

镁渣硅酸盐水泥的性能

彭小芹, 王开宇, 龚明非, 黄伟, 王淑萍

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要:用 2 种不同来源的镁渣作为水泥混合材配制镁渣硅酸盐水泥。研究了其标准稠度用水量、凝结时间、强度等基本性能,考察了镁渣对水泥干燥收缩的影响,并通过 XRD、DSC/TG、SEM 等微观手段研究了镁渣在水泥中的作用效应。结果表明:镁渣作为水泥的混合材具有一定的减水缓凝效果;镁渣掺量在 10%~30% 范围内时,水泥样品符合通用硅酸盐水泥 42.5R 级的标准,掺量为 35%~40% 符合 32.5R 型复合硅酸盐水泥的要求;镁渣掺量为 30%~40% 时对水泥砂浆的干燥收缩有抑制作用;镁渣与水泥熟料水化产物发生反应,使水泥浆体结构更加致密。

关键词:镁渣;水泥混合材;强度;干燥收缩

中图分类号:TU502 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2011)06-0140-05

Properties of Portland Cement with Magnesium Slag

PENG Xiao-qin, WANG Kai-yu, GONG Ming-fei, HUANG Wei, WANG Shu-ping

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045)

Abstract: Two kinds of magnesium slag from different places were added in clinker respectively to manufacture portland cement, and the essential properties of cement, such as water requirement of normal consistency, setting time and strength, were studied. The influence of magnesium slag on the drying shrinkage of portland cement was investigated. Meanwhile, effects of magnesium slag in portland cement were analyzed on the basis of XRD, DSC/TG and SEM microscopic experiments. The results show: magnesium slag plays roles in water-reducing and set-retarding as a composite material of cement; when the contents of magnesium slag range from 10%~30% (weight ratio) and 35%~40% (weight ratio), cement samples reach Composite Portland Cement 42.5R and 32.5R standard, separately; the drying shrinkage of mortar can be restrained as the contents of magnesium slag range from 30%~40%; and the structure of cement pastes is more compacted as magnesium slag reacts with the hydrations of clinker.

Key words: magnesium slag, cement admixture, strength, drying shrinkage

中国是镁资源大国,菱镁矿、白云石矿和盐湖镁资源等优质炼镁原料储量十分丰富,根据资料显示^[1],中国目前所生产和出口的原镁数量已达世界原镁产量的 85%,原镁产量保持以 10% 以上的速度逐年增长。目前国内冶炼镁主要采用的是硅热还原法,其工艺过程为:白云石($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)在回转窑中通过 1 100~1 200℃ 煅烧产生煅白($MgO \cdot CaO$),再将煅白研磨成粉后与硅铁、萤石粉混合、制球(制球

压力 10~30 MPa),在 1 200~1 230℃ 的高温和小于 10 Pa 的真空下发生还原反应提炼出金属镁,残留的还原渣即称为镁渣。每冶炼产出 1 t 金属镁大约产出 5.5~10 t 镁渣,2007 年全球原镁产量为 77.3 万 t^[1],故镁渣的数量已非常庞大。镁渣堆放不仅占用大量耕地,企业还要支付庞大的排渣费,且堆放的镁渣在雨水淋洗下,氟的溶出造成严重的环境污染,破坏生态环境,危害极大。

收稿日期:2011-03-18

基金项目:重庆市重大科技攻关计划项目(CSTC. 009AA4002);重庆大学大型仪器开放基金项目(2010063009)

作者简介:彭小芹(1956-),女,教授,博士生导师,主要从事建筑材料研究,(E-mail)pxq01@cqu.edu.cn.

目前,中国对镁渣的研究利用主要集中在煅烧硅酸盐水泥熟料、固硫、制备沥青粘接剂等方面^[2-4],丁庆军等^[5-6]对镁渣做水泥混合材进行了研究,认为用10%的镁渣和20%的矿渣取代等量的水泥熟料能制备42.5R型复合水泥,镁渣的利用率相对较低,对镁渣在水泥中的作用效果还需进一步研究。国外由于很少采用硅热还原法炼镁,对镁渣的研究利用较少,巴西的Carlos A. S. Oloveira等学者^[7]将镁渣掺入到砂浆中发现能提高砂浆的耐久性。

本文将镁渣磨细作为水泥混合材以不同比例添加到水泥熟料和石膏中配制镁渣硅酸盐水泥(以下简称镁渣水泥),研究其基本性能,并通过XRD、DSC/TG、SEM等微观手段考察镁渣的作用效果。

1 原材料及实验方法

1.1 原材料

S 镁渣:山西银光镁业生产原镁排放渣,粉磨30 min,比表面积为 $425.4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

C 镁渣:重庆海博金属公司生产原镁排放渣,粉磨30 min,比表面积为 $410.6 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

水泥熟料:重庆拉法基水泥厂,粉磨45 min,比表面积为 $413.4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

矿渣:重庆钢铁集团公司,粉磨45 min,比表面积为 $430.3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

粉煤灰:重庆华能珞璜电厂,II级干排灰,0.045 mm的方孔筛筛余量为14%。

页岩:重庆大渡口区鳌山页岩砖厂,粉磨30 min。

中砂:厦门艾思欧标准砂有限公司ISO标准砂,品质符合GB 178-1997要求。

石膏:然二水石膏,市售。各主要原材料化学成分见表1。

图1为2种镁渣的XRD图,它们的主要矿物均为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3S 、 C_3A 和钙镁橄榄石($\text{CaO} \cdot$

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)等。

表1 各主要原材料化学成分 /%

原料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	烧失量	其它
S 镁渣	44.92	21.36	3.35	2.15	8.67	0.45	1.05	18.05
C 镁渣	50.95	31.25	2.06	4.76	8.27	—	—	2.71
熟料	63.60	20.20	5.89	3.92	1.46	1.37	1.55	2.01
矿渣	37.59	30.97	11.4	1.79	7.60	0.22	1.01	9.42
粉煤灰	3.40	40.01	25.31	15.38	0.49	0.77	8.51	6.13
页岩	7.36	53.99	14.79	6.68	2.55	—	10.41	4.22

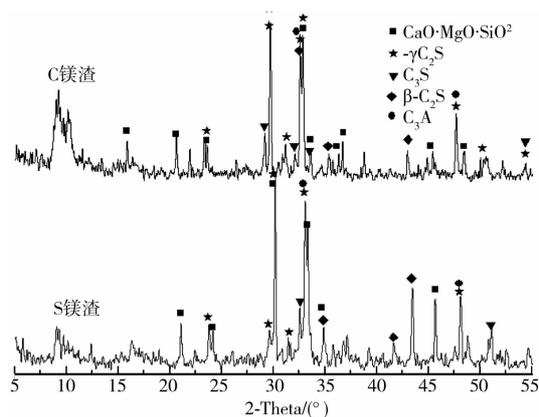


图1 2种镁渣XRD图

1.2 试验方法

根据GB/T 1346-2001、GB/T 17671-1999、JC 603-2004等标准分别测试镁渣水泥的标准稠度用水量、凝结时间、安定性、强度及水泥砂浆的干燥收缩,并通过XRD、DSC/TG、SEM等微观手段研究镁渣在水泥中的作用效应。

2 试验及结果分析

2.1 不同掺量镁渣对水泥的影响

以石膏掺量5%、水泥熟料掺量95%为基准(JZ组)配比,将2种镁渣分别以10%、20%、30%、35%和40%的比例取代等量水泥熟料配制水泥,性能测试结果如表2所示。

表2 掺加不同比例镁渣的水泥性能测试结果

编号	镁渣取代水泥熟料数量	标准稠度用水量/mL	凝结时间/min		沸煮安定性	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
			初凝时间	终凝时间		3 d	28 d	56 d	3 d	28 d	56 d
JZ	0	130	39	166	合格	6.7	9.8	9.8	38.4	51.1	57.3
S10	S渣取代10%	127	63	252	合格	6.7	9.6	9.8	33.5	52.9	58.0
S20	S渣取代20%	124	82	267	合格	6.3	8.2	8.6	33.0	47.7	53.2
S30	S渣取代30%	125	102	274	合格	5.8	8.1	8.4	30.0	46.5	52.4
S35	S渣取代35%	124	121	279	合格	5.6	8.2	8.4	24.4	41.1	46.9
S40	S渣取代40%	126	141	286	合格	5.3	8.1	8.2	22.9	40.6	45.3
C10	C渣取代10%	124	72	197	合格	6.8	7.9	8.6	31.3	48.6	53.4
C20	C渣取代20%	124	78	221	合格	6.2	7.7	8.3	30.1	45.3	49.5
C30	C渣取代30%	125	101	255	合格	5.2	7.3	8.0	28.6	42.9	46.2
C35	C渣取代35%	125	109	264	合格	5.0	7.1	7.8	22.4	39.7	43.8
C40	C渣取代40%	126	111	275	合格	4.7	7.0	7.5	19.8	35.5	40.1

从表 2 中可以看出,镁渣水泥的标准稠度用水量小于未掺镁渣的 JZ 组水泥的标准稠度用水量,这可能是由于磨细镁渣填充于水泥熟料颗粒的间隙和絮凝结构中,占据了原水分占据的空间,释放出原来絮凝结构中吸附的水分,同时镁渣表面致密光滑,起到了减水的效果。保持标准稠度,随着镁渣掺量的增加,水泥的初凝时间、终凝时间都有所延长,故镁渣对水泥具有一定的缓凝作用,这是因为镁渣的加入“稀释”了水泥熟料的“浓度”,延缓了水泥的凝结^[8]。

当 S 镁渣掺量为 10% 时,水泥胶砂强度变化不大,随着镁渣掺量的增大,熟料的比例相对减小,由于镁渣中主要矿物早期水化反应较慢,与不掺镁渣的 JZ 组相比,各组 3 d、28 d 和 56 d 的强度均有不同程度的下降。随着龄期增长,镁渣中的有效矿物成分逐渐参与水化反应,强度降低趋势有所减缓,而掺 S 镁渣水泥的抗折强度基本稳定在 8.1 MPa 以

上。S 镁渣掺量为 30%、35%、40% 的水泥胶砂 28 d 抗压强度与 JZ 组抗压强度之比分别为 90.9%、80.5%、79.5%,C 镁渣掺量为 30%、35% 的 28d 抗压强度与 JZ 组抗压强度之比分别为 84.0%、77.7%,均大于 75%,根据 GB/T 12957—2005 可知这 2 种镁渣都是活性混合材。掺量为 0~30% 时,镁渣水泥的所有指标符合通用硅酸盐水泥 42.5R 级要求,掺量为 35%~40% 时符合 32.5R 型复合硅酸盐水泥的要求^[9]。同时发现,掺加 S 镁渣的水泥胶砂强度整体高于掺加等量 C 镁渣的水泥胶砂强度,说明 S 镁渣的活性高于 C 镁渣的活性。

2.2 镁渣硅酸盐水泥与掺加其他混合材水泥的比较

为了进一步考察镁渣作为水泥混合材的效果,分别用矿渣、粉煤灰、页岩以 30% 掺量与水泥熟料配制水泥,与 S30、C30 组镁渣水泥进行了对比,其基本性能试验结果见表 3。

表 3 不同种类混合材水泥的基本性能测试结果

混合材种类	标准稠度用水量/ mL	凝结时间/min		沸煮安定性	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
		初凝时间	终凝时间		3 d	28 d	56 d	3 d	28 d	56 d
S 镁渣	125	102	274	合格	5.8	8.1	8.4	30.0	46.5	52.4
C 镁渣	125	101	255	合格	5.2	7.3	8.0	28.6	42.9	46.2
矿渣	131	117	161	合格	6.1	8.4	8.8	25.8	49.3	54.6
粉煤灰	128	119	194	合格	5.0	8.8	8.8	21.3	41.0	46.0
页岩	141	106	185	合格	5.4	8.0	8.1	21.3	37.2	39.7

由表 3 中可以看出,掺加镁渣的水泥比掺加粉煤灰的水泥的标准稠度用水量低,表明镁渣有较强的减水功能,同时有缓凝的作用,镁渣水泥比其他混合材水泥终凝时间延长了 60 min 以上。在强度方面可以看出,掺加 2 种镁渣的水泥 3 d 抗压强度最高,28 d 和 56 d 抗压强度低于矿渣水泥的抗压强度,高于粉煤灰水泥的抗压强度;由于页岩不具备水硬性,掺加页岩的水泥胶砂抗压强度全由水泥熟料水化产物提供,与其比较可知镁渣参与了水化反应,S 镁渣水泥 28 d 抗压强度提高了约 20%,56 d 抗压强度提高了 24.2%,C 镁渣水泥 28 d 抗压强度提高了 13.3%,56 d 抗压强度提高了 14.1%,这也证明了镁渣是活性混合材。

2.3 不同掺量镁渣对镁渣水泥的干燥收缩的影响

混凝土中的干燥收缩变形主要是混凝土中水泥石的干燥收缩变形引起的,故混凝土中水泥的干燥收缩率越大,混凝土的干燥收缩率就越大^[10]。图 2 为掺加不同比例 S 镁渣水泥砂浆的干燥收缩曲线。从图中可以看出:在养护条件一致的情况下,随着镁渣掺量的增加,镁渣水泥砂浆的干燥收缩呈减小趋

势;与不掺任何混合料的对照组相比,镁渣水泥 3 d 的收缩值较小,这是由于镁渣掺入到胶凝材料体系中,降低了熟料的有效含量,早期水化慢,生成的水化硅酸钙凝胶体数量减少,干燥收缩值较小^[11]。随着龄期的增长,掺加镁渣的砂浆收缩值不断增大,掺量少(10%~20%)和掺量多(30%~40%)的砂浆收缩率发展趋势不同。掺量少的水泥砂浆 10 d 的干燥收缩率超过了对照组,21 d 后收缩开始减缓,60 d 后干燥收缩趋于稳定,其最终干燥收缩率分别为 0.034%、0.033%,大于对照组的最终干燥收缩率(0.031%);而镁渣掺量为 30%、40% 的砂浆的干燥收缩率始终低于对照组的干燥收缩率,其最终干燥收缩率为 0.028%、0.027%。以不同比例掺入 C 镁渣的水泥胶砂试件收缩也具有类似的规律。因此,可以认为掺量为 30% 到 40% 的镁渣能对水泥砂浆的干燥收缩有抑制作用,有利于其体积稳定性。

2.4 镁渣在水泥中的效应分析

以 S 镁渣为例分析镁渣在水泥中的作用效应。图 3 为 JZ 组(不掺加镁渣)和 S30 组(掺 30% S 镁渣)试件 28 d 的 XRD 图,从图中可以看出 JZ 组中

主要水化产物为 α -C₂SH、C-S-H(I) 等, S30 组的水化产物主要为 α -C₂SH, 同时发现了 Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂, 这是钙镁橄榄石 (CaO · MgO · SiO₂) 与水泥熟料的水化产物发生反应生成的产物。JZ 组在 0.326 nm 附近出现了高碱性水化硅酸钙并存在钙矾石的衍射峰, 而 S30 组未出现这两种衍射峰, 同时 JZ 组 α -C₂SH 衍射强度高于 S30 组; 根据文献 [12-13] 可知镁渣的掺入可抑制 d 值为 0.326 nm(1 2 1) 晶面的高碱性水化硅酸钙及钙矾石的形成, 同时 C-S-H 凝胶在 0.301 nm 处衍射峰左移, 表明镁渣掺入使得其晶格间距变大。

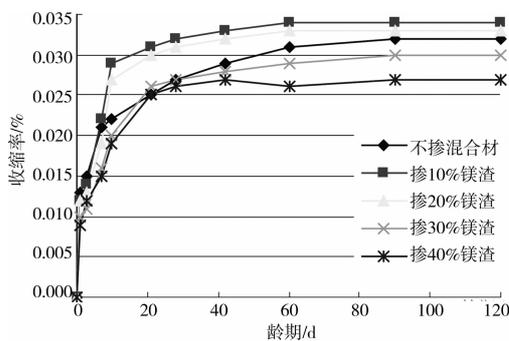


图 2 不同掺量 S 镁渣复合水泥的干燥收缩变化曲线

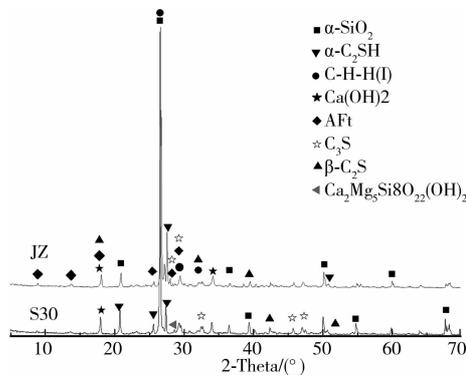


图 3 JZ、S30 试件 28 d XRD 图谱

图 4 为 S30 组在 3、7、28 d 和 JZ 组 28 d 的 DSC/TG 分析图。在(a)图(3 d 龄期)和(b)图(7 d 龄期)中, 在 147℃ 均有一个宽而浅的小吸热峰, 查图谱可知此峰为钙矾石吸热峰, 随着龄期的增长, 峰值不断减小, 而在(c)图(28 d 龄期)中接近消失, 分析原因可能是随着龄期的增长, 镁渣中的矿物成分逐渐参与反应, 消耗了钙矾石; 在接近 500℃, 差热曲线有一个陡峭的吸热峰, 此时 Ca(OH)₂ 脱去结晶水。比较(c)图(S30 组 28 d 龄期)和(d)图(JZ 组 28 d 龄期), S30 的峰值较小, 说明镁渣在胶凝材料体系中对 Ca(OH)₂ 吸热效应有细微的影响。

图 5 中的(a)图和(b)图分别为不掺镁渣和掺加 30% S 镁渣的水泥胶砂试件养护 28 d 的微观形貌

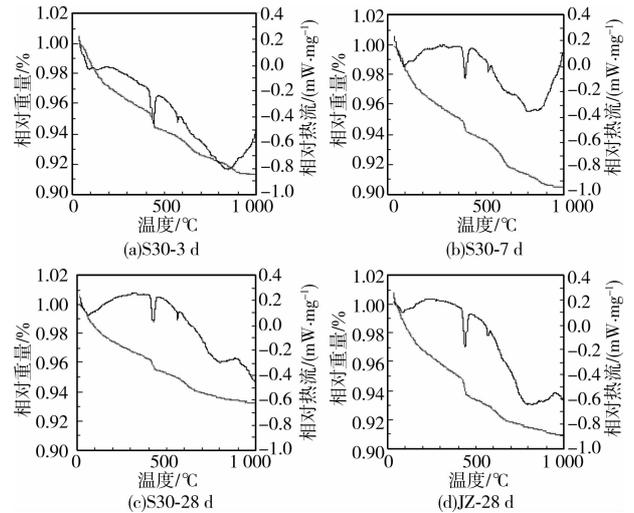
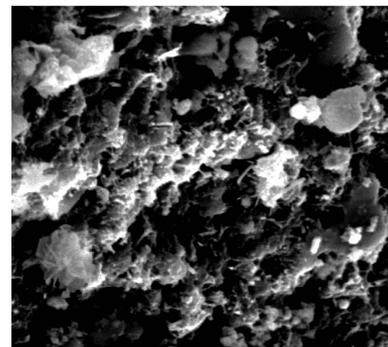
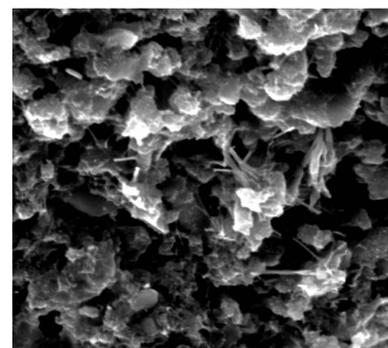


图 4 JZ、S30 组试件不同龄期的 DSC/TG 图

SEM 图。图中可以看出, 两者均存在大量的絮凝状的 C-S-H 凝胶, 不掺镁渣的胶砂中还存在针状钙矾石晶体, 掺加镁渣后, 浆体中针状钙矾石数量明显减少。在相同的放大倍数情况下, 可以看出掺加镁渣的水泥浆体结构比不掺镁渣的浆体结构更致密, 根据 A. Nonat 等 [14] 及 H. M. Jennings 等 [15] 提出的理论, 镁渣的加入降低了体系中 Ca²⁺ 浓度, C-S-H 凝胶在水泥颗粒表面成核生长, 同时在水化过程中起到了晶核作用, 促进了水化产物的生成 [16], 使得水化产物颗粒变大, 结构更致密。



(a)JZ-28 d



(b)S30-28 d

图 5 JZ、S30 组试件 28 d 龄期的 SEM 图(5000×)

3 结语

1) 2种镁渣都是活性混合材, 掺量为30%时, 镁渣水泥的抗压强度低于矿渣水泥的抗压强度, 高于粉煤灰水泥的抗压强度; 镁渣掺量在10%~30%范围内时, 水泥符合通用硅酸盐水泥42.5R级的标准, 掺量为35%~40%时符合32.5R型复合硅酸盐水泥的要求。

2) 镁渣作为水泥的混合材具有一定的减水缓凝效果, 镁渣掺量为30%~40%时对水泥砂浆的干燥收缩有抑制作用。

3) 通过微观测试可知, 镁渣能够抑制高碱性的水化硅酸钙生成, 消耗水泥熟料水化生成的钙矾石, 同时镁渣在一定程度上促进了水化产物的生成, 使水泥浆体结构更加致密。

此外, 2种不同来源地的镁渣都不同程度地含有少量的氟离子及其它杂质, 这些杂质在镁渣水泥中的固化及溶出对环境有无不利影响, 是否具有放射性等问题, 尚需继续进一步研究。

参考文献:

- [1] 苏鸿英. 镁冶炼工艺技术综述[J]. 世界有色金属, 2009(7):30-31.
SU HONG-YING. The review of magnesium smelt technology[J]. World Nonferrous Metals, 2009(7):30-31.
- [2] 笱和平, 丁怀民, 赵海晋, 等. 镁渣替代石灰石配料外加剂的选择及掺量的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(4):27-29.
ZHAN HE-PING, DING HUI-MIN, ZHAO HAI-JIN, et al. Research on additive and its content when magnesium slag as substitute of limestone[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(4):27-29.
- [3] 崔永成, 崔自治, 崔彬, 等. 镁渣与水泥、粉煤灰复合改善沥青粘结性研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2009, 29(5):11-13.
CUI YONG-CHENG, CUI ZI-ZHI, CUI BIN, et al. Study on improving the bitumen stickiness by compositing magnesium slag with cement and fly-ash [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2009(5):11-13.
- [4] 李经宽, 乔晓磊, 金燕. 金属镁渣作为脱硫剂的性能实验研究[J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(6):573-575.
LI JING-KUAN, QIAO XIAO-LEI, JIN YAN. Experimental research on metal magnesium slag for desulfurization[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2008, 39(6):573-575.
- [5] 丁庆军, 李悦, 胡曙光, 等. 镁渣作水泥混合材的研究[J]. 水泥工程, 1998(3):37-39.
DING QING-JUN, LI YUE, HU SHU-GUANG, et al. The study of using magnesium slag as cement admixture [J]. Cement Engineering, 1998(3):37-39.
- [6] 邓军平, 陈新年, 郭一萍. 镁渣和矿渣对复合水泥的影响[J]. 西安科技大学学报, 2008, 28(4):735-739.
DENG JUN-PING, CHEN XIN-NIAN, GUO YI-PING. Effect of magnesium slag and blast furnace slag on properties of composite cement [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2008, 28(4):735-739.
- [7] CARLOS A S OLOVEIRA, ADRIANA G GUMIERI, WANDER L VASCONCELOS. Characterization of magnesium slag aiming the utilization as a mineral admixture in mortar [C]//Federal University of Minas Gerais (UFMG), Brazil. RILEM Proceedings PRO 40. International RILEM Conference on the use of Recycled Materials in Building and Structures, 2004, 2(11):8-11.
- [8] TAYLOR H F W. Cement Chemistry [M]. London: Academic press, 1990.
- [9] GB175—2007 用硅酸盐水泥标准[S]. 2007.
- [10] VIDELA C, AGUILAR C. An updated look at drying shrinkage of portland and blended portland cement concretes[J]. Magazine of Concrete Research, 2006, 58(7):459-476.
- [11] MELO NETO ANTONIO A, CINCOTTO MARIA ALBA, REPETTE WELLINGTON. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(4):565-574.
- [12] FAMY C, BROUGH A R, TAYLOR H F W. The C-S-H gel of portland cement mortars: Part I. The interpretation of energy-dispersive X-ray microanalyses from scanning electron microscopy, with some observations on C-S-H, AFm and AFt phase compositions[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9):1389-1398.
- [13] THOMAS J J, JENNINGS H M. A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(1):30-38.
- [14] GARRAULT S, FINOT E, LESNIEWSKA E, et al. Study of C-S-H growth on C₃S surface during its early hydration [J]. Materials and Structures, 2005, 278(38):435-442.
- [15] THOMAS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate cement [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113:4327-4334.
- [16] J. 本斯迪德, P. 巴恩斯. 水泥的结构与性能[M]. 廖欣译. 北京: 化学工业出版社, 2008.

(编辑 王秀玲)