

# 基于硫氧镁水泥的固化硼废弃物抗压强度研究

丁向群,张书森,李欣,喜冬阳

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 研究不同制备工艺、不同原料配比对硫氧镁水泥固化硼废弃物抗压强度的影响,选出最佳配比,为提高硼废弃物利用率提供新思路. 方法 用硫酸与废弃物中氧化镁反应,研究反应后的静置时间以及原料配合比对硫氧镁水泥净浆试样的性能影响,测试其抗压强度,并用 XRD 测试其水化产物. 结果 硼废弃物与硫酸反应制备浆体的静置时间为 20 min、硼废弃物质量分数为 40%、水灰比为 0.5、硫酸与氧化镁质量比为 1:2 时,硫氧镁水泥试样的抗压强度最高. 结论 随着硼废弃物与硫酸反应制备的浆体的静置时间、水灰比、硫酸与氧化镁的质量比、硫酸质量分数的提高,试样抗压强度均呈先增大后减小的趋势,硫酸质量分数大于 50% 后会使得水泥试样抗压强度大幅度降低,水泥试样的抗压强度随着硼废弃物掺量的提高而逐渐降低.

**关键词** 硼废弃物;硫氧镁水泥;抗压强度;静置时间;水灰比

中图分类号 TQ172

文献标志码 A

## Study on Compressive Strength of Solid Boron Oxide Based on Magnesium Sulfide Cement

DING Xiangqun, ZHANG Shusen, LI Xin, XI Dongyang

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

**Abstract:** The effects of different preparation processes and different raw material ratios on the compressive strength of sulphur oxygen magnesium cement cured boron waste is studied, to determine the best ratio and provide new ideas for the recycling boron waste. The content of boron waste, mass ratio of sulfuric acid to magnesium oxide, water-cement ratio, sulfuric acid concentration and the static effect of setting time on compressive strength were studied. The results show that when the amount of boron waste blended is 40%, the ratio of sulfuric acid to magnesium oxide is 1:2, the water-cement ratio is 0.5, and the standing time of the slurry prepared by the reaction between boron waste and sulfuric acid is 20min, the sample has the highest compressive strength. sample with high compressive strength can be prepared to realize the comprehensive utilization of boron waste.

**Key words:** boron waste; magnesium sulfide cement; compressive strength; stand time; water-cement ratio

收稿日期:2018-03-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51678374);沈阳市重点科技研发计划项目(17-209-9-00)

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

每生产1吨硼砂将产生3~4吨硼废弃物,全国每年因此产生的硼废弃物在百万吨以上.硼废弃物是一种浅红色的细颗粒,干燥后结成泥状物,由于硼废弃物大量含有菱镁矿和镁橄榄石,所以硼废弃物呈碱性,若将硼废弃物排放后堆积存放,不仅占用土地资源,而且会使堆放之地的土壤变成碱性土,植被难以生存,严重破坏生态环境与当地农业生产,危害健康<sup>[1]</sup>.

为缓解硼废弃物对城市土壤带来的污染,国内开展了较多的硼废弃物资源化研究,目前硼废弃物资源化利用的方法包括:①作为耐火材料.研究认为,硼废弃物高温煅烧后菱镁矿分解为氧化镁和二氧化碳,剩余的氧化镁和镁橄榄石有可能成为特殊用途耐火材料;②从硼废弃物中提炼氧化镁.硼废弃物中含有40%左右的氧化镁,用盐酸或硫酸将硼废弃物分解,再经过净化脱去杂质,然后再加入氨水煅后烧可得到较纯的氧化镁;③国内许多研究者正在探讨将硼泥用作铁精矿烧结球团添加剂;④作为污水处理剂.硼废弃物中含有大量的碱性物质,可以吸收污水中的酸性物质如硫酸、磷酸等.

虽然硼废弃物已有多种处理方法,但是只有少数几种技术包括提炼氧化镁、作为烧结球团的添加剂等形成了规模工业化生产,每年的硼废弃物利用率不到30%,仍然有大

量的硼废弃物需要处理,如何规模化、新形式的回收再利用硼废弃物,从根本上解决硼废弃物污染问题已成为该行业的发展瓶颈.基于此,笔者利用硫酸分解硼废弃物,室温下与氧化镁反应生成具有一定胶凝作用的硫氧镁水泥浆体,研究静止时间及各组分掺量对其抗压强度的影响.研究表明,随着硼废弃物与硫酸反应制备浆体的静置时间、水灰比、硫酸与氧化镁的质量比、硫酸质量分数的提高,硫氧镁水泥试样的抗压强度均呈先增大后减小的趋势.

1 原材料及实验方法

1.1 原材料

(1)硼废弃物:产自辽宁省,其XRD分析见图1,化学组成见表1.

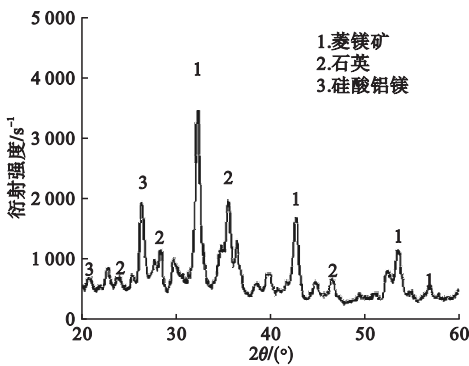


图1 硼废弃物的XRD图谱

Fig.1 The XRD spectrum of boron waste

表1 硼废弃物和轻烧氧化镁的主要化学组成

Table 1 Chemical compositions of boron mud and light-burnt MgO %

原料	w( SiO <sub>2</sub> )	w( CaO )	w( Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w( Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w( MgO )	w( 其他 )
轻烧氧化镁	3.09	1.3	0.16	0.33	81.0	14.03
硼废料	16.9	3.8	5.3	6.8	31.5	35.7

(2)氧化镁:轻烧氧化镁,产自辽宁省大石桥市,轻烧氧化镁密度3.58 g/cm<sup>3</sup>,其XRD分析见图2,化学组成见表1.

(3)浓硫酸:市售,质量分数为98%.

(4)水:自来水.

1.2 实验方法

(1)试样制备.将称量好的硫酸溶液加入硼废弃物中,再加入计量好的拌合用水混合搅拌,静置20 min后,加入粉体轻烧氧化镁制成浆体.将浆体注入2 mm×2 mm×2 mm的模具,室温(20±2)℃养护,24 h后拆模.

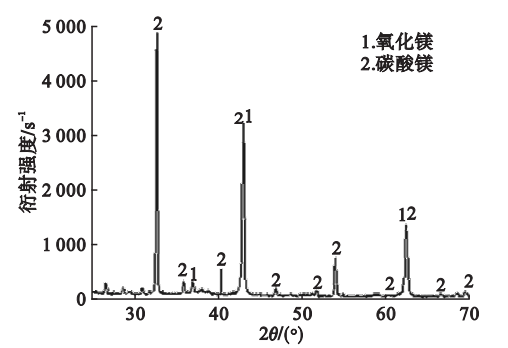


图 2 轻烧氧化镁的 XRD 图谱

Fig. 2 The XRD spectrum of light burned magnesite

(2)抗压强度测试. 参照文献[2]中硫氧镁水泥抗压强度测试,选择 2 mm×2 mm×2 mm 正方体试块,压力机量程为 20 kN,速率控制在1 mm/min. 每组实验测 6 个试样,取有效数据的平均值.

(3)微观分析. 利用 DX-2000 型 X 射线衍射仪进行试样的 X 射线衍射分析. 利用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 进行试样的截面观察.

2 实验结果与讨论

2.1 静置时间对抗压强度的影响

将质量分数为 50% 的硫酸溶液加入硼废弃物后,分别静置 5 min、10 min、15 min、20 min 和 30 min,再加入氧化镁,用水泥净浆搅拌机搅拌 3 min,分别装模,测试 3 d 强度,实验设计方案见表 2. 静置时间对试样 3 d 抗压强度的影响如图 3 所示.

表 2 实验方案

Table 2 Static time test program

分组	静置时间/min	废料质量分数/%	水灰比	硫酸质量分数/%	硫酸与氧化镁比例
1	5	40	0.5	50	1:2
2	10	40	0.5	50	1:2
3	15	40	0.5	50	1:2
4	20	40	0.5	50	1:2
5	30	40	0.5	50	1:2

注:静置时间为浓硫酸与硼废弃物反应制得浆体的静置时间.

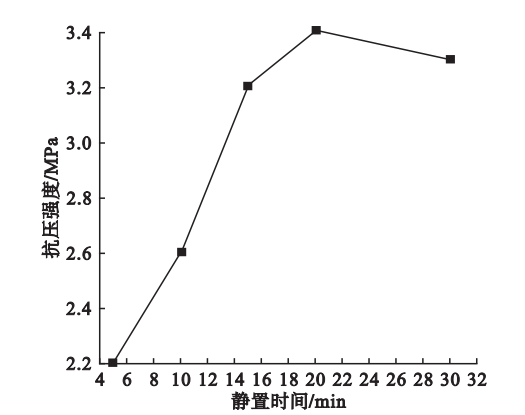


图 3 静置时间对 3 d 抗压强度的影响

Fig. 3 The effect of standing time on three days compressive strength

由图 3 可以看出,静置时间不超过 20 min 时,强度随着静置时间的延长而增大,静置时间达到 30 min 时强度略有降低. 静置 5 min 的试样,3 d 后有严重的开裂现象. 分析原因可能是静置时间过短,浓硫酸溶液未能完全释放其热量,造成试块内部热量过高致其开裂.

2.2 原材料配对抗压强度的影响

2.2.1 硼废弃物质量分数的影响

硼废弃物中包含的菱镁矿和镁橄榄石中的镁成分,在一定条件下可以被激活,具有水化活性<sup>[3]</sup>. 硼废弃物的质量分数会直接影响固化后试样的强度,设计实验方案来研究硼废弃物质量分数对试样强度的影响,具体配比见表 3. 硼废弃物质量分数对试样强度的影响见图 4.

表 3 硼废弃物掺量实验方案

Table 3 Boron waste dosage test program

分组	废料质量分数/%	水灰比	硫酸质量分数/%	硫酸与氧化镁比例
1	40	0.5	50	1:2
2	50	0.5	50	1:2
3	60	0.5	50	1:2
4	70	0.5	50	1:2
5	80	0.5	50	1:2

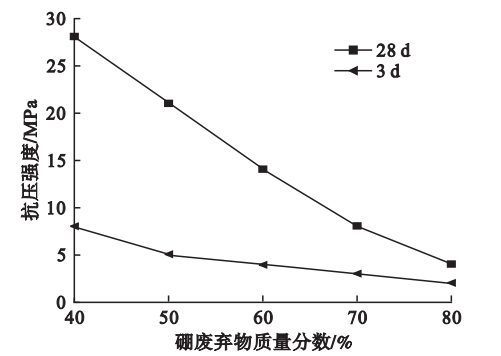


图 4 硼废弃物质量分数对试样强度的影响

Fig. 4 Effect of boron waste on the strength of the test piece

由图 4 分析可知,试件 3 d 和 28 d 抗压强度均随着硼废弃物质量分数的提高而逐渐降低. 硼废弃物中氧化镁质量分数为 31.5%,同时含有较多二氧化硅、氧化钙、氧化铁石等<sup>[4]</sup>. 硼废弃物本身为固体废弃物,在制备硫氧镁水泥试样过程中,能提供强度的物质较少,多数为无利于强度产生的填充物质,随着硼废弃物质量分数的增加,试样的抗压强度下降. 硼废弃物质量分数在 40% ~ 80%,试样 3 d 抗压强度损失率到达 75%,试样 28 d 抗压强度损失率到达 82%. 结果表明,随着硼废弃物质量分数的增加,试样 28 d 抗压强度降低更为显著.

2.2.2 水灰比的影响

水灰比是研究固化硼废弃物的一个重要因素,水灰比的大小直接影响水泥浆体的流动性以及固化硼废弃物强度的大小<sup>[5-6]</sup>. 笔者通过设计实验方案,保持水灰比为单一变量,由此确定最优水灰比,实验方案见表 4. 水灰比对试样抗压强度的影响见图 5.

表 4 水灰比实验方案

Table 4 Water - cement ratio test program				
分组	废料质量 分数/%	水灰比	硫酸质量 分数/%	硫酸与氧化 镁质量比
1	40	0.40	50	1:2
2	40	0.45	50	1:2
3	40	0.50	50	1:2
4	40	0.55	50	1:2
5	40	0.60	50	1:2

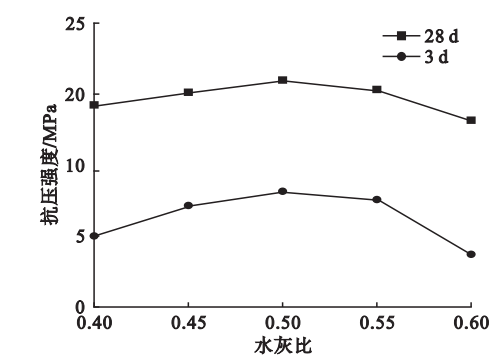


图 5 水灰比对试样抗压强度的影响

Fig. 5 Effect of water-cement ratio on the strength of the test piece

由图 5 分析可知,随着水灰比的增大,试样 3 d 和 28 d 抗压强度均呈先增大后减小的趋势,水灰比在 0.5 时抗压强度最高. 当水灰比小于 0.5 时,水泥试样的抗压强度较低,分析原因为水灰比较低时浆体的黏度较大,包裹在晶体周围的水分子相对较少,晶体分散不均匀,导致水泥试样强度较低. 当水灰比高于 0.5 时,水泥试样的抗压强度大幅度降低,分析原因为水灰比较高使得水泥试样硬化后孔隙率较高<sup>[7]</sup>,影响水泥试样的强度. 当水灰比为 0.5 时,水泥试样的强度最好.

2.2.3 硫酸与氧化镁质量比的影响

硫酸在固化硼废弃物体系中的掺量影响着硼废弃物浆体的酸度,氧化镁影响着硼废弃物浆体的碱度,硫酸与氧化镁适当的质量比例对固化硼废弃物体系的酸碱平衡起到了很大的作用<sup>[8-9]</sup>. 笔者设计实验方案见表 5,硫酸与氧化镁质量比对试样抗压强度的影响见图 6.

表 5 硫酸与氧化镁质量比实验方案

Table 5 Sulfuric acid and magnesium oxide mass ratio test program				
分组	废料质量 分数/%	水灰比	硫酸质量 分数/%	硫酸与氧化 镁质量比
1	40	0.5	50	1:3
2	40	0.5	50	1:2.5
3	40	0.5	50	1:2
4	40	0.5	50	1:1.5
5	40	0.5	50	1:1

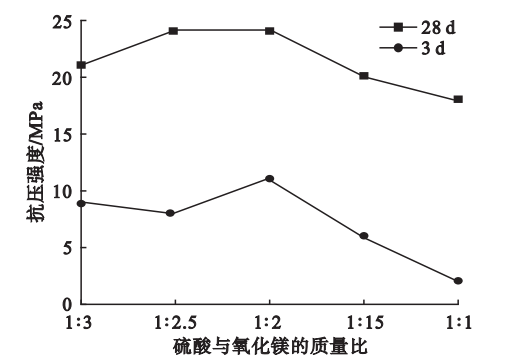


图 6 硫酸与氧化镁质量比对抗压强度的影响

Fig. 6 The effect of sulfuric acid and magnesium oxide mass ratio on the strength of the test piece

由图 6 分析可知,随着氧化镁所占比重的增加,试样 3 d 和 28 d 抗压强度呈先增大后减小的趋势,3 d 抗压强度在硫酸与氧化镁质量比为 1:2 时最高,28 d 抗压强度在硫酸与氧化镁质量比为 1:2.5 时最高.

当氧化镁含量较高时,硫氧镁水泥反应产物中  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  含量也会较高,因为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  晶体较 318 相晶体强度低,并且  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  含量较高也会破坏  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  相(318 相)形成的碱平衡条件<sup>[10-12]</sup>. 当硫酸与氧化镁质量比为 1:2 时,试样的 3d 抗压强度较高,分析原因,当质量比为 1:2 时,氧化镁含量更适合水泥试样 3 d 时 318 相生成的碱平衡条件,水泥中 318 相晶体含量可能较高,所以水泥试样抗压强度较高. 而养护 28 d 后,硫酸与氧化镁质量比为 1:2.5 的水泥试样抗压强度较高,其原因可能是质量比为 1:2.5 时,其氧化镁含量更适合水泥试样 28 d 时生成 318 相碱平衡条件,所以强度较好.

2.2.4 硫酸质量分数对固化硼废弃物强度的影响

通过改变硫酸质量分数,而其他因素保持不变,测定其所制备的硼废弃物试样强度变化,分析其对固化硼废弃物抗压强度的影响. 实验方案见表 6,硫酸质量分数对固化硼废弃物试样抗压强度的影响见图 8.

表 6 硫酸质量分数对固化硼废弃物强度影响的实验方案

Table 6 Sulfuric acid concentration test program				
分组	废料质量 分数/%	水灰比	硫酸质量 分数/%	硫酸与氧化 镁质量比
1	40	0.5	30	1:2
2	40	0.5	40	1:2
3	40	0.5	50	1:2
4	40	0.5	60	1:2
5	40	0.5	70	1:2

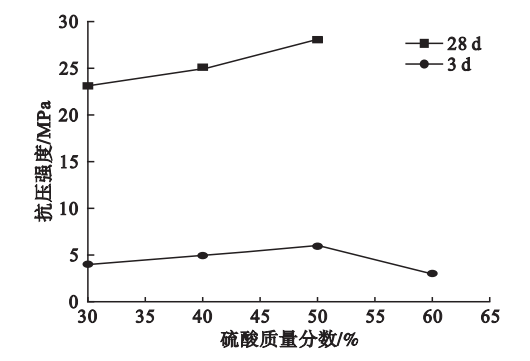


图 7 硫酸质量分数对抗压强度的影响

Fig. 7 The effect of sulfuric acid concentration on the strength of the test piece

由图 7 分析可知,随着硫酸质量分数的增高,试样 3 d 抗压强度呈先增高后降低的趋势,在质量分数为 50% 时强度最高在 7 MPa 左右. 28 d 抗压强度在硫酸质量分数为 50% 之前逐渐升高,最高达到 28 MPa,在硫酸质量分数为 50% 之后均无强度.

将氧化镁加入硫酸镁溶液中时,水化反应第一步为  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>[13]</sup>,当溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  离子的浓度达到硫氧化镁析晶的过饱和度时,析出硫氧化镁晶体<sup>[14]</sup>,当溶液中硫酸的质量分数为 50% 时,试样的抗压强度最高,其原因可能是溶液中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  离子的浓度刚好达到形成硫氧化镁晶体的最佳条件. 大于 50% 时,溶液中  $\text{H}^+$  浓度过高会中和溶液中的  $\text{OH}^-$ ,从而影响溶液中硫氧化镁的析晶过程,以至于影响试样强度.



2.3 不同硫酸质量分数试样的微观分析

硫酸质量分数为 70%、50%、40% 试样的 XRD 分析及 SEM 观察分别如图 8、图 9 所示。

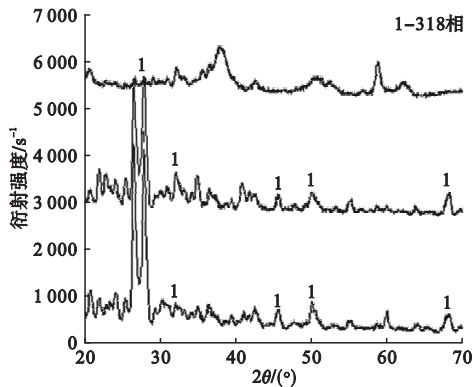


图 8 不同硫酸质量分数下试样 XRD 图谱

Fig.8 XRD images of samples with different concentrations of sulfuric acid

由图 8 分析可知,硫酸质量分数为 70% 试样 XRD 图谱中,在 28°左右无 318 相特征

峰产生,水体浆体中的  $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $OH^-$  离子的浓度达到 318 相晶体过饱和度时,析出 318 晶体,而硫酸质量分数过高影响浆体中  $OH^-$  离子的浓度,所以无 318 相晶体产生,318 相是硫氧镁水泥试样的主要强度来源<sup>[15-17]</sup>,导致了硫酸质量分数为 70% 的试样抗压强度低。

由图 9 分析可知,硫酸质量分数为 40% 和 50% 的试样水化产物中呈针棒状较多,提高了晶体间的交联度,使得水泥试样晶体紧密相连,晶体堆积比较紧密,微观结构比较整齐,使得其水泥试样经养护后的抗压强度较高。而硫酸质量分数 70% 的试样微观图中四方板状晶体较多,四方板状晶体为硼废弃物中镁橄榄石晶体,图 9(a)中镁橄榄石晶体较大,晶体周围的空隙较多,使得晶体间的交联度较低,晶体堆积的比较稀松,内部的空隙较大,导致其水泥试样后期强度下降。

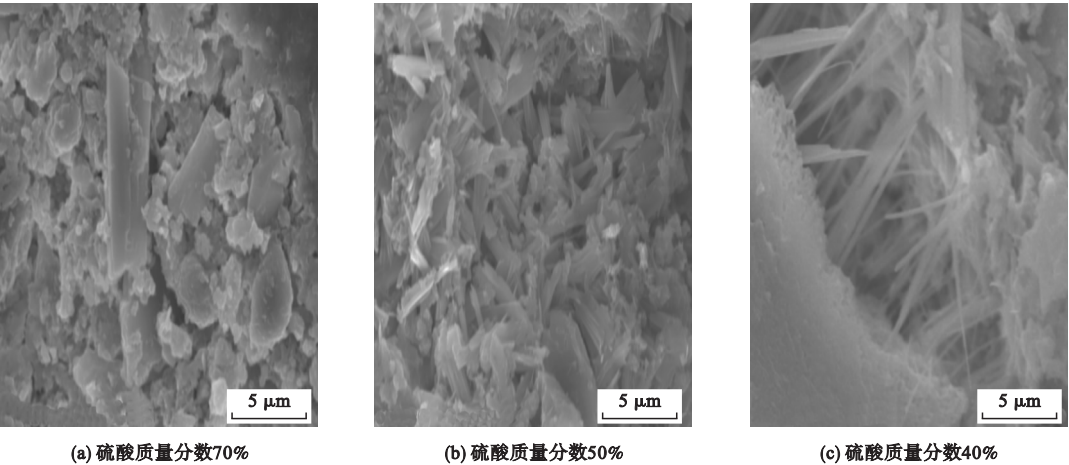


图 9 不同硫酸质量分数下试样 SEM 图谱

Fig.9 SEM images of samples with different concentrations of sulfuric acid

3 结 论

(1)水化热会影响利用硼废弃物制备试样的强度,在静置时间不超过 20 min 时,水化热逐渐降低,试样抗压强度随着静置时间的延长而增大;静置时间超过 20 min 后,水泥浆体表面出现凝结现象,强度略有降低。静置时间为 20 min 时,水泥试样抗压强度最

高。

(2)随着硼废弃物掺量的提高,水泥试样的抗压强度逐渐降低;随着水灰比和硫酸与氧化镁质量比的增大,试样的抗压强度均呈先增大后减小的趋势;随着硫酸质量分数的增高,水泥试样 3 d 抗压强度呈先增高后减小的趋势,硫酸质量分数达到 70% 时试样无强度。28 d 抗压强度在硫酸质量分数为

50%之前逐渐升高,在硫酸质量分数达到50%之后均无强度。

(3)硫酸质量分数为40%和50%的水泥试样中含有较多针状318相晶体,而质量分数为70%的水泥试样中无318相晶体产生,含有较多四方板状的镁橄榄石晶体。

## 参考文献

- [1] 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 Qing, ZHENG Shuilin, LI Hui, et al. Prospects of comprehensive utilization of boron resources and boron in China [J]. Earth science frontiers, 2014, 21(5):325-330.)
- [2] 王海平,肖学英,王继东,等.外加剂对硫氧镁水泥改性作用[J].盐湖研究,2013,21(1):44-49.  
(WANG Haiping, XIAO Xueying, WANG Jidong, et al. Modification of magnesium magnesium sulphate by hydrogen peroxide [J]. Salt lake research, 2013, 21(1):44-49.)
- [3] 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. Alkali fusion method for comprehensive utilization of valuable elements in boron mud [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.)
- [4] 牛迪.利用硼泥合成铁酸镁-镁橄榄石材料的研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2016.  
(NIU Di. Study on the synthesis of magnesium ferrite-forsterite from boron mud [D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2016.)
- [5] 佟钰,刘俊秀,夏枫,等.硼泥的水热固化机理与抗压强度[J].环境工程学报,2015,9(12):6090-6096.  
(TONG Yu, LIU Junxiu, XIA Feng, et al. Hydrothermal curing mechanism and compressive strength of boron mud [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2015, 9(12):6090-6096.)
- [6] QIU Z H, FENG J R, XIAO L, et al. Experimental study of mix proportion of magnesium oxychloride cement [J]. Applied mechanics and materials, 2012, 188:183-188.
- [7] KARIMI Y, MONSHI A. Effect of magnesium chloride concentrations on the properties of magnesium oxychloride cement for nano SiC composite purposes [J]. Ceramics international, 2011, 37(7):2405-2410.
- [8] HE Zhenhui, YANG Hongjian, SONG Hui, et al. Effect of mixing on properties and micro-structure of magnesium oxychloride cement [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2016, 3(1):38-45.
- [9] 杨锐.硫氧镁胶凝材料的制备及性能研究[D].上海:上海应用技术学院,2016.  
(YANG Rui. Preparation and properties of magnesium sulphide binder materials [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016.)
- [10] LI Y, LI Z, PEI H, et al. The influence of  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  on the performance of magnesium oxychloride cement [J]. Construction and building materials, 2016, 102(1):233-238.
- [11] LI Y, YU H, ZHENG L, et al. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes [J]. Construction and building materials, 2013, 38(1):1-7.
- [12] WEN X D, XIE D D, YI Y, et al. Effect of desulfurization ash with different calcium sulfite content on performance of cement based materials [J]. Advanced materials research, 2011, 250/253:1054-1057.
- [13] 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. Magnesium sulfate as raw materials for the preparation of magnesium hydroxide and magnesium sulfate whisker [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.)
- [14] RASHAD A M, SELEEM H. A study on high strength concrete with moderate cement content incorporating limestone powder [J]. Building research journal, 2014, 61(1):43-58.
- [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 modification technology of magnesium sulphide magnesium [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.)
- [16] 邓德华.提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D].长沙:中南大学,2005.  
(DENG Dehua. Improve the properties of magnesium-based salt cement theory and application of [D]. Changsha: Central South University, 2005.)
- [17] 王南.硫氧镁水泥材料改性研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2016.  
(WANG Nan. Study on modification of magnesium sulphide cement [D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2016.)