

文章编号:1000-582X(2013)03-048-05

镁渣的活性激发及镁渣砖制备

彭小芹¹,王开宇^{1,2},李 静¹,余中华¹,王淑萍¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400045;2. 山东省建筑科学研究院,山东 济南 250031)

摘 要:激发镁渣的潜在活性对于镁渣的直接利用具有重要的意义。以镁渣为主要原材料通过掺加少量矿渣及活性激发剂配制胶凝材料并制备镁渣砖,研究了不同激发剂对镁渣胶凝材料活性的影响。结果表明:镁渣单独作为胶凝材料强度很低,与少量矿渣复合 28 d 抗压强度从 1.8 MPa 增长到 27 MPa 以上,NaOH 对镁渣-矿渣复合胶凝材料的早期强度具有一定影响,而石膏对后期强度影响较大;80%的镁渣与 20%的矿渣外掺 5%的脱硫石膏能制备 MU20 等级的标准砖。

关键词:镁渣;矿渣;活性激发;强度;镁渣砖

中图分类号:TU502

文献标志码:A

Hydraulic potential stimulation and bricks preparation of magnesium slag

PENG Xiaoqin¹, WANG Kaiyu^{1,2}, LI Jing¹, YU Zhonghua¹, WANG Shuping¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
2. Shandong Provincial Academy of Building Research, Jinan 250031, China)

Abstract: The hydraulic potential stimulation of magnesium is significant to its direct utilization. In this paper, magnesium slag which is the main material, and some slag and activator are used to prepare cementitious material and bricks, and the influences of different activators on the hydraulic properties are also investigated. Experiments show a certain hydraulic potential of magnesium slag but with a low strength, however, the compressive strength soars from 1.8 MPa to 27 MPa after composing it with a small amount of blast-furnace slag. The early strength of magnesium slag-blastfurnace slag binder is affected by NaOH, while the gypsum affects the binder's later strength. Bricks conforming to standard MU20 are successfully fabricated by 80% magnesium and 20% blast furnace slag, after activated, with extra 5% desulfurized gypsum.

Key words: magnesium slag; slags; hydraulic potential stimulating; strength; magnesium slag bricks

随着社会的发展,镁合金已广泛应用于航天、汽车、电子技术、光学器材等领域,在合金中仅次于铝合金的应用。我国是镁资源大国,每年生产的原镁数量达世界原镁总产量的 85% 以上^[1],国内基本采用硅热还原法炼镁,该法的主要工艺过程是将白云石在高温下煅烧产生煅白,再在一定的温度和压力下煅白被硅铁等还原成镁蒸汽,冷凝结晶提炼出金

属镁,残留的还原渣即为镁渣。每冶炼 1 t 原镁产出 5.5~10 t 不等的镁渣,2010 年中国原镁产量达 90 万 t 以上^[2],镁渣的数量已非常庞大。镁渣具有很强的吸潮性,容易使土壤盐碱化,造成土壤板结,同时镁渣颗粒细小,易悬浮于空气中,造成呼吸道疾病。

目前,镁渣在国内主要应用在煅烧硅酸盐水泥

收稿日期:2012-10-10

基金项目:重庆市重大科技攻关计划项目(CSTC009AA4002);科技部国际合作项目(2009DFR50450);重庆大学大型仪器开放基金项目(2010063009);重庆大学本科生科训计划(CQU-SQTP-2010-215)

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

熟料、作为水泥混合材、脱硫等方面^[3-5],对镁渣总体消耗较少,理想的镁渣利用技术应具备大量消耗镁渣、工艺简单、生产成本低的特点。崔自治等^[6-7]通过粉磨、快速冷却、与粉煤灰复合、碱激发等方式对镁渣的活性激发进行了研究,在这些研究中镁渣替代水泥等胶凝材料的比例一般为30%,均少于50%,胶凝体系的强度仍主要由水泥等主体胶凝材料提供,不能充分利用镁渣的潜在活性且不能大量消耗镁渣;赵爱琴^[8]用镁渣制备出了强度等级处于MU10~MU15的墙体材料,但镁渣的具体掺量和作用效果并未阐述。国外很少采用硅热还原法炼制原镁,基本无镁渣产生,除巴西学者 Oloveira 等^[9]对镁渣参加在砂浆中进行研究外尚无其他研究文献。

笔者以镁渣为主要原材料,与少量矿渣复合制备胶凝材料,用不同的活性激发剂激发潜在活性,并制备成镁渣砖,研究了镁渣掺量、激发剂种类及掺量对胶凝材料强度的影响,并检测了镁渣砖的性能。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

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 m²/kg;图1为该渣的XRD图,主要矿物为 γ -C₂S和 β -C₂S,同时含有少量的C₃S和钙镁橄榄石(CaO·MgO·SiO₂);化学成

分见表1。

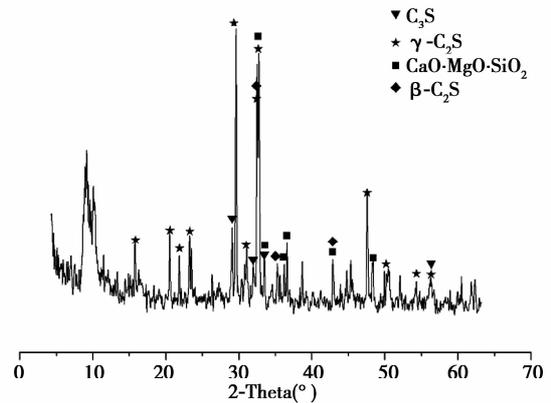


图1 镁渣 XRD 图

矿渣:重庆钢铁集团公司炼铁排放渣,粉磨45 min,比表面积为430.3 m²/kg,化学成分见表1。

中砂:细度模数3.1,表观密度2 650 kg/m³,堆积密度1 535 kg/m³。

石粉:机制砂粉磨30 min,CaCO₃含量>90%。

脱硫石膏:重庆珞璜电厂产,化学成分见表1。

生石灰:重庆山洞镇石灰厂产,粉磨45 min,密度2 920 kg/m³,f-CaO含量为90.76%。

NaOH:市售化学纯,片状样品,纯度>99%。

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	结晶水	烧失量	其他
镁渣	50.95	31.25	2.06	4.76	8.27	—	—	—	2.71
矿渣	37.59	30.97	11.4	1.79	7.60	0.22	—	1.01	9.42
脱硫石膏	32.00	3.37	0.80	0.29	0.74	42.77	18.64	—	1.36

1.2 试验方法

镁渣活性激发采用40 mm×40 mm×160 mm试件,参照GB/T 17671—1999测试抗折抗压强度,镁渣砖是尺寸为240 mm×115 mm×53 mm的标准砖,依据GB/T 2542—2003测试各项性能。

2 实验结果及分析

2.1 镁渣活性激发

从表1和图1可以看出镁渣具有与水泥、矿渣

等胶凝材料相似的化学组成,且含有 β -C₂S和C₃S等具有胶凝性能的矿物组成,即镁渣具有潜在活性。取一定量的镁渣,固定水胶比为0.3(下同),作为胶凝材料制备试件,并同时参加少量石膏、生石灰和NaOH等活性激发剂制备试件作为对比。两组试件成型1 d后拆模试件断裂,故在成型两天后拆模,经标准养护后测试试件强度,配合比及结果见表2。

表2 镁渣活性激发配合比及强度测试结果

编号	镁渣/%	脱硫石膏	生石灰	NaOH	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
					7 d	28 d	7 d	28 d
K1	100	0	0	0	—	0.9	0.6	1.8
K2	100	外掺5%	外掺3%	外掺1%	0.7	1.6	1.9	8.7

从表 2 可以看出, 镁渣在不加激发剂的情况下也有一定的胶凝性能, 由于其含有早期水化矿物 C_3S 量很少, 试件早期的强度很低, 而镁渣中主要的胶凝矿物 $\beta-C_2S$ 反应速率较 C_3S 缓慢, 同时镁渣中早期水化矿物较弱的水化能力未为 $\beta-C_2S$ 的水化创造较好的环境^[10], $\beta-C_2S$ 未完全水化, 28 d 抗压强度很低。在掺加活性激发剂后 $\beta-C_2S$ 的水化环境有所改善, 激发了镁渣的潜在活性, 28 d 抗压强度达到

表 3 矿渣对镁渣活性激发配比及测试结果

编号	镁渣/%	矿渣/%	石粉/%	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
				7 d	28 d	7 d	28 d
M1	70	30	—	4.2	5.0	17.2	27.8
M2	80	20	—	4.0	4.4	15.8	27.2
M3	—	30	70	2.2	2.8	10.8	14.2
M4	—	20	80	2.2	2.5	10.5	13.0

从表 3 可以看出, 在镁渣中掺加一定比例的矿渣后, 试件的 28 d 抗压强度增长到 27 MPa 以上, 强度增幅很大。M1 组和 M3 组、M2 组和 M4 组这两对配比中矿渣的用量是相同的, 而 M3 和 M4 分别用石粉替代了 M1 和 M2 中等量的镁渣, 石粉不具有水化能力, 对试件的强度没有贡献, 故 M3 组和 M4 组试件的强度全由矿渣水化提供, 通过比较可知, M1 组的强度比 M3 组提高了 95.8%, 同样的 M2 组比 M4 组提高了 109.2%, 说明 M1 组与 M2 组配比中, 矿渣的水化不仅为胶凝材料提供了强度, 也激发了镁渣的活性。

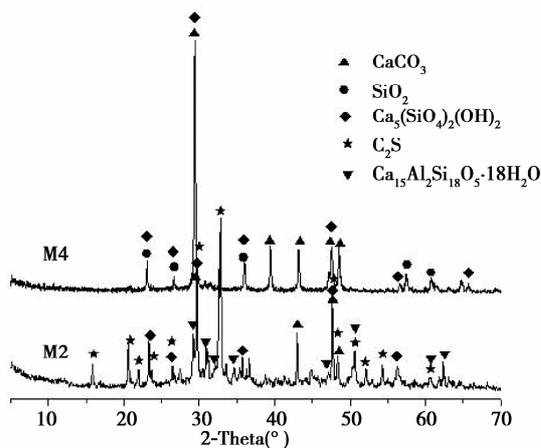


图 2 M2 组和 M4 组试件 XRD 图

图 2 是 M2 组配比和 M4 组配比试件的 XRD 图, 由图可以看出未掺加镁渣的 M4 组的水化产物数量较少, $(OH)_2$ 主要为高碱性水化硅酸钙 $Ca_5(SiO_4)_2$, 这是由矿渣水化反应生成的^[9]; 与 M4

8.7 MPa, 但将其作为胶凝材料利用强度依然很低。

2.2 镁渣与少量矿渣复合制备胶凝材料对镁渣活性的影响

针对镁渣单独作为胶凝材料强度较低的情况, 将镁渣与少量的矿渣复合制备胶凝材料, 探索能否通过矿渣的水化诱导激发镁渣的活性, 同时用石粉和矿渣复合制备试件进行对比, 具体配合比及实验结果见表 3。

组相比较, 掺加了 80% 镁渣的 M2 组水化产物除了高碱性水化硅酸钙 $Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$ 外, 还有大量的水化铝硅酸钙 $Ca_{15}Al_2Si_{18}O_5 \cdot 18H_2O$ 产生, 由于镁渣中 Al_2O_3 含量很少, 故体系中的 Al^{3+} 是矿渣提供的, 但在 M4 组中并未有水化铝硅酸钙产生, 说明镁渣为矿渣的水化产生了影响。从这些变化可以总结出镁渣和矿渣的水化是相互促进、相互补充的关系: 镁渣水化产生水化硅酸钙凝胶和 $Ca(OH)_2$ 等碱性物质, 为矿渣水化提供了碱性环境, 矿渣水化释放出硅氧四面体 $[SiO_4]^{4-}$ 和铝酸根 AlO_2^- ^[11-12], 与镁渣水化产生的 Ca^{2+} 结合生成水化硅酸钙凝胶和水化铝硅酸钙, 而体系中 $Ca(OH)_2$ 的浓度也下降, 促使镁渣中的 $\beta-C_2S$ 等活性矿物继续反应, 镁渣和矿渣相互促进, 提高了胶凝材料的强度。图 3 是 M2 组试件 28 d 龄期的 SEM 图, 可以看到有大量的絮凝状水化硅酸钙及纤维状的水化铝硅酸钙产生。

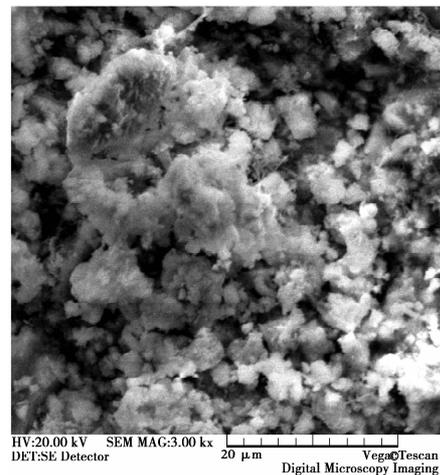


图 3 M2 组试件 28 d 龄期 SEM 图

2.3 镁渣-矿渣胶凝体系活性激发

镁渣与少量矿渣复合制备的胶凝材料强度较高,如果在镁渣-矿渣胶凝材料中参加少量的活性激

发剂,能否再提高镁渣-矿渣胶凝材料的强度,以脱硫石膏、生石灰和 NaOH 作为活性激发剂,设计正交试验,具体配合比及实验结果见表 4。

表 4 镁渣-矿渣胶凝材料活性激发正交设计配合比及结果

编号	镁渣/%	矿渣/%	脱硫石膏	生石灰	NaOH	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
						7 d	28 d	7 d	28 d
J1	70	30	外掺 1%	外掺 1%	0	4.4	5.3	16.5	28.0
J2	70	30	外掺 1%	外掺 3%	外掺 1%	5.4	5.7	29.5	38.6
J3	70	30	外掺 1%	外掺 5%	外掺 2%	5.5	5.5	31.8	35.3
J4	70	30	外掺 3%	外掺 1%	外掺 1%	5.2	5.6	27.8	38.8
J5	70	30	外掺 3%	外掺 3%	外掺 2%	5.5	6.0	34.8	39.9
J6	70	30	外掺 3%	外掺 5%	0	4.9	5.7	22.9	40.7
J7	70	30	外掺 5%	外掺 1%	外掺 2%	5.3	5.6	30.6	40.8
J8	70	30	外掺 5%	外掺 3%	0	4.8	5.8	26.7	40.2
J9	70	30	外掺 5%	外掺 5%	外掺 1%	5.1	5.8	27.6	40.1

根据表 4 中的数据经过正交分析方差计算,发现 NaOH 对胶凝体系的 7d 抗压强度具有一定影响,而对 28d 抗压强度影响最大的因素是脱硫石膏,生石灰对强度影响较小。分析认为,NaOH 的掺入使矿渣的反应速度增快^[13-14],使胶凝材料早期强度较高,但与镁渣较慢的反应速度不能同步,使得试件后期的强度较低;生石灰掺入胶凝材料,为体系增加了 Ca(OH)₂ 的浓度,抑制了镁渣产生 Ca(OH)₂ 的速率,故生石灰对胶凝材料的激发效果不明显。石膏掺入到胶凝材料中,起到了激发矿渣活性的效

果^[15],同时也激发了镁渣中 β -C₂S 等矿物的活性^[16],使镁渣胶凝材料的强度不断增长。

2.4 镁渣掺量对胶凝材料强度影响

镁渣与矿渣复合后胶凝材料的强度较高,矿渣有效地激发了镁渣的潜在活性,为了尽量消耗镁渣,以脱硫石膏作为活性激发剂,增加胶凝材料中镁渣的掺量,降低矿渣掺量制备试件来探索镁渣掺量对胶凝材料强度的影响,实验配合比及结果如表 5 所示。

表 5 镁渣掺量对胶凝材料强度的影响

编号	镁渣/%	矿渣/%	脱硫石膏	抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
				7 d	28 d	7 d	28 d
N1	70	30	外掺 5%	5.1	6.2	26.9	39.8
N2	75	25	外掺 5%	4.7	6.2	25.8	38.1
N3	80	20	外掺 5%	4.6	5.6	24.3	37.5
N4	85	15	外掺 5%	4.2	5.6	22.3	35.4
N5	90	10	外掺 5%	4.0	5.0	19.7	30.3

从表 5 可以看出随着镁渣掺量的增加和矿渣掺量的减少,试件强度均呈现减小的趋势,但下降的幅度相对较小,当镁渣掺量增加到 90% 时,试件 28d 抗压强度仍达到 30 MPa 以上,远高于镁渣单独作为胶凝材料制备试件的强度,这也证明了矿渣对镁渣活性具有较强的激发效果。

2.5 镁渣胶凝材料制备标准砖

镁渣与矿渣复合制备的胶凝材料在活性激发剂

的作用下具备较高的强度,废渣免烧砖是一种新型的废渣资源化利用技术^[17],以外掺 5% 的脱硫石膏为活性激发剂,80% 的镁渣和 20% 的矿渣复合与中砂以胶砂比为 1:1 的比例浇注成型 240×115×53 规格的标准砖,依据 GB/T 2542—2003 测试各项性能,结果见表 6。

表 6 镁渣砖性能指标

外观尺寸	28 d 抗折强度 /MPa	28 d 抗压强度 /MPa	180 d 抗折强度 /MPa	180 d 抗压强度 /MPa	表观密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
合格	5.9	22.3	6.4	35.5	2010
软化系数	吸水率 /%	3 h 煮沸吸水率 /%	饱和系数	石灰爆裂	抗冻性
0.87	6.74	7.19	0.94	合格	合格

从表 6 可以看出,镁渣砖 28 d 的抗压强度超过了 20 MPa,达到了墙体材料 MU20 等级的要求,随着龄期的增长,镁渣砖的强度仍在增大,180 d 抗压强度达到 35.5 MPa,其他各项性能指标也达到了 JC 239—2001 粉煤灰砖标准规定的各项性能指标要求,因此用大掺量镁渣胶凝材料可以制备性能优良的免烧砖。

3 结 论

1) 镁渣的活性是潜在的,镁渣单独作为胶凝材料强度很低,矿渣对镁渣活性激发效果显著,镁渣与少量矿渣复合制备的胶凝材料 28 d 抗压强度能达到 27 MPa 以上。

2) NaOH 对镁渣胶凝材料的早期强度具有一定影响,脱硫石膏对镁渣胶凝材料的激发效果明显。

3) 80% 的镁渣和 20% 的矿渣外掺 5% 的脱硫石膏配制的胶凝材料能制备出性能指标满足 MU20 等级的免烧标准砖。

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 Hongying. The review of magnesium smelt technology[J]. World Nonferrous Metals, 2009(7): 30-31.
- [2] 北京水清木华研究中心. 2010 年中国镁行业研究报告[EB/OL]. [2011-01-02]. <http://www.pday.com.cn/Htmls/Report/201103/24511235.html>.
- [3] 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):27-29,86.
ZHAN Heping, DING Huaimin, ZHAO Haijin, 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):27-29,86.
- [4] 邓军平,陈新年,郭一萍. 镁渣和矿渣对复合水泥性能的影响[J]. 西安科技大学学报, 2008,28(4):735-739.
DENG Junping, CHEN Xinnian, GUO Yiping. 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.

- [5] 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 Jingkuan, QIAO Xiaolei, JIN Yan. Experimental research on metal magnesium slag for desulfurization[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2008, 39(6):573-575.
- [6] 崔自治,杨建森. 镁渣活化措施试验研究[J]. 宁夏大学学报:自然科学版, 2008,29(3):229-231.
CUI Zizhi, YANG Jiansen. Experimental research on activation means of magnesium slag [J]. Journal of Ningxia University: Natural Science Edition, 2008, 29(3):229-231.
- [7] 雒锋. 少熟料镁渣胶凝材料的研究及应用[D]. 吉林:吉林建筑工程学院硕士学位论文, 2010.
- [8] 赵爱琴. 利用镁渣研制新型墙体材料[J]. 山西建筑, 2003,29(17):48-49.
ZHAO Aiqin. Utilize magnesium slag to produce new wall materials [J]. Shangxi Architecture, 2003, 29(17):48-49.
- [9] Gumieri. Characterization of magnesium slag aiming the utilization as a mineral admixture in mortar [M] // Vázquez E, Hendriks C F, Janssen G M T. International RILEM conference on the use of recycled materials in building and structures. [S. l.]: RILEM Publications SARL, 2004: 919-924.
- [10] J. 本斯迪德, P. 巴恩斯. 水泥的结构和性能[M]. 廖欣, 译, 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [11] Mozgawa W, Deja J. Spectroscopy studies of alkaline activated slag geopolymers[J]. Journal of Molecular Structure, 2009(924/925/926): 434-441.
- [12] Rowles M R. The structural nature of aluminosilicate inorganic polymers: a macro to nanoscale study[D]. Perth: Curtin University of Technology, 2004.
- [13] Shi C J, Roy D, Krivenko P. Alkali-activated cements and concretes [M]. London: Taylor & Francis Group, 2005.

- Characterization of flame-retarded polymer combustion chars by solid-state ^{13}C and ^{29}Si NMR and EPR[J]. *Fire and Material*, 1998, 22(2):61-67.
- [7] 陈辉强,郝培文. 硅烷偶联剂表面改性沥青阻燃剂[J]. *土木建筑与环境工程*, 2009, 31(3):136-141.
CHEN Huiqiang, HAO Peiwen. Surface modification of fire-retardant asphalt with silane coupling agent[J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2009, 31(3):136-141.
- [8] Liao S K, Jang S C, Lin M F. Phase behavior and mechanical properties of siloxane-urethane copolymer[J]. *Journal of Polymer Research*, 2005, 12(2):103-112.
- [9] Nguyen F N, Berg J C. Adhesion promotion of poly (phenylene sulfide) to aluminum treated with silane coupling agents[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2006, 20(2/3):197-208.
- [10] Vadala M L, Rutnakornpituk M, Zalich M A, et al. Block copolysiloxanes and their complexation with cobalt nanoparticles [J]. *Polymer*, 2004, 45 (22) : 7449-7461.
- [11] Levchik S V, Camino G, Costa L, et al. Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon 6. I. ammonium polyphosphate[J]. *Fire and Materials*, 1995, 19(1):1-10.
- [12] 林晓丹,贾德民,陈广强,等. 硼酸锌在膨胀型阻燃聚丙烯中的协同阻燃机理研究[J]. *塑料工业*, 2002, 30(2):41-42.
LIN Xiaodan, JIA Demin, CHEN Guangqiang, et al. Studies of mechanism of synergistic effect of zinc borate in intumescent flame retarded polypropylene[J]. *China Plastics Industry*, 2002, 30(2):41-42.
- [13] 赵伟,王丽. 硼酸锌在 LDPE 阻燃中的协效作用[J]. *塑料科技*, 2006, 34(1): 40-43.
ZHAO Wei, WANG Li. The synergism effect of the zinc borate on fire retardancy of low density polyethylene [J]. *Plastics Science and Technology*, 2006, 34(1): 40-43.
- [14] Hietaniemi J, Kallonen R, Mikkola E. Burning characteristics of selected substance: production of heat, smoke and chemicals species [J]. *Fire and Material*, 1999, 23(4):171-185.
- [15] 舒中俊,徐晓楠,杨守生,等. 基于锥形量热仪试验的聚合物材料火灾危险评价研究[J]. *高分子通报*, 2006, 19(5): 37-44, 78.
SHU ZhongJun, XU Xiaonan, YANG Shousheng, et al. Integrated assessing fire hazard of polymer based on data of cone calorimeter[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 19(5): 37-44, 78.
- [16] 李斌,王建祺. 聚合物材料燃烧性和阻燃性的评价:锥形量热仪 (CONE) 法[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998(5):15-19.
LI Bin, WANG Jianqi. Utilization of cone calorimeter for the appraisal of the flammability and flame retardancy of polymeric materials [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1998(5):15-19.

(编辑 王维朗)

(上接第 52 页)

- [14] Bernal S A, Ruby M D G, Pedraza A L, et al. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(1): 1-8.
- [15] Martinez-Aguilar O A, Castro-Borges P, Escalante-García J I. Hydraulic binders of fluorgypsum-portland cement and blastfurnace slag stability and mechanical properties [J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(5): 631-639.
- [16] Taylor H F W. *Cement chemistry* [M]. London: Academic Press, 1990.
- [17] Sakulich A R. *Characterization of environmentally-friendly alkali activated slag cements and ancient building materials*[D]. Philadelphia: Drexel University, 2009.

(编辑 王维朗)