

# 水合法测定活性 MgO 含量的试验条件研究

董金美<sup>1</sup>, 余红发<sup>1,2</sup>, 张立明<sup>2</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008

2. 南京航空航天大学土木工程系, 江苏 南京 210016)

**摘要:**水合法是菱镁行业标准中规定的活性 MgO 含量测定方法, 但标准水合法耗时较长, 难以指导实际生产。采用正交试验方法全面系统地进行了水合法的试验条件研究, 通过研究认识到影响活性 MgO 含量测定的因素及规律性, 确定了测定活性 MgO 含量新的水合法操作条件。结果表明, 新水合法与标准水合法的测试误差不超过 ±3%, 满足标准试验方法的精度要求, 为修订菱镁行业标准提供了重要依据。

**关键词:**正交试验; 活性 MgO 含量; 水合法

**中图分类号:** TQ132.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-858X(2010)01-0038-04

## 1 前言

氯氧镁水泥是以  $MgO-MgCl_2-H_2O$  体系为主的气硬性胶凝材料, 具有快硬、高强、耐磨、耐火、耐腐蚀及粘结力强等优点, 同时也存在抗水性差、易变形、腐蚀钢筋、吸潮泛卤等致命的缺点。在氯氧镁水泥配制过程中, 所用氧化镁必须具有活性。所谓氧化镁的活性, 是指它与水或  $MgCl_2$  溶液混合后具有发生水化反应的能力, 它直接关系到氯氧镁水泥制品的强度、耐水性及吸潮反卤等性能。

测定 MgO 活性的方法多种多样, 可归结为物理方法和化学方法两大类。前者有比表面积法(氮吸附法)<sup>[1]</sup>、碘吸附法<sup>[2]</sup>与热分析法<sup>[3]</sup>等; 后者有加热水合法、水汽水合动力学法<sup>[4]</sup>及弱酸(柠檬酸)反应动力学法<sup>[5]</sup>等。这些方法各有利弊, 目前菱镁行业公认的活性 MgO 含量的测定方法是 WB/T1019-2002《菱镁制品用轻烧氧化镁》规定的水合法<sup>[6]</sup>(简称标准水

合法)。与其他测定方法相比, 标准水合法的测定条件与实际固化条件相近, 简单可行且易于操作, 其不利之处是样品需静置 24 h 水化预干 24 h。在实际生产测试过程中, 具有实用性的 MgO 活性测定方法, 应体现简单、快速、实用和准确的原则, 显然标准水合法的测试实验过程耗时过长, 还有待于进一步改进。

为缩短活性 MgO 含量的测定时间, 加快试验进度, 本文在标准水合法的基础上, 尝试利用正交试验法对 WB/T1019-2002 标准水合法的试验条件进行优化, 探索出影响活性 MgO 含量测定因素的规律性, 优化试验测试条件, 确定新的活性氧化镁测定条件, 为修订标准水合法提供了依据。

## 2 试验部分

### 2.1 试验仪器、设备及试剂

1) 仪器、设备 101-2 型恒温干燥箱, 上

收稿日期: 2009-02-05

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目和青海省科技攻关项目资助

作者简介: 董金美(1981-), 女, 硕士, 研究实习生 E-mail: dongj39@163.com

通信作者: 余红发 E-mail: yuhongfa@nuaa.edu.cn

海双彪仪器设备有限公司; HBV-1 恒温恒湿箱, 上海路达实验仪器有限公司; FA1004 分析天平, 常州市科源天平仪器有限公司, 精度 0.0001 g 干燥器; 25 mm×40 mm 和 40 mm×25 mm 玻璃称量瓶。

2) 试剂 4 份海城产工业轻烧氧化镁试样; 蒸馏水。4 份试样中活性氧化镁含量用 WB/T1019-2002 标准水合法测定, 结果见表 1。

表 1 WB/T1019-2002 标准水合法测定 No. 1~No. 4 试样结果

Table 1 Determined results of samples No. 1 to No. 4 by WB/T1019-2002 standard

试样编号	活性 MgO 含量 /%
No. 1	53.13
No. 2	54.0
No. 3	53.2
No. 4	52.68

注: 在后面的对比分析中, 其结果作为基准

### 2.2 WB/T1019-2002 标准水合法操作步骤

准确称量 2.0 g (精确至 0.0001 g) 轻烧氧化镁试样, 置于 25 mm×40 mm 的玻璃称量瓶中, 加入 20 mL 蒸馏水, 盖上盖子并稍留一条小缝, 在温度 (20±2) °C、相对湿度 (70±5)% 的条件下静置水化 24 h, 放入烘箱中于 100~110 °C 水化、预干 24 h 然后升温至 150 °C, 在此温度下烘干至恒重, 然后取出在干燥器中冷却至室温, 称量<sup>[6]</sup>。按式 (1) 算出试样中的活性 MgO 含量:

$$W = \frac{W_2 - W_1}{0.45W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W 为轻烧镁粉中活性 MgO 的含量 (%); W<sub>1</sub> 为轻烧镁粉试样的质量 (g); W<sub>2</sub> 为轻烧镁粉试样水化后的质量 (g); 0.45 为换算系数, H<sub>2</sub>O 与 MgO 的分子量比值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 水合法的试验条件研究

1) 正交试验方案与试验结果 在水合法测定活性 MgO 含量的试验过程中, 影响活性

MgO 含量测定的 4 个主要因素为蒸馏水量、静置时间、水化时间和烘干时间, 分别用 A B C D 表示。正交试验选择 I<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交表, 其因素水平见表 2。

表 2 正交试验的因素水平表  
Table 2 Orthogonal experiment factor level

因素	水平		
	1	2	3
A 蒸馏水量 /mL	5	10	15
B 静置时间 /h	0	12	24
C 水化时间 /h	2	4	6
D 烘干时间 /h	1	2	3

试验选取 4 份轻烧氧化镁试样 (No. 1, No. 2, No. 3, 和 No. 4) 中的 No. 1 试样进行正交试验, 按正交表 I<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 安排了 9 组试验, 试验安排及试验结果如表 3 所示。为了避免偶然误差, 每组试验都进行 3 次, 取其平均值作为该组试验结果。

表 3 No. 1 正交试验表 I<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 及试验结果

Table 3 No. 1 orthogonal experiment I<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) table and results

试验编号	因素				活性 MgO 含量 /%
	A/mL	B/h	C/h	D/h	
1	1(5)	1(0)	1(2)	1(1)	52.64
2	1(5)	2(12)	2(4)	2(2)	54.86
3	1(5)	3(24)	3(6)	3(3)	55.13
4	2(10)	1(0)	2(4)	3(3)	53.73
5	2(10)	2(12)	3(6)	1(1)	55.56
6	2(10)	3(24)	1(2)	2(2)	52.64
7	3(15)	1(0)	3(6)	2(2)	54.73
8	3(15)	2(12)	1(2)	3(3)	54.00
9	3(15)	3(24)	2(4)	1(1)	54.61
均值 k <sub>1</sub>	54.21	53.70	53.09	54.27	
均值 k <sub>2</sub>	53.98	54.81	54.40	54.08	
均值 k <sub>3</sub>	54.45	54.13	55.14	54.29	
极差 R	0.47	1.11	2.05	0.21	

2) 水合法试验条件的最佳组合 根据 No. 1 试样的试验结果及均值, 可以发现, 能够最大限度地发挥轻烧氧化镁粉中 MgO 活性的试验条件的最佳组合为 A<sub>3</sub> B<sub>2</sub> C<sub>3</sub> D<sub>3</sub>, 即蒸馏水量 15 mL 静置时间 12 h 水化时间 6 h 烘干时间

3 b 经观察得知,利用正交试验法得出的最佳组合在 9 组试验中并没有出现。为了验证正交试验法的准确性,将 N<sup>o</sup> 1 试样按照最佳组合试验条件进行了 3 次平行试验,结果如表 4 所示。与表 3 中 9 组试验结果的最高值相比较发现,试验条件达到最佳组合时,其活性 MgO 含量高于 9 组试验结果的最高值。

表 4 N<sup>o</sup> 1 试样最佳组合试验结果

Table 4 Experimental result in the best coordination of N<sup>o</sup> 1

试样	最佳组合	结果 /%
N <sup>o</sup> 1	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	55.92

3) 水合法试验条件的重要性分析 在正交试验中,极差分析法能准确地反映各因素的重要性。极差 R 大,说明该因素对结果的影响大,是主要因素,反之是次要因素。由表 3 正交试验的极差计算结果可知,各个试验条件对水合法测试结果的影响顺序为: C(2.05) > B(1.11) > A(0.47) > D(0.21),即水化时间 > 静置时间 > 蒸馏水量 > 烘干时间。通过以上对各测定因素的影响规律分析,得出以下结论:

i. 水化时间对活性影响最大。活性 MgO 含量随水化时间的增大而增大,但考虑实际生产需要与水化时间对活性测定的综合影响,以水化 6 h 即能达到要求;

ii. 静置时间是影响活性的次要因素。活性 MgO 含量随静置时间的延长有所增大,但总体变化不大,所以从加快试验进度方面考虑,可以取消静置;

iii. 随蒸馏水量的增大,活性 MgO 含量先减小后增大,故选 15 mL 为宜;

iv. 活性 MgO 含量随烘干时间的增加总体是增大的,故选恒重时间为 3 h

4) 水合法的最佳试验条件 依据 N<sup>o</sup> 1 的正交试验结果,以缩短试验时间、加快试验进度为原则,确定的最优试验方案为水化时间 6 h 静置时间 0 h 蒸馏水量 15 mL 烘干时间 3 h

根据以上正交试验条件的优化,得到以下修正的水合法的操作规程:准确称量 2.0 g(精确至 0.0001 g)轻烧氧化镁试样,置于 40 mm ×

25 mm 的玻璃称量瓶中,加入 15 mL 的蒸馏水,盖上盖子并稍留一条小缝,放入烘箱中于 100 ~ 110 °C 水化 6 h 然后升温至 150 °C,在此温度下烘干 3 h 至恒重,然后取出在干燥器中冷却至室温,称量。按式 (1) 算出试样中的活性 MgO 含量。

### 3.2 新水合法的验证及与 WB/T1019-2002 标准水合法的对比分析

利用通过正交试验法确定的新水合法来测定 N<sup>o</sup> 2 ~ N<sup>o</sup> 4 轻烧镁粉试样中活性 MgO 含量,并将其结果与菱镁行业中规定的 WB/T1019-2002 标准水合法测定结果相比较,用以验证新水合法的准确性。新水合法测定 N<sup>o</sup> 2 ~ N<sup>o</sup> 4 试样结果见表 5。每组试验都做 3 组平行样,取平均值作为试验结果。

表 5 新水合法测定 N<sup>o</sup> 2 ~ N<sup>o</sup> 4 试样结果

Table 5 Determined results of samples N<sup>o</sup> 1 to N<sup>o</sup> 4 by new hydration method

试样	活性 MgO 含量 /%
N <sup>o</sup> 2	54.62
N <sup>o</sup> 3	55.16
N <sup>o</sup> 4	53.94

两种方法对比分析结果见表 6。由表 6 可知,以标准水合法为基准,新水合法的平均相对误差小于 3.00%,为 +2.29%,菱镁行业标准中规定新开发的活性氧化镁含量分析方法的平均相对误差不得大于 ±3.00%<sup>[9]</sup>。这说明经过试验条件优化之后的新水合法满足测试要求,在实际生产中完全能够代替标准水合法,这必将大大缩短试验时间,加快试验进度,方便生产质量控制。此外,由新水合法与标准水合法的对比结果可见,新水合法的试验结果均高于标准水合法,这主要是由于标准水合法使用 25 mm × 40 mm 称量瓶,其底部受热面积小,不利于活性氧化镁水化的均匀性,且水化过程中溶液的容积超过了容器的 2/3 溶液加热过程中易飞溅,造成了人为误差。鉴于此,新水合法中将称量瓶型号由标准水合法的 25 mm × 40 mm 改为 40 mm × 25 mm。

表 6 新水合法与标准水合法试验结果比较  
Table 6 Results comparison between new and standard hydration method

试样	新水合法	标准水合法	绝对误差	相对误差 /%
Nº 1	54.33	53.13	+1.20	+2.26
Nº 2	54.62	54.09	+0.53	+0.99
Nº 3	55.16	53.29	+1.87	+3.51
Nº 4	53.94	52.68	+1.26	+2.39
	平均误差		+1.22	+2.29

## 4 结 论

1) 通过正交试验法优化的水合法, 以缩短试验时间, 加快试验进度为原则, 确定的试验条件为水化时间 6 h 不需静置、蒸馏水量 15 mL, 烘干时间 3 h。据此, 提出了新水合法的试验操作规程。

2) 在新水合法中, 把标准水合法中的 25 mm×40 mm 称量瓶改成了 40 mm×25 mm, 这样更有利于活性氧化镁的均匀水化, 减少人为误差。

3) 新方法与标准水合法相比, 测试结果的平均相对误差为 +2.29%, 小于菱镁行业标准中规定的 ±3.00%, 完全满足建筑材料行业对试验误差的要求, 为今后修订行业标准提供了

试验依据。

参考文献:

- [1] Beaudoin J, J Ramachandran V S. Strength development in magnesium oxychloride and other cement [J]. Cement and Concrete Research, 1975, 5(4): 617-630.
- [2] Harper F C. Effect of calcination temperature on the properties of magnesium oxides [J]. J Appl Chem., 1967, 17(1): 5-10.
- [3] 孙世清, 谢维章. 用热分析方法研究 MgO 的活性 [J]. 硅酸盐学报, 1986, 14(2): 226-232.
- [4] Coleman D S, Ford W F. The effect of crystallite size and micro porosity on the hydration of magnesia [J]. Trans Br Ceram Soc., 1968, 63(7): 365-367.
- [5] 王桂芬, 夏树屏. 动力学分析法测定氧化镁的活性 [J]. 青海化工, 1988(1): 8-16.
- [6] WB/T1019-2002 菱镁制品用轻烧氧化镁 [S].

## Study on Experimental Conditions of Hydration Methods of Determining Active Magnesium Oxide Content

DONG Jinmei<sup>1</sup>, YU Hongfa<sup>2</sup>, ZHANG Liming<sup>2</sup>

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Standard hydration is the test method of determining active magnesium oxide content in magnesium professional standard, but it consumes long time and is hard to guide practical production. By using orthotopic test method, the paper researches the experimental condition of hydration method roundly and systematically, analyzes the regularities of active magnesium oxide content's influence factors, and determines the experimental condition of new hydration method. The result indicates that the error is less than ±3.00% between new hydration and standard hydration, it meets the precision of standard method and provides important basis for amending magnesium professional standard.

Key words: Orthotopic test; Magnesium oxide Content; New hydration method