

卤水成分对氯氧镁水泥强度的影响

韩继龙,孙庆国,都永生,火焱,李明珍
(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘要:采用均匀实验设计考察 KCl、MgSO₄、NaCl 以及制备镁水泥主要原料 MgCl₂ 对镁水泥强度的影响,并运用 DPS 软件对所得实验数据进行二次多项式回归,阐述了 KCl、MgSO₄、NaCl、MgCl₂ 以及各因素交互项对镁水泥强度的影响。通过 SEM 和 XRD 从微观角度分析了镁水泥内部结构和主要成分,为甘肃高台苦盐池的苦卤资源晒制老卤生产镁水泥制品提供了必要的理论依据。

关键词:镁水泥;水泥强度;MgSO₄;均匀实验;二次多项式回归;DPS

中图分类号:TQ016.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2012)01-0053-04

Influence of brine composition on strength of magnesium oxychloride cement

HAN Ji-long, SUN Qing-guo, DU Yong-sheng, HUO Yan, LI Ming-zhen
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: In this paper, uniform design method was used to study the influence of KCl, MgSO₄, NaCl and MgCl₂ on the strength of magnesium oxychloride cement. DPS software was used in quadratic polynomial regression analysis. SEM and XRD were applied to investigate internal structure and the main component of magnesium oxychloride cement, which can provide the necessary theoretical basis for Gansu Gaotai to produce magnesium brine cement products with local resources.

Key words: magnesium oxychloride cement; strength; MgSO₄; uniform design method; quadratic polynomial regression; DPS

氯氧镁水泥又称菱镁水泥、镁水泥、索瑞尔(Sorel)水泥^[1-3],是由菱镁矿和氯化镁溶液搅拌调制而成的一种气硬性胶凝材料。其生产工艺简单,成本低,所得制品硬化快,防火性能好,可用于制作防火板、防火门、玻璃纤维增强波瓦、代木包装材料、隔墙板、活动板房等^[4-8]。开发氯氧镁水泥对我国矿产资源菱镁矿的利用和盐湖资源的可持续性开发有着极其重要的战略意义。近年来在经济持续增长的大环境中,我国菱镁行业进入了一个新的发展阶段,面临新的机遇与挑战。菱镁行业正从传统的菱镁制品框架中跳出,向以新型建材为主体的工业体系转型,展示出广阔的发展空间^[9-16]。

甘肃高台县盐池拥有盐硝矿,其提完硝晒完盐后的苦卤为 Na⁺、Mg²⁺、K⁺//SO₄²⁻、Cl⁻-H₂O 型。高台盐池盐硝矿资源目前仅限于制硝、晒盐和盐田生产一些钾混盐。剩余苦卤含有 MgCl₂、MgSO₄、KCl 和 NaCl 等,由于成分复杂,且 MgSO₄、KCl 和 NaCl 含量较高,目前还没有作为生产镁水泥制品的原料加以利用。因此,甘肃生产镁水泥制品企业不得不从青海察尔汗盐湖购入水氯镁石,使得镁水泥制品生产成本提高。

针对高台县盐池制硝后剩余卤水的组成特点,

研究了盐田蒸发后生产的老卤中 MgSO₄、KCl、NaCl 质量分数,特别是 MgSO₄ 质量分数对氯氧镁水泥强度的影响,以期能够使甘肃高台制硝提取氯化钠后苦卤资源能够综合利用,降低玻镁板及其他镁水泥制品的成本,同时也符合循环经济的理念。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

轻烧粉:甘肃陇冠矿业集团公司生产,活性氧化镁质量分数为 50%~56%;氯化镁溶液:甘肃高台县盐池盐硝矿提完硝晒完盐后的苦卤蒸发得到的老卤,其中 MgCl₂ 的质量分数为 26% 左右, KCl、NaCl 质量分数均为 0.5% 左右, MgSO₄ 质量分数为 3.2%~4.0%,根据实验设计调制成含不同成分配比。

DL-D 100KN 型电子万能试验机:江都市新真威试验机械有限责任公司生产。

1.2 实验方案设计

根据甘肃高台盐池老卤成分,本实验选择了 KCl、MgSO₄、NaCl、MgCl₂ 的质量分数 4 个因素作为考察对象,其中因素 KCl、MgSO₄ 的质量分数取 8 个水平,因素 NaCl、MgCl₂ 质量分数取 4 个水平,根据这 4 种矿物质在老卤中的实际质量分数,选取范围

分别为 0.2% ~ 1.6%、1.0% ~ 4.0%、0.2% ~ 0.8%、20% ~ 26%。设计均匀实验,以镁水泥试块 28 d 强度 Y 作为评价实验方案优劣的指标^[17-19]。

2 结果与讨论

2.1 建模分析

通过 DPS 均匀实验设计确定具体实验内容,设计均匀实验方案及所得实验结果如表 1 所示。

表 1 镁水泥制备实验结果

编号	因素				28 d 强度 Y /MPa
	X_1 (KCl)	X_2 (MgSO ₄)	X_3 (NaCl)	X_4 (MgCl ₂)	
n_1	0.4	2.5	0.8	26	62.4400
n_2	0.6	3.0	0.2	20	51.0000
n_3	1.0	4.0	0.6	22	43.9900
n_4	1.2	1.5	0.2	26	64.5800
n_5	0.8	0.5	0.6	24	60.2500
n_6	0.2	1.0	0.4	22	54.2800
n_7	1.4	2.0	0.8	20	49.3200
n_8	1.6	3.5	0.4	24	71.1000

2.2 二次多项式模型回归

采用 DPS 数据处理系统软件包对实验数据进行二次多项式逐步回归,得到各因素同镁水泥强度之间关系的数学模型:

$$Y = 46.6104131 - 43.14296444X_2 + 0.014470213934X_4X_4 + 44.63536396X_1X_3 -$$

$0.8517691575X_1X_4 - 26.291307915X_2X_3 + 2.4776115474X_2X_4$, F 值为 22182.5342, 显著水平 $p = 0.0051$; 显著性检验表明方程有效。各因素的方差分析见表 2。

表 2 方程各因素方差分析

	回归系数	标准回归系数	偏相关系数	t 值	p 值
X_2	-43.1430	-5.8661	-1.0000	112.4880	0.0057
X_4X_4	0.0145	0.1768	0.9970	12.9842	0.0489
X_1X_3	44.6354	1.6911	1.0000	102.2439	0.0062
X_1X_4	-0.8518	-1.0889	-0.9999	80.3215	0.0079
X_2X_3	-26.2913	-2.4308	-1.0000	140.9784	0.0045
X_2X_4	2.4776	7.6124	1.0000	152.6037	0.0042

复相关系数 $R = 0.999996$; 决定系数 $R^2 = 0.999992$; 剩余标准差 $SSE = 0.065$; 调整相关系数 $Ra = 0.999974$; 调整决定系数 $Ra^2 = 0.999947$ 。

方程中缺少 X_1 、 X_3 、 X_4 的一次项, X_1 、 X_2 和 X_3 的二次项及 X_1X_2 、 X_3X_4 的交互项, 说明这些变量对于回归模型的贡献很小, 被剔除。根据模型结果分析可知, 所选 4 种变量中只有 X_2 项对回归方程影响最显著, 说明 MgSO₄ 对镁水泥的强度有较显著影响。另外, X_1X_3 、 X_2X_3 、 X_4X_4 、 X_1X_4 、 X_2X_4 对方程也有贡献, 从表 2 中对各因素的方差分析结果可以看出, 方程中各因素对镁水泥强度的影响顺序为 $X_1X_3 > X_2 > X_2X_3 > X_2X_4 > X_1X_4 > X_4X_4$ 。

(上接第 52 页)

2 种方法制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子发现, 热分解法制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子表现出更好的油相分散稳定性, 共沉淀油酸同步修饰法制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子则表现出更好的磁响应性。

参考文献

[1] Marie-Sophie Martina, Claire Wilhelm, Sylviane Lesieur, *et al.* The effect of magnetic targeting on the uptake of magnetic-fluid-loaded liposomes by human prostatic adenocarcinoma cells[J]. *Biomaterials*, 2008, 29:4137-4145.

[2] Mendoza-Rese'ndez R, Morales M P, Serna C J, *et al.* Reduction mechanism of uniform iron oxide nanoparticles to metal used as recording media[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2003, 23: 1139-1142.

[3] Maria Claesson E, Nilesh C Mehendale, Robertus J M, *et al.* Magnetic silica colloids for catalysis[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 311:41-45.

[4] Daniela C Culita, Gabriela Marinescu, Luminita Patrona, *et al.* Superparamagnetic nanomagnetites modified with histidine and tyro-

sine[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111:381-385.

[5] Hong R Y, Li J H, Li H Z, *et al.* Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 1605-1614.

[6] Sun S H, Zeng H, David B Robinson, *et al.* Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 273-279.

[7] Vidal-Vidal J, Rivas J, Lopez-Quintela M A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 2006, 288: 44-51.

[8] Cabrera L, Gutierrez S, Menendez N, *et al.* Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53:3436-3441.

[9] Xu J, Yang H B, Fu W Y, *et al.* Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 309:307-311.

[10] Buske N, Sonntag H, Gotze T. Magnetic fluids-their preparation, stabilization and applications in colloid science[J]. *Colloids and Surface*, 1984, 12:195-202. ■

2.3 误差分析

样本的误差分析结果如表 3 所示。

表 3 样本误差分析

样本	观测值	拟合值	拟合误差	相对误差/%
1	62.4400	62.4219	0.0181	0.0290
2	51.0000	50.9865	0.0135	0.0264
3	43.9900	44.0151	-0.0251	0.0571
4	64.5800	64.5546	0.0254	0.0394
5	60.2500	60.2887	-0.0387	0.0643
6	54.2800	54.2850	-0.0050	0.0092
7	49.3200	49.2930	0.0270	0.0547
8	71.1000	71.1151	-0.0151	0.0213

注: Durbin - Watson 统计量 $d = 2.8385$ 。

由表 3 可知,本实验设计 DPS 拟合值与实验观测值之间拟合误差非常小,相对误差均小于 0.1%,说明方程回归非常好。根据 DPS 二次多项式回归分析的要求, Durbin - Watson 统计量在 2 附近为好,本实验回归该值为 $d = 2.8385$,说明方程回归非常好的反映了实际情况。

2.4 SEM 分析

不同质量分数 $MgSO_4$ 对镁水泥影响的 SEM 图如图 1、图 2 所示。

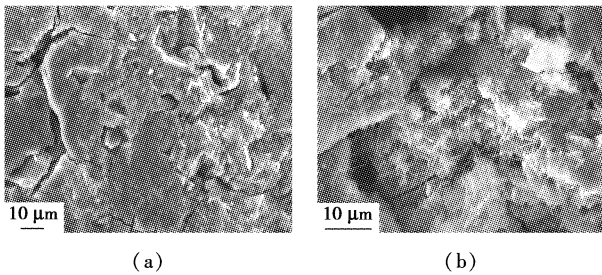


图 1 $MgSO_4$ 质量分数为 0.5% 的镁水泥 SEM 图

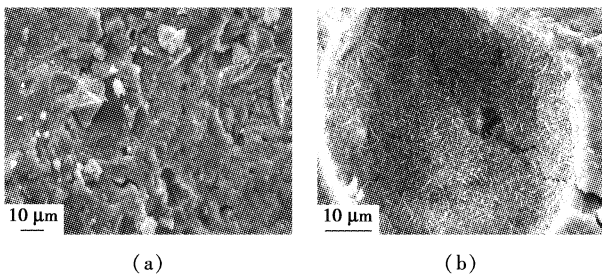


图 2 $MgSO_4$ 质量分数为 3.5% 的镁水泥 SEM 图

由图 1、图 2 可以看出,当硫酸镁质量分数为 0.5% 时,镁水泥结构中出现了针状形态,但数量有限,各物相颗粒间孔隙很大,连接也不够紧密,显得比较松散,呈针状排列,主体结构仍是板状和层状结

构,而且各层之间互相搭接、重叠、交叉;硫酸镁质量分数为 3.5% 时,镁水泥内部主要以网状交叉的晶体形态出现,并且数量众多,分布面积广,各颗粒间紧密相连,已经分不出明显的界限,密实度高,整体性好,增加了镁水泥的强度。SEM 分析说明, $MgSO_4$ 质量分数在 0 ~ 4% 范围内,镁水泥内部形成的针状结构有助于增强其强度。

2.5 XRD 分析

不同质量分数 $MgSO_4$ 对镁水泥影响的 XRD 图如图 3、图 4 所示。

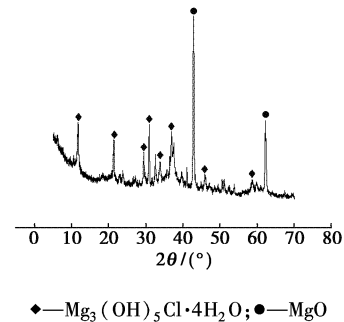


图 3 $MgSO_4$ 质量分数为 0.5% 的镁水泥 XRD 图

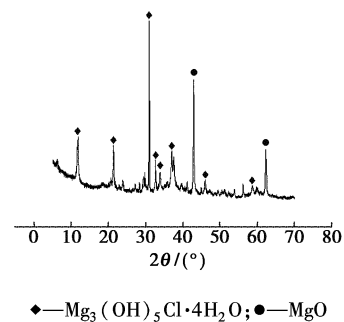


图 4 $MgSO_4$ 质量分数为 3.5% 镁水泥 XRD 图

$MgSO_4$ 的存在会对氯氧镁水泥产生诸多不利影响:

(1) $MgSO_4$ 水溶液中离子与水合镁离子 $Mg(H_2O)_6$ 中的配位水分子以氢键结合,影响镁离子的水解;

(2) $MgSO_4$ 水溶液中 Mg^{2+} 离子浓度较低,在常温下,饱和溶液中 $H_2O/MgSO_4$ 的物质的量的比为 18 ~ 20,远大于 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 相的理论值;

(3) $MgSO_4$ 水溶液的 pH 较高,不利于 MgO 的中和反应的发生;

(4) 硫氧镁水泥浆液相不利于碱式盐晶体形成;

(5) 由于 SO_4^{2-} 与 Cl^- 不同,致使硫酸镁水溶液的性能与氯化镁溶液有所差异;

(6) 由于 SO_4^{2-} 与 Mg^{2+} 的缔合, 影响 Mg^{2+} 水解-配聚反应, 所以, 硫氧镁水泥的凝胶反应更难以建立平衡态, 其水化物的组成不确定性大于氯氧镁水泥;

(7) 硫氧镁水泥石中存在大量非晶相和游离硫酸镁。

由 XRD 分析可知, 2 种实验结果的镁水泥主相均为 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 相, 硫酸镁浓度在此范围内对镁水泥内部成分影响不大, 未对其强度产生负面影响。综合扫描电镜结果表明, 微观结构由于硫酸镁的存在, 使镁水泥微观结构中出现针状网状交叉的晶体结构, 反而增强了镁水泥的强度。

3 结语

通过二次多项式逐步回归的方法研究了镁水泥强度与 KCl 、 MgSO_4 、 NaCl 、 MgCl_2 质量分数的关系, 了解了 KCl 、 MgSO_4 、 NaCl 、 MgCl_2 的质量分数对镁水泥强度的影响, 以及他们之间相互作用项对方程的贡献。通过实验回归方程可得方程中各因素对镁水泥强度的影响顺序为 $\text{KCl} * \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgSO}_4 * \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 * \text{MgCl}_2 > \text{KCl} * \text{MgCl}_2 > \text{MgCl}_2 * \text{MgCl}_2$ 。其中 MgCl_2 的质量分数对方程作用最大, 在实验给定的范围区间, 对于镁水泥强度而言, MgCl_2 质量分数越高, 镁水泥的强度越大。

扫描电镜和 XRD 衍射分析结果从微观角度证明了 MgSO_4 质量分数低于 4% 时, 对镁水泥成相无破坏作用; MgSO_4 质量分数在 0 ~ 4% 范围内, 镁水泥内部产生了交叉型针状结构, 增强了镁水泥强度。

甘肃高台老卤中 MgSO_4 质量分数大约在 3.2% ~ 4.0%, 实验结果证明其主要杂质 MgSO_4 在此范围内对镁水泥板的强度无负面影响, 反而有增加作用。而 KCl 、 NaCl 质量分数在 0.5% 左右时, 对镁水泥强度影响很小, 说明高台县盐池盐硝矿提完硝晒完盐后的苦卤蒸发得到的老卤可直接用于生产制备镁水泥。

本实验模型是针对甘肃高台盐池苦卤蒸发得到的老卤特点进行的具体分析, 为甘肃当地菱镁企业利用苦卤晒制老卤生产镁水泥制品提供了理论依据。

参考文献

- [1] Sorrel C A, Armstrong C R. Reactions and equilibria in magnesium oxychloride cements[J]. Am Ceram Soc, 1976, (51): 1-2.
- [2] Katyal N K, Ahluwalia S C, Parkash R, et al. Rapid estimation of free magnesia in OPC clinker and $3\text{CaO}:1\text{SiO}_2$ system complexotry [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(4): 481-485.
- [3] 铁大武, 余红发. 察尔汗盐湖氯氧镁水泥的研究现状与发展前景[J]. 沈阳建筑工程学院学报, 1990, 6(4): 88-92.
- [4] 李峰, 胡琳娜. 发泡水泥材料的研究进展[J]. 混凝土, 2008, 5: 80-82.
- [5] 马铭彬. 解决氯氧镁水泥制品返卤泛霜的根本途径[J]. 广西大学学报, 1998, 23(1): 29-32.
- [6] 郭昌奎, 余学飞, 包建国, 等. 氯氧镁水泥的稳定性[J]. 北京建材, 1997, (4): 19-22.
- [7] 秦麟卿, 杨耿. 氯氧镁水泥的研究进展[J]. 水泥技术, 2009, (3): 43-46.
- [8] 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): 61-66.
- [9] 赵飞. 用白云石生产氯氧镁水泥的新工艺[J]. 建材世界, 2010, 31(2): 9-12.
- [10] 己叶. 浅析氯氧镁水泥制品质量的成因[J]. 福建建材, 1993, (3): 52-53.
- [11] 祝志雄, 应晓孟. $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 凝胶及凝胶镁水泥[J]. 中国建材科技, 1993, 2(6): 13-16.
- [12] 邓敏, 朱颖灿. 高镁水泥制备及其膨胀性能[J]. 南京工业大学学报, 2009, 31(4): 1-5.
- [13] 冉祿, 钟贻辉, 李晓勇. MgO 水泥的膨胀性能研究[J]. 水电站设计, 2008, 24(3): 66-68.
- [14] Gao P W, Wu S X, Lu X L, et al. Soundness evaluation of concrete with MgO [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21: 132-138.
- [15] Ye Q, Chen H X, Wang Y Q, et al. Effect of MgO and gypsum content on long-term expansion of low heat Poaland slag cement with slight expansion[J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26: 331-337.
- [16] Arjunan P, Kumar A. Rapid techniques for determination of free lime and free magnesia in cement clinker and Portlandite in hydrates[J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(2): 343-352.
- [17] 唐启义, 冯明光. DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 305-324.
- [18] 黄业文. 测量误差二次多项式回归模型随机误差方差的相合估计[J]. 重庆电子工程职业学院学报, 2009, 18(3): 100-101.
- [19] 孔庆海. 圆域上的二元二次多项式回归模型的最优设计[J]. 统计与信息论坛, 2007, 22(1): 24-26. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网(www.distillation.net.cn)是由中国化工信息中心主办, 服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容; 设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站。联系方式: 010-64444095; distillation@cheminfo.gov.cn。