%。

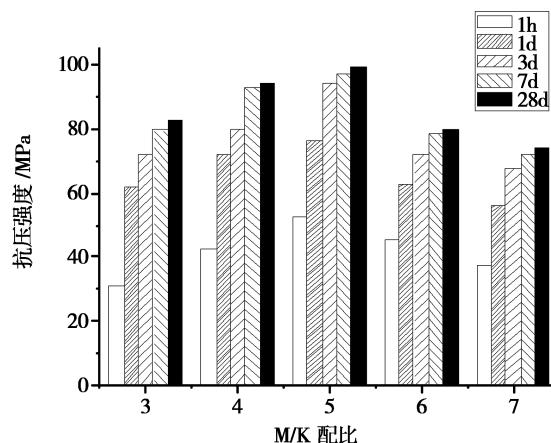


图 2 不同 M/K 的 MKPC 试件在不同养护龄期下的抗压强度

Fig. 2 The compressive strength of MKPC with different M/K ratios at different curing ages

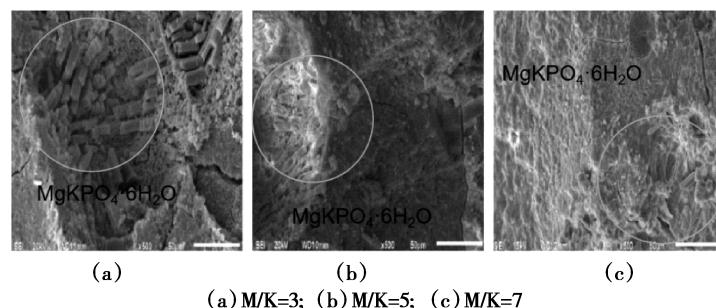


图 4 不同 M/K 配比的 MKPC 试件 28 d SEM 照片

Fig. 4 SEM images of MKPC pastes with different M/K ratios at 28 d curing time

2.2 M/K 对水化产物和微观结构的影响

图 3 为 M/K 配比对 MKPC 试件 28 d 物相组成的影响。从 XRD 图谱中可以看出,不同 M/K 配比制备的 MKPC 试件的主要水化产物均为 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、大量未参加反应的 MgO 和少量 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 。当 M/K 配比为 3 时,水化产物中存在少量未反应 KH_2PO_4 。可见,M/K 配比对 MKPC 水化产物物相影响不大。

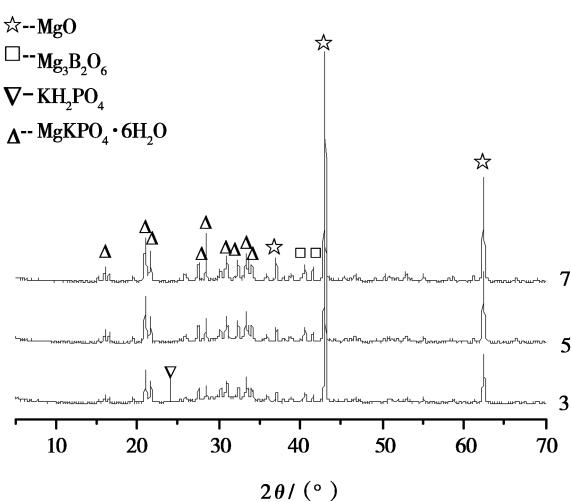


图 3 不同 M/K 对 MKPC 试件 28 d 物相组成的影响

Fig. 3 The influence of different M/K mass ratios on phases composition of MKPC at 28 d curing time

对图 3 的数据进行定量分析,结果见表 3。从表 3 可以看出,M/K 配比对水化产物生成量有影响。 MgO 含量减少, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成量相应增加。M/K 配比为 5 时, MgO 含量低至 35%, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量达到 54%。合适的 M/K 配比反应充分,生成较多的 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,MKPC 试件强度也较高,见图 2。 MgO 、 KH_2PO_4 和 KH_2PO_4 反应方程式为

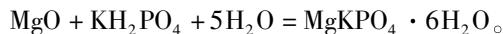


图 4 为不同 M/K 配比的 MKPC 试件 28d SEM 照片。可见,M/K 配比对水化产物形态有影响。水产产物 ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) 呈现粗棒状型,然而这些粗棒状水化产物的长度和聚集形态有所

不同。M/K 为 5 时, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ 含量较多,排列紧凑,密实度好,裂纹和孔洞较少,这与该配比下 MKPC 试件的抗压强度较高相对应。

表 3 不同 M/K 的 MKPC 试件 28d 物相组成(质量分数/%)

Table 3 The phase composition(%) of MKPC with different M/K ratios at 28d curing time

M/K 配比	$wMgO/\%$	$wMgKPO_4 \cdot 6H_2O/\%$	$wMg_3B_2O_6/\%$	$wKH_2PO_4/\%$
3	40	46	10.8	3.2
5	35	54	11.0	0
7	52	38	10	0

2.3 矿物掺合料对 MKPC 性能的影响

2.3.1 凝结时间

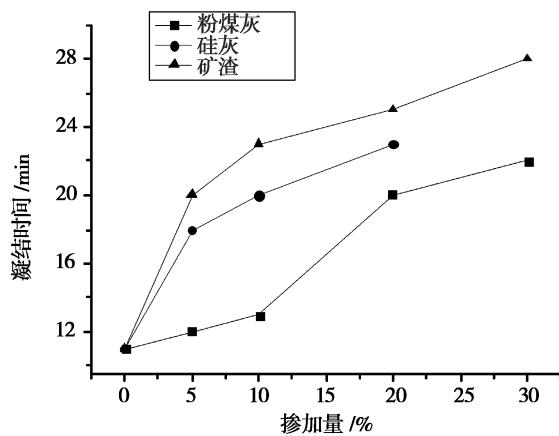


图 5 矿物掺合料对 MKPC 凝结时间的影响

Fig. 5 The effect of the mineral admixture on setting time of MKPC

凝结时间是水泥最重要的技术指标之一,在

不添加外加剂的情况下,用重烧 MgO 制作的 MKPC 试件凝结时间非常短。因此,通常用硼砂或硼酸等添加剂来延长凝结时间。在本文中,使用矿物掺合料有效控制 MKPC 凝结时间和降低制作成本。图 5 为矿物掺合料掺加量对 MKPC 凝结时间的影响。从图中可以看出,当掺加量相同时,掺加矿渣的 MKPC 凝结时间最长。当掺加量为水泥质量的 30% 时,凝结时间可达到 28 min,符合现场施工对凝结时间的要求。因此,通过掺加矿物掺合料可以很好地控制 MKPC 的凝结时间。

2.3.2 矿物掺合料对 MKPC 抗压强度的影响

图 6 为矿物掺合料对 MKPC 抗压强度的影响,掺加矿物掺合料后,MKPC 强度会相应降低。继续掺加矿物掺合料,抗压强度有所提高,当超过一定掺量后,强度再次下降。当粉煤灰,硅灰和矿渣掺量分别为水泥质量 20%、10% 和 20% 时,28 d 抗压强度可以分别达到 45.9 MPa、33.3 MPa 和 36.7 MPa。凝结时间超过 20 min,能够满足快速修复的要求。

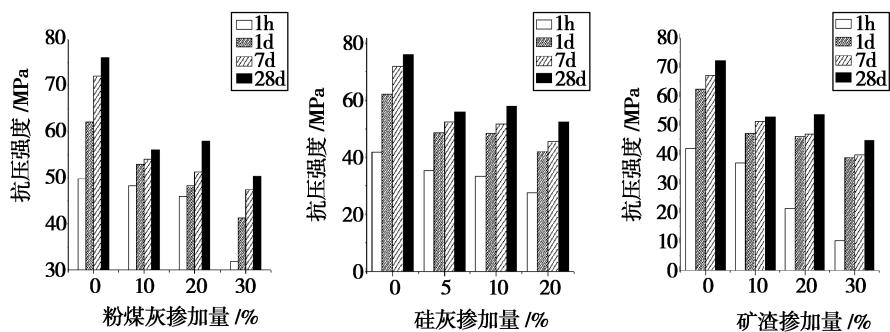


图 6 矿物掺合料对 MKPC 抗压强度的影响

Fig. 6 Effects of mineral admixture contents on compressive strength of MKPC

2.3.3 矿物掺合料对 MKPC 水化放热速率的影响

图7为矿物掺合料对 MKPC 水化放热速率的影响。如图所示,MKPC 水化放热呈现两个放热峰。第一个放热峰推测与 MgO 在酸性溶液中的溶解放热有关,第二个放热峰与 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ 的形成有关^[16]。从图中可以看出掺加矿物掺合料后降低了 MKPC 的水化放热速率,掺加矿渣的 MKPC 放热速率最低。

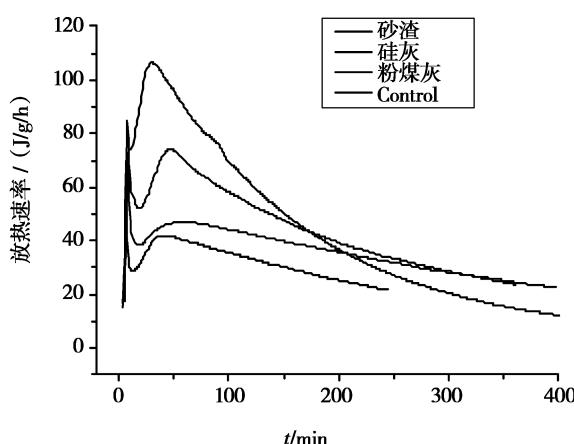


图7 矿物掺合料对 MKPC 水化放热速率的影响

Fig. 7 Effects of mineral admixture on the heat-release rate of MKPC

3 结 论

1) M/K 对 MKPC 抗压强度影响显著,最佳 M/K 为 4~6。M/K 为 5 时,MKPC 在各龄期的抗压强度值均较高,28 d 抗压强度高达 98 MPa。

2) 掺加矿物掺合料会降低 MKPC 的抗压强度,当粉煤灰、硅灰和矿渣的掺量分别为水泥质量的 20%、10% 和 20% 时,28 d 抗压强度可以分别达到 45.9 MPa、33.3 MPa 和 36.7 MPa,而且凝结时间超过 20min,能够满足快速修复的要求。

3) 在不考虑 $Mg_3B_2O_6$ 的影响下,掺加矿物掺合料会延缓 MKPC 凝结时间和降低放热速率。

参考文献:

- [1] Kouassi M, Michailescu P, Lacoste-Armynot A, et al. Antibacterial effects of a hydraulic calcium phosphate cement for dental applications[J]. Endod. 2003, 29(2): 100~103.
- [2] Wu F, Wei J, Guo H, et al. Self-setting bioactive calcium magnesium phosphate cement with high strength and degradability for bone regeneration[J]. Acta Biomater. 2008, 4(6): 1873~1884.
- [3] Ribeiro D V, Morelli M R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(9): 3094~3102.
- [4] Walling S A, Provis J L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7): 4170~4204;4170~4204.
- [5] Liu Z, Qian G, Zhou J, et al. Improvement of ground granulated blast furnace slag on stabilization/solidification of simulated mercury-doped wastes in chemically bonded phosphate ceramics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(1): 146~153.
- [6] Soudée E, Péra J. Influence of Magnesia Surface on the Setting Time of Magnesia-Phosphate Cement [J]. Cement Concrete Res, 2002(32): 153~157.
- [7] 孟芹,廖梓珺,李云涛.磷酸镁水泥的研究现状及发展趋势[J].硅酸盐通报,2017,11(4):1245~1253.
- [8] Pan Z, He L, Qiu L, et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 58(2): 140~147.
- [9] Yang Q B. Durability and application of magnesium phosphate material for rapid repair of pavements[J]. Advanced Materials Research, 2014, 85(7): 81~89.
- [10] Li J S, Zhang W B, Cao Y. Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement[J]. Construction and Building Materials, 2014, 10(58): 122~128.
- [11] Wu F, Wei J, Guo H, et al. Self-Setting Bioactive Calcium-Magnesium Phosphate Cement with High Strength and Degradability for BoneRegeneration[J]. Acta Biomater. ,2008,4(1):873~884
- [12] Wenhui Chen, Chengyou Wu, Hongfa, et al. Effect of calcined MgO-rich byproduct from the extraction of Li₂CO₃ on the performance of magnesium phosphate cement [J]. Journal of advanced concrete technology, 2017(15): 749~759.
- [13] Wagh A S, Jeong S Y, Singh D. High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes[A]. American Society of Civil Engineers, 1997;533~542.
- [14] Ding Z, Li Z. High-early-strength magnesium phosphate cement with fly ash[J]. ACI Materials Journal. 2005, 102(6): 375~381.
- [15] 马培华.科学开发我国的盐湖资源[J].化学进展,2009(11):2349~2357.
- [16] Qiao F, Li Z, Calorimetric study of magnesium potassium phosphate cement[J]. Materials and Structure, 2012 (45): 447~456.

Effects of Molar Ratios and Mineral Admixture on Magnesium Potassium Phosphate Cement Prepared by the Product of MgO After Producing Li_2CO_3 From Salt Lakes

CHEN Wen-hai¹, WU Cheng-you^{2,3*}

(1. China Construction Industrial & Energy Engineering Group CO. LTD, Jinan, 250000, China;
2. School of Civil Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China; 3. Qinghai Provincial Key Laboratory of Building Energy-saving Materials and Engineering Safety, Xining, 810016, China)

Abstract: Potassium magnesium phosphate cement was prepared by using byproduct after producing Li_2CO_3 from salt lakes and mineral admixture such as fly ash, silica fume and slag and potassium dihydrogen phosphate. Here, effects of molar ratios and mineral admixture on the properties of MKPC, such as compressive strength, setting time and hydration-heat release rate have been studied. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to examine the hydration products of MKPC. The results showed that M/K had a significant effect on the compressive strength of MKPC, and the optimum M/K is 4~6. When M/K was 5, the compressive strength of MKPC at each curing time was higher, and the compressive strength at 28d was as high as 98 MPa. The compressive strength of MKPC pastes were decreased by the addition of mineral admixture and when the content of fly ash, silica fume and slag was 20%, 10% and 20% of cement, the 28-day compressive strength can reach 45.9 MPa, 33.3 MPa and 36.7 MPa, respectively. And the setting time were more than 20 minutes, which met the rapid-repair requirements. Without considering the effect of $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, adding mineral admixtures can delay the setting time and reduce the heat-release rate of MKPC.

Key words: Magnesium phosphate cement; Byproduct after producing Li_2CO_3 from salt lakes; Mineral admixture