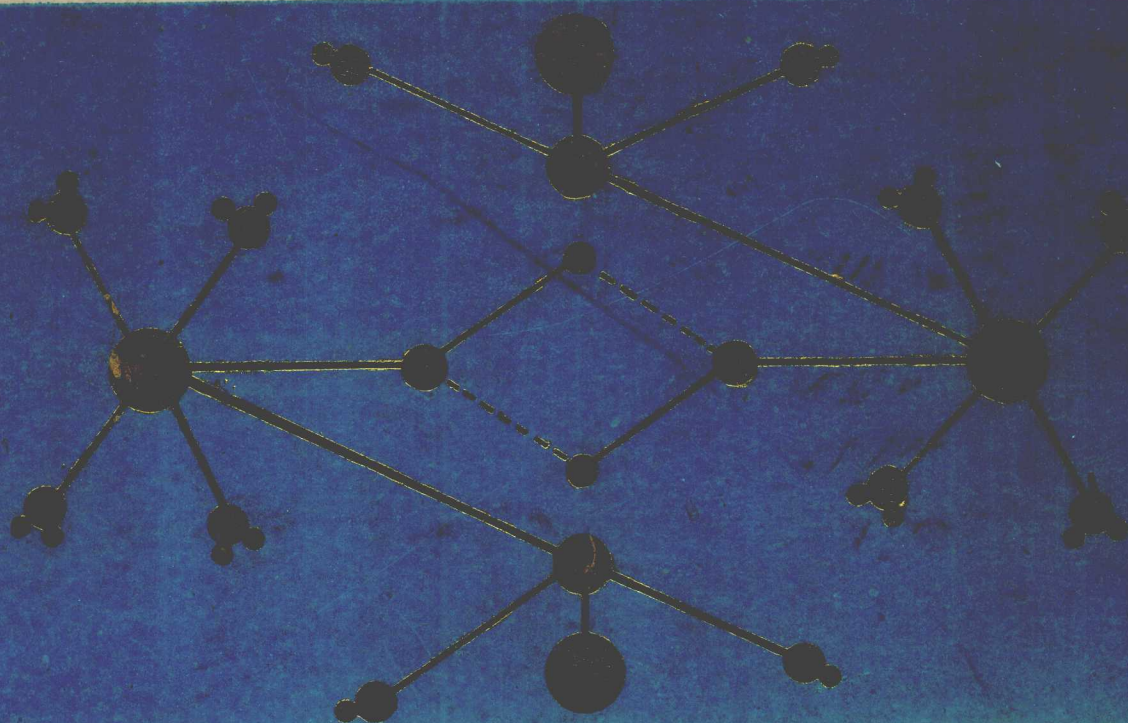


镁水泥

物化基础及特征

论文选辑



Physico - Chemical Base
and Characteristics
of Magnesia Cement

1990 · 3

〈七五〉37-04-01专题编委会

目 录

含镁矿物的反应行为及其氯化镁活性的研究

- 白云石热分解行为的研究……………王佩玲 张国新 刘胜利 余金梁 郭常霖 吴毓琴(4)
- 氧化镁活性及对镁水泥相组成和性能的影响……………夏树屏 火焱 王继顺 王桂芬 张元柱(11)
- 煅烧氧化镁的活性研究……………王佩玲 王心磊 胡海临 余金梁(18)

镁水泥的 $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相

镁水泥体系 $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 在15和35℃相平衡研究

- ……………张逢星 唐宗薰 冉新权 马晋华 李恒欣 陈运生(25)
- $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系15℃时相转变过程的X-射线衍射研究
- ……………唐宗薰 张逢星 冉新权 马晋华 李恒欣 陈运生(30)
- $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系35℃时相转变过程的热分析研究
- ……………马晋华 李恒欣 张逢星 唐宗薰 冉新权 陈运生(36)
- $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中的 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学研究……………夏树屏 邢丕峰 高世扬(41)

镁水泥形成机制及相转化

镁水泥形成机制和相转化过程的研究

- ……………夏树屏 翟宗玺 王继顺 黄继芬 童义平 陈若愚 张晓凤 杨青(49)
- 镁水泥浆体的水化相与组分的关系……………王佩玲 胡海临 吴毓琴 余金梁(58)
- 相5和相3的形成及相变机理研究
- ……………张振禹 戴长禄 郭伯芝 张铨昌 叶大年 刘蔚玲(64)
- 镁水泥建筑物的物相研究……………夏树屏 陈若愚 王继顺 杨青(70)
- 温度对镁水泥水化产物和强度影响的研究……………冯铭芬 曹杰(79)

镁水泥硬化浆体、微结构、结晶形态及其性能的研究

水化产物的结晶形态变化对镁水泥耐水性能的影响

- ……………王佩玲 余金梁 冯玲英 黄德娣 张国新 卢海平 许玉增 刘胜利(84)
- 镁水泥硬化浆体的显微结构和强度……………王佩玲 王心磊 余金梁(93)
- 镁水泥的凝固速度、强度发展,水溶性、相组成和显微结构的研究
- ……………沈兴 马肇曾 刘志全 沈朴 孙小平 兰旭光(100)

镁水泥固化热效应及变形性的研究

- 镁水泥的水化热效应与基本工艺系数的关系……………冯铭芬 宋永锄(113)
- 水化法改善镁水泥热效应的研究……………沈威 冯铭芬 周凯(120)
- 掺剂调节镁水泥水化热效应的研究……………沈威 冯铭芬 张辉贤(128)

氯化镁生成热的研究.....	翟宗玺	夏树屏	刘树琛(133)
氯氧镁水泥凝固热效应的影响.....	翟宗玺	李积才	(137)
添加剂对镁水泥凝固热效应的影响.....	李积才	翟宗玺	夏树屏(143)

增强镁水泥耐水性能的研究

添加剂对镁水泥耐水性、变形性和结构影响的研究.....	夏树屏	王继顺	黄继芬	陈若愚(148)
-----------------------------	-----	-----	-----	----------

添加剂改善镁水泥耐水性机理的初步探讨

.....王佩玲	胡海临	冯玲英	黄德娣	余金梁	许玉增(158)
----------	-----	-----	-----	-----	----------

计算机模式识别法用于镁水泥耐水添加剂设计的初步尝试

.....王佩玲	卢海平	余金梁	冯玲英	黄德娣	(164)
.....张国新	刘胜利	许玉增	江乃雄	史美贞	

镁水泥的水解反应及其耐水性研究

.....张振禹	戴长禄	张铨昌	叶大年	郭伯芝	刘蔚玲(171)
----------	-----	-----	-----	-----	----------

镁水泥中氢氧化镁的制备性质及定量方法

氢氧化镁的制备及其物理化学性质的研究.....	夏树屏	黄继芬	刘树琛(177)
-------------------------	-----	-----	----------

镁水泥的相组成和相含量研究

.....夏树屏	黄继芬	杨波	王继顺	童义平	刘福敏	陈若愚	张晓凤(183)
----------	-----	----	-----	-----	-----	-----	----------

(86) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 $O_2H_2 \cdot 10H_2O \cdot 2MgCl_2 \cdot 4H_2O \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$
 (87) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

镁水泥耐水性能的研究

(88) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (89) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

(90) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (91) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

(92) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (93) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

(94) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (95) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

镁水泥耐水性能的研究

(96) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (97) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

(98) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (99) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

(100) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (101) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

镁水泥耐水性能的研究

(102) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (103) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

(104) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增
 (105) 王佩玲 胡海临 冯玲英 黄德娣 余金梁 许玉增

前言

镁水泥的发明,迄今已有一百多年的历史,由于它具有强度高,硬化快,有弹性,表面光泽度好,绝热,隔音和制备工艺过程简单等优点,目前已被用于一般建筑材料、包装材料及装饰材料等。但它还存在着抗水性能差,使用寿命短,易变形,以及对不锈钢材具有较强的腐蚀作用等缺点,因而限制了它的应用范围。为此,如何改进其性能是近百年来人们所关心的问题。

我国青海察尔汉盐湖,拥有40亿吨水氯镁石,资源储量居全国之冠,为开发青海钾盐资源,“七五”期间国家在察尔汉建设年产20万吨钾肥厂,按生产一吨氯化钾副产10吨水氯镁石计算,每年将副产200万吨水氯镁石,为合理利用这些资源,以保证钾肥生产的正常进行,“七五”期间由国家计委组织,中国科学院主持将“镁水泥开发”(75-37-04)列为科技攻关项目。其中为研究镁水泥的基本特性而设立了“镁水泥物理化学基础及特性研究”(75-37-04-01),由中国科学院硅酸盐研究所和青海盐湖研究所承担,并组织北京地质研究所和同济大学、西北大学,北京科技大学等高等院

校联合攻关。三年来在全体科技人员共同的艰苦努力和互相配合下,应用X-光粉末衍射、红外光谱、热分析、热化学、电子显微技术、电子探针、能谱分析和I·C·P分析、化学分析等现代物理化学方法进行的研究,提前完成了合同计划。应用这些研究的结果,对镁水泥耐水性的研究有所突破。对镁水泥工艺生产和产品开发应用都有着实际的意义。为总结经验,促进广大同行深入进行研究,现从已撰写研究论文中选择了27篇编成此辑。这些文章侧重介绍镁水泥的形成过程、组成、性质、结构、相变的动力学过程和微观结构,阐明作用机理以及添加剂对镁水泥性质结构的影响,为改善镁水泥耐水性差、易变形等主要弱点提供改进的理论依据,并探讨一些解决问题的途径,以指导镁水泥工艺的开发与应用。

由于编辑工作人员经验和水平有限,疏漏、不当之处在所难免,欢迎同行专家和读者多加指正。

中国科学院数理化学局

1990年2月

白云石热分解行为的研究

王佩玲 张国新 刘胜利 余金梁 郭常霖 吴毓琴

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

将天然白云石进行煅烧,得到以 MgO 和 CaCO_3 为热分解的产物,便能使天然白云石成为镁质胶凝材料。本工作利用X射线衍射法和热重分析研究了在空气中及二氧化碳气氛下进行煅烧的白云石的热分解行为,并摸索了空气中白云石热分解后成为镁质胶凝材料最有效的工艺条件。

引 言

在我国,白云石矿较之菱镁矿储量更大些,分布面也更广,是发展镁质胶凝材料的重要资源。白云石的成分是碳酸镁与碳酸钙的复盐,即 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$,或写为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,白云石同时也含有一些铁、硅、铝、锰等氧化物杂质,其颜色随所含杂质而异。天然白云石经过煅烧使白云石矿中的碳酸镁充分分解而又避免其中的碳酸钙分解,即如果能得到以氧化镁和碳酸钙为热分解的产物,便能使天然白云石成为镁质胶凝材料。

关于白云石的热分解行为已有不少研究报导,Haul等人分别进行了白云石单晶热分解的X射线研究及在不同恒定 CO_2 压力下差热分析研究,并利用失重法研究了各种温度及 CO_2 压力下白云石的热分解^[1-3]。在这些条件下,他们发现白云石热分解通过二种途径完成:其一是一步法(半焙烧白云石),即白云石分解为 MgO 及 CaCO_3 ,然

后 CaCO_3 再进行分解;其二是一步法,即白云石直接分解成 MgO 和 CaO 。白云石的热分解是通过哪种途径完成取决于所加的 CO_2 气氛的压力和温度。

在生产中,白云石的煅烧往往在空气下进行,因此研究不同气氛条件对白云石热分解行为的影响有很大的实用意义。本工作利用X射线衍射法和失重分析研究了在空气中白云石的热分解行为,并与在 CO_2 气氛下的热分解结果进行对比,摸索了空气中白云石热分解后成为镁质胶凝材料最有效的工艺条件。

实 验

一、白云石焙烧

将经过清洗干燥后的白云石矿用破碎机破碎至2—3 cm左右,然后由粉碎机磨细至过120目的细粉,分别以700℃、750℃、800℃、850℃、870℃、900℃及1000℃的煅烧温度在马弗炉内将白云石细粉进行加热,煅烧时间取为2 h、4 h、6 h、和24 h。

在二端以耐火砖封口的竖式管状炉中以每分钟50 ml的流量通以 CO_2 气体(实验装置简图见图1),并采用与在空气中相同的煅烧温度及时间煅烧白云石细粉。

二、差热分析

使用西德生产的STA429型综合热分析仪分别测定了在空气中及 CO_2 气氛下白云石的差热分析及失重曲线。其中 CO_2 的气氛条件有二种:其一为样品腔内抽真空(10^{-6} t)

后以每分钟 5 ml 的流量充以 CO_2 ，直至接近 1 大气压，然后加热升温；其二为腔内保

持原有空气，但以一定流量充以 CO_2 气氛，并保持为流通情况下进行升温。

白云石煅烧炉结构示意图

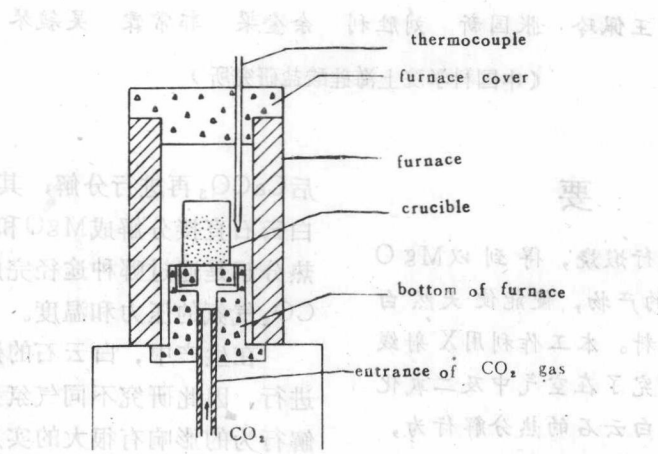


图 1 煅烧白云石的实验装置简图 Fig.1 a scheme for calcining dolomite

三、X射线衍射分析:

使用理学12kV X射线衍射仪对经各种工艺条件下煅烧的白云石进行了物相分析。利用强度标准法定量计算了白云石在空气中煅烧各物相的含量。定量过程中，严格使用相同的实验条件：Cu靶，石墨单色器；40kv，160 mA；狭缝系统 1° ，0.3mm。待测衍射线强度直接由打印机打出。首先选取了所含的六种物相的不相互干扰的特征衍射线作为分析线：白云石 ($d=2.89\text{\AA}$)， MgO ($d=1.216\text{\AA}$)， CaCO_3

($d=3.86\text{\AA}$)， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d=4.90\text{\AA}$)， CaO ($d=2.78\text{\AA}$)， α -石英 ($d=3.35\text{\AA}$)。其中 α -石英为原料中的杂质，含1%左右，煅烧过程中不起变化。根据上述分析线，实测并计算出此强度标准值，用以进行各试样的物相定量计算。

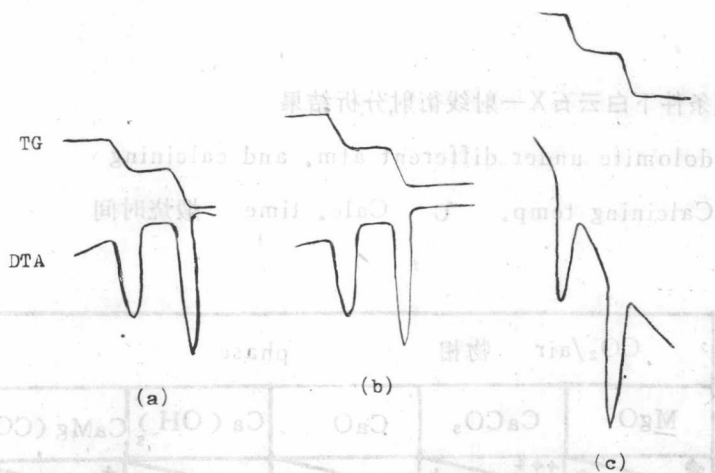
结 果

一、差热分析结果

使用的白云石矿产自青海，主要的化学成分列于表 1。

表 1 青海白云石矿的主要化学成分
Tab.1 main constituents of dolomite (青海)

constituent	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO_2	P_2O_5	SiO_2	BaO	P_2O_5	K_2O	TiO_2	Loss on ignition
%	29.87	21.40	0.44	0.37	0.04	0.019	0.535	0.003	0.035	0.008	0.008	47.19



测得的白云石差热分析及失重曲线结果见图2。比较图2

图2.白云石的差热分析及失重曲线

a) CO₂气氛下(接近1大气压)

b) CO₂气氛下(流通情况)

c) 空气中

Fig. 2. DTA and TG curves of dolomite

a). in CO₂ (nearly 1 atm)

b). in CO₂ (const. CO₂ atm)

c). in air

a)与b),可以看出在这二种通CO₂气氛的情况下差热曲线的结果是相同的,而图2d)的气氛条件与管状炉通CO₂气氛的情况相似,所以认为本实验中是气氛条件(CO₂为流通情况)可将CO₂气氛为接近一大气压的结果作参考。从图2a)和b)还可看出,热分解的二个峰相互分开,第一峰的峰顶温度780°—785℃,为MgCO₃的分解峰,失重率23%,与半焙烧过程中MgCO₃分解的理论失重率23.86%相符。第二个峰的峰

顶温度938—959℃,为CaCO₃的分解峰,总失重率47%,与半焙烧过程中总的理论失重率47.7%相符。图2c)中二个峰的基线相互重叠,与Haul报导的结果相似,二个峰的峰值分别为780℃及938℃,相应于MgCO₃、CaCO₃的分解峰。从失重曲线看出,在一定的温度范围内,与CO₂气氛下情况类似,也存在MgCO₃分解后保持CaCO₃不分解的情况,说明在空气中白云石的热分解也由二步法完成。

表2给出Haul在各种CO₂压力及空气中得到的DTA峰值及本工作在CO₂气氛下

表2 各种CO₂压力及空气中得到的白云石的DTA峰值
Tab. 2 DTA peaks of dolomite heated in CO₂ or air

气氛atm.	二氧化碳 CO ₂							空气 air
压力 pressure (mmHg)	1	20	50	100	300	660	700	流通 flow
白云石 (Thornwood)								
dolomite (Thornwood)								
白云石 (青海)								
CaO 39.8% MgO 21.8%	795	825	825	(1) 790	(1) 795	(1) 790	(1) 810	(1) 825
CO ₂ 46.1% Peak (°C)				(2) 860	(2) 895	(2) 950	(2) 975	(2) 945
dolomite (青海)								
CaO 29.87% MgO 21.4%	—	—	—	—	—	—	(1) 780	(1) 785
CO ₂ 47.19% Peak (°C)							(2) 938	(2) 939
								(1) 780
								(2) 938

表3 不同气氛及煅烧条件下白云石X—射线衍射分析结果

Tab. 3 XRD result of dolomite under different atm. and calcining conditions 煅烧温度 Calcining temp. °C Calc. time 煅烧时间

煅烧温度 Calcining temp. °C	煅烧时间 Calc. time h	CO ₂ /air 物相 phase				
		MgO	CaCO ₃	CaO	Ca(OH) ₂	CaMg(CO ₃) ₂
700	2	*	+++	+		+
	4	*	+++	+		+
	6	+	+++	++		+
	24		+++	+++		*
750	2	++	++	+++		*
	4	+	+	+++		*
	6	+	+	+++		*
	24	++	+	+++		*
800	2	+	+	+++		+
	4	+	+	+++		+
	6	++	+	+++		+
	24	++	++	+++		+
850	2	+	+	+++		+
	4	+	+	+++		+
	6	+	+	+++		+
	24	+	++	+++		+
870	2	+	+	+++		+
	4	+	+	+++		+
	6	+	+	+++		+
	24	+	++	+++		+
900	2	+	+	+++		+
	4	++	++	+++		+
	6	++	+++	+++		+
	24	++	++	+		+
1000	2	+	+++	+		+
	4	+	+++	+		+
	6	+	++	+		+
	24	++	+	+		+

及空气中测得的DTA值。从表2看出,在通以 CO_2 压力大于50mmHg时,白云石的热分解由二步法完成,且 MgCO_3 的分解温度与 CO_2 的压力大小基本无关,而 CaCO_3 的分解温度随 CO_2 的压力升高而增大;当 CO_2 压力低于50mmHg,白云石加热后直接分解为 MgO 和 CaO ,分解温度随 CO_2 压力的减少而下降。本工作中给出的二个峰值,较接近于Haul给出的 CO_2 压力为660mmHg高的情况。

二、X射线衍射分析

表3给出白云石在大气及 CO_2 气氛下煅烧后的X射线衍射分析结果。

从表3看出,在 CO_2 气氛下700℃煅烧少于6h尚有少量白云石未分解,当煅烧时间增加到24h或提高煅烧温度直至900℃6h都能使白云石分解成 MgO 和 CaCO_3 ,而保持 CaCO_3 尚未分解的结果,当900℃保持

24h或在1000℃煅烧, CaCO_3 部分分解成 CaO 和 CO_2 。在空气中煅烧结果有所不同,700℃煅烧2h及4h均有大量白云石尚未分解,与差热分析的结果是一致的,仅在750℃保温4h、6h,800—870℃保温2h得到 MgCO_3 分解而 CaCO_3 不分解的结果,升高温度或增加煅烧时间都使 CaCO_3 部分分解为 CaO 和 CO_2 。

此外,对在空气中进行煅烧的白云石热分解行为物相的定量分析可以给出其他一些有意义的信息。首先,从表3看出,在700℃煅烧时间少于6h时白云石未完全分解,但是延长煅烧时间至24h又出现了微量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,说明 CaCO_3 已有少量分解成 CaO 。将700℃不同煅烧时间与物相含量%作图(图3),以及煅烧2h不同温度与物相含量%作图(图4),发现700℃煅烧时间取为8h左右或800℃左右煅烧2h都可以使白云

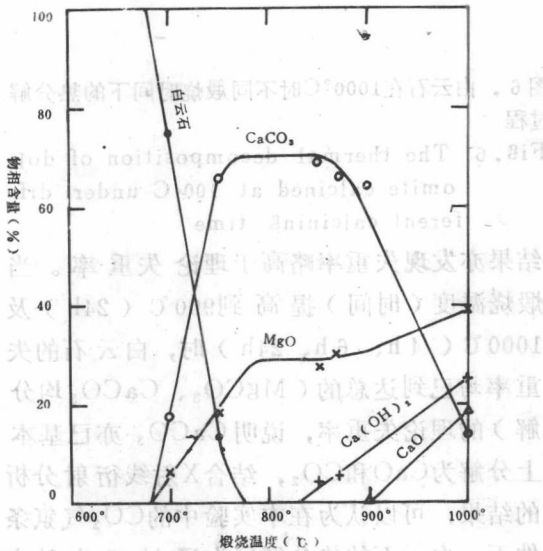


图3. 白云石在700℃时不同煅烧时间下物相含量的变化

Fig.3 The change of phase amount of dolomite calcined at 700°C under different calcining time

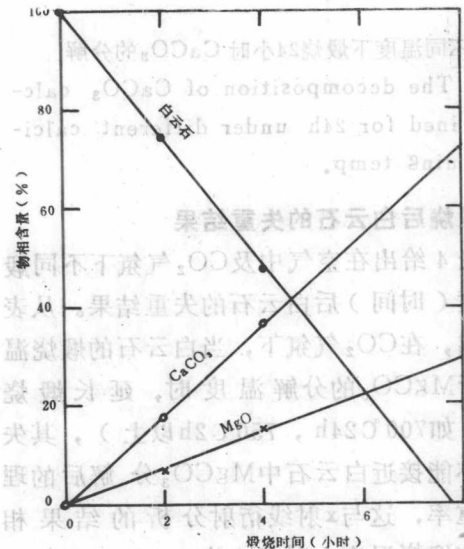


图4. 不同温度下煅烧2小时白云石的热分解过程

Fig.4 The thermal decomposition of dolomite calcined for 2h under different calcining temp.

石完全分解，而 CaCO_3 又不致于分解，因而可以考虑为使白云石成为镁质胶凝材料的煅烧工艺条件。其次，保温24h在不同煅烧温度下定量分析 CaCO_3 的分解（图5），可以看出煅烧温度是影响 MgO 活性最主要的因素之一〔4〕，煅烧温度亦影响 CaO 的水化能力。在相同的煅烧温度下，煅烧时间的长短同样亦影响 CaO 的水化能力。图6为在 1000°C 下白云石煅烧不同时间得到的物相的定量分析结果。

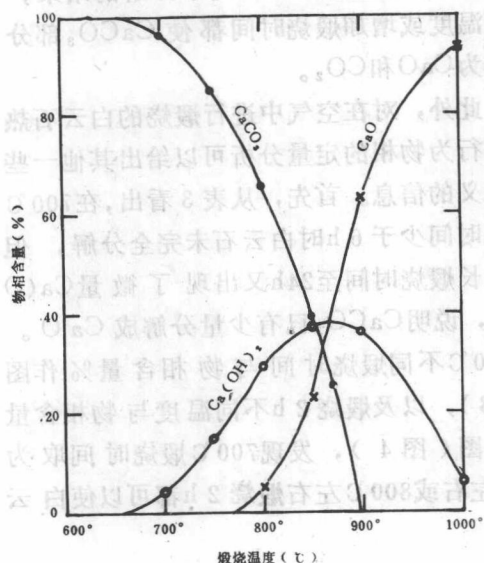


图5. 不同温度下煅烧24小时 CaCO_3 的分解

Fig. 5 The decomposition of CaCO_3 calcined for 24h under different calcining temp.

三、煅烧后白云石的失重结果

表4给出在空气中及 CO_2 气氛下不同煅烧温度（时间）后白云石的失重结果。从表4看出，在 CO_2 气氛下，当白云石的煅烧温度低于 MgCO_3 的分解温度时，延长煅烧时间（如 700°C 24h， 750°C 2h以上），其失重率亦能接近白云石中 MgCO_3 分解后的理论失重率，这与x射线衍射分析的结果相符。在煅烧温度（时间）为 800°C （2h、4h、6h、24h）—— 900°C （2h、4h、6h）范围内，白云石的失重率基本上为 MgCO_3 分解后的理论失重率，其中温度超过 870°C 时，物相分析中表明除 CaCO_3 为主相外，尚有微量 CaO 出现（见表3），失重

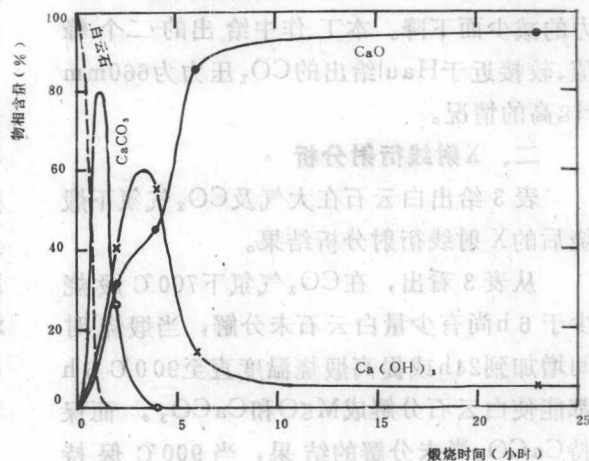


图6. 白云石在 1000°C 时不同煅烧时间下的热分解过程

Fig. 6 The thermal decomposition of dolomite calcined at 1000°C under different calcining time

结果亦发现失重率略高于理论失重率。当煅烧温度（时间）提高到 900°C （24h）及 1000°C （4h、6h、24h）时，白云石的失重率均已到达总的（ MgCO_3 、 CaCO_3 均分解）的理论失重率，说明 CaCO_3 亦已基本上分解为 CaO 和 CO_2 ，结合X射线衍射分析的结果，可以认为在本实验中的 CO_2 气氛条件下，白云石的热分解行为通过二步法完成。

在空气条件下煅烧的白云石的失重结果不一样，随煅烧温度（时间）的增大，白云石的失重率不断提高，不象 CO_2 情况下，有一段煅烧温度（时间）范围存在使 MgCO_3 分解而 CaCO_3 不分解的情况，然而，与X射

表4 煅烧后的白云石的失重结果

Tab. 4 Results of weight loss of dolomite calcined

煅烧温度 calcining temp. °C	煅烧时间 calcining time h	在CO ₂ 中煅烧 calcining in CO ₂ 失重% wt. loss%	空气中煅烧 calcining in air 失重% wt. loss%
700	2	16	7
	4	—	—
	6	19	19.5
	24	22.5	24.5
750	2	22.5	18.5
	4	22.5	22.5
	6	22.5	24
	24	22.5	28.5
800	2	22.5	22.5
	4	22.5	—
	6	23	25
	24	23	33
850	2	23.5	23
	4	23.5	—
	6	23.5	29
	24	24	39.5
900	2	24	23
	4	—	—
	6	24	33
	24	24	43
1000	2	24	27.5
	4	24.5	32.5
	6	24.5	38
	24	47	46.3
1000	2	43.5	43
	4	47	46.5
	6	47	46.5
	24	47	46.5

线衍射分析的结果相一致，在煅烧后热分解产物为MgO和CaCO₃的几个煅烧温度（时间）点，其失重率亦在MgCO₃分解后的理论失重率左右。

结 论

1、在本工作中所采用的CO₂气氛条件及空气中进行白云石的煅烧，其热分解行为由二步法完成，即先由MgCO₃分解成MgO及CaCO₃，然后CaCO₃再分解成CaO及CO₂。

2、在空气中煅烧白云石，当煅烧温度（时间）分别为700℃（8h），750℃（4—6h），800℃（2h）及850℃（2h），可得到主要为MgO及CaCO₃的热分解产物，即可以作为从白云石热分解中得到镁质胶凝材料的煅烧工艺条件。

3、在本工作中所采用的CO₂气氛条件下煅烧白云石，当煅烧温度（时间）为700℃（24h）或提高煅烧温度直至900℃（6h）都能使白云石分解成MgO和CaCO₃。

致谢：我所十四室提供差热及失重数据，在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] Haul, R.A.W. and Heyetek H., Am. Mineralogiet 1952, 37, 166.

[2] Haul, R.A.W. and wiladorl, H., Nature, London 1951, 167, 945.

[3] Haul, R.A.W. and Markus J., J. Appl. Chem. 1952, 2, 298.

[4] 王佩玲等，“MgO的活性研究”（本文集）

Study of Thermal Decomposition Behavior of Dolomite

Wang Peiling, Zhang Guoxin, Liu Shengli, Yu Jinliang, Guo Changlin, wu Yuepin

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

氧化镁活性及对镁水泥组成和性能的影响

夏树屏 火焱 王继顺 王桂芬 张元柱

(中国科学院盐湖研究所、西宁)

摘要

研究比较了六种测定氧化镁活性的方法。从对六种不同氧化镁的测定结果,评论了每种方法的应用范围。提出了柠檬酸动力学法能用于 $MgCl_2$ 溶液中的氧化镁相对活性及活性百分率的分析,获得了动力学方程。

采用TG、DTG、DTA热分析法对碱式碳酸镁和菱镁矿的热行为进行了研究,获得了灼烧温度与氧化镁活性的关系曲线,氧化镁的活性,配比对镁水泥相组成和性能的影响。

前言

氧化镁活性对Sorel胶凝气硬材料的形成和性能是一个主要的影响因素,因而研究氧化镁的活性显得十分重要。氧化镁的活性与生产过程、晶粒大小、比表面积、晶格内部缺陷等诸多因素有密切关系,但通常大都采用宏观的方法来表示其特性。如何测定氧化镁的活性文献中零散的报道有:Смирнов

[1]的比表面积法,Happer [2]的 I_2 吸附法,徐日瑶著书中推荐水合法[3],Coleman [4]用水化速度常数法,孙世清用DTA法测活化能方法[5],日本清木加津子和我国有些厂矿用柠檬酸法等,但对反应原理,实验条件的报道尚欠清楚和详尽。上述诸法前两种属物理方法,后四种属化学方法。

本文研究比较了上述六种方法对不同来源的六种氧化镁的活性进行了测定,从所得结果评论了各种方法的优缺点和应用范围[6]

就 MgO 的活性对Sorel水泥性能的影响来说,Happer采用希腊,印度的菱镁矿和碱式碳酸镁煅烧得氧化镁,按 $MgO:MgCl_2=14:6$ (摩尔比)的反应放热量与28天固化(空气养护)样块的抗压强度关系表示。Alfgret [8]采用PH—电位法测 MgO 的活性,按 $MgO:MgCl_2=6:1$ (摩尔比)配样,结论是活性大的 MgO 的反应放热量大。日本的一份专利[9]提出假比重 x 与表面积 y 满足:

Abstract

Depending on temperature and partial pressure of carbon dioxide, dolomite can be decomposed to magnesium oxide and calcium carbonate and used as the initial material of magnesium oxychloride cement. The thermal decomposition behavior

of dolomite calcined in air and CO_2 was investigated by XRD method and weight loss analysis. The effective preparation conditions of thermal decomposition of dolomite calcined in air, which was decomposed into magnesium oxide and calcium carbonate, was pursued.

$$\frac{4}{x-0.3} + 15 \geq y \geq \frac{0.55}{x-0.6} + 0.45$$

时形成的镁水泥性能好,给出了抗压抗折强度的关系。Sorrell还提出了MgO活性对水化产物的影响。

本文以东北菱镁矿和碱式碳酸镁在不同温度下煅烧制备氧化镁,对它们的物性(视比容、溶解热)及活性(I₂法和柠檬酸法)进行了测定。根据相图中MgCl₂浓度、氢氧化镁的形成范围,选用MgO:MgCl₂=3~5:1(摩尔比)制备镁水泥样块,(观察放热和凝固情况,测出7天、14天、28天试块的抗压强度),根据XRD、红外光谱和热分析法确定其相组成,讨论了形成产物和性能的关系。

实验与结果

(一) 试样及仪器

氧化镁取六种氧化镁试样:A、B样是用碱式碳酸镁(4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O)分别在500℃、800℃下煅烧制得;C样为分析试剂(上海试剂厂出品);E、F样分别为东北和山东菱苦土。C~F样均在800℃下灼烧2小时。用ICP测定杂质Zn, Fe、K、Na、Ni等的含量均在0.02%以下,用东北菱苦土和碱式碳酸镁在500~1000℃下煅烧2小时的MgO作为制备镁水泥的原料;

氯化镁溶液(含MgCl₂·6H₂O 98%) :用分析纯水氯镁石和盐田水氯镁石配制为不同浓度的溶液,用EDTA法测定Mg²⁺含量计算为MgCl₂的浓度。

仪器:ST-3型比面积测定仪;CDR-1型差热分析仪(上海分析仪器厂);热分析仪(美国PE公司)X-ray衍射仪(日本理学D/MAX/3B);红外光谱仪(美国PE公司)。

(二) 实验方法和结果

1、实验方法:

a、色谱法测比表面积

根据布朗次吸附理论要求表面积A:

$$A = \frac{V_m}{22400} N_A, \quad \frac{Q}{W} = 4.36 \frac{V_m}{W}$$

(m²/g)

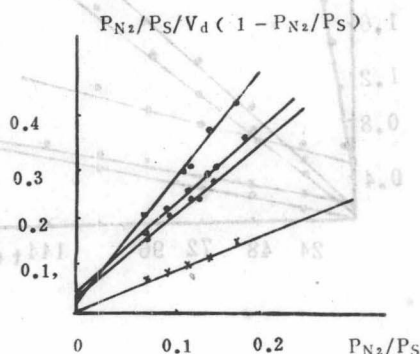


图1 连续流动法测不同MgO的表面积
Fig.1. determination relative area of continuous different MgO+flowing method

式中 $\bar{V}_m$ 由吸附曲线求得, N_A 阿佛加德罗常数 $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ 分子/摩尔, W 为称样(克),如图1所示。

b、加水水合法^[6]

精确称取0.2~0.4克样品放在 $\phi 24 \times 140$ mm的称量瓶中,加4 ml水,先在110℃下预干,150℃下恒重,按下式计算活性:

$$\text{MgO活性} = \frac{\Delta W \times M_{\text{MgO}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{W \times \text{MgO}\%} \times 100\%$$

式中, W 为样重(克), $\text{MgO}\%$ 是样品含量, $4W$ 是水合的Mg(OH)₂量, M_{MgO} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别是MgO和H₂O的分子量。

C、水合速度常数法^[4]

将样品放在含有水的保干器上的玻璃坩锅中,保干器置于 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱中,间隔定时称重为 G_0 ,以 $\ln[G_0 - G/G_0]$ 对时间 t 作图,得一直线, K 为水合速度常数,活性越大, K 值越大,结果如图2。

d、热分析法^[5]

将40℃下水合的试样以20℃、10℃、5℃, 2℃/分的加热速度,灵敏度为5μv—250

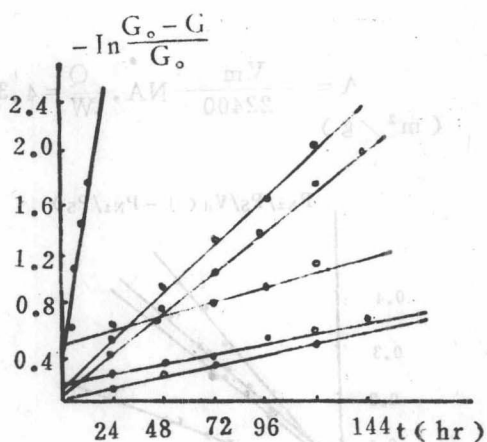


图2 不同MgO的水合速度关系图

Fig. 2. MgO hydrate—rate of different sample

50uv, 走纸速度, 300mm/分, 得DTA 脱水曲线, 峰值温度为 τ_m 、 ϕ 。以 $\log(\phi/T_m^2)$ 值对 $1/T_m$ 作图, 通过斜率计算活化能:

$E = \text{斜率} \times 2.303 \times 1.987 \text{ (J/mol)}$

活化能E越大, 样品的活性越小。结果如图3

e、动力学分析法 [6]

采用柠檬酸、醋酸、酒石酸三种弱酸分别与MgO作用, 详细研究见文献 [7], 相对活性由下面方法测定:

称0.5克样放于250ml烧杯中, 加入100ml恒温蒸馏水, 滴3滴酚酞后将烧杯置于恒温水浴中控制搅拌速度的电磁搅拌器上, 用移液管取10%的柠檬酸10ml加入溶液并计时, 至溶液呈粉红色所需的时间。在20~90℃间、柠檬酸的动力学方程为: $dc/dt = -KC^1$ 。当与MgO反应时, $n=1.5\sim 2.5$

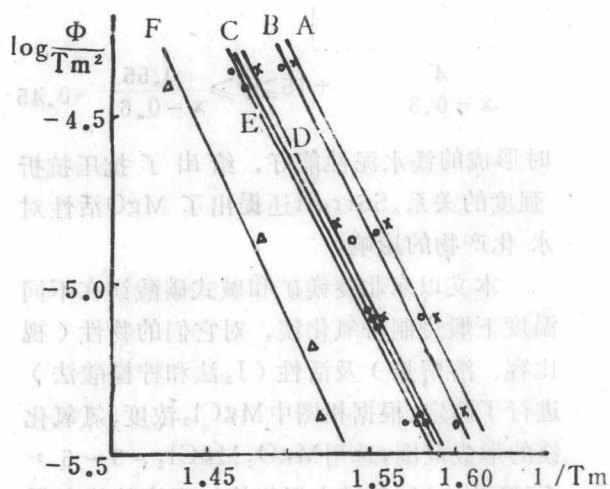


图3 不同Mg(OH)₂水合物的DTA的 $\log \frac{\phi}{T_m^2}$ 和 $\frac{1}{T_m}$ 的关系图

Fig 3 Relation between $\log \frac{\phi}{T_m^2}$ and $\frac{1}{T_m}$ of DTA of different Mg(CH)₂

, $K=1.5\sim 2.5$; 当与菱苦土反应时, $n=0.002\sim 0.015$, $K=2\sim 2.7$ 。

f、I₂ 吸附法 [2]

取1克样放于500ml碘量瓶中, 加入0.1摩尔/升的I₂-CCl₄溶液50ml, 置于振荡器上振荡30分钟, 静止、过滤, 取20ml滤液加入盛有0.03摩尔/升KI的75%乙醇的250ml三角瓶中, 用标准的0.05摩尔/升Na₂S₂O₃溶液滴定至溶液变为无色, 所耗体积为V₁, 空白实验为V₂, 则吸附I₂ 值a(mg/g) 为:

$$a = (V_1 - V_2) \times \frac{126.93/1000 \times W_{N_2C_2O_4}}{W}$$

一个I₂分子的表面积 σ , 由a值可计算比表面积A。 $\sigma = \pi d^2$, 故 $A = N \cdot n \cdot \sigma = 1.06 \times a$ 不同的方法测定结果列于表1。

2、热分析结果

表 1 六种方法对MgO活性的测定结果

Table 1 determination results of activity MgO by six methods

MgO	specific area hydrotion		addition vapor hydrotion(40C°)		kinetics analysis		E		I ₂ -method	
	(m ² /g)	(%)	t(hr)	hydrotion k×10 ⁻⁴ hr	MgO activity min	cal/mol	I ₂ mg/g			
A	158	91.64	14	62.86	1330	72.52	1.77	45.45	165.7	
B	39.3	93.77	48	59.73	154	71.93	2.58	55.82	44.2	
C	19.8	91.98	48	86.95	135	67.13	5.85	45.49	5.5	
D	—	95.79	48	28.78	40	—	8.50	52.30	—	
E	—	83.79	48	51.18	41	—	17.5	45.22	16.6	
F	12.0	71.78	48	26.27	32	—	15	46.42	15.5	

用TG热分析仪和CDR—1型 差动 热分析仪,测定了东北菱镁矿和碱式碳酸镁的

DTA、TG、DTG曲线,热分析结果如表2所示。

表 2 菱镁矿煅烧制得的MgO组成和性质

Table 2 composition and property of MgO at different temperature by calcined magnesianite

No	(tc°C)	loss%	MgO%	Composition				property		activity	
				MgCO ₃ %	CaCO ₃ %	Fe ₂ C ₃ %	Al ₂ C ₃ %	specific area	I ₂ -method	citric acid	
								B(m ² /g)	mg/g	m ² /g	30°C (sec)
1	500	25.7	88.64	9.49	1.30	2.38	0.119	0.73	78.39	83.41	41
2	600	47.9	90.59	8.47	0.85	3.81	0.617	1.0	110.7	117.1	45
3	700	50.0	90.0	8.47	2.73	3.97	1.771	0.99	45.24	47.96	82
4	750	50.2	90.01	0.074	1.67	4.07	2.256	1.06	33.07	35.00	100
5	800	50.2	91.78	0	0	4.04	2.48	1.03	16.50	17.49	150
6	850	50.8	91.53	0	0	4.00	2.49	1.01	7.77	8.24	323
7	900	51.0	92.59	0	0	4.00	2.36	0.93	6.65	7.05	896
8	1000	50.7	92.56	0	0	4.01	3.48	1.00	3.41	3.61	—

表3 碱式碳酸镁制得的MgO组成和性质

Table 3 composition and property of MgO by basic magnesium carbonate

No	(t/c)	loss%	MgO%	loss%	R ₂ O ₃ %	property		activity		
						heat solution	specific area	I ₂ -method	citric acid	
						(Kcal/mol)	(Cm ² /g)	mg/g	m ² /g	20℃ (秒)
1	500	56	88.05	8.45	0.131	33.74	3.29	155.5	168.4	—
2	600	57	91.94	4.34	0.11	33.74	3.41	261.9	257.0	168
3	700	57.5	94.41	1.05	0.11	33.77	2.80	210.9	222.6	149
4	750	57.8	95.83	0.29	0.108	35.11	2.52	180.7	191.4	141
5	800	57.8	94.14	0.95	0.111	38.93	2.55	174.5	184.0	178
6	850	58.0	95.11	0.62	0.088	35.66	2.48	43.0	45.6	235
7	900	58.0	95.25	0.53	0.088	36.10	2.49	24.9	26.6	264
8	1000	58.0	95.29	0.50	0.104	36.91	—	28.2	29.8	—

3、氧化镁活性与煅烧温度的关系

MgO的活性与 煅烧温度关系 绘于图

不同温度不煅烧的MgO的失重率、活

4、5。

性、组成和视比容的结果列于表3。

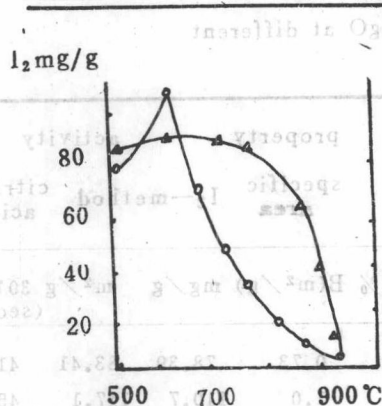


图4 菱镁矿煅烧温度与活性的关系

○碘量法 (iodine method)

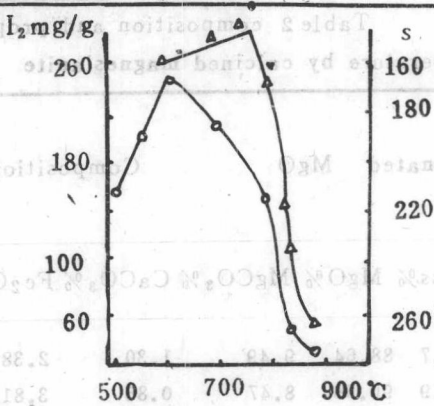


图5 碱式碳酸矿煅烧温度与活性的关系

△柠檬酸法 (citric acid method)

Fig.4 relative calcining temperature with activity of Magnesite

Fig.5 relative calcining temperature with activity of basic magnesium carbonate

4、镁水泥的制备、固相组成和性能

按MgO : MgCl₂ = 5 : 1 和 3 : 1 (摩尔比), 用不同活性氯化镁水溶液 d = 1.2

(2.4M) 混合, 反应时观察液浆的温度变化和凝结情况, 近于凝固时转入 2×2×2 cm 的塑料模中铸模。12 小时后脱模,

20℃空气中养护不同时间，7天、14天、28天后的固样，作XRD和IR测定固相组成，抗

压强度用WE—5B液压万能试验机测试，结果列于表4。

表4 不同活性的氧化镁形成镁水泥的性能和组成

Table 4 Composition and property of MgO cement by different activity MgO

No	MgO	t℃	activity (秒)	material ratio MgO:MgCl ₂ (mol)	ant—pressure force (kgf/cm ²)			phase composition
					7 day	14 day	28 day	
1	碱性碳酸镁	600	160	5:1	55	90	105	Mg(OH) ₂ 5:1.8
2	碱性碳酸镁	600	160	3:1	39.5	66	83	Mg(OH) ₂ 1:3.8
3	碱性碳酸镁	900	264	5:1	270	274	287	Mg(OH) ₂ 5:1.8
4	菱镁矿	700	164	5:1	70	87.5	225	Mg(OH) ₂ 2:3.1.8
5	菱镁矿	700	164	3:1	1170	170	296	Mg(OH) ₂ 5:1.8
6	菱镁矿	900	1010	5:1	150	175	488	Mg(OH) ₂ MgO MgCl ₂ xH ₂ O
7	菱镁矿	900	1070	3:1	163	245	560	Mg(OH) ₂ MgO MgCl ₂ xH ₂ O
8	东北菱苦土	—	1070	5:1	267	339	685	Mg(OH) ₂ MgCl ₂ H ₂ O 5:1.8
9	东北菱苦土	—	1070	3:1	291	369	455	MgO MgCl ₂ H ₂ O 3:1.8 5:1.8

结果与讨论

1、本文对各种测定MgO活性的方法进行了概述，对水合法、柠檬酸法的实验条件进行了研究，提出了实验方法和数据处理。柠檬酸法可以测出活性百分含量，并适用于MgCl₂水溶液中MgO活性的测定。

2、本文对各种方法测定MgO活性的结果如表1，可以看出其规律有：

比表面积：A>B>C>F>

I₂量法：A>B>E>F>C

弱酸动力学法：A>B>C>E>F

水汽水合常数法：A>B>C>D=E>F

DTA活化能：B>D>F>C>A>E

比表面积、I₂量法、动力学分析法和水合常数法表明活性是一致的。活化能与活性

顺序相反，最大活性的轻质氧化镁A却与菱苦土E样的活化能相近，这表明DTA法测定MgO的活性不可靠。虽然水合法不能完全反映出固样中MgO的活性规律，一般纯的MgO A、B、C、D样水合度都般大于90%，只有菱苦土水合度在71%，水合与制备MgO的实际情况相近，可作为估计活性的参考。I₂量法只能测定固样的活性，不能测定水和盐存在的溶液中活性。

3、从DTA、TG、DTG曲线表明，碱式碳酸镁在600℃，而菱镁矿700℃下近于分解完全。20克样品在高温炉中加热2小时的失重率与TG结果一致，在750~800℃之间菱镁矿分解成MgO最高。不同活性MgO用柠檬酸法和I₂量法测定值对灼烧温度曲线，在700~850℃下制得MgO的反应时间差别甚微，反映了MgO的水化能力相