

柠檬酸对固化硼废弃物性能的影响

丁向群¹,李欣¹,张书森¹,刘永胜²

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 辽宁天宝科技有限公司,辽宁 沈阳 110021)

摘要 目的 研究柠檬酸改善固化硼废弃物性能的作用. 方法 测试柠檬酸对固化硼废弃试样抗压强度和凝结时间的影响,用电镜扫描观察掺入柠檬酸前后微观结构的变化,并用 XRD 分析其水化产物. 结果 当柠檬酸掺量为 1.0% 时,试样的 3 d 和 28 d 抗压强度达到最大值,分别为 17 MPa 和 47 MPa,柠檬酸掺量在 0.4% ~ 1.0% 时,对凝结时间影响较为显著. 微观分析发现,掺入柠檬酸的硫氧镁水泥试样有较多的针柱状的 5·1·7 相晶体产生而没有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体,且 5·1·7 相峰值强于未掺入柠檬酸的试样中的 3·1·8 相峰值. 结论 固化硼废弃物试样的 3 d 和 28 d 抗压强度随柠檬酸掺量的增加先增加后减小,在掺量为 1.0% 时最高,浆体的凝结时间呈逐渐延长的趋势.

关键词 硼废弃物;柠檬酸;抗压强度;凝结时间

中图分类号 TU459⁺.1;TQ172

文献标志码 A

Effect of Citric Acid on Properties of Solidified Boron Waste

DING Xiangqun¹, LI Xin¹, ZHANG Shusen¹, LIU Yongsheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;
2. Liaoning Tianbao Technology Co. Ltd., Shenyang, China, 110021)

Abstract: The modification effect of citric acid on solidified boron waste is studied to improve the performance of solidified boron waste. The effect of citric acid on the compressive strength and setting time of solidified boron waste samples was test. The microstructure changes of solidified boron waste samples with before and after the incorporation of citric acid was observed by electron microscopy, and the hydration products of them were analyzed by XRD. When the content of citric acid is 1.0%, the compressive strength of the cured samples reaches 17 MPa and 47 MPa respectively for the setting time 3 d and 28 d, and the citric acid content is between 0.4% and 1.0%, which has a significant effect on the setting time. More needle-shaped 5·1·7 phase crystals found is found in the sample of bismuth oxysulfate cement with citric acid by microscopic analysis, but no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystal. The peak of 5·1·7 phase is stronger than that of the 3·1·8 phase in the sample without citric acid. With the increase of citric acid content, the compressive

收稿日期:2019-04-12

基金项目:国家自然科学基金项目(51678374)

作者简介:丁向群(1970—),男,教授,博士,主要从事水泥基复合材料方面研究.

strength of the cured boron waste samples for the setting time 3 d and 28 d increases first and then decreases, and the highest is observed when the dosage is 1.0%. The setting time of the slurry gradually extends.

Key words: boron waste; citric acid; compressive strength; setting time

硼废弃物呈碱性,富含菱镁矿和镁橄榄石^[1-2].而在硼矿开采和处理过程中,大量硼废弃物只能被丢弃.因此每年都有大面积的土地用来处置硼废弃物,这会造成农田减产,饮水和空气被污染,严重破坏当地的生态环境与农业生产,危害人类健康^[3-7].硼废弃物可以被回收再利用,生产硼镁磷肥、硼镁钙肥,应用于混合砂浆,作为黏土砖瓦的强化料,还可用于制作微晶玻璃等.虽然对于硼废弃物回收再利用的方法很多,但形成规模化生产的很少,使得硼废弃物每年的利用率不到30%,仍有大量的硼废物待处理,如何将硼废物以新的形式、大规模地回收再利用成为亟待解决的问题.笔者用硫酸等固化硼废弃物,研究柠檬酸对固化硼废弃物的抗压强度与凝结时间的影响.

1 试 验

1.1 原材料

(1)硼废弃物:硼废弃物主要化学组成如表1所示,硼废弃物的XRD分析如图1所示.

表1 硼废弃物的主要化学组成

Table 1 Chemical compositions of boron waste %				
w(SiO ₂)	w(CaO)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(MgO)
16.9	3.8	5.3	6.8	31.5

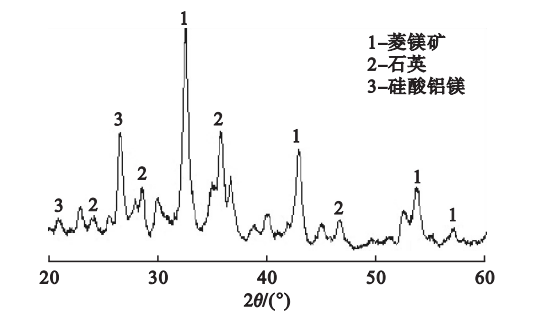


图1 硼废弃物的XRD图谱

Fig. 1 The XRD spectrum of boron waste

- (2) 氧化镁: 轻烧氧化镁, 密度为 3.58 g/cm³.
- (3) 浓硫酸: 市售, 质量分数为 98%.
- (4) 水: 自来水.
- (5) 柠檬酸: 市售柠檬酸.

1.2 试验方法

1.2.1 试样制备及成型

称取硼废弃物、轻烧镁粉(MgO)、水、硫酸和柠檬酸.首先稀释浓硫酸质量分数至50%,将硫酸溶液倒入硼废弃物中搅拌均匀,待其反应20 min;然后将柠檬酸溶于水,把柠檬酸水溶液加入硼废弃物与硫酸溶液反应制备的浆体中,边搅拌边加入轻烧氧化镁,制成净浆^[8-10].

将净浆浇入20 mm×20 mm×20 mm的六联模中,震动90 s后抹平,然后放于标准养护室内养护1 d后脱模^[11-12].

1.2.2 力学性能试验

用万能试验机测试试块的抗压性能,每组测试6个试样,取有效数据的平均值即为该组试样的抗压强度.

1.2.3 凝结时间试验

将制备好的净浆浇入截锥圆模,振捣至无气泡并刮平,当轻烧氧化镁完全加入后开始计时.降低维卡仪的初凝试针,使其接触试样净浆的表面,迅速放松螺栓,使试针自由沉入净浆内,观察指针读数,每10 s进行一次测试,当沉入水泥浆体的针尖与底面玻璃板相距(4±1) mm,则视其为已经初凝.换上终凝试针,转动试模,换个位置继续测试终凝时间,记录终凝试针沉入试体大约0.5 mm的时间即为终凝时间^[13].

1.2.4 微观分析

用扫描电子显微镜观察试样的截面,用

X 射线衍射仪分析试样的水化产物。

(见表 2),由此设计 $L_9(3^4)$ 正交试验表,并进行试验,正交试验设计及测试结果如表 3 所示,各龄期极差分析如表 4 所示。

2 结果与分析

2.1 正交优化设计

笔者选择 3 个试验因素 3 个水平

表 2 因素水平表

Table 2 Factor level table			
水平	硼废弃物质量分数/%	硫酸与氧化镁质量比	水灰质量比
1	40	1:2.5	0.45
2	50	1:2	0.5
3	60	1:1.5	0.55

表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验表及测试结果

Table 3 The orthogonal experiment table and test results of $L_9(3^4)$						
试验	硼废弃物 质量分数/%	硫酸与氧化镁 质量比	水灰质量比	抗压强度/MPa		
				3 d	7 d	28 d
①	40	1:2.5	0.45	9.10	14.24	22.37
②	40	1:2	0.50	12.12	16.21	24.52
③	40	1:1.5	0.55	7.23	11.13	19.91
④	50	1:2.5	0.50	6.12	8.20	17.54
⑤	50	1:2	0.55	5.00	7.00	16.32
⑥	50	1:1.5	0.45	6.11	7.91	15.82
⑦	60	1:2.5	0.55	4.02	6.90	15.68
⑧	60	1:2	0.45	5.04	6.24	15.53
⑨	60	1:1.5	0.50	4.22	5.00	14.42

表 4 试样抗压强度极差分析

Table 4 Extreme difference analysis of the compressive strength of the sample											
3 d				7 d				28 d			
k1	k2	k3	极差	k1	k2	k3	极差	k1	k2	k3	极差
9.48	5.74	4.43	5.05	13.86	7.70	6.05	7.81	22.27	16.56	15.21	7.06
6.41	7.39	5.85	1.54	9.78	9.82	8.01	2.77	18.53	18.79	16.72	2.07
6.75	7.49	5.42	2.07	9.10	9.80	8.34	1.46	17.91	18.86	17.30	1.56

由表 4 可知,对比分析硼废弃物制备的硫氧镁水泥试样 3 d、7 d、28 d 抗压强度的均值 k_1 、 k_2 、 k_3 的大小关系可知;最优配比为硼废弃物掺量为 40%、硫酸与氧化镁的质量比为 1:2、水灰质量比为 0.5,此时试样 3 d、7 d、28 d 的抗压强度分别为 12.12 MPa、16.21 MPa、24.52 MPa。由极差分析可得,

各因素对硫氧镁水泥试样 3 d、7 d、28 d 的抗压强度影响的程度从大到小依次为:硼废弃物掺量、硫酸与氧化镁的质量比、水灰质量比。

2.2 柠檬酸对性能的影响

将柠檬酸加入硫氧镁水泥中,能有效改善水泥石的强度和耐腐蚀等性能^[14-19]。以正

交设计最优配比为基础,在固化的硼废弃物中掺入柠檬酸,分析其对试样抗压强度及浆体凝结时间的影响.

2.2.1 柠檬酸对试样凝结时间的影响

在标准稠度下,测试柠檬酸对试样凝结时间的影响(见图2).

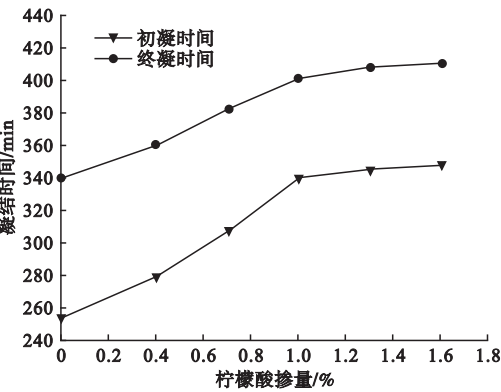


图2 柠檬酸对凝结时间的影响

Fig. 2 Effect of citric acid on setting time

由图2可知,柠檬酸的掺入可延长固化的硼废弃物净浆的凝结时间.固化的硼废弃物净浆的初凝时间随柠檬酸掺量的增加逐渐延长.当柠檬酸掺量小于1.0%时,其初凝时间增长幅度较大,当柠檬酸掺量大于1.0%时,其初凝结时间增长的幅度较小.净浆终凝时间的变化规律与初凝时间变化规律较为相似,初凝时间与终凝时间相差70~80 min.

柠檬酸的加入使得硼废弃物制备的硫氧镁水泥中生成了一种有机镁络合层,这种有机镁络合层的存在阻碍了水分子与水泥颗粒的接触,延缓了固化的硼废弃物的水化进程,使其初期水化速度减慢,从而抑制了其水化反应,延长了初凝和终凝时间.

崔文慧^[20]的试验研究表明:柠檬酸分子结构中同时存在着亲水基团和憎水基团.柠檬酸分子与水泥颗粒接触时,一方面憎水基极易吸附在水泥颗粒表面的Si-O键产生化学吸附,另一方面柠檬酸中的亲水基会吸附在水分子表面,亲水基与憎水基的作用阻碍了水分子与水泥颗粒接触,从而延长了其凝

结时间.

2.2.2 柠檬酸掺量对硼废弃物制备的水泥试样抗压强度的影响

柠檬酸掺量对试样抗压强度的影响如图3所示.

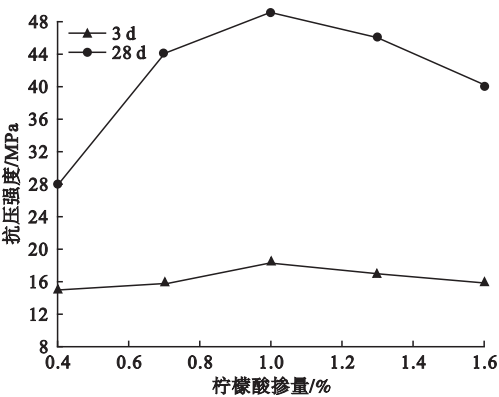


图3 柠檬酸对固化的硼废弃物试样抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of citric acid on the compressive strength of boron waste sample

由图3可知,试样的3 d和28 d抗压强度随柠檬酸掺量的增加先增大后减小,柠檬酸掺量为1.0%时试样的抗压强度达到最大值,分别为17 MPa和47 MPa,与未加入柠檬酸的试样最高抗压强度为24.52 MPa相比,抗压强度提高48%.

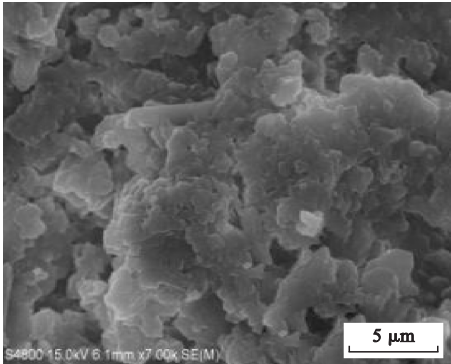
固化的硼废弃物会生成大量的 $Mg(OH)_2$ 晶体, $Mg(OH)_2$ 晶体结构较为疏松,强度较低.加入柠檬酸后,其水化产物中生成了5·1·7相晶体,抑制了 $Mg(OH)_2$ 晶体的生成.而5·1·7相是完全水化产物,是固化的硼废弃物的强度相,因此固化的硼废弃物试样的抗压强度大幅度提高.

2.3 柠檬酸对水化产物的影响

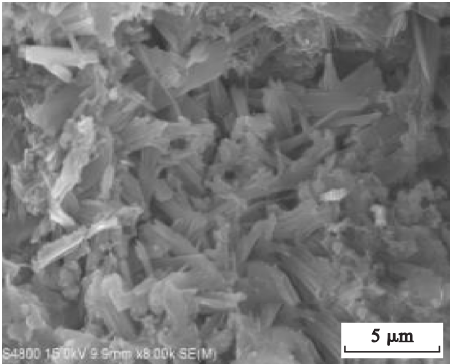
掺入柠檬酸前后的水泥试样XRD分析对比如图4所示.由图4可知,随着柠檬酸掺量的增加,2θ为18°和32°时的5·1·7相峰逐渐增强,而未掺入柠檬酸的水泥试样主要产物为3·1·8相与 $Mg(OH)_2$,柠檬酸与 $Mg(OH)_2$ 反应生成成为5·1·7相,因此掺入柠檬酸后2θ为41°时 $Mg(OH)_2$

峰消失.此外,掺入柠檬酸后 2θ 为 32° 时的 $5\cdot1\cdot7$ 相峰值明显高于 $3\cdot1\cdot8$ 相峰值,这正是柠檬酸加入后试样强度得以提高的原因.

掺入柠檬酸前后试样的 SEM 照片对比如图 5 所示,掺入柠檬酸之前的试样中含有较多 $Mg(OH)_2$ 晶体与未反应的 MgO 晶体覆盖在表面上,而掺入柠檬酸之后试样中 $5\cdot1\cdot7$ 相为针柱状晶体,晶体之间相互交叉,使得结构较为致密,从而提高试样的强度.



(a) 掺入前



(b) 掺入后

图 5 掺入柠檬酸前后的试样 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of before and after citric acid

3 结 论

(1)根据固化的硼废弃物试样抗压强度的影响因素设计正交试验,得出最优配比为:硼废弃物掺量为 40%、硫酸与氧化镁的质量比为 1:2、水灰质量比为 0.5.

(2)固化的硼废弃物试样净浆的初凝与终凝时间均随柠檬酸掺量的增加而延长,且两者变化规律较为相似;固化的硼废弃物试样的抗压强度随柠檬酸掺量的增加而增大,柠檬酸掺量为 1.0% 时达到最大值.

(3)掺入柠檬酸与未掺入柠檬酸的硫氧镁水泥试样相比,有较多的针柱状的 $5\cdot1\cdot7$ 相晶体产生而没有 $Mg(OH)_2$ 晶体,且 $5\cdot1\cdot7$ 相峰值强于未掺入柠檬酸的试样中的 $3\cdot1\cdot8$ 相峰值.

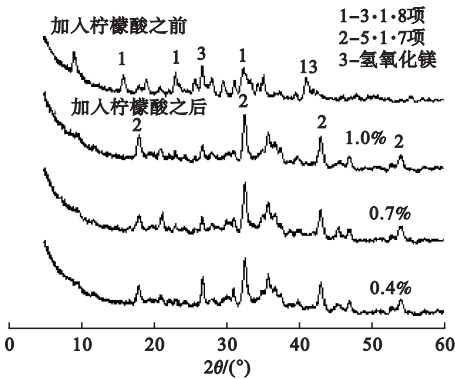


图 4 掺入柠檬酸前后 XRD 对比图谱

Fig. 4 XRD map before and after incorporation of citric acid

参考文献

[1] 丁向群,张书森,李欣,等.基于硫氧镁水泥的固化硼废弃物抗压强度研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2019,35(1):117-123. (DING Xiangqun, ZHANG Shusen, LI Xin, et al. Study on compressive strength of solid boron oxide based on magnesium sulfide cemen [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2019, 35(1): 117-123.)

[2] 郭玉香,曲殿利,李振,等.氧化硼对菱镁矿尾矿合成镁橄榄石晶体结构与性能的影响[J].硅酸盐通报,2016,37(3):865-869. (GUO Yuxiang, QU Dianli, LI Zhen, et al. Effect of boria on crystal structure and properties of forsterite synthesized from magnesite tailings[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2016, 37(3): 865-869.)

[3] 孙青,李慧.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 Qing, LI Hui. 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] 李培军,高拯民.污水土地处理系统中硼的分

- 布与输送模型[J]. 环境科学学报, 1991, 11(4):404-410.
(LI Peijun, GAO Zhengmin. Distribution and transportation of boron in a slow rate land treatment system [J]. Acta scientiae circumstantiae, 1991, 11(4):404-410.)
- [5] 万佑生. 硼灰泥粉的研制及初步应用[J]. 烧结球团, 1988(1):30-37.
(WAN Yousheng. Development and preliminary application of boron mud powder [J]. Sintered pellets, 1988(1):30-37.)
- [6] 徐华琴. 硼泥的综合利用[J]. 矿产保护与利用, 1993(5):40-42.
(XU Huaqin. Comprehensive utilization of boron mud [J]. Mineral resources protection & utilization, 1993(5):40-42.)
- [7] 孙博. 从硼泥制取阻燃级氢氧化镁的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2007.
(SUN Bo. Study on the preparation of flame-retardant magnesium hydroxide from boron slurry [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.)
- [8] 杨华峰. 耐火轻质保温板的研制与性能[D]. 合肥:合肥工业大学, 2013.
(YANG Huafeng. Preparation and properties of refractory and lightweight insulation board [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.)
- [9] SINHA A, MAHATA T, SHARMA B P. Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid-citric acid gel precdrsor [J]. Journal of nuclear materials, 2002, 301(2):165-169.
- [10] 刘雨晴. 生物活性柠檬酸钙基复合骨水泥的制备与性能[D]. 成都:成都理工大学, 2017.
(LIU Yuqing. Preparation and properties of bioactive calcium citrate composite bone cement [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017.)
- [11] 秦玲. 硫氧镁水泥基轻质材料的制备与基本性能[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
(QIN Ling. Preparation and foundational characteristics of magnesium oxysulfate cement-based lightweight materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.)
- [12] 郑直. 新型镁质水泥的研制与性能[D]. 合肥:合肥工业大学, 2012.
(ZHENG Zhi. Preparation and properties of new magnesium cement [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012.)
- [13] 丁向群, 张冷庆, 孙艳丽. 基于混料实验研究矿物外加剂对氯氧镁水泥性能的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2016, 32(3):476-485.
(DING Xiangqun, ZHANG Lengqing, SUN Yanli. The studies of the mineral admixtures impact on the properties of magnesium oxychloride cement based on mixture design [J]. Journal of shenyang jianzhu university (natural science), 2016, 32(3):476-485.)
- [14] 鲁利梅. 硫酸镁为原料制备氢氧化镁和碱式硫酸镁晶须的研究[D]. 天津:河北工业大学, 2015.
(LU Limei. Research on composition and modification of basic magnesium sulfate and magnesium hydrate whiskers [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.)
- [15] 王磊. 硫氧镁水泥改性技术研究[D]. 重庆:重庆大学, 2016.
(WANG Lei. Study on measures for modification the properties of magnesium oxysulfate cement [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.)
- [16] 张玲玲. 碱熔融法综合利用硼泥中有价元素的研究[D]. 沈阳:东北大学, 2014.
(ZHANG Lingling. Fundamental research of comprehensive use of boron mud by alkali fusion method [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.)
- [17] TAN Y, LIU Y, GROVER L. Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial [J]. Cement and concrete research, 2014, 56:69-74.
- [18] YANAI T, UTO H, SHIMOKAWA T, et al. Electrodeposited Fe-Co films prepared from a citric-acid-based plating bath [J]. Journal of the Korean physical society, 2013, 62(12):1966-1968.
- [19] YAN B C, ZHANG J, LOU L H. Effect of boron additions on the microstructure and transverse properties of a directionally solidified superalloy [J]. Materials science & engineering, 2008, 474(1):39-47.
- [20] 崔文慧. 柠檬酸酰化改性壳聚糖及其产物结构和功能性质研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2016.
(CUI Wenhui. Research on citric acid acylating modified chitosan and its structure and function propertis [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.)
- (责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)