

有机酸调控硫氧镁水泥的水化进程

马宏宇^{1,2,3}, 姬仁林^{1,2,3}, 马亚丽^{1,2,3}, 郑 强^{1,2,3}, 贾松岩^{1,2,3}, 李 雪^{1,2,3}(1. 沈阳化工大学化学工程学院, 沈阳 110142; 2. 辽宁省镁钙资源无机功能材料工程研究中心, 沈阳 110142;
3. 沈阳市镁钙资源利用技术重点实验室, 沈阳 110142)

摘 要: 高活性氧化镁(MgO)为原料制备硫氧镁水泥(MOSC)时迅速发生水化反应, 生成大量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 导致 MOSC 的凝结时间过短, 抗压强度较低。本工作采用一系列有机酸和高活性 MgO 制备 MOSC。探讨了有机酸对 MgO 水化进程、MOSC 的凝结时间、抗压强度、物相组成、微观形貌、孔结构、水化放热温度等因素的影响。结果表明: 酒石酸能有效抑制 MgO 的水化进程; 45 °C 时加入 3%(质量分数)酒石酸对 MgO 的水化进程的抑制效果良好, MgO 的水化率由 58.7%降低到 19.2%。采用活性含量为 85%的 MgO 制备 MOSC, 加入酒石酸能有效延长浆体的初凝与终凝时间、抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成、促进 5·1·7 相的形成, 制备的 MOSC 的 7 d 和 28 d 抗压强度较无酒石酸时分别提高 111.4%和 83.9%。

关键词: 高活性氧化镁; 水化进程; 水化率; 硫氧镁水泥; 抗压强度

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)2-0396-10

网络出版时间: 2024-08-06



镁质胶凝材料(又称镁水泥)是一类优良的建材, 主要分为氯氧镁(MOC)、硫氧镁(MOS)和磷酸镁(MPC) 3 类^[1]。其中, 硫氧镁水泥(MOSC)是在氯氧镁水泥的基础上逐步发展起来的一种新型的 $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系水泥^[2-4], 由 MgO 和一定浓度的 MgSO_4 水溶液反应生成的一种气硬性绿色无机胶凝材料, 具有耐火阻燃、导热系数低、质轻、粘结性强、耐磨性好等优点^[5-7], 可应用于建筑材料、室内板材、工艺装饰品等^[8-9]。由于制备 MOSC 的原料活性 MgO 的煅烧温度远低于普通的硅酸盐水泥^[10-13], 并且中国镁资源储量位居世界前列, 可以提供制备 MOSC 所需的活性 MgO 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 这使硫氧镁水泥受到广泛关注。

MgO 主要通过煅烧菱镁矿获得, 不同煅烧工艺获得 MgO 的活性有明显区别。由反射窑在约 950 °C 条件下焙烧菱镁矿所获得 MgO, 水合法测定其活性小于 68%, 由悬浮窑在 750 °C 条件煅烧菱镁矿所得的 MgO, 其活性为 75%^[14-15]。煅烧过

程中温度和停留时间不一致, 使窑内受热不均匀导致温度变化大, 同样影响 MgO 的活性^[16]。据报道, 在同等条件下分别采用活性为 43.2%、60.0%、70.0%的 MgO 制备 MOSC, 活性为 60.0%的 MgO 制备的 MOSC 抗压强度最高, 5·1·7 相(强度相)为主要的水化产物, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含量较低; 而以活性为 43.2%和 70.0%的 MgO 制备的 MOSC 中仅有少量的 5·1·7 相生成, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为主要的水化产物, 抗压强度较低^[17]。以活性为 75.0%的 MgO 制备的 MOSC 的凝结时间远短于活性为 65.5%的 MgO 制备的 MOSC, 蔗糖作为缓凝剂可以延缓高活性 MgO 制备的 MOSC 体系的凝结时间, 抑制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生长, 提高了抗压强度^[14]。以硼酸为改性剂加入活性为 78.5%的 MgO 制备的 MOSC, 浆体的凝结时间延长, 促进了 5·1·7 相的形成, 提升其抗压强度^[15]。制备 MOSC 时, 由于 MgO 的活性高, 水泥浆体发生水化反应迅速, 放热量大幅增加, 会加快 MOSC 中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的生长。此过程中会

收稿日期: 2024-01-22。 修订日期: 2024-04-11。

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909302)。

第一作者: 马宏宇(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李 雪(1977—), 女, 博士, 教授;

贾松岩(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-01-22. Revised date: 2024-04-11.

First author: MA Hongyu (1998—), female, Master candidate.

E-mail: mhy0924@qq.com

Corresponding author: LI Xue (1977—), female, Ph.D., Professor.

JIA Songyan (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: ltmlx@syuct.edu.cn; jiasongyan@syuct.edu.cn

迅速生成大量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 不利于 5·1·7 相的生长^[15], 导致 MOSC 凝结硬化加快, 引起其抗压强度及耐火性能明显下降, 不便于实际操作。截止目前, 关于利用高活性 MgO 制备镁水泥的研究鲜有报道, 如何有效抑制 MgO 的水化进程是制备高性能镁水泥的关键。本工作以高活性 MgO 为原料研究制备 MOSC 的新体系, 探讨关键因素影响与反应机理, 可拓宽镁水泥的原料应用与发展, 对镁资源加工与利用具有重要的参考价值。

1 实验

1.1 原料

1) 高活性 MgO 粉购于河北镁盛化工科技有限公司, 经水合法测定活性 MgO 含量为 85%, 是以菱镁矿为原料在约 850~900 °C 通过回转窑焙烧所得, 平均粒径为 20.82 μm , 比表面积为 47.45 m^2/g , 堆积密度为 0.25 g/cm^3 。其化学组成见表 1, 物相组成及粒径分布如图 1 所示。

表 1 高活性 MgO 的化学组成

MgO	CaO	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Cl	Other
95.431	2.32	1.035	0.467	0.244	0.227	0.115	0.161

w is mass fraction.

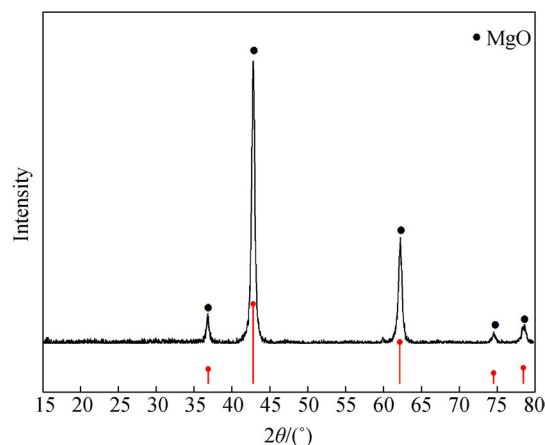
2) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为工业级, 纯度 99%; 柠檬酸、酒石酸、草酸、乳酸、水杨酸、月桂酸、硬脂酸均为分析纯, 购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

1.2 高活性 MgO 水化实验及水化率的测定

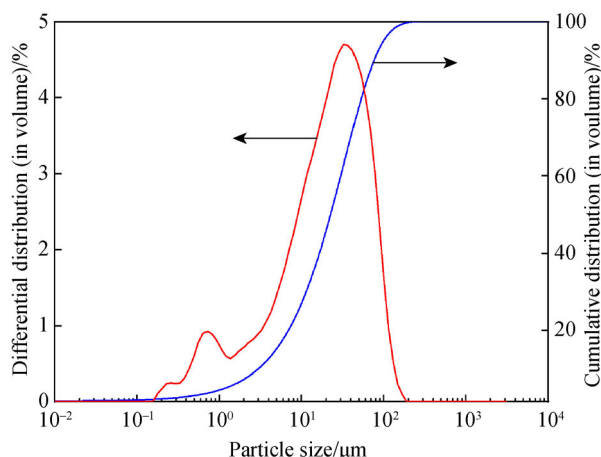
按固液比 1:10, 量取 300 mL 蒸馏水加入四口烧瓶中, 有机酸加入量分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、3.00% (MgO , 质量分数), 有机酸称量后直接加入 (非水溶性有机酸溶于 10 mL 无水乙醇后加入), 再加入 30 g MgO 粉末, 在温度为 45、60、75、90 °C 时, 搅拌速率 300 r/min 进行水化反应。实验结束后, 抽滤得到白色固体, 置于 110 °C 烘箱干燥 12 h。称量干燥样品 1.0 g, 置于恒重的瓷舟中, 在 500 °C 煅烧 2 h, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全分解后, 称重并采用式(1)计算高活性 MgO 水化率:

$$\eta = \frac{40 \times (m_1 - m_2)}{18 \times m_2} \times 100\% \quad (1)$$

其中: η 为水化率; m_1 为干燥水化产物煅烧前的质量; m_2 为水化产物煅烧后质量。



(a) XRD pattern of high-activity MgO



(b) Particle size distribution curves of high-activity MgO

图 1 高活性 MgO 的 XRD 谱及粒径分布曲线

Fig. 1 XRD pattern and particle size distribution curves of high-activity MgO

1.3 MOSC 的制备

MOSC 原料摩尔比为 $n(\alpha\text{-MgO}):n(\text{MgSO}_4):n(\text{H}_2\text{O})=8:1:16$ 。有机酸的加入量分别为 1%、2%、3%、4% (MgO , 质量分数)。代表性制备步骤如下: 将有机酸溶于水, 加入 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 搅拌至全部溶解, 加入 MgO 粉末, 在 300 r/min 的速率下分别于常温(25 °C)和低温(冰水浴, 0~5 °C)搅拌混合 5 min。待原料混合均匀后, 注入 40 mm×40 mm×40 mm 的模具中并振动平整, 表面覆盖保鲜膜后置于温度为(25±2) °C、相对湿度为(60%±5%)的固化箱中固化 24 h, 成型脱模后, 继续在固化箱养护至预定龄期。

1.4 MgO 活性的测定

参照 WB/T 1019—2002 《菱镁制品用轻烧氧化镁》规定的标准水合法进行 MgO 活性的测定。称量 2.0 g MgO 粉, 置于恒重的玻璃称量瓶中, 加入 20 mL 蒸馏水, 放入烘箱中于 110 °C 水化 6 h, 然后升温至 150 °C, 2~3 h 烘干至质量不变后, 取出

称量瓶放置干燥器中冷却至室温，再称量计算。

$$w_t = \frac{w_2 - w_1}{0.45 \times w_1} \times 100\% \quad (2)$$

其中： w_t 为活性氧化镁含量(%)； w_2 为水化后样品质量； w_1 为水化前 MgO 质量。

1.5 测试方法

采用 pH 计(上海雷磁 PHS-3E)测试高活性 MgO 水化过程(2 h 内)的 pH 值变化情况，水化过程中持续取样并进行抽滤，取滤液测试其 pH 值，测试 3 次取平均值。

在常温(25 °C)条件下分别参照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》及 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定 MOSC 浆体的流动度和凝结时间。

采用全自动抗折抗压试验一体机(河北辰鑫试验仪器有限公司 DYE-300S 型)测试 MOSC 的力学强度，将养护至一定龄期的 40 mm×40 mm×40 mm 的试块以 2400 N/s 的加载速度进行抗压强度测试，每组测试 6 个试块取平均值。

采用扫描电子显微镜(SEM)(德国 ZEISS Gemini 300)测试 MOSC 的微观形貌，将养护 28 d 的试块干燥至恒重后，再粉碎研磨并在样品表面镀金，观察断裂处 MOSC 的微观形貌。

采用 X 射线衍射仪(德国 Bruker D8 advance)测

试养护 28 d 的 MOSC 的物相组成。

采用温度传感器(江苏精创电气股份有限公司 RC-4HC)测试 MOSC 浆体的水化温度，分别将在常温和低温下搅拌均匀制备的 MOSC 浆体放置于恒温[(25±2) °C]恒湿(相对湿度为(60%±5%))的固化箱中，监测 12 h 内浆体的水化温度，每组样品检测 3 次取平均值。

采用压汞仪(AUTOPORE 9600)测试 MOSC 的孔结构，将养护 28 d 的 MOSC 试样敲碎成 2~3 cm 左右的块体，干燥至质量不变后进行孔结构测试。

2 结果与讨论

2.1 不同有机酸对高活性 MgO 水化进程的影响

本工作以水化率的变化表征有机酸对高活性 MgO 水化进程的影响程度，筛选测试在 75 °C 反应 1 h 的样品。没有添加有机酸时，高活性 MgO 的水化率为 83.5%。如表 1 所示，加入不同有机酸对高活性 MgO 的水化反应抑制程度不同。高活性 MgO 的水化率一般随有机酸加入量的增加而降低。有机酸加入量较低时，高活性 MgO 水化率的下降幅度较小。当有机酸加入量为 3%(质量分数)时，酒石酸、柠檬酸和草酸对高活性 MgO 的水化进程的影响较为明显，水化率由 83.5%分别降低至 44.0%、49.4%和 59.7%。

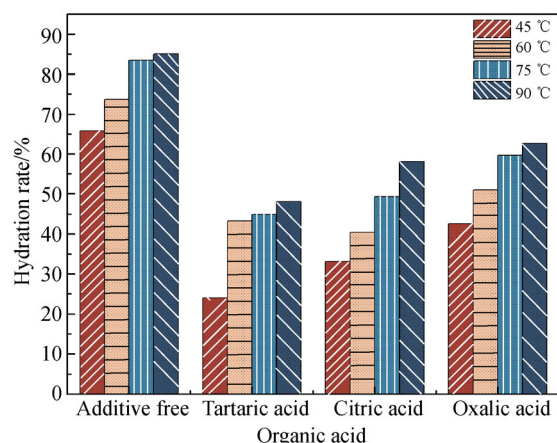
表 2 75 °C 加入不同有机酸时高活性 MgO 的水化率
Table 2 Hydration rate of high-activity MgO with different organic acids at 75 °C

Organic acids	Hydration rate/%				
	w(acid)=0.25%	w(acid)=0.50%	w(acid)=0.75%	w(acid)=1.00%	w(acid)=3.00%
Tartaric acid	81.8%	77.5%	75.2%	72.6%	44.0%
Citric acid	79.3%	75.3%	73.1%	69.5%	49.4%
Oxalic acid	78.4%	75.2%	73.5%	70.6%	59.7%
Lactic acid	80.2%	79.9%	76.7%	73.6%	70.9%
Salicylic acid	78.1%	75.6%	73.6%	73.5%	71.9%
Lauric acid	81.2%	79.3%	78.4%	76.1%	73.7%
Stearic acid	83.2%	83.1%	80.9%	78.6%	78.5%

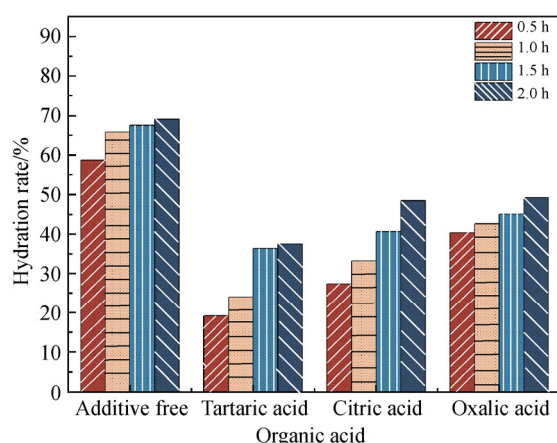
2.2 反应温度和时间对高活性 MgO 水化率的影响

选用酒石酸、柠檬酸和草酸进行后续研究，有机酸加入量为 3%。由图 2a 可见，没有添加有机酸时，高活性 MgO 的水化率与反应温度的高低呈正相关，在 45 °C 时水化率降低到 65.9%。对比发现，酒石酸、柠檬酸和草酸在不同温度下均能明显降低高活性 MgO 的水化率。酒石酸在 45 °C 可使高活性 MgO 的水化率降低到 24.1%，而该条件下加入柠檬酸和草酸时，高活性 MgO 的水化率

分别为 33.3%和 42.6%。因此，接下来在 45 °C 继续研究反应时间对高活性 MgO 水化率的影响。由图 2b 可见，无论是否加入有机酸，高活性 MgO 的水化率均随反应时间延长而提高。当反应时间为 2 h，加入酒石酸、柠檬酸和草酸后高活性 MgO 的水化率分别为 37.5%、48.5%和 49.3%，显著低于该条件下没有添加有机酸的结果。有机酸对高活性 MgO 水化率的抑制能力由高到低依次为：酒石酸、柠檬酸、草酸。



(a) High-activity MgO hydration rate at different temperatures for 1 h



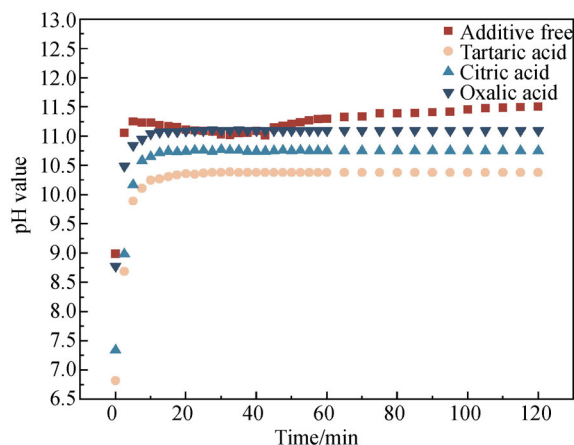
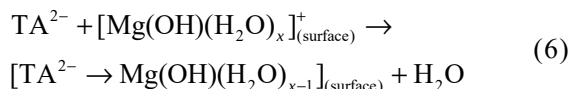
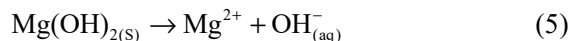
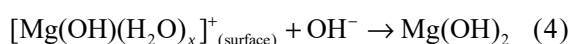
(b) High-activity MgO hydration rate at different reaction times at 45 °C

图 2 有机酸在不同温度下反应 1 h 及 45 °C 不同反应时间对高活性 MgO 水化率的影响

Fig. 2 Effect of organic acid reaction at different temperature for 1 h and different reaction time at 45 °C on hydration rate of high-activity MgO

2.3 不同有机酸对高活性 MgO 浆体 pH 值的影响

图 3 为 45 °C 添加 3% 有机酸前后高活性 MgO 水化体系 pH 值的变化情况。没有添加有机酸时，高活性 MgO 水化体系的 pH 值变化可分为 3 个阶段。1) 高活性 MgO 颗粒迅速水化，表面形成带有正电荷的不稳定的水化层，并向溶液中释放 OH^- ，体系的 pH 值迅速上升，可用式 3 表示。2) 随着溶液中 OH^- 的不断增多，不稳定水化层与水中的 OH^- 发生反应，生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，使体系溶液的 pH 值缓慢下降，可用式 4 表示。3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成会破坏水化层，暴露出未参与反应的 MgO 表面，继续进行水化反应，生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 继续覆盖在部分 MgO 表面，从而降低了 OH^- 生成速率。在此过程中，生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会发生电离反应，并释放 OH^- ，可用式 5 表示。加入有机酸后，体系的 pH 值均先上升后逐渐趋近平稳。有机酸电离出 H^+ 中和了第 1 阶段水化过程中释放的部分 OH^- ，因此体系 pH 值升高的速率明显低于没有加入有机酸时的高活性 MgO 水化体系。之后体系的 pH 值基本保持稳定。有机酸加入能够稳定高活性 MgO 的水化层。加入酒石酸的体系达到最高的 pH 值低于加入柠檬酸和草酸的体系。由式 6 可知，带有正电荷的水化层会吸附酒石酸电离出的部分阴离子，降低了高活性 MgO 水化壳的界面能，阻碍了体系中 OH^- 与水化层反应形成不溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。水化实验表明有机酸的加入使高活性 MgO 的水化率明显下降，阻碍了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的形成，说明有机酸可以抑制高活性 MgO 的水化进程，其稳定高活性 MgO 的水化层的能力由高到低依次为：酒石酸、柠檬酸、草酸。

图 3 高活性 MgO 在水化过程中体系 pH 值的变化过程
Fig. 3 Change of pH value of highly active MgO in the process of hydration

2.4 不同有机酸对常温、低温制备 MOSC 浆体的凝结时间及流动度影响

为延长高活性 MgO 制备的 MOSC 的凝结时间，提高浆体的流动度，本工作分别尝试在常温 (25 °C) 和低温 (冰水浴，0~5 °C) 下搅拌浆料制备 MOSC。由图 4 可见，常温条件下没有添加有机酸改性时，高活性 MgO 制备 MOSC 的初凝和终凝时间分别为 15 min 和 17 min，浆体的流动度为 154.1 mm。在低

温条件下, 未改性的 MOSC 的初凝和终凝时间分别为 70 min 和 90 min, 浆体的流动度为 202.4 mm。较常温条件下未改性的 MOSC 的初凝和终凝时间分别延长了 55 min 和 73 min, 浆体的流动度提高了 31.3%。降低 MOSC 搅拌时的温度, 减少了高活性 MgO 水化反应的放热量, MOSC 的水化程度降低, 延缓了浆体硬化, 进而提高了 MOSC 的凝结时间及流动度。加入有机酸改性后 MOSC 的凝结时间和浆

体流动度均得到了不同程度的提高, 这是由于有机酸的加入抑制了高活性 MgO 水化进程, 改善了 MOSC 浆体中颗粒的分散性。酒石酸的缓凝效果相对最优, 并能增大初凝与终凝时间差, 为实际操作提供了便利性。其中, 低温下加入 4% 酒石酸时, MOSC 的初凝、终凝时间分别由常温下的 53.80 min 延长到 175、260 min, 浆体的流动度由 222.4 mm 提高到 235.6 mm。

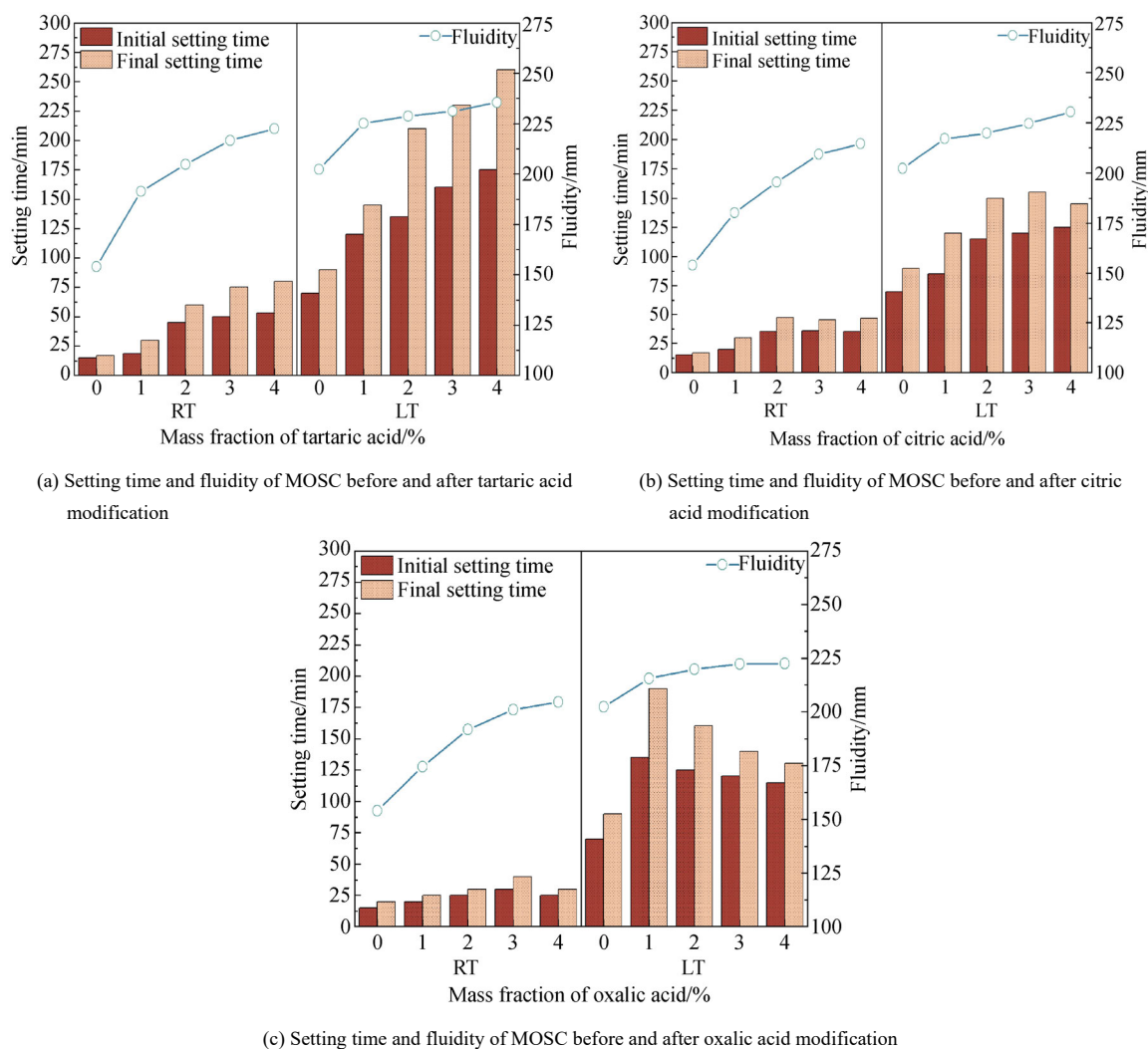


图 4 常温、低温下有机酸改性前后 MOSC 的凝结时间及流动度

Fig. 4 Setting time and fluidity of MOSC before and after organic acid modification at room temperature (RT) and low temperature (LT)

2.5 不同有机酸对常温、低温制备 MOSC 的抗压强度影响

高活性 MgO 在与 MgSO_4 水溶液接触后水化反应迅速, 容易生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 伴随大量放热, MOSC 中的部分自由水蒸发, 导致其凝结时间很短, 从而 MOSC 的抗压强度较低。如图 5 所示, MOSC 的抗压强度同样受到有机酸种类与用量影响。常温下, 未改性 MOSC 的 7 d 和 28 d 抗压强度仅为 22.9 MPa 和 29.8 MPa, 这是由于制备 MOSC 时高活性 MgO

的水化反应速率快, 反应不均匀且形成大量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。有机酸改性的 MOSC 的抗压强度随其加入量的增加呈先上升后下降的趋势, 在加入量为 2% 时达到抗压最高值。其中, 加入酒石酸制备的 MOSC 抗压强度相对更好, 7 d 和 28 d 抗压强度分别为 48.4 MPa 和 54.8 MPa, 较未改性 MOSC 抗压强度分别提高了 111.4% 和 83.9%。与常温条件下制备的 MOSC 进行对比, 低温制备的 MOSC 的抗压强度并未出现明显提升。

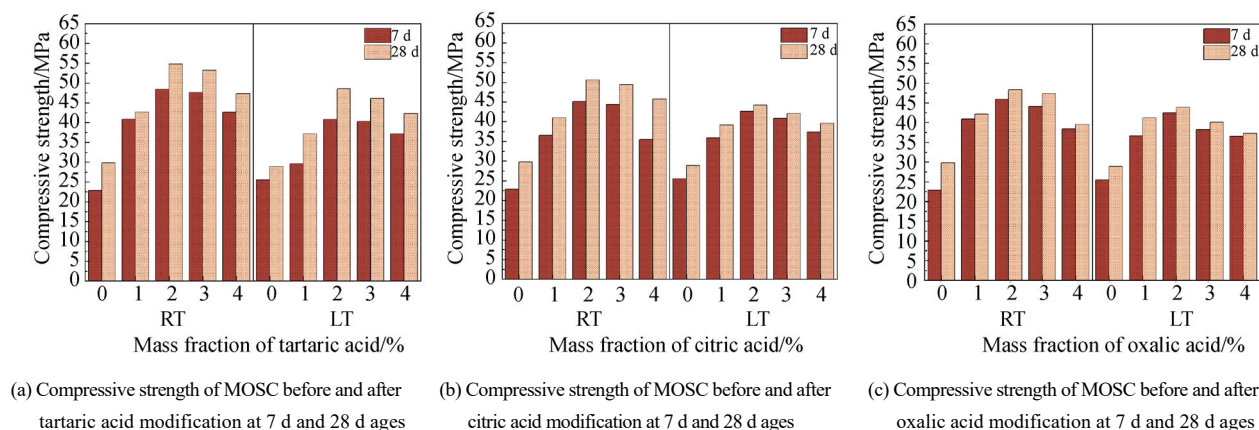


图 5 常温、低温下有机酸改性前后 MOSC 的 7、28 d 期龄的抗压强度

Fig. 5 Compressive strength of MOSC before and after organic acid modification at room temperature (RT) and low temperature (LT) at 7 d and 28 d ages

2.6 物相组成

为探究有机酸对 MOSC 抗压强度的影响,从产物的物相组成角度进行了研究。据报道,5·1·7 相是提高镁水泥抗压强度的关键组分^[18-19]。由图 6a 可见,有机酸改性前后 MOSC 水化反应进行至 12 h 时,均由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相以及 MgO 相组成,并未生成 5·1·7 相, MOSC 前期主要为高活性 MgO 的水化反应。没有添加有机酸改性的 MOSC 中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相衍射峰强度明显高于有机酸改性的 MOSC,且 MgO 相衍射峰相对最强,酒石酸改性的 MOSC 中 MgO 衍射峰相对最强,说明加入有机酸抑制了 MOSC 中高活性 MgO 的水化,减少了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成量。由图 6b~图 6c 可见,未改

性的 MOSC 中主要为水化产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相,5·1·7 相的衍射峰较弱,与有机酸改性的 MOSC 的物相组成有明显差别。加入 2% 的酒石酸、柠檬酸和草酸后, MOSC 中除生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 外,5·1·7 相衍射峰增强,说明有机酸的加入有助于 MOSC 中 5·1·7 相晶体的生长,其含量越高,提升 MOSC 的抗压强度效果越好。加入酒石酸后, MOSC 的 5·1·7 相衍射峰相对最强,说明 5·1·7 相的结晶程度更高, MOSC 的抗压强度明显改善,与上述水化进程实验研究结果相符。低温条件下,加入有机酸也能够促进 5·1·7 相晶体生长结晶,但其衍射峰较常温改性结果弱,导致其抗压强度低于常温条件下制备的 MOSC。

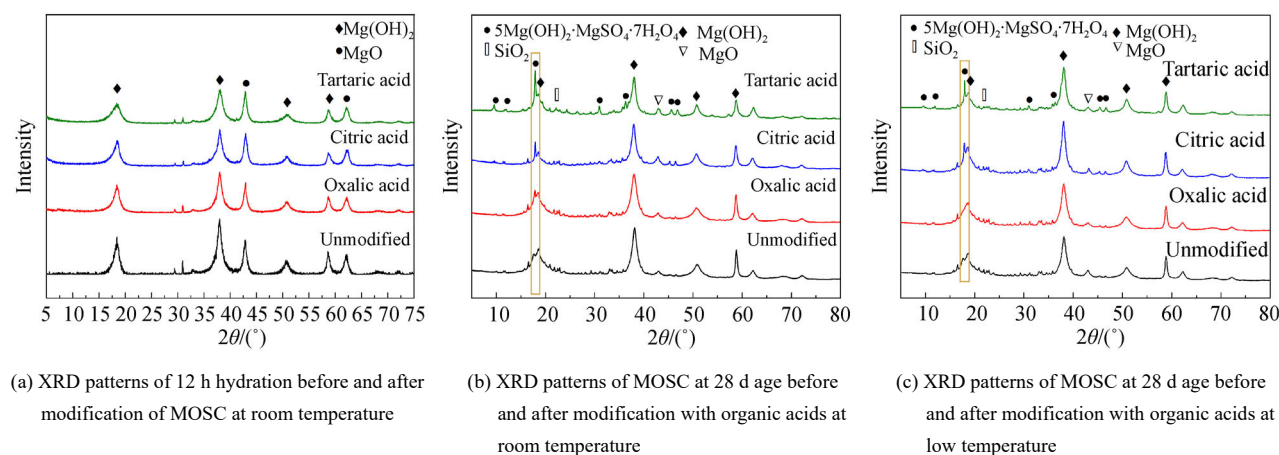


图 6 常温 MOSC 改性前后水化 12 h、28 d 期龄及低温 MOSC 改性前后 28 d 期龄的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of 12 h hydration and 28 d age of MOSC before and after modification at room temperature and 28 d age of MOSC before and after modification at low temperature

2.7 微观形貌

图 7 为 MOSC 改性前后 28 d 期龄的 SEM 照片。由图 7a~图 7b 可见,未改性常温和低温制备 MOSC 的微观形貌主要为粘结松散的堆积片状晶体,该片

状晶体为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 其结构疏松多孔,是 MOSC 抗压强度低的主要原因。由图 7c~图 7d 可见酒石酸在常温和低温改性 MOSC 的微观形貌。酒石酸的加入能促进 MOSC 中针杆状 5·1·7 相的生成,且

具有较高的长径比、密集交错,以网状结构填充孔隙,改性 MOSC 的基体变得致密且分布均匀,有助于材料抗压强度的提高。低温条件下,晶须含量有所降低,块状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量增加,导致抗压强度降低。由图 7e~图 7h 可见,柠檬酸和草酸也能促进针杆状 5·1·7 相的形成,但这些晶须长径比相对较小,且含量较低,生成结构更加密实的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,

同样提高了 MOSC 的抗压强度,但效果低于酒石酸改性的 MOSC。柠檬酸与草酸低温下改性获得 MOSC 的针杆状 5·1·7 相更少,这是其抗压强度下降的原因。综上,低温条件能有效延长胶凝材料的凝结时间,酒石酸对以高活性 MgO 为原料制备的 MOSC 的缓凝效果相对最优,提升抗压强度的能力最强。

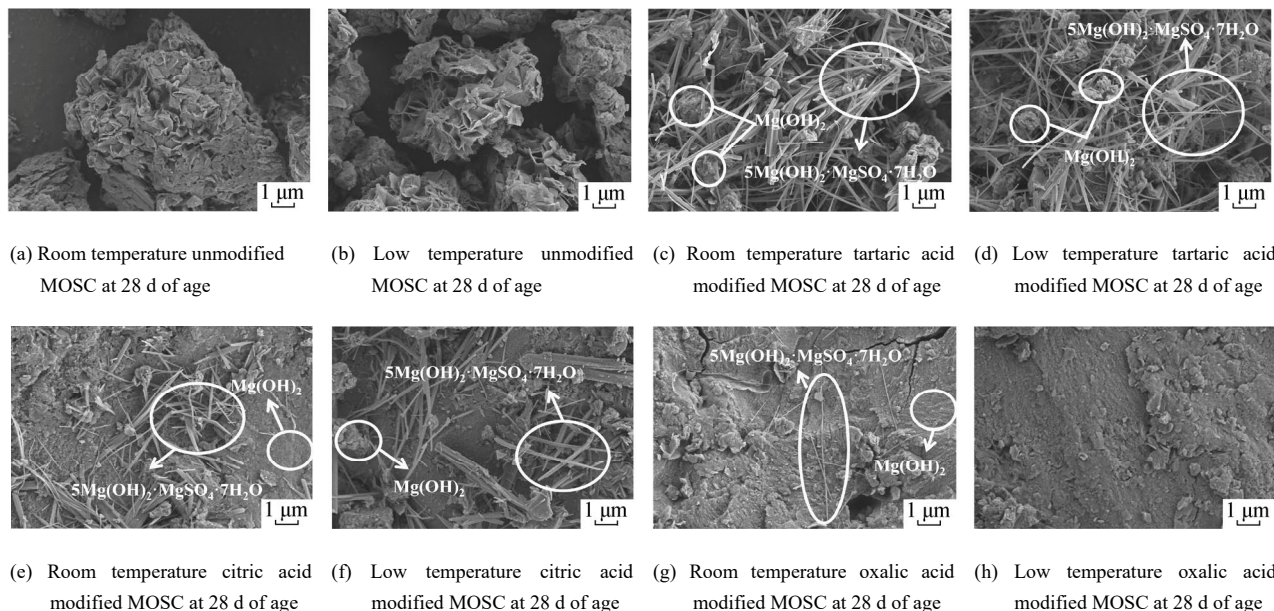
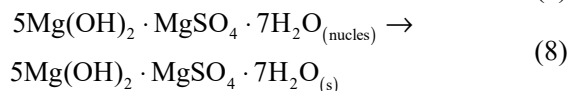
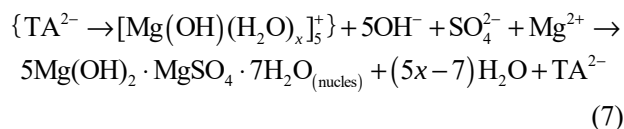


图 7 常温、低温下有机酸改性前后 MOSC 的 28 d 期龄的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of MOSC at 28 d of age before and after organic acid modification at room temperature and low temperature

2.8 MOSC 早期水化放热

图 8 为酒石酸改性前后 MOSC 早期水化放热温度变化曲线。由图 8 可见,没有加入酒石酸改性的 MOSC 水化反应进行 0.45 h 时达到最高放热温度,为 94.5 °C。常温酒石酸改性的 MOSC 在水化反应 3.5 h 达到最高放热温度,为 66.5 °C,有效降低了早期放热温度并延长了达到最高放热温度的时间。低温酒石酸改性制备 MOSC 在水化反应 6.25 h 达到最高放热温度,为 54.7 °C。由此可见,酒石酸的加入推迟了达到最高放热温度所需时间,并降低了 MOSC 早期水化放热温度,可抑制高活性 MgO 前期发生剧烈的水化反应,也有效延长了 MOSC 的凝结时间。高活性 MgO 与水接触后,会迅速生成不稳定的水化层,并产生大量 OH^- , 见式(3)。加入酒石酸后,稳定了 MgO 的水化层,可与其作用形成有机-镁络合层,阻碍 MgO 颗粒与溶液中的 OH^- 接触形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 逐渐与 SO_4^{2-} 基团结合生成 5·1·7 相^[20–22], 并延长了 MOSC 前期水化进程,从而提高了 MOSC 的抗压强度,用式(7)和(8)表示。



2.9 MOSC 孔结构

图 9 为酒石酸改性前后 MOSC 28 d 期龄的孔径分布曲线。未改性、常温改性、低温改性 MOSC 的最可几孔径分别为 553、283、350 nm。常温酒石酸改性后 MOSC 的最可几孔径低于未改性 MOSC 的结果,说明酒石酸的加入有效的促进了 MOSC 中 5·1·7 相的生成,在气孔中为具有较高长径比的针状结构填充性晶体,在 MOSC 中交错生长,以网状结构填补缝隙,降低了 MOSC 的最可几孔径,进而提高了材料的抗压强度。低温酒石酸改性 MOSC 的最可几孔径与常温改性相比较,说明低温制备的 MOSC 中的气孔较大,含量更高,降低了硬化浆体中的 5·1·7 相的含量,是其 28 d 抗压强度低于常温改性 MOSC 的原因。

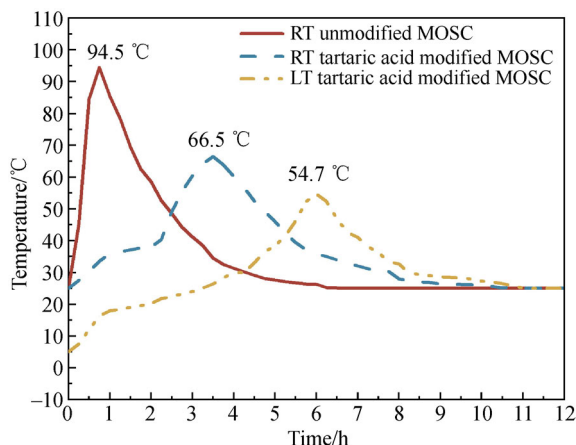


图 8 酒石酸改性前后 MOSC 早期水化放热温度变化曲线
Fig. 8 Curves of exothermic temperature change of early hydration of MOSC before and after tartaric acid modification

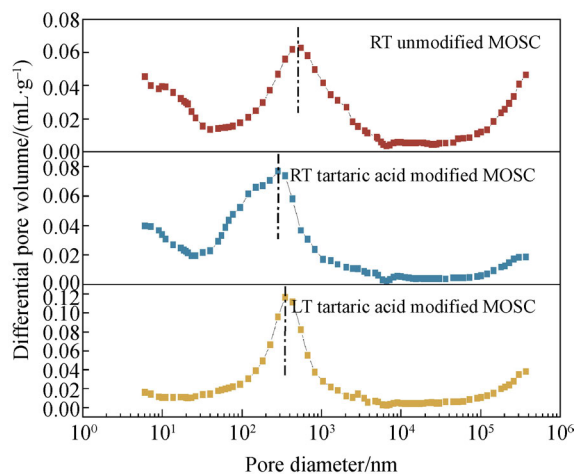


图 9 酒石酸改性前后 MOSC 28 d 期龄孔径分布
Fig. 9 28 d age pore size distribution of MOSC before and after tartaric acid modification

3 结论

1) 在高活性 MgO 的水化进程中, 酒石酸、柠檬酸和草酸能有效稳定高活性 MgO 的水化层, 抑制其水化; 在 45 °C, 酒石酸的添加量为 3% 时, 抑制 MgO 水化效果最优, 可使其水化率由 58.7% 降低到 19.2%。

2) 低温条件可以有效延长 MOSC 的凝结时间, 提高浆体的流动度。低温未改性的 MOSC 较常温未改性的 MOSC 的初凝和终凝时间分别延长了 366.7% 和 429.4%, 浆体的流动度提高了 31.3%。

3) 加入有机酸可显著提高 MOSC 的凝结时间与抗压强度。酒石酸的改性效果最优。酒石酸添加量为 2% 时, 常温制备 MOSC 的 7 d 和 28 d 抗压强度分别为 48.4 MPa 和 54.8 MPa, 较未改性 MOSC

的性能分别高了 111.4% 和 83.9%。

4) 有机酸的加入能有效延长早期水化反应达到最大放热温度所需时间, 降低最大放热温度, 抑制了 MOSC 中高活性 MgO 的水化, 促进 MOSC 中 5·1·7 相的生成, 降低产物的最可几孔径, 从而提高 MOSC 的抗压强度。

参考文献:

- [1] HU Z Q, ZHU T M, GUAN Y, et al. Effect of thermal activation on the phase composition, microstructure and cementing performance of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Constr Build Mater*, 2023, 408: 133710.
- [2] ZHANG Y T, HOU Z L, YANG H J, et al. Properties and hydration mechanism of foamed magnesium oxysulfate cement under acid modification[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024, 20: e03003.
- [3] ZHAO J Y, XU J H, CUI C Y, et al. Stability and phase transition of 5·1·7 phase in alkaline solutions[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 258: 119683.
- [4] LI Q Y, ZHANG L C, GAO X J, et al. Effect of pulverized fuel ash, ground granulated blast-furnace slag and CO_2 curing on performance of magnesium oxysulfate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 230: 116990.
- [5] CAI J Q, ZHU L G, ZHANG B J. A novel citric acid-modified magnesium oxysulfide cement for the preservation of weathered sandstone relics[J]. *J Build Eng*, 2024, 86: 108693.
- [6] TAN Y S, WU C Y, YU H F, et al. Review of reactive magnesia-based cementitious materials: Current developments and potential applicability[J]. *J Build Eng*, 2021, 40: 102342.
- [7] HU Z Q, CHANG J, CHEN X Y, et al. Preparation of magnesium oxysulfate cement with semidry carbonation high calcium content light-burned magnesium (Ca-LBM)[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 408: 133664.
- [8] WU C Y, HUANG L. Properties and effective improvement approaches of basic magnesium sulfate cement under high-temperature pre-curing[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 411: 134561.
- [9] GUO T, WANG H F, YANG H J, et al. The mechanical properties of magnesium oxysulfate cement enhanced with 517 phase magnesium oxysulfate whiskers[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 150: 844–850.
- [10] ZHU M Z, CHEN B, YAN P, et al. Preparation and mechanical characterization of multi-functional high-ductility engineered magnesium oxysulfate cement-based composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 147: 105428.
- [11] RUAN S, UNLUER C. Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production[J]. *J Clean Prod*, 2016, 137: 258–273.
- [12] GUAN Y, CHANG J, HU Z Q, et al. Performance of magnesium hydroxide gel at different alkali concentrations and its effect on properties of magnesium oxysulfate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 348: 128669.
- [13] QIN L, GAO X J, CHEN T F. Recycling of raw rice husk to manufacture magnesium oxysulfate cement based lightweight building materials[J]. *J Clean Prod*, 2018, 191: 220–232.
- [14] 许星星, 李晶, 陈啸洋, 等. 蔗糖和活性氧化镁对硫氧镁水泥水化进程的影响[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(2): 193–199.
XU Xingxing, LI Jing, CHEN Xiaoyang, et al. *J Build Mater*, 2023, 26(2): 193–199.

- [15] CHEN X Y, ZHANG T T, CHEESEMAN C, et al. Production of rapid-hardening magnesium oxysulfate cement containing boric acid[J]. *J Mater Civ Eng*, 2022, 34(5): 04022045.
- [16] CHEN X Y, CHEN B, CHANG J, et al. Improved mechanical strength of magnesium oxysulfate cement using ferric sulfate[J]. *J Build Eng*, 2023, 67: 106007.
- [17] 李振国, 余四文, 刘同海, 等. 活性 MgO 含量对碱式硫酸镁水泥强度及水化产物的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(7): 2259–2262.
LI Zhenguo, YU Siwen, LIU Tonghai, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2017, 36(7): 2259–2262.
- [18] WU C Y, YU H F, ZHANG H F, et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement[J]. *Mater Struct*, 2015, 48(4): 907–917.
- [19] WANG N, YU H F, BI W L, et al. Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 169: 697–704.
- [20] 吴成友, 邢赛南, 张吾渝, 等. 碱式硫酸镁水泥水化规律研究[J]. *功能材料*, 2016, 47(11): 11120–11124.
WU Chengyou, XING Sainan, ZHANG Wuyu, et al. *J Funct Mater*, 2016, 47(11): 11120–11124.
- [21] 吴成友. 碱式硫酸镁水泥的基本理论及其在土木工程中的应用技术研究[D]. 西宁: 中国科学院研究生院(青海盐湖研究所), 2014.
WU Chengyou. *Fundamental theory and civil engineering application of basic magnesium sulfate cement*[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [22] WU C Y, CHEN W H, ZHANG H F, et al. The hydration mechanism and performance of Modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 144: 516–524.

Organic Acids Modulate the Hydration Process of Magnesium Sulphide Cements

MA Hongyu^{1,2,3}, JI Renlin^{1,2,3}, MA Yali^{1,2,3}, ZHENG Qiang^{1,2,3}, JIA Songyan^{1,2,3}, LI Xue^{1,2,3}

(1. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Liaoning Engineering Research Center of Inorganic Functional Materials for Magnesium and Calcium Resources, Shenyang 110142, China;

3. Shenyang Key Laboratory for the Utilization Technology of Magnesium and Calcium Resources, Shenyang 110142, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium sulfide oxide cement (MOSC) is an air-hardening cementing material, which is produced by the reaction of light calcined MgO with a certain concentration of MgSO₄ aqueous solution. Light calcined MgO raw materials have large differences in the aspect of MgO activity due to different calcination processes, and the MgO activity has a large impact on the performance of MOSC. For the preparation of MOSC, the increased MgO activity usually accelerates the hydration reaction speed of cement paste, leading to the increased exothermic amplitude of the system and the accelerated growth of Mg(OH)₂ crystals in MOSC. As such, the process of condensation and hardening of MOSC is accelerated, which is unfavorable to the growth of the 5·1·7 phase, leading to an inferior compressive strength of MOSC. Therefore, efficiently inhibiting the hydration process of high-activity MgO plays a crucial role in the preparation of high-performance MOSC. In this work, a series of organic acids and high-activity MgO were used to prepare MOSC. The effects of organic acids on the hydration process of high-activity MgO, the setting time, the compressive strength, the phase composition, the micro-morphology, the pore structure, and the exothermic temperature of hydration of MOSC were investigated in detail.

Methods The high-activity MgO powder from Hebei Magnesium Sheng Chemical Technology Co., Ltd. was used, and the content of active MgO was 85% as determined by the hydration method, with an average particle size of 20.82 μm and a specific surface area of 47.45 m²/g. The MgSO₄·7H₂O was of industrial grade with a purity of 99%, and the citric, tartaric, oxalic, lactic, salicylic, lauric, and stearic acids were all analytically pure, purchased from Tianjin Hengxing Ltd.

Hydration experiments of high-activity MgO: The hydration reaction was carried out under the conditions involving the temperatures of 45, 60, 75, 90 °C, the reaction times of 0.5, 1.0, 1.5 h and 2.0 h, and stirring rate of 300 r/min, with a fixed solid-liquid ratio (m_{MgO}: m_{H₂O}) of 1:10. The additions of organic acids were 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.00% and 3.00% at the MgO mass fraction. The pH value of the slurry during the hydration of high-activity MgO was monitored by a pH meter. The white solid obtained by filtration at the end of the experiment was calcined at 500 °C for 2 h. Then, the hydration rate of high-activity MgO was calculated.

Preparation of MOSC: The raw material ratio for preparing MOSC was fixed to be n(MgO):n(MgSO₄):n(H₂O)=8:1:16. Organic acid was added at 1%, 2%, 3% and 4% of the mass fraction of high-activity MgO. MgO powder and MgSO₄ aqueous solution were mixed together at a rate of 300 r/min at room temperature (25 °C) and low temperature (ice water bath, 0–5 °C), respectively. After the raw materials were mixed uniformly, the fluidity and setting time of MOSC paste were determined at room temperature (25 °C) by referring to the national standards GB/T 8077—2012 "Test Methods for Homogeneity of Concrete Admixtures" and GB/T 1346—2011 "Test Methods for Standard Consistency of Cement in terms of Water Consumption, Setting Time, and Stability", respectively. The prepared MOSC slurry was placed in a curing box with constant temperature ((25 ± 2) °C) and constant humidity ((60% ± 5%) relative humidity). The hydration temperature of the slurry was monitored by a RC-4HC-type temperature sensor for 12 h. The specimens (40 mm×40 mm×40 mm) cured in the curing box until 7 d and 28 d were tested for compressive strength. X-ray diffractometer, scanning electron microscope and mercury injection apparatus were employed to test the physical composition,

microstructure and pore structure of the specimens cured for 28 d, respectively.

Results and discussion All the tested organic acids such as citric, tartaric, oxalic, lactic, salicylic, lauric, and stearic acids inhibited the hydration process of high-activity MgO, of which the hydration rate decreased with the increase of organic acid addition. Tartaric acid, citric acid and oxalic acid can effectively stabilize the hydration layer of high-activity MgO and inhibit its hydration process. The inhibition ability of organic acids on the hydration process of high-activity MgO can be summarized as: tartaric acid > citric acid > oxalic acid. The addition of tartaric acid, citric acid and oxalic acid as modifiers in the preparation of MOSC can effectively inhibit the hydration reaction of high-activity MgO in the slurry during the prehydration period. Thus, the generation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was suppressed, and the growth of the 5·1·7 phase was promoted, resulting in the extended setting time and improved compressive strength of MOSC. The low-temperature preparation of MOSC significantly prolonged its solidification time and improved the fluidity of the slurry. Among them, the modification effect of tartaric acid reached the optimal performance with adding 2% (mass fraction to MgO) at room temperature. The addition of tartaric acid could effectively prolong the time required for the early hydration reaction to reach the maximum exothermic temperature, reduce the maximum exothermic temperature, stabilize the hydration layer of MgO and form an organic-magnesium complex to impede the generation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. As a result, the growth of the 5·1·7 phase was promoted, with reducing the most available pore diameter of the product. Finally, the setting time and the compressive strength of the MOSC were significantly improved.

Conclusions Tartaric acid could effectively inhibit the hydration process of high-activity MgO. Tartaric acid showed a good effect on suppressing the hydration of MgO, for which the hydration rate of MgO was reduced from 58.7% to 19.2%. The addition of tartaric acid effectively prolonged the initial and final setting time of the slurry, inhibited the generation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and promoted the formation and growth of the 5·1·7 phase in the preparation of MOSC with high-activity MgO. The compressive strength of the MOSC at 7 d and 28 d were 48.4 MPa and 54.8 MPa, respectively, which were increased by 111.4% and 83.9% compared with that of the MOSC prepared without tartaric acid.

Keywords high-activity magnesium oxide; hydration process; hydration rate; magnesium oxysulfide cement; compressive strength