doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.020

硼泥掺杂对磷酸镁水泥性能的影响

曹佳[1,2],王一雍[2],王晓民[1]

(1. 营口理工学院 材料科学与工程学院,辽宁 营口 115013;
2. 辽宁科技大学 材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要:硼泥是硼砂和硼酸生产过程中产生的工业废渣,大量排放不但占用大量的土地,造成地下水污染,失水后飞散成为粉尘,还造成大气污染。将硼泥掺杂到以重烧氧化镁和磷酸二氢钾为原材料制备的磷酸镁水泥中,研究硼泥掺杂对磷酸镁水泥性能的影响。结果表明:硼泥能够延长磷酸镁水泥的缓凝时间,同时能够提高水泥的抗压强度。硼泥的最佳掺量为 10%,水泥凝结时间由原来的 29 min 延长到 35 min,水泥抗压强度由 56.21 MPa 提高到 58.7 MPa。XRD 分析结果表明,硼泥的加入没有改变磷酸镁水泥的矿相结构。本研究可以为硼泥固废资源化利用提供依据。

关键词:硼泥;磷酸镁水泥;抗压强度;固废利用

中图分类号:X754　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)09-0159-08

Influence of Boron Mud Doping on Properties of Magnesium Phosphate Cement

CAO Jia[1,2], WANG Yiyong[2], WANG Xiaoming[1]

(1. College of Materials Science and Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115013, Liaoning, China;
2. College of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: Boron mud is industrial waste residue produced in the production process of borax and boric acid. A large amount of discharge not only occupies a large amount of land, causes groundwater pollution, and scatters into dust after water loss, and also causes air pollution. Boron mud was doped into magnesium phosphate cement prepared from dead-burned magnesia and potassium dihydrogen phosphate, and the effect of boron mud as admixture on the properties of magnesium phosphate cement was studied. The research results show that boron mud can prolong the retardation time of magnesium phosphate cement and improve the compressive strength of cement. The experimental results show that when the content of boron mud is 10%, the setting time of cement is extended from 29 min to 35 min, and the compressive strength of cement increases from 56.21 MPa to 58.7 MPa. XRD analysis results show that the addition of boron mud does not change the mineral phase structure of magnesium phosphate cement. This study can provide a basis for the resource utilization of boron mud solid waste.

Key words: boron mud; magnesium phosphate cement; compressive strength; solid waste utilization

收稿日期:2023-04-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1909300)

作者简介:曹佳(1996-),男,硕士研究生;**通信作者**:王晓民(1975-),男,博士,教授,硕士研究生导师

磷酸镁水泥(MPC)是一种新型无机胶凝材料,其性能与传统硅酸盐水泥和其他无机胶凝材料相比也有所区别[1-2]。硼泥是制备硼砂在过滤提纯阶段产生的大量泥状废渣[3-6]。通常以自然堆放的方式处理,新排放的硼泥自然含水率为 30%～35%,自然干燥后含水率为 3%～6%,可经过粉碎研磨处理成细粉,是一种弱碱性的褐红色泥状物,pH 为 9～10,化学组成主要为 MgO 和 SiO_2,还有少量的 Fe_2O_3、CaO、Al_2O_3 等物质。硼泥不做任何处理自然堆放会带来环境污染问题,硼泥资源再利用是最有效的绿色环保处理方法。由于硼镁矿产地和硼砂生产工艺不同,硼泥的化学组成稍有差异,硼泥含有大量的镁、铁、硼等元素,可通过资源化利用,将硼泥变废为宝,有效解决环境污染。多年来,世界各地研究者对硼泥的资源化利用做了大量的研究工作,综合利用涉及化工、土木、冶金等多个领域,其中制备烧结材料是目前消耗硼泥的主要途径之一,此外,作为一种新型的黏结和填充材料,硼泥已用于多种工程施工中[7-15]。

磷镁水泥是重烧氧化镁、可溶性磷酸盐、缓凝剂及矿物掺合料混合配制而成,具有凝结时间快和早期抗压强度高的性能。本文将硼泥掺入磷镁水泥,以期获得较缓慢的凝结速度,并提高水泥的抗压强度,这对硼泥的资源化利用以及改善磷镁水泥性能具有重要意义。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

主要试剂为重烧氧化镁(细度－0.074 mm,纯度 97%),磷酸二氢钾(AR),硼砂(AR),水为普通自来水。硼泥由辽宁洋洋高科技材料有限公司提供,化学成分(%):MgO 38.25、SiO_2 16.03、CaO 3.45、Na_2O 2.25、Al_2O_3 1.68、SO_3 0.96。图 1 和图 2 分别为硼泥的 SEM-EDS 分析图,可以看出,硼泥主要由不规则球体和小块状的颗粒堆积而成,零星分布着大块的块状碎块。硼泥中主要元素为 Mg、O、Si、Al。图 3 为硼泥的 XRD 谱,主要物相为镁橄榄石(Mg_2SiO_4)和二氧化硅。

1.2 试验方法

选用重烧氧化镁粉、磷酸二氢钾、硼砂、硼泥和水,按 1∶4 的磷镁比、5%的硼砂掺量、0.15 的水灰比配制磷酸钾镁水泥(MKPC),硼泥的掺合量设计如表 1 所示。

先将配料称重后放入搅拌锅慢搅一分钟,加入水慢搅三十秒再快搅一分钟。参考《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 134—2001)的方法测定磷酸钾镁水泥净浆凝结时间(通常以此作为评价凝结时间的标准),试件为边长 40 mm 的立方体,试件成型后拆模,自然养护至规定龄期后,在 YAW-2000KN 微机控制电液压力试验机中按照《水泥胶砂强度检测方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2005)测试磷酸钾镁水泥净浆抗压强度[16-18]。

液相 pH 测试采用 PHS-25 pH 检测仪器,具体方法参照文献[19]。物相采用 D8 ADVANCE 分析。微观形貌采用 SIGMA HD 型号场发射扫描电子显微镜观察。

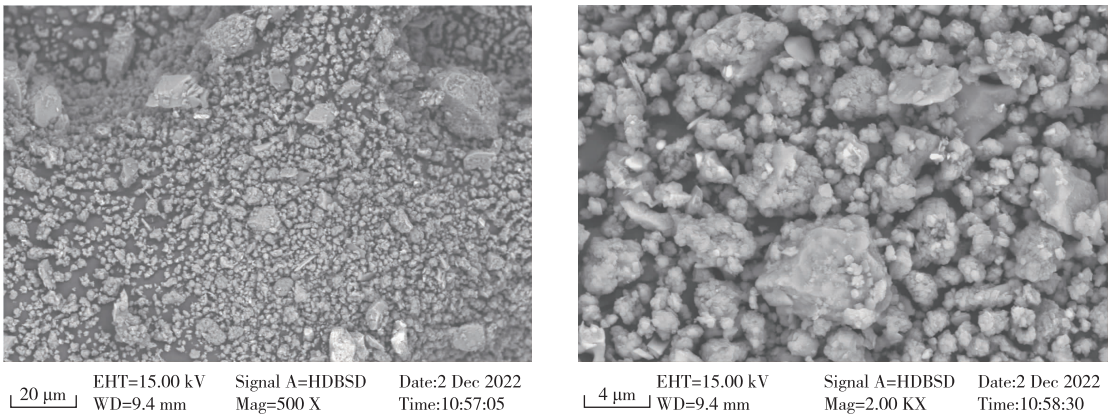

图 1 硼泥的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of boron mud

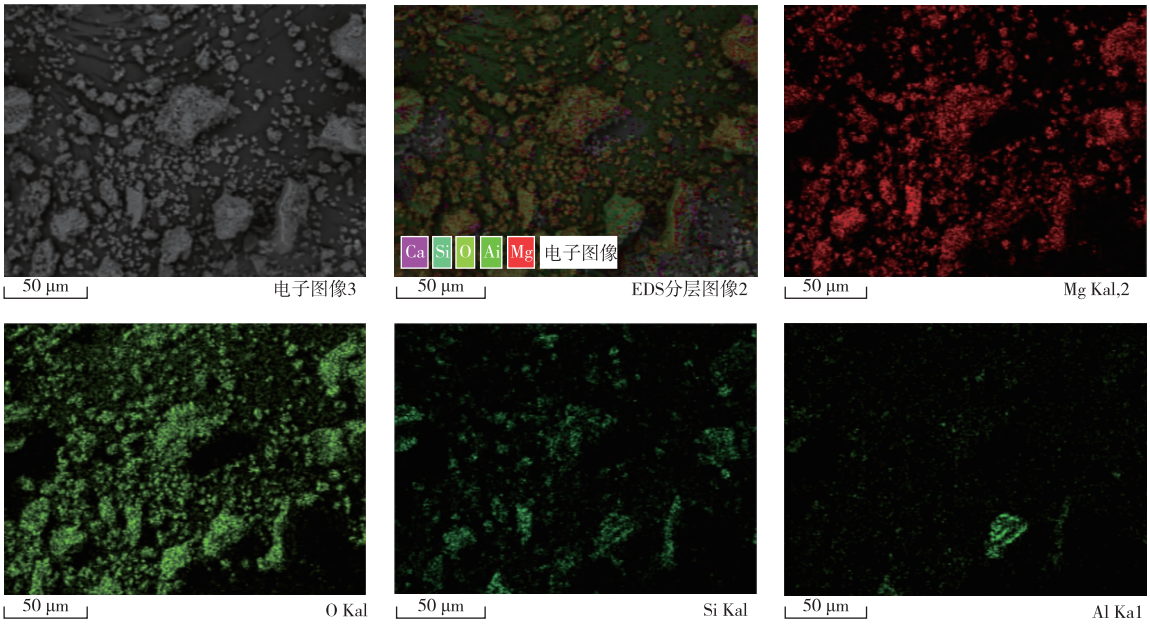

图 2　硼泥的 SEM-EDS 图

Fig. 2　SEM-EDS analysis of boron mud

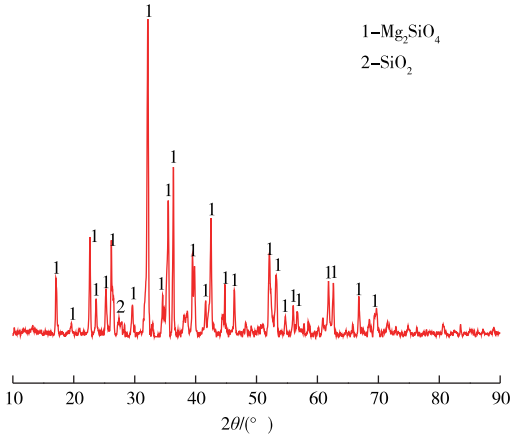

图 3　硼泥的 XRD 谱

Fig. 3　XRD pattern of boron mud

表 1　硼泥掺量配合比设计表

Table 1　Design table of boron mud dosage and mix ratio

编号	缓凝剂掺量/%	镁磷比	水灰比	硼泥掺量/%
1	5	4∶1	0.15	0
2	5	4∶1	0.15	10
3	5	4∶1	0.15	20
4	5	4∶1	0.15	30
5	5	4∶1	0.15	40

2　结果与讨论

2.1　硼泥对 MKPC 的凝结时间影响

图 4 为硼泥掺量对磷酸镁水泥凝结时间的影响，水泥凝结时间随硼泥掺量的增加先增大后减少。硼泥对磷酸钾镁水泥凝结时间的调控空间较小。随着硼泥掺量的逐渐增加，在 10%掺量时磷酸钾镁水泥凝结时间延长效果最好，这是由于此时掺加硼泥的微小颗粒包裹在重烧氧化镁的表面，延缓了氧化镁参加反应的时间，达到一定的缓凝效果。当掺量大于 10%时，凝结时间的延长效果呈现下降的趋势，在掺量大于 30%时下降效果最明显，此时掺杂的硼泥由于掺合料过多导致参加反应的重烧氧化镁变少，使得凝结时间的延缓效果急剧下降。硼泥包裹在氧化镁的表面，缩短了磷酸镁水泥的凝结时间。

2.2　硼泥对 MKPC 的抗压强度的影响

图 5 为硼泥掺量对磷酸镁水泥抗压强度的影响，当硼泥掺量为 10%时，水泥抗压强度对于不掺加硼泥的空白对照组有提升，未加硼泥的磷酸镁水泥抗压强度最高可达 56.21 MPa，在掺加硼泥之后它的抗压强度可以达到 58.7 MPa。对比于普通硅酸盐水泥可以达到 52.5R 水泥的等级。从图 5 还可以看出，当掺量大于 20%后，水泥抗压强度会有一段很明显的下降，此时由于掺加的硼泥过多，导致能够参加反应的重烧氧化镁过少，生成的水化产物减少，导致水泥的抗压强度下降。因此，10%是最佳的掺合量。

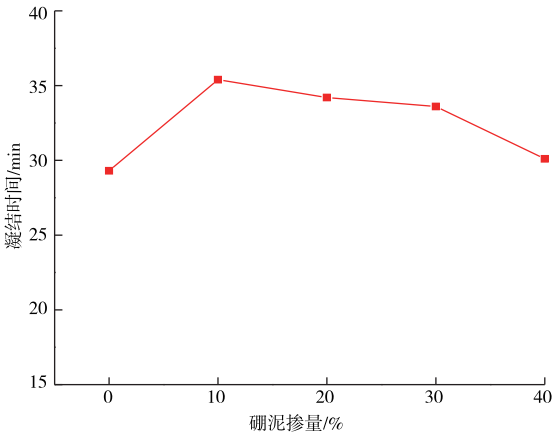

图 4 硼泥掺量对磷酸镁水泥凝结时间的影响

Fig. 4 Effects of dosage of boron mud on setting time of magnesium phosphate cement

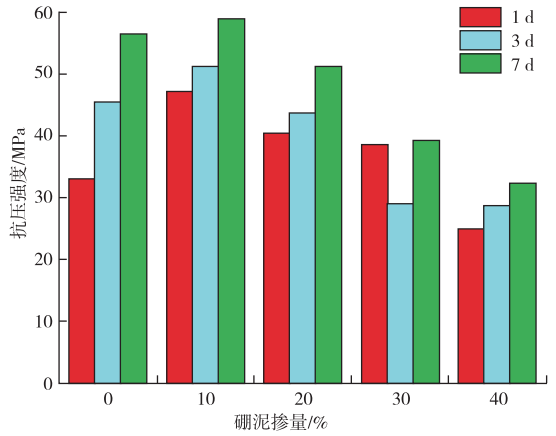

图 5 硼泥掺量对磷酸镁水泥抗压强度的影响

Fig. 5 Effects of dosages of boron mud on compressive strength of magnesium phosphate cement

2.3 硼泥在磷酸镁水泥的水化过程中对 pH 的影响

从图 6 可以看出,在掺加硼泥后,磷酸镁水泥在水化过程中反应环境的酸碱度相比于不掺加的得到了提升。磷酸镁水泥的水化过程实际为酸碱中和反应,重烧 MgO 与可溶性磷酸盐 KH_2PO_4 在加水混合后开始发生反应,生成以 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ 晶体为主的水化产物,随着水化过程的进行,体系 pH 缓慢增加[20-23]。而硼泥的加入可对磷酸镁水泥体系的反应环境酸碱度产生调节作用,提升反应环境的酸碱度。硼泥是一种弱碱性的褐红色泥状物,加入硼泥后起到的缓凝作用效果类似于硼砂的作用。通过对反应环境酸碱度的调节从而影响凝结速度。

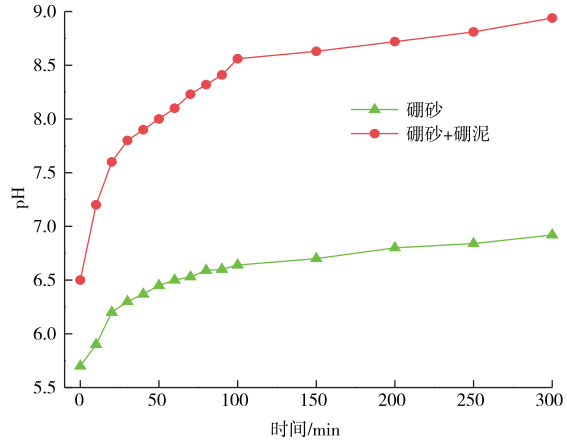

图 6 缓凝剂为硼砂和掺加硼泥的磷酸镁水泥水化体系液相 pH

Fig. 6 Liquid phase pH values of borax and magnesium phosphate cement hydration system mixed with boron mud as retarder

2.4 硼泥对磷酸镁水泥固相组成的影响

图 7 为静置时间 10 min、1 h、1 d 的掺加硼泥磷酸镁水泥固相组成 XRD 谱。从图 7 可以看出,在静置 10 min 时的样品中只有氧化镁的衍射峰,此时的磷酸镁水泥配料还没有开始发生反应。在静置 1 h 以后的样品已经开始发生化学反应,并且出现了六水合磷酸钾镁的峰。反应 1 d 后的 XRD 谱与 1 h 的 XRD 谱没有明显的区别,表明此时水化反应不会再生成新的物质。从三个不同时段的 XRD 谱中可以看出,再加入硼泥之后没有生成新的物质,对磷酸镁水泥的水化产物没有影响,不会对抗压强度有过多的影响。

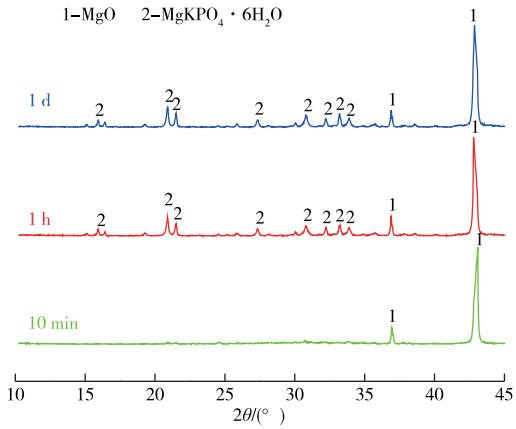

图 7 不同静置时间掺加硼泥磷酸镁水泥固相组成

Fig. 7 Solid phase composition diagram of magnesium phosphate cement for different standing time

2.5　硼泥对磷酸镁水泥微观形貌的影响

将只掺杂硼泥的磷酸镁水泥和没有掺杂的两个水泥样品自然养护相同时间后,在均布荷载下进行破坏,然后用扫描电镜对其断面进行观察,结果见图 8(a)～8(c)。基准组磷酸镁水泥不同龄期内的微观图如 8(d)所示。

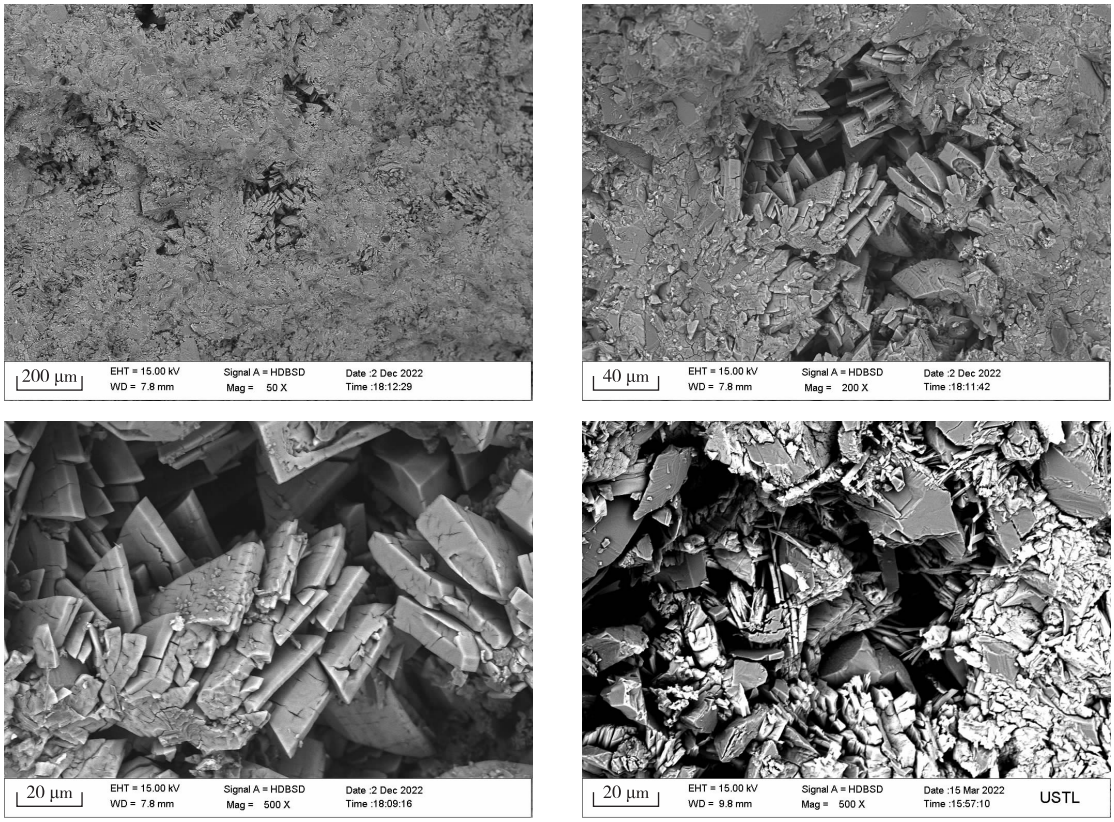

图 8　掺杂硼泥样品(a、b 和 c)和不掺硼泥(d)的 SEM 形貌

Fig. 8　SEM morphologies of boron sludge-doped samples (a, b and c) and non-boron sludge (d)

从图 8(d)可以看出,水化产物大多数仍为团状结构,整体结构较松散,有很多空隙形,有少量棱状柱体或片状形态。而图 8(a)、图 8(b)和图 8(c)中胶结团状结构减少,棱状柱体和片状形态反应物大量增多,与先前相比,结构更致密,说明反应生成的水化物大量增多,结构已基本成型,水泥强度也有了显著提高。图 8(c)中水化产物的微观结构比图 8(d)的更加致密,断面较为整齐,并且空隙较小,产物中主要是棱柱状或板状晶体紧密结合。

图 8(c)是在图 8(a)、图 8(b)的放大图,反映了掺加粉煤灰后的磷酸钾镁水泥水化后的微观形貌。对比没有掺加粉煤灰的对照组,掺加硼泥的水化产物微观结构致密,棱柱状或板状晶体紧密结合。

棱柱状晶体的 EDS 分析(图 9、10)表明,板状晶体是磷酸钾镁水泥的反应产物——六水合磷酸钾镁,主体结构中包含没反应完的重烧氧化镁。

粉煤灰掺入到磷酸镁水泥中存留在氧化镁颗粒之间,抑制了浆体中絮凝结构的产生,但不会与氧化镁等物质发生反应生成水化产物。然而,过多的粉煤灰替代氧化镁掺入到磷酸镁水泥浆体体系中,降低了磷酸镁水泥砂浆的抗压强度。

2.6　水化演变过程

MKPC 水化硬化机理示意图见图 11。MKPC 的水化硬化过程为:首先可溶性的 KH_2PO_4 在水中溶解形成酸性溶液:

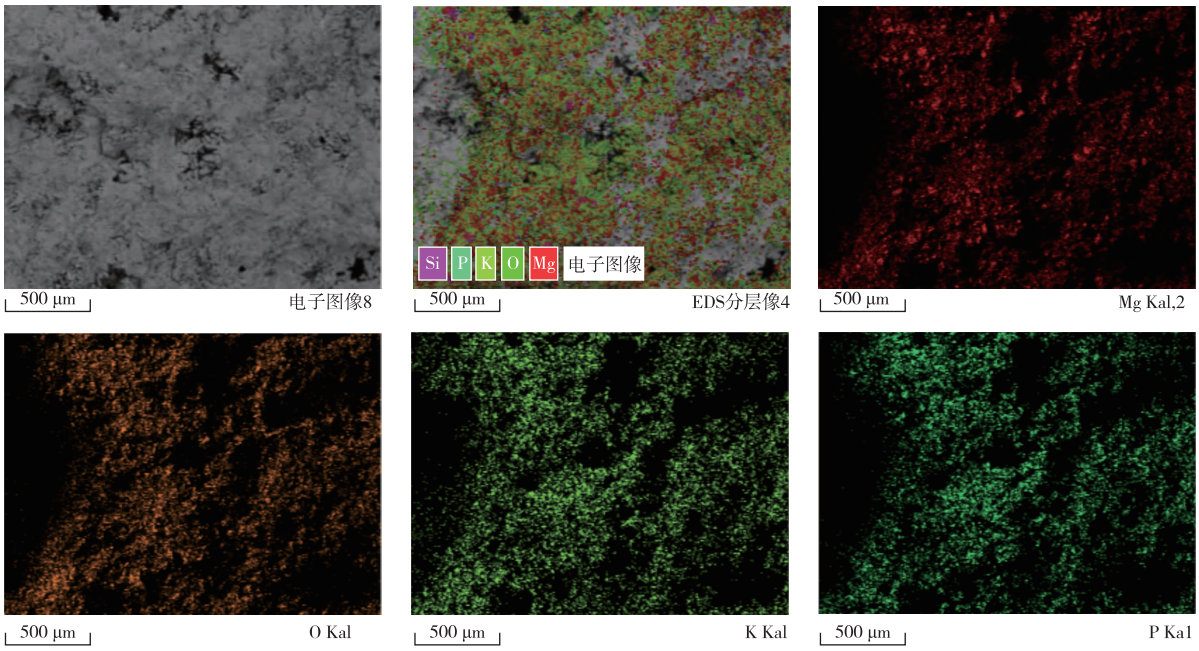

图 9 图 8(a)的面扫图

Fig. 9 Surface scan of Fig. 8(a)

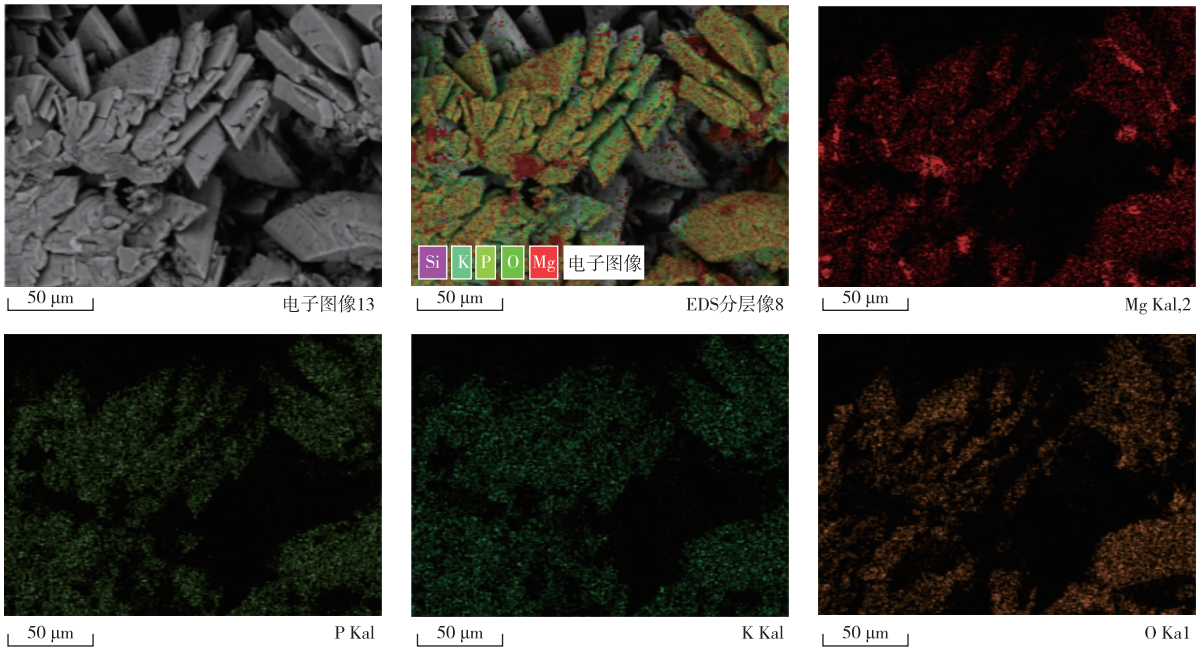

图 10 图 8(c)的面扫图

Fig. 10 Surface scan of Fig. 8(c)

$KH_2PO_4 \rightarrow K^+ + H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$

$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$

随后,MgO 颗粒在酸性溶液中逐渐溶解释放 Mg^{2+}:

$MgO + H^+ \rightarrow Mg^{2+} + OH^-$

最后,Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 等离子反应形成晶态磷酸盐水化产物:

$Mg^{2+} + H_2PO_4^- + 6H_2O + K^+ \rightarrow 2H^+ + MgKPO_4 \cdot 6H_2O\downarrow$

$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + 6H_2O + K^+ \rightarrow H^+ + MgKPO_4 \cdot 6H_2O\downarrow$

$Mg^{2+} + PO_4^{3-} + 6H_2O + K^+ \rightarrow MgKPO_4 \cdot 6H_2O\downarrow$

随着水化反应的进行,水化产物凝结形成三维网

络结构。在水化过程中,硼泥提高了初始水化反应环境的酸碱度,使 MgO 的溶解速度降低,延长了凝结时间。并且由于 MKPC 的水化过程中温度升高,部分水蒸气快速逸出形成孔隙,形成封闭微孔,降低了 MKPC 的致密性。硼泥的颗粒细小,可以在水化过程中填充形成的空隙,从而提升 MKPC 的抗压强度。

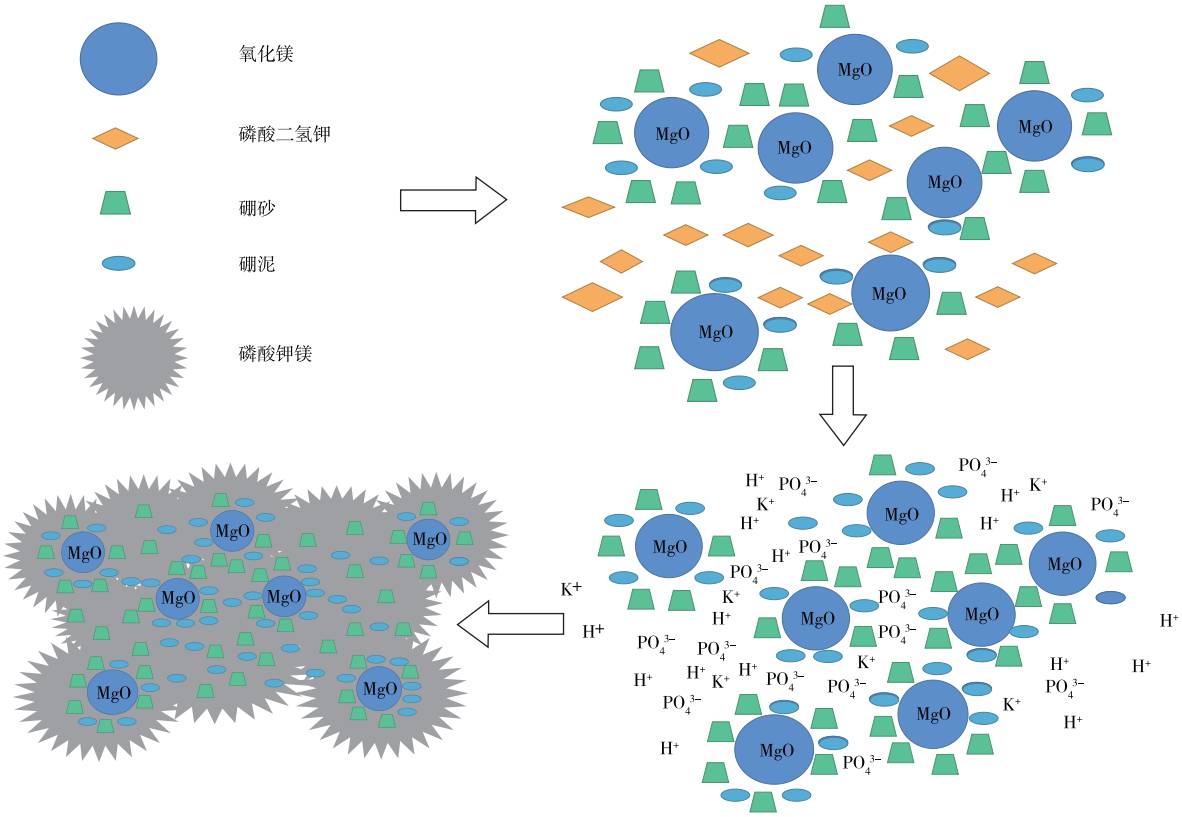

图 11　MKPC 水化过程示意图

Fig. 11　Schematic diagram of hydration process of MKPC

3　结论

1)硼泥作为工业废料有效地利用可以避免环境污染,硼泥的掺加既可以对水泥抗压强度有一定的提升,还可以降低生产成本。

2)硼砂作为掺合料的加入,对抗压强度是有利的,可以适当地提升水泥的抗压强度,但当掺加量大于 10%时,抗压强度会有很严重的损失。当硼泥掺入量为 10%时,磷酸镁水泥的缓凝时间比单加硼砂的凝结时间长,能够提升水泥的抗压强度。

参考文献

[1]　丁铸,邢锋,李宗津. 高早强磷硅酸盐水泥修复性能的研究[J]. 工业建筑,2008(9):77-81.
DING Z,XING F,LI Z J. Repair property of high early strength magnesium phosphosilicate cement [J]. Industrial Construction,2008(9):77-81.

[2]　吴子征,孟德华,张键. 磷酸镁骨水泥粘接固定犬胫骨平台骨折的实验研究[J]. 中国临床医学,2009,16(1):133-135.
WU Z Z,MENG D H,ZHANG J. Experimental study of magnesium phosphate cement on dog tibia plateau fractures treatment [J]. Chinese Journal of Clinical Medicine,2009,16(1):133-135.

[3]　孙青,郑水林,李慧,等. 中国硼资源及硼泥资源化综合利用前景[J]. 地学前缘,2014,21(5):325-330.
SUN Q,ZHENG S L,LI H,et al. Boron resource and prospects of comprehensive utilization of boron mud as a resource in China[J]. Earth Science Frontiers,2014,21(5):325-330.

[4]　武伟男. 浅谈硼泥污染治理与综合利用技术[J]. 环境保护与循环经济,2014,34(2):28-29,51.
WU W N. Talking about boron mud pollution control and comprehensive utilization technology[J]. Environmental Protection & Circular Economy,2014,34(2):28-29,51.

[5]　王泠力,臧树良,李超. 硼泥的资源化利用与思考[J]. 四川建材,2022,48(1):31-32,36.
WANG L L,ZANG S L,LI C. Resource utilization and thinking of boron mud[J]. Sichuan Building Materials,

2022,48(1):31-32,36.

[6] YU J C, LIN L D, QIAN J S, et al. Preparation and properties of a low-cost magnesium phosphate cement with the industrial by-products boron muds [J]. Construction and Building Materials, 2021, 302: 124400. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.124400.

[7] 尹玉霞. 硼泥的环境问题及资源化利用[J]. 中国资源综合利用,2020,38(2):72-75.
YIN Y X. Environmental problems and comprehensive utillization of boron mud[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2020,38(2):72-75.

[8] ZANELLI C, DOMINGUEZ E, LGLESIAS C, et al. Recycling of residual boron muds into ceramic tiles[J]. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2019,58(5):199-210.

[9] 陈健中,柳幼平. 硼泥及其在建材工业中应用[J]. 化学建材,1993(4):163-165.
CHEN J Z, LIU Y P. Archarite sludge and its use in building materials industry [J]. Chemical Building Materials,1993(4):163-165.

[10] ZHI Q N, YU C Z, HUA M D. The preparation of high purity silicon dioxide from boron mud:the solid wastes of boromagnesite for producing borax by alkali or soda[J]. Advanced Materials Research,2011,233-235: 1296-1300.

[11] 李刚,任学峰,刘素兰,等. 硼泥基烧结砖工艺实验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2006(5): 764-767.
LI G, REN X F, LIU S L, et al. Research on experiment of firing craft for boron sediment brick[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science),2006(5):764-767.

[12] 王帆. 以硼泥为镁质原料的磷酸镁水泥制备及性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2021.
WANG F. Preparation and performance study of magnesium phosphate cement using boron sludge as magnesia raw material [D]. Chongqing: Chongqing University,2021.

[13] 袁大伟. 利用硼泥制备磷酸镁水泥[D]. 大连:大连理工大学,2008.
YAN D W. Preparation of magnesium phosphate cement using boron slime[D]. Dalian:Dalian University of Technology,2008.

[14] 杨春荣. 硼化合物的应用、供需及生产概况[J]. 无机盐工业,1982,14(12):28-35.
YANG C R. Application, supply, demand and production of boron compounds[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1982,14(12):28-35.

[15] 王伟. 低品位菱镁矿和硼泥绿色化高附加值利用的研究[D]. 沈阳:东北大学,2009.
WANG W. Research on the greening of low-grade magnesite and boron mud for high value-added utilization [D]. Shenyang:Northeastern University,2009.

[16] 高瑞. 改性磷酸镁水泥基材料的性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2014.
GAO R. Study on properties of modified magnesium phosphate cement-based materials [D]. Xi′an: Xi′an University of Architecture and Technology,2014.

[17] SARKAR A K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems [J]. Journal of Materials Science,1991,26(9):2514-2518.

[18] SUGAMA T, KUKACKA L E. Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions[J]. Cement & Concrete Research, 1983,13(3):407-416.

[19] 戴俊,钱春香,陈竞,等. 无水乙酸钠对磷酸钾镁水泥水化性能和微观形貌的影响[J]. 材料导报,2020,34(6): 66-74.
DAI J, QIAN C X, CHEN J, et al. Effect of sodium acetate anhydrous on hydration and microstructure of potassium magnesium phosphate cement[J]. Materials Reports,2020,34(6):66-74.

[20] 温金保,唐修生,黄国泓,等. 磷酸镁水泥快速修补材料的性能试验[J]. 水利水电科技进展,2017,37(2):82-87.
WEN J B, TANG X S, HUANG G H, et al. Performance testing on rapid repair materials of magnesium phosphate cement[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2017,37(2):82-87.

[21] QIAN J S,CHAO Y,WANG Q Z,et al. A method for assessing bond performance of cement-based repair materials [J]. Construction and Building Materials, 2014,68:307-313.

[22] 韦宇,周新涛,黄静,等. 缓凝剂对磷酸镁水泥性能及其水化机制影响研究进展[J]. 材料导报,2022,36(4):77-83.
WEI Y, ZHOU X T, HUANG J, et al. Research Progress on the effects of retarders on the properties and hydration mechanism of magnesium phosphate cement[J]. Materials Reports,2022,36(4):77-83.

[23] 杨建明,钱春香,焦宝祥,等. 缓凝剂硼砂对磷酸镁水泥水化硬化特性的影响[J]. 材料科学与工程学报,2010, 28(1):31-35,75.
YANG J M, QIAN C X, JIAO B X, et al. Effects of retardant borax on hydration and harden process of magnesia-phosphate cement pastes[J]. Journal of Materials Science and Engineering,2010,28(1):31-35,75.