

外掺 Cl 对磷酸镁水泥离子溶出和孔结构的影响

董 飞^{1,2,3}, 周永全^{1,2}, 董金美^{1,2}, 文 静^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:通过测试不同 Cl^- (NaCl) 掺量磷酸镁水泥 (MPC) 浸取液中离子浓度及 MPC 硬化体的孔结构和吸水率, 研究了 Cl^- 掺量和浸取时间对 MPC 硬化体平均孔径、孔隙率、孔径分布、孔体积分布、吸水率、MPC 浸取液中 Cl^- 、 Na^+ 、 OH^- 、 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 K^+ 浓度的影响, 结果表明外掺 Cl^- 对 MPC 孔结构、离子溶出及吸水率有显著影响, 当 Cl^- 掺量为 1% 时, MPC 硬化体结构密实、孔隙率低、平均孔径小、吸水率小、MPC 水化产物在水中的溶蚀量小。

关键词:磷酸镁水泥 (MPC); Cl^- 掺量; 离子溶出; 孔结构

中图分类号: TU526

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2021)02-0020-09

磷酸镁水泥 (Magnesium Phosphate Cement, 简称 MPC) 具有凝结迅速、早期强度高、低温固化、干缩小、界面粘结力强等优点^[1]。在快速修补机场跑道、高速公路及码头等土木工程领域应用广泛^[2]。此外, MPC 在固化核废料及重金属离子^[3]、人体骨修复^[4] 和建筑物 3D 打印等方面前景广阔^[5]。一定配比的氧化镁和磷酸盐通过系列化学反应得到的水合磷酸复盐是 MPC 获得优异性能的基础^[6]。但传统的低活性氧化镁烧结时间较长、烧成温度较高, 使得 MPC 生产成本和能耗较高。利用盐湖中天然共存的元素作为矿化剂, 在 $\leq 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的相对低温下烧结水氯镁石和提锂镁渣得到的低活性 MgO 制备 MPC, 在降低 MgO 的生产成本和能耗的同时, 还可改善 MPC 的凝结和硬化性能。但该工艺路线制备的 MPC 中含有较多的 Cl^- , 其含量随烧结温度越高或烧结时间越长而越低^[7]。

MPC 用于土木工程领域的修补应用时, 不可避免会与修补结构中的钢筋接触。 Cl^- 是引起土木工程结构中钢筋锈蚀的主要因素。余红发等^[8] 研究发现在高 Cl^- 环境下钢筋锈蚀率极高。

因而, 对含氯 MPC 中各组成离子溶出规律的认识尤为重要。一方面, 可为设定盐湖镁源制备低活性氧化镁中 Cl 含量的指标提供参考; 另一方面, 也有利于了解含氯 MPC 修复材料对钢筋混凝土结构的耐久性的影响。

研究者针对 MPC 在水环境下的离子溶出进行了大量研究。常远等^[9] 提出 MPC 浸水期间, 水化产物 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (简称 MKP) 的溶解和重结晶同时存在, 浸出液中 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等离子浓度不仅与浸出时间有关, 且受到 MKP 的溶解和生成的影响。毛敏等^[10] 证实 MPC 与水接触时, 其主要水化产物鸟粪石 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 简称 MAP) 和未反应 MgO 在水中发生溶解, 导致 MPC 内部孔隙发生变化, 基体内部孔变多; 且 MAP 的溶解对 MPC 在水中的 Mg^{2+} 溶出浓度变化贡献较大, MgO 的溶解是溶液 pH 升高的主要因素。李东旭等^[11] 认为在长期与水接触的过程中内部磷酸盐溶出并在 MPC 附近形成酸性环境, 但 MPC 中并无新种类水化产物生成。Li 等^[12] 将掺杂 NaCl 的磷酸铵镁 (MAPC) 在水中浸泡 7 d, 分析在浸泡过程中氯离子参与水化反应形成了新的络合

收稿日期: 2020-12-16; 修回日期: 2020-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (U1507120); 青海省自然科学基金 (2020-ZJ-746); 中国科学院青年创新促进会 (2018467, 2019423)。

作者简介: 董 飞 (1995-), 男, 硕士。研究方向: 镁质胶凝材料。E-mail: dongf@isl.ac.cn。

通信作者: 周永全 (1984-), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 溶液结构的实验和计算机模拟。E-mail: yongqzhou@isl.ac.cn。

物 $\text{NaMg}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,使得MAPC的结构更加致密。MPC浸取液的pH一般随M/P的增大而增加。例如水化1 d时M/P为10、13和20时,pH分别为8.0^[13,14]、9.2^[15]和11.0^[16]。大多数研究的pH都低于10.5,低pH时钢筋表面难以形成钝化膜,会使钢筋抗腐蚀能力下降。

鉴于利用盐湖镁源制备的低活性MgO及MPC中存在的氯有引起钢筋腐蚀的可能性。因此选择氧化镁(MgO)和磷酸钾盐(KH_2PO_4)为主要原料,通过掺杂少量氯化钠(NaCl)制备MPC,并对MPC试件进行三维浸水试验;探讨了 Cl^- 掺量和浸取时间对MPC孔结构、吸水率和物相组成以及浸取液中 Cl^- 、 Na^+ 、 OH^- 、 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 K^+ 浓度的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

氧化镁(MgO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。将MgO在1 600℃煅烧24 h后,冷却至室温,用小型高速粉碎机粉磨,过180目筛,封装,备用。

用小型高速粉碎机粉磨磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),过150目筛,封装,备用。氯化钠(NaCl,分析纯,北京鼎国生物技术有限责任公司)无前处理,直接使用。实验用水为超纯水,电导率为 $18.25\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 试件制备

MPC的配比为 $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4=5$ (物质的量比),水灰比为0.2,在试件制备时外掺一定量NaCl,其中 Cl^- 掺量分别为MgO与 KH_2PO_4 质量之和的0、0.5、1.0、1.5、2.0和3.0%。

制备时按配比称取一定量的原料,先将 KH_2PO_4 和NaCl混合倒入搅拌锅中,并加入1/3超纯水进行搅拌;待其搅拌均匀后,加入MgO和剩余超纯水,用搅拌器慢速搅拌20 s,再快速搅拌20 s,立即将水泥净浆倒入10 mL试管(直径为15 mm)中振动排除气泡。空气中温度(25 ± 2)℃,湿度(45 ± 5)%养护至28 d,待MPC试件

达到养护龄期后,将其切割为15 mm高的圆柱体试件,其质量约为5 g,备用。

1.3 试验方法

三维浸出试验

浸出实验在恒温振荡器中进行,选用规格为125 mL的广口试剂瓶作为浸泡试验的容器,超纯水为浸取液,并预先装入浸取容器置于恒温振荡器中恒温。试验过程中温度恒为25℃,并固定浸取液质量和试件质量之比为10:1。达到浸出试验设定的时间后,分离浸取液和试件,用于后续分析。

浸取液成分分析

按照标准GB/T 11893-89中的分析方法测定浸取液中 PO_4^{3-} 的含量。标准曲线为

$$c = 117.14657x - 1.41818, R^2 = 0.9985, \quad (1)$$

式中 c 为显色液中 PO_4^{3-} 浓度,mg/L; x 为显色液吸光度3次测量值的平均值。

用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, ICAP 6500, 美国热电公司)测定溶液中的 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 。

用pH复合电极测定溶液的pH。由于MPC溶液呈碱性,易被空气中 CO_2 碳化,使得pH不断变化,因此,当电极浸入溶液后30 s开始读数,之后每隔3 s读一次数,以3次读数的算数平均值作为最终pH测量值。

MPC孔结构及物相组成

取浸水前后的MPC试样外表层2~3 g,采用麦克Auto Pore IV 9500型高性能全自动压汞仪(MIP)进行孔结构分析;取浸水前后的MPC试样,研磨后取粒径小于88 μm 的粉末采用X'pert Pro型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 离子溶出规律

Cl^- 、 Na^+ 溶出行为

图1分别为MPC试件在浸出过程中浸取液中 Cl^- 和 Na^+ 浓度随时间和 Cl^- (NaCl)掺量变化的关系。由图1可知,浸取液中 Cl^- 和 Na^+ 浓度随浸出时间的延长而逐渐增大。在浸出前期

(< 10 d),所有掺 NaCl 试样 Cl^- 和 Na^+ 浓度曲线的斜率较大, Cl^- 和 Na^+ 溶出速率较大;在浸出中期(10 ~ 28 d)随着浸出时间的延长,曲线斜率逐渐减小, Cl^- 和 Na^+ 溶出速率降低;在浸出后期

(> 28 d)曲线斜率进一步减小,并逐渐趋于平缓。根据离子浓度随时间变化的斜率,可认为在 42 d 各试样中 Cl^- 和 Na^+ 的溶出已达到平衡。

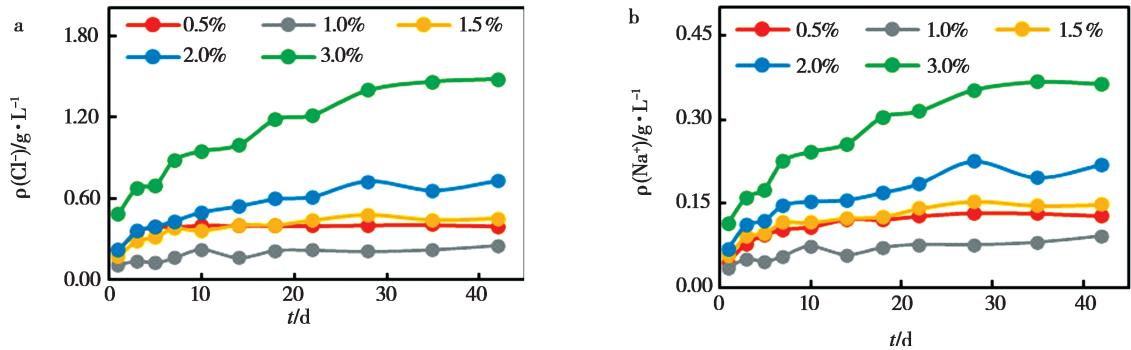


图 1 a 浸取液中 Cl^- 浓度随浸出时间和 Cl^- 掺量的变化,b 浸取液中 Na^+ 浓度随浸出时间和 Cl^- 掺量的变化

Fig. 1 a Changes of Cl^- concentration in the leaching solution with leaching time and Cl^- content, b Changes of Na^+ concentration in the leaching solution with leaching time and Cl^- content

表 1 不同 Cl^- 掺量 MPC 浸水 42 d 后的 Cl^- 、 Na^+ 含量及溶出率

Table 1 Cl^- content and dissolution rate of MPC with different Cl^- and Na^+ content after being immersed in water for 42 days

Cl^- 掺量/%	Cl^-/Na^+	浸取液中实测含量/(mg/L)		溶出率/%	
		Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
0.0	0.026	2.31	57.98	--	--
0.5	2.012	395.33	127.30	94.89%	47.08%
1.0	1.797	252.39	90.99	30.29%	16.83%
1.5	1.987	451.51	147.20	36.12%	18.15%
2.0	2.141	726.50	219.80	43.60%	20.32%
3.0	0.590	1478.37	363.80	59.14%	22.43%

表 1 列出了不同 NaCl 掺量 MPC 试件浸水 42 d 后浸取液中 Cl^- 和 Na^+ 离子浓度的相关数据,其中溶出率为浸出液中实测离子含量与理论最大值百分比。结合图 1 和表 2 可以看出,随 NaCl 掺量增加,在相同浸水周期浸出液中 Cl^- 和 Na^+ 的浓度以及溶出率均先减小后增加。浸水 42 d, Cl^- 掺量为 1.0% 时,浸出液中 Cl^- 和 Na^+ 的浓度均小于其它掺 NaCl 的试样。 Cl^- 掺量为 0.5% 时,MPC 试件中 Cl^- 和 Na^+ 的溶出率最高,分别为 94.89% 和 47.08%; Cl^- 掺量为 1% 时,两种离子的溶出率最低,分别仅为 30.29% 和 16.83%;随 Cl^- 掺量继续增加, Cl^- 和 Na^+ 的溶出率增大,但 Cl^- 和 Na^+ 的溶出率分别小于 60% 和 25%。

从表 1 中还可以看出,浸出液中 Cl^- 掺量小于 2.0% 时, Cl^- 和 Na^+ 的物质的量比约为 2,但掺量为 3.0% 时该比值降低到 0.590。这说明 NaCl 掺入 MPC 后, Cl^- 比 Na^+ 更容易溶出;MPC 对碱金属阳离子有一定的固化作用,碱金属阳离子掺量较高时,该固结作用越明显。

OH⁻、Mg²⁺ 溶出行为

图 2 分别为 MPC 试件在浸出过程中浸取液中 pH 和 Mg^{2+} 随时间和 Cl^- 掺量变化的关系。由图 2 可知,空白组 MPC 浸取液的 pH 值随浸水时间延长,波动较大且呈降低趋势,早期(< 10d)pH 值较高,在 11.14 以上,浸水 42 d 后 pH 为 10.92。掺 Cl^- 试样的 pH 在浸水 1 d 时均低于 8.74,随浸

水时间延长 pH 呈增加趋势,42 d 时 pH 在 8.99 ~ 9.31 之间。而随着 Cl^- 掺量增加,浸出液中的 pH 呈现降低趋势。除掺 Cl^- 0.5% 的试样以外,其它

掺 Cl^- 试样在试验周期内测得的 pH 均低于 9.68。

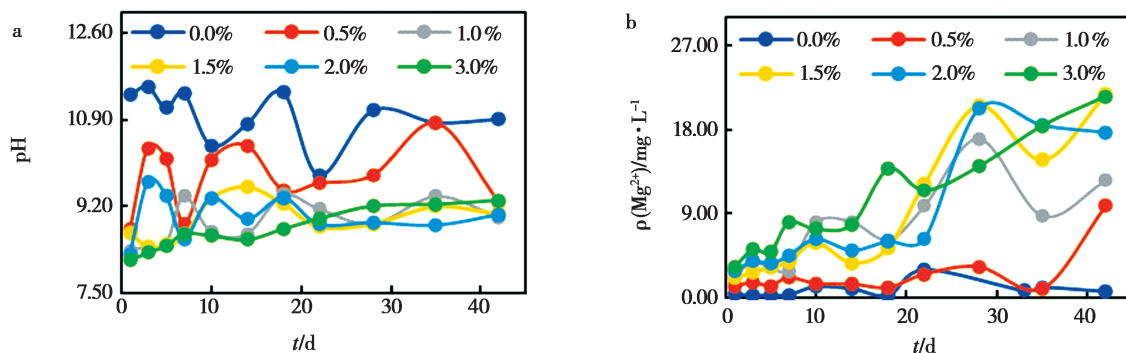


图2 a 浸取液中 pH 随浸出时间和 Cl^- 掺量的变化, b 浸取液中 Mg^{2+} 浓度随浸出时间和 Cl^- 掺量的变化

Fig. 2 a Changes of pH in the leaching solution with leaching time and Cl^- content,

b Changes of Mg^{2+} concentration in the leaching solution with leaching time and Cl^- content

由图 2b 可知,在试验设计的浸取周期内, Mg^{2+} 浓度随浸取时间延长而增大;在同一浸取时间, Mg^{2+} 浓度随着 Cl^- 掺量的增加而增大,而且 Cl^- 掺量越大 Mg^{2+} 浓度的增加幅度越大。如浸取 42 d 与 1d 相比,空白组的 Mg^{2+} 浓度增加 1.20 倍,而掺 Cl^- 3% 的试样中 Mg^{2+} 浓度增加 5.70 倍。本次实验中, Mg^{2+} 浓度变化不明显,在 0.20 ~ 21.76 mg/L 之间波动。毛敏等^[34] 研究也表明磷酸镁水泥浸取液中 Mg^{2+} 浓度很低,在 4.00 ~ 20.00 mg/L 之间。对比各组离子浓度变化发现,浸取液中 Mg^{2+} 浓度明显低于 K^+ 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 浓度,且 Mg^{2+} 随 Cl^- 掺量变化趋势与 K^+ 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 随 Cl^- 掺量的变化趋势相反;空白组和掺 Cl^- 0.5% 组中溶出的 K^+ 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 浓度

较高, Mg^{2+} 浓度较低;而其余 4 组中溶出的 K^+ 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 浓度较低, Mg^{2+} 浓度较高。

PO_4^{3-} 、 K^+ 溶出行为

图 3a 和 b 分别为浸取液中 PO_4^{3-} 和 K^+ 浓度随时间和 NaCl 掺量变化的关系。从图 3 可以看出,同一试样在浸出试验过程中,随时间增加 PO_4^{3-} 浓度增加或降低的幅度并不明显。该规律与浸取液中 OH^- 浓度的变化规律相似。在浸取过程中,空白参照组浸取液中 PO_4^{3-} 的浓度最高,掺 Cl^- 0.5% 试样浸取液中的浓度次之;随着试样中 Cl^- 掺量继续增加,浸取液中 PO_4^{3-} 的浓度先降低后增加。在浸出试验周期内, Cl^- 掺量为 1.5% 的试样中浸出的 PO_4^{3-} 浓度最低。

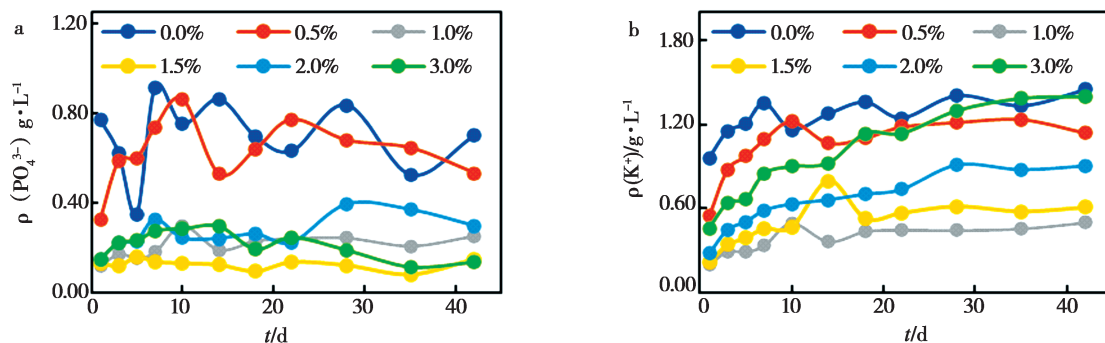


图3 a 浸取液中 PO_4^{3-} 浓度随浸出时间和 Cl^- 掺量的变化, b 浸取液中 K^+ 浓度随浸出时间和 Cl^- 掺量的变化

Fig. 3 a Changes of PO_4^{3-} concentration in the leaching solution with leaching time and Cl^- content,

b Changes of K^+ concentration in the leaching solution with leaching time and Cl^- content

从图中可以看出,浸出液中 K^+ 浓度随浸出时间增加的变化规律与 Cl^- 和 Na^+ 的变化规律相似,均为前期浓度变化幅度较大,后期变化的幅度较为平缓。但随试样中 NaCl 掺量的增加,浸出液中 K^+ 浓度的变化趋势却与 OH^- 和 PO_4^{3-} 的浓度变化趋势相似,即空白组浸出液中的浓度最大,随着试样中 Cl^- 掺量增加 K^+ 浓度先降低后增加。

MPC 的吸水率

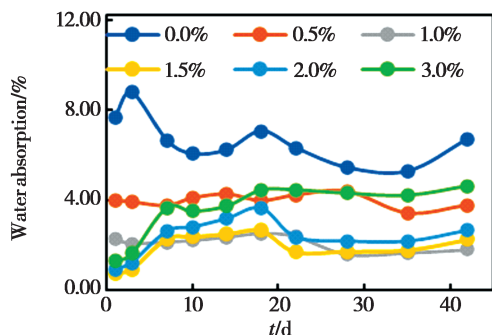


图 4 MPC 的吸水率

Fig. 4 Water absorption of MPC

实验过程中得到了试样从浸水体系中分离时

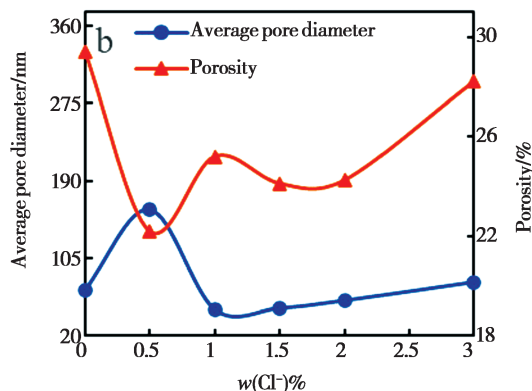
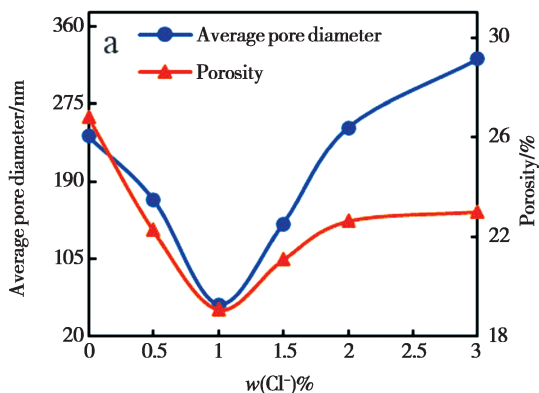


图 5 a 浸水前 MPC 平均孔径和孔隙率随 Cl^- 掺量的变化, b 浸水后 MPC 平均孔径和孔隙率随 Cl^- 掺量的变化

Fig. 5 a Changes of MPC average pore diameter and porosity with Cl^- content before immersion, b Changes of MPC average pore diameter and porosity with Cl^- content after immersion

浸水前,空白和掺 $Cl^- 0.5\%$ 的试样中 $>4\ \mu m$ 的孔体积较大,其余掺 Cl^- 试件中这一尺寸孔的孔体积均较小且随掺量增加而增大;而孔径 $<4\ \mu m$ 孔的体积在各试样中变化不明显。MPC 的平均孔径及孔隙率随 Cl^- 掺量增加先减小随后逐渐增大, Cl^- 掺量为 1.0% 的 MPC 试件平均孔径和孔隙率最小。与空白组试件相比, Cl^- 掺量分别为 1.0% 和 3.0% 时试件的平均孔径分别下

降了 77.33% 和上升了 35.51% , 而孔隙率则分别下降了 28.93% 和 14.25% 。掺 Cl^- 组总孔隙率均小于空白组。浸水后,各试样中孔径 $<70\ nm$ 和 $>4\ \mu m$ 孔的孔体积与浸水前相比均明显增加,且前者孔体积增量大于后者;空白试样和掺 $Cl^- 0.5\%$ 的试样中孔径 $70\ nm \sim 4\ \mu m$ 的孔体积与浸水前相比明显减小。浸水后孔径分布得到细化,各组平均孔

2.2 Cl^- 掺量对 MPC 孔结构的影响

不同 NaCl 掺量 MPC 试件浸水前后的平均孔径、孔隙率、孔径分布和孔体积分布如图 5 - 7 所示。由图可知,NaCl 对浸水前 MPC 的孔结构参数有明显影响。浸水前 MPC 试件的孔分布呈双峰分布,而浸水后呈多峰分布。为便于比较浸水后孔隙的变化特征,根据孔径分布的特征分段统计了 $<20\ nm$, $20 \sim 70\ nm$, $70 \sim 4\ 000\ nm$, $4 \sim 30\ \mu m$ 和 $>30\ \mu m$ 的孔体积。

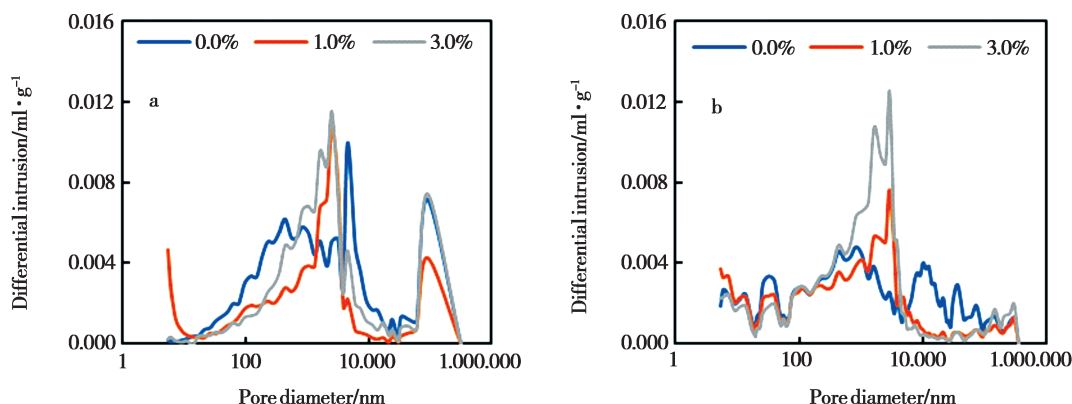


图6 a 浸水前 MPC 孔径分布随 Cl^- 掺量的变化, b 浸水后 MPC 孔径分布随 Cl^- 掺量的变化

Fig. 6 a Pore diameter distribution of MPC with different Cl^- content before immersion, b Pore diameter distribution of MPC with different Cl^- content after immersion

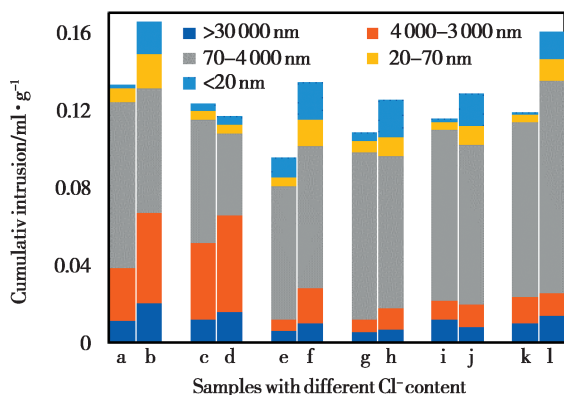


图7 浸水前后 MPC 的孔体积分布图(a, c, e, g, i, k: 掺 Cl^- 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 试件浸水前; b, d, f, h, l: 掺 Cl^- 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 试件浸水后)

Fig. 7 Pore volume distribution diagram of MPC before and after flooding (a, c, e, g, i, k: before immersion with Cl^- 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0%; b, d, f, h, l: after immersion with Cl^- 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0%)

径均有所下降且浸水前平均孔径越大,浸水后平均孔径降幅越大,掺 Cl^- 3.0% 组浸水后降幅多达 75.76%;浸水后各组孔隙率均有所上升,其中 Cl^- 掺量 1.0% 组增幅最大,较浸水前上升 32.19%。浸水前后孔隙率、孔径分布变化结果与常远^[9]、毛敏等^[10] 研究结果相一致。说明 MPC 成型时, Cl^- 掺量为 1% 可有效改善 MPC 的孔结

构、降低 MPC 的孔隙率,使成型的 MPC 结构更密实;当 Cl^- 掺量超过 2% 时, Cl^- 改善 MPC 孔结构的效果并不明显,虽能降低 MPC 孔隙率,但会使得 MPC 的平均孔径增大,从而使 MPC 的耐水性降低。MPC 浸水后,水溶液不断侵蚀试件,小于 70 nm 孔增加,同时 MKP 在大于 4 μm 孔和裂缝间重结晶,形成新孔,使得试件大于 4 μm 孔的孔径减小,但孔含量增加,这从孔结构的角度证明了浸取液中 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 浓度和 pH 的波动。

2.3 MPC 物相组成

图 8 列出了 MPC 在浸水前及浸水后试件表层的 XRD 图谱。由图 8(左)可知, MPC 在空气中养护 28 d 后,其主要物相为 MKP 和 MgO ;掺 Cl^- 试件中出现 KCl,而且随 Cl^- 掺量增加, KCl 的衍射峰强度增加。进一步计算浸水前各试样中 MKP 和 MgO 特征衍射峰面积的比值见图 9。由图 9 可知,随 NaCl 掺量增加,试样中 MKP 和 MgO 特征衍射峰面积的比值先增加后减小,这说明水化产物 MKP 的生成量随 NaCl 掺量的增加先增加后减小。这也反应出 MPC 试件中残余的 KH_2PO_4 随 NaCl 掺量增加而先减小后增加,未参与形成 MKP 的 KH_2PO_4 随体系中 NaCl 含量增加而转化为 KCl。

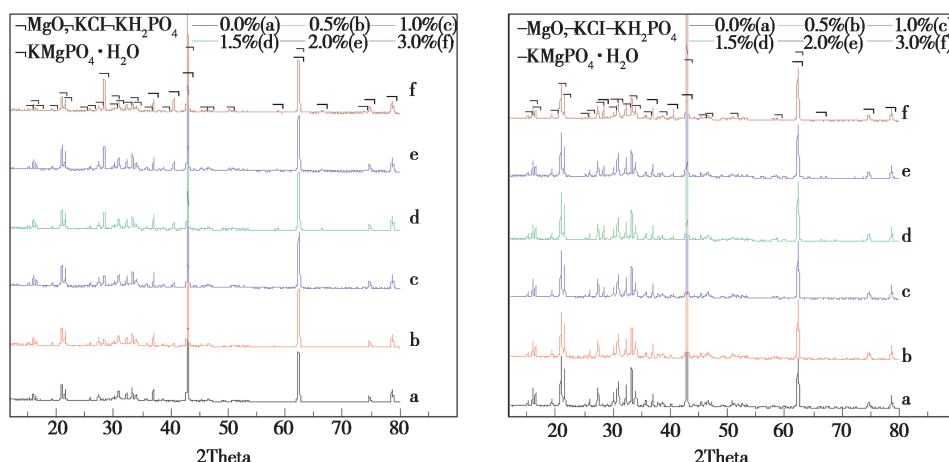


图 8 (左)MPC 浸水前的 XRD 图谱,(右)MPC 浸水后的 XRD 图谱

Fig. 8 (L) XRD pattern before MPC immersion, (R) XRD pattern after MPC immersion

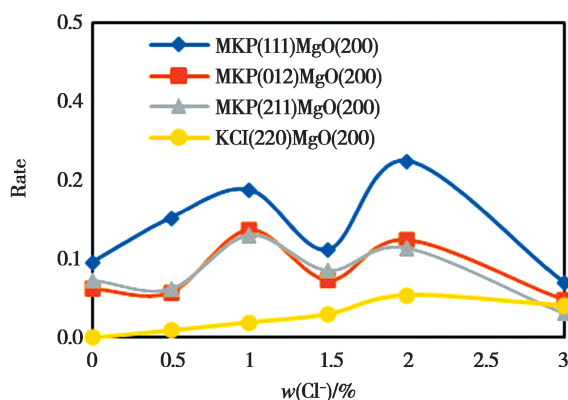


图 9 浸水前各试样中 MKP 和 MgO 特征衍射峰面积的比值

Fig. 9 Ratio of MKP and MgO characteristic diffraction peak area in each sample before immersion

与浸水前相比,浸水 42 d 后试样的 XRD 图谱中未出现新的衍射峰,但主要差别在于 MgO 和 KCl 的衍射峰强度明显降低。MgO 的衍射峰强度降低由二次水化反应所致,KCl 的衍射峰强度降低表明浸水过程中该化合物有溶出现象。但浸水后试样中 KCl 的衍射峰强度也随 NaCl 掺量增加而增加,表明 KCl 的残留量随 NaCl 掺量增加而增加。MPC 的物相组成与甄树聪等^[17]研究 MPC 在 NaCl 溶液中长期浸泡时 Cl^- 扩散情况相似,但甄树聪等研究体系中 NaCl 是外源性物质, Cl^- 是一个由外向内的动态扩散过程。

2.4 讨论

浸取液中的 Cl^- 、 Na^+ 主要来源于外掺 NaCl,

Cl^- 、 Na^+ 离子溶出规律相似,随 Cl^- 掺量增加呈增大趋势,但 Cl^- 溶出量及溶出率均大于 Na^+ 。这是由于室温下 NaCl 溶解度为 35.9 g, KCl 为 34.2 g,相差很小;在离子溶出过程中, Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 三者相比 K^+ 含量较多且与其它离子结合能力弱,由此可能存在以下现象: K^+ 最先溶出, Cl^- 随之溶出,之后是 Na^+ 溶出,最终达到动态平衡。掺 0.5% Cl^- 的试件 NaCl 掺量较低,且浸水前试件的总孔隙率和平均孔径较大,大于 10 μm 孔的含量较高,因此 Cl^- 、 Na^+ 溶出较为容易,溶出率高。随着 NaCl 掺量的增加, Cl^- 、 Na^+ 有可能参与水化反应形成了新的络合物或化合物, Cl^- 以 KCl 形式存在于试件中,这在 XRD 图谱中得到证实;推测 Na^+ 取代 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 K^+ 位置,以 $\text{MgNaPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式存在,有效的填充了颗粒之间的空隙,使试件大于 10 000 nm 的孔含量降低, Cl^- 、 Na^+ 溶出率降低,这与 Li 等^[12]研究结果相似。

MPC 浸取液中 Mg^{2+} 主要来源于水化产物 MKP 和未反应的 MgO。Mg(OH)₂ 溶度积常数 (K_{sp}) 为 5.61×10^{-12} ^[18], Mg^{2+} 在碱性环境下易形成 Mg(OH)₂ 沉淀,使浸取液 OH^- 浓度降低。同时 Mg(OH)₂ 对 P 有吸附作用,会使 PO_4^{3-} 浓度降低。

MPC 浸取液中 PO_4^{3-} 和 K^+ 主要来源于水化产物 MKP 和未参与水化反应的 KH_2PO_4 。MKP 的 $K_{\text{sp}} = 10^{-10.62}$ ^[19],且整个浸取过程中 MKP 离子浓度积大于 K_{sp} 。随 Cl^- 掺量的增加,浸取液中 Mg^{2+} 浓度增加, OH^- 浓度降低。MKP 的生成量与

pH密切,形成MKP的最佳pH为8.5~9.0,pH条件决定了组成MKP的各种离子在水中达到平衡时的存在形态^[20]。当pH适宜时浸取液中的 Mg^{2+} 、 K^+ 和 PO_4^{3-} 重新结合生成MKP,附着在试件表面;浸取液中 PO_4^{3-} 和 K^+ 浓度会显著降低。同时也可能形成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{\text{sp}} = 9.8 \times 10^{-25}$ ^[21]),由于 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 形成的最佳pH大于11,因此 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的量极少。

3 结 论

通过研究含氯MPC试件在浸出过程中浸取液各种离子浓度变化及浸水前后MPC孔结构、物相组成和微观结构的变化,得到如下结论:

1)不同 Cl^- 掺量MPC试件在相同浸水周期,随NaCl掺量增加, Cl^- 和 Na^+ 的浓度以及溶出率均先减小后增加。浸水42d, Cl^- 掺量为1.0%时,浸出液中 Cl^- 和 Na^+ 的浓度均小于其它掺NaCl的试样;随NaCl掺量增加, Mg^{2+} 浓度增大, OH^- 浓度减小, PO_4^{3-} 和 K^+ 浓度先降低后增加。

2)外掺NaCl对MPC的孔结构有显著影响。浸水前,MPC的平均孔径及孔隙率随 Cl^- 掺量增加先减小随后逐渐增大, Cl^- 掺量为1.0%的MPC试件平均孔径和孔隙率最小。浸水后,孔径分布得到细化,各组平均孔径均有所下降且浸水前平均孔径越大,浸水后平均孔径降幅越大;各组孔隙率均有所上升,当 Cl^- 掺量为1.0%时增幅最大,较浸水前上升32.19%。

3)外掺NaCl的MPC在空气中养护28d后,其主要物相为MKP和MgO。掺 Cl^- 试件中出现KCl,且随 Cl^- 掺量增加,KCl的衍射峰强度增加。与浸水前相比,浸水42d后试样的XRD图谱中MgO和KCl的衍射峰强度明显降低,但浸水后试样中KCl的衍射峰强度也随NaCl掺量增加而增加,表明试样中KCl的残留量随NaCl掺量增加而增加。

参考文献:

- [1] Tan Y S, Yu H F, Li Y. The effect of slag on the properties of magnesium potassium phosphate cement[J]. Construction and Building Materials, 2016(126): 313-320.
- [2] Jia X W, Li J M, Wang P, et al. Preparation and mechanical properties of magnesium phosphate cement for rapid construction repair in ice and snow[J]. Construction and Building Materials, 2019(229): 1169-1227.
- [3] Wang P, Xue Q, Yang Z N. Factors affecting the leaching behaviors of magnesium phosphate cement-stabilized/solidified Pb-contaminated soil, part II: Dosage and curing age[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36(5): 1351-1357.
- [4] Yu L, Xia K Z, Gong C T, et al. An injectable bioactive magnesium phosphate cement incorporating carboxymethyl chitosan for bone regeneration[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020(160): 101-111.
- [5] Weng Y W, Ruan S Q, Li M Y, et al. Feasibility study on sustainable magnesium potassium phosphate cement paste for 3D printing[J]. Construction and Building Materials, 2019(221): 595-603.
- [6] You C, Qian J S, Qin J H, et al. Effect of early hydration temperature on hydration product and strength development of magnesium phosphate cement (MPC) [J]. Cement and Concrete Research, 2015(78): 179-189.
- [7] 李颖,董金美,肖学英,等.利用盐湖常见元素的助烧结作用绿色制备氧化镁及磷酸镁水泥[J].盐湖研究,2020,28(02):15-25.
- [8] Yu H F, Da B, Ma H Y, et al. Durability of concrete structures in tropical atoll environment [J]. Ocean Engineering, 2017, 135:1-10.
- [9] 常远.磷酸镁水泥耐水性及抗钢筋锈蚀性能研究[D].湖南大学,2014.
- [10] 毛敏.磷酸镁水泥耐水性机理与改性研究[D].重庆大学,2012.
- [11] 李东旭,李鹏晓,冯春花.磷酸镁水泥耐水性的研究[J].建筑材料学报,2009,12(5):505-510.
- [12] Li J, Ji Y Sh. Improvement in water resistance of MAPC coatings as function of NaCl concentration [J]. Emerging Materials Research, 2019(8): 1-13.
- [13] Chong L, Shi C, Yang J, et al. Effect of limestone powder on the water stability of magnesium phosphate cement-based materials [J]. Construction and Building Materials, 2017(148): 590-598.
- [14] Chong L, Yang J, Shi C. Effect of curing regime on water resistance of magnesium-potassium phosphate cement [J]. Construction and Building Materials. 2017(151): 43-51.
- [15] Zhang G, Li G, He T. Effects of sulphoaluminate cement on the strength and water stability of magnesium potassium phosphate cement [J]. Construction and Building Materials, 2017(132): 335-342.
- [16] Zhang T, Chen H, Li X, Zhu Z. Hydration behavior of magnesium potassium phosphate cement and stability analysis of its hydration products through thermodynamic modeling [J]. Cement and Concrete Research, 2017(98): 101-110.
- [17] 甄树聪,杨建明,张青行,等.磷酸镁水泥抗氯离子侵蚀性能研究[J].建筑材料学报,2010,13(05):700-704.
- [18] 张祖德.无机化学[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2014:609.
- [19] Xu K N, Wang C W, Liu H Y, et al. Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate [J]. Chemosphere, 2011(84): 207-212.
- [20] Zhang T, Ding L L, Ren H Q. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009(166): 911-915.
- [21] 许金花,汪晓军,肖丁.磷酸镁铵沉淀法处理铁红含氮废水[J].无机盐工业,2006(12):45-47.

Ionic Dissolution Behavior of Magnesium Phosphate Cement Containing Chlorine

DONG Fei^{1,2,3}, ZHOU Yong-quan^{1,2}, DONG Jin-mei^{1,2}, WEN Jing^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China;
3. University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049, China)

Abstract: By measuring the ion concentration in the leaching solution of MPC with different Cl^- (NaCl) contents and the pore structure and water absorption of MPC hardened bodies, the effects of Cl^- content and leaching time on the average pore size, porosity, pore volume distribution, water absorption, and the Cl^- , Na^+ , OH^- , Mg^{2+} , PO_4^{3-} and K^+ concentrations in magnesium phosphate cement (MPC) leach solutions were studied. The results show that the addition of Cl^- has a significant effect on the pore structure, ion dissolution and water absorption of MPC. The MPC hardened material has a compact structure, low porosity, small average pore size, low water absorption, and a small amount of MPC hydration products in water when the Cl^- content is 1%.

Key words: Magnesium Phosphate Cement (MPC); Cl^- content; Ion dissolution; Pore structure

(上接第 19 页)

Prediction of Phase Equilibria of Li – Na – K – Mg – Cl – SO_4 – H_2O System at Multiple Temperatures

CUI Rui-zhi¹, NIE Guo-liang¹, LI Jun¹, Kaj Thomsen^{2,3}, LI Wu¹

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources and Qinghai
Provincial Key Laboratory of Resources and Chemistry of Salt Lakes. Qinghai Institute of Salt Lakes,
Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Department of Chemical and Biochemical
Engineering, CERE, Technical University of Denmark, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark;
3. Aqueous Solutions ApS, Snogegaardsvej 149, 2860 Soborg, Denmark)

Abstract: Based on the extended UNIQUAC model, phase equilibria of six quinary subsystems of the simplified water-salt system Li – Na – K – Mg – Cl – SO_4 – H_2O were computed by using software AQSOL027. The computing phase diagrams were compared to experimental phase diagrams and computing phase diagrams with other thermodynamic models whenever they are available. The results showed that AQSOL027 was reasonably accurate and reliable in computing phase diagrams. Many phase diagrams of six quinary subsystems at multiple temperatures were reported first time. AQSOL027 is an Excel based computer software for Li – Na – K – Mg – Ca – H – Cl – (HSO_4/SO_4) – ($\text{CO}_2/\text{HCO}_3/\text{CO}_3$) – ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}_4\text{O}_7/\text{BO}_2$) – OH – H_2O integrating extended UNIQUAC thermodynamic model and equilibrium algorithm. The applications of AQSOL027 will further extended to computer assist design of solar processing combined with SysCAD process simulator.

Key words: Salt-lake brine; Phase equilibrium; UNIQUAC thermodynamic model; Computing phase diagram