



符义忠, 周新涛, 罗中秋, 等. 高镁镍铁渣基草酸盐化学键合材料的制备及性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 821-828.

FU Yizhong, ZHOU Xintao, LUO Zhongqiu, et al. Preparation and properties of high magnesium ferronickel slag based-oxalate chemically bonded ceramics materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 821-828.

高镁镍铁渣基草酸盐化学键合材料的制备及性能

符义忠¹, 周新涛¹, 罗中秋^{1,2,*}, 刘佳辉¹, 马越¹, 王路星¹

1. 昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650500

2. 昆明理工大学, 云南省高校磷化工重点实验室, 云南 650500

第一作者: 符义忠(1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 固体废物资源化利用等。E-mail: 1084249021@qq.com

*通信作者: 罗中秋(1987—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 固体废物资源化利用等。E-mail: luozhongq@126.com

摘要 为提高镍铁渣(FS)的综合利用率, 提出利用FS与草酸(OA)反应制备镍铁渣基草酸盐化学键合材料(FS-OCBCMs), 主要考察了 $m(\text{FS}/\text{OA})$ 质量比、水灰质量比($m(\text{W/C})$)、粉煤灰(FA)掺量、缓凝剂种类及掺量对材料凝结时间和力学性能的影响, 并采用XRD和SEM分析手段, 表征了材料的物相组成和微观结构。结果表明: 随 $m(\text{FS}/\text{OA})$ 的增加, 凝结时间先减小后增大, 抗压强度呈先增大后减小的趋势; 当 $m(\text{W/C})=0.14\sim0.17$ 时, 材料28 d时抗压强度均达到33 MPa以上; 当 $m(\text{W/C})>0.17$ 时, 抗压强度随之降低。FA掺量对材料早期抗压强度影响较大, 随FA的增加, 早期强度不断降低, 而后期强度与未掺FA材料的抗压强度接近。缓凝剂硼砂(B)掺入具有较好的缓凝作用, 且掺量为1%时, 材料力学性能最好, 28 d时抗压强度可达45 MPa, 而三聚磷酸钠(P)的掺入, 不具有缓凝作用, 还使凝结时间大幅度降低; 当掺量为5%时, 凝结时间降到14 min, 且对材料早期强度影响较大。FS-OCBCMs的主要产物为结晶较好的 $\text{MgC}_2\text{O}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$, 且当掺入1%的B时, 产物结晶更好, 同时提高了材料的抗压强度。以上研究结果对于实现高镁镍铁渣的资源化利用具有一定的指导意义。

关键词 镍铁渣; 草酸; 草酸盐化学键合材料; 抗压强度; 缓凝

磷酸盐化学键合胶凝材料的发展主要源自于一种快速充填体的需求^[1], 是由金属氧化物与正磷酸或可溶性磷酸盐及添加剂与其他掺料按一定比例, 通过化学反应生成的无机胶凝材料^[2-3]。其中, 磷酸镁水泥(MPC)的研究较为广泛, 具有超快凝结、早期强度高、体积变化小、耐热性好等显著优点, 是一种潜在的化学胶凝材料, 可用于快速修复加固、核废料的固化及医学领域^[4-9]。SUGAMA等^[10]以磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和MgO为原料成功制备出了磷酸镁水泥, 主要水化产物为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$ (鸟粪石)。LI等^[11]以高温煅烧的MgO、 KH_2PO_4 和硼砂为原料, 制备出了磷酸钾镁水泥, 结果表明, 煅烧温度越高, 抗压强度越高。磷酸摩尔比(P/M)为1/4~1/5时, 抗压强度最大; 而当P/M减小, MPC的抗弯强度增大, 并保持在一定的水平。黄义雄^[12]通过掺入粉煤灰有效地改善了磷酸镁水泥的流动性, 提高了水泥的后期强度, 有效地减小了硫酸镁水泥的膨胀率, 使成本降低。杨建明等^[13]深入探讨了掺入不同量的硼砂对磷酸镁水泥缓凝时间、pH、材料强度等的

收稿日期: 2019-06-20; 录用日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51662024, 21866018); 昆明理工大学引进人才科研启动基金资助项目(KKSY201605021); 昆明理工大学分析测试基金资助项目(2016T20160009); 云南科技厅青年基金资助项目(2017FD093); 云南教育厅资助项目(2017ZZX147); 云南省级大创项目(201710674226)

影响,结果发现,掺入一定量的硼砂有较明显的吸热降温和调节pH的作用,使反应的凝结时间得到有效的延长。已有研究^[14-15]发现,磷酸镁水泥存在许多的不足,如凝结时间快、成本过高,是普通硅酸盐水泥的3倍,对工业化应用带来较大的影响。因此,寻找适宜的工业废渣代替MgO成为磷酸镁水泥新的研究热点之一。

高镁镍铁渣(ferronickel slag, FS)是红土镍矿经回转窑-电炉工艺冶炼镍铁过程中产生的固体废弃物,主要化学组成为SiO₂、MgO、Fe₂O₃,三者合计含量通常占总量的83%~93%以上,MgO含量高达23%~33%。另外,FS是矿渣、钢渣、赤泥之后第4大冶炼工业废渣^[16],主要处理方式是堆放或填埋,不仅得不到资源化利用,也对环境带来严重的破坏^[17]。目前,FS的资源化利用主要集中于微晶玻璃制作^[18]和矿物棉^[19]等方面。为改善磷酸镁水泥凝结时间短等缺陷,同时,由于草酸能够与金属离子形成稳定的配位化合物^[20-21],因此,本研究提出以草酸(OA)代替磷酸,以富含镁化合物的FS代替MgO,与OA反应,制备镍铁渣基草酸盐化学键合材料(FS-OCBCMs),分别考察了镍铁渣与草酸质量比($m(\text{FS}/\text{OA})$)、水灰质量比($m(\text{W}/\text{C})$)、粉煤灰(FA)掺量和缓凝剂种类及掺量对材料性能的影响,并采用XRD和SEM分析了FS-OCBCMs水化产物及其微观形貌,为高镁镍铁渣的资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

镍铁渣基草酸盐化学键合材料(FS-OCBCMs)主要以镍铁渣(FS)为原料,草酸(H₂C₂O₄·2H₂O, OA)为酸式盐,粉煤灰(fly Ash, FA)、硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O, B)、三聚磷酸钠(Na₅P₃O₁₀, P)为辅助原料。FS取自于广西某镍业责任有限公司,为水淬渣,pH为9.90,其主要化学组成为45.17% SiO₂、32.88% MgO、9.57% Fe₂O₃、5.79% Al₂O₃、1.78% CaO、1.64%的Cr₂O₃、0.54% MnO、0.24% TiO₂和2.39%其他组分。主要矿物以镁橄榄石(Mg₂SiO₄)存在,结果见图1。OA、B和P由天津市风船化学试剂科技有限公司提供,均为白色晶体,分析纯。

1.2 实验方法

按实验方案称取FS、OA、FA和B、P(其中FS经LZMQ 460 mm×600 mm球磨机粉磨4 h后,再经500 ℃高温处理所得),将不同配比的FS、OA、FA和B、P物料干粉用行星式球磨机PM4L混匀,按配比加水,搅拌均匀,将浆料浇注至2 cm×2 cm×2 cm的模具中成型,试样静置6 h后,脱模,在恒温24 ℃养护至规定龄期,测试其物理力学性能和微观结构。

1.3 测试与表征分析

按《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346-2011)测定浆体凝结时间;采用全自动X射线衍射仪(XRD,日本理学TTRIII型)鉴定材料的物相组成,工作参数为管压40 kV、管流40 mA、波长λ=0.154 06 nm、衍射角度2θ为10°~90°,扫描速度为10(°)·min⁻¹,采用泰斯肯贸易有限责任公司VEGA3SBH扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微观形貌,并用EDS对材料进行点分析,获该点的化学元素组成和含量。

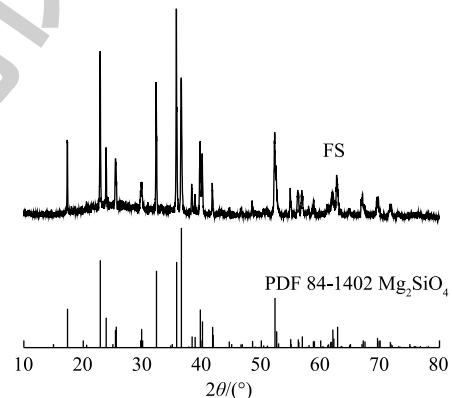


图1 FS的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of ferronickel slag (FS)

2 结果与讨论

2.1 影响因素对材料性能的影响

1) $m(\text{FS}/\text{OA})$ 的影响。与传统磷酸盐水泥相比^[22-23], 利用镍铁渣制备的草酸盐水泥凝结时间明显较长, 结果如表1所示。在 $m(\text{W/C})$ 为 0.15 的前提下, 考察了 $m(\text{FS}/\text{OA})$ 对 FS-OCBCMs 凝结时间和抗压强度的影响, 结果见图2。由图2可知, 随着 $m(\text{FS}/\text{OA})$ 的增大, 材料的凝结时间呈减小后延长趋势。当 $m(\text{FS}/\text{OA})=1:1$ 时, 凝结时间为 114 min, $m(\text{FS}/\text{OA})=2:1$ 凝结时间最小为 76 min。其原因可能为 FS 显碱性, $m(\text{FS}/\text{OA})$ 较大时, OA 量较少, 整个体系的 pH 较大, 不利于 FS 中 Mg_2SiO_4 的溶解, 致使 Mg^{2+} 释放浓度较低。当 $m(\text{FS}/\text{OA})<2:1$ 时, 即增大 OA 摹量, 体系 pH 随着 OA 摹量的增加而降低, 同时也加快了 Mg_2SiO_4 的溶解和酸碱反应的进行。但由于 OA 量过量, 体系中存在未反应的 OA, 致使体系整体反应程度降低, 材料中存在未反应的 OA 颗粒, 很大程度上影响材料的物理力学性能, 使材料抗压强度降低。当 $m(\text{FS}/\text{OA})=2:1$ 时, 在恒温 24 °C 养护下 3、7、28 d 时的抗压强度可达最大值, 分别为 28.0、33.2 和 33.1 MPa, 凝结时间缩短至 76 min, 说明体系反应相对较为充分。当 $m(\text{FS}/\text{OA})>2:1$ 时, 即增加 FS 摳量, 体系 pH 增大, 反应速率及 FS 参与反应程度降低, 致使凝结时间延长, 体系 FS 含量较多, 而 OA 的含量不足, 无法形成足够的胶凝物质来支撑材料的强度, 导致材料的力学性能较差^[24-26]。

2) $m(\text{W/C})$ 的影响。在 $m(\text{FS}/\text{OA})=2:1$ 的前提下, 考察 $m(\text{W/C})(0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20)$ 对 FS-OCBCMs 凝结时间和抗压强度的影响, 结果见图3。由图3可知, 随着 $m(\text{W/C})$ 的增大, 凝结时间增幅较大, $m(\text{W/C})$ 从 0.14 增至 0.22 时, 材料的凝结时间从 71 min 延长到 147 min; 从材料强度发展情况看, 在 $m(\text{W/C})=0.14\sim0.17$ 处, 抗压强度值较佳, 随着养护龄期的延长, 材料水化程度增强, 材料内部结构更加致密, 28 d 时抗压强度均达 33 MPa 以上。当 $m(\text{W/C})>0.17$ 时, 抗压强度随之减小, $m(\text{W/C})=0.22$ 时, 28 d 时的抗压强度降低, 降至 17.8 MPa。材料强度主要归因于胶凝物质生成量, 同时材料孔结构也是影响压强的主导因素, 孔结构与压强之间成反比关系, 也就是说, 孔隙越多, 压强越低^[27]。由于体系反应是强放热反应, 当 $m(\text{W/C})$ 较大时, 过量的水以

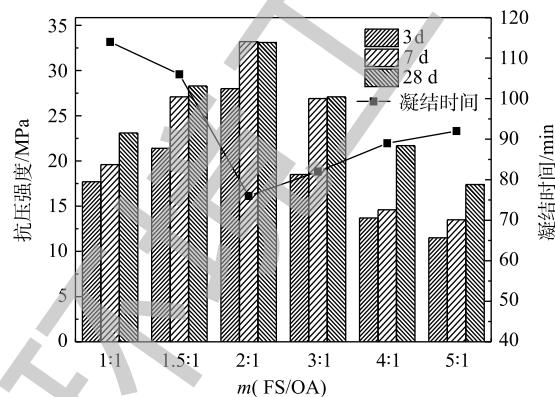


图 2 $m(\text{W/C})=0.15$ 时, $m(\text{FS}/\text{OA})$ 对材料凝结时间和抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of $m(\text{FS}/\text{OA})$ on the setting time and compressive strength at $m(\text{W/C})$ of 0.15

表 1 不同配比相应材料的凝结时间

Table 1 Setting time of the corresponding materials with different proportions

质量比	磷酸镁水泥 凝结时间/min	草酸盐水泥 凝结时间/min
2:1	17	76
3:1	16	82
4:1	11	89
5:1	9	92

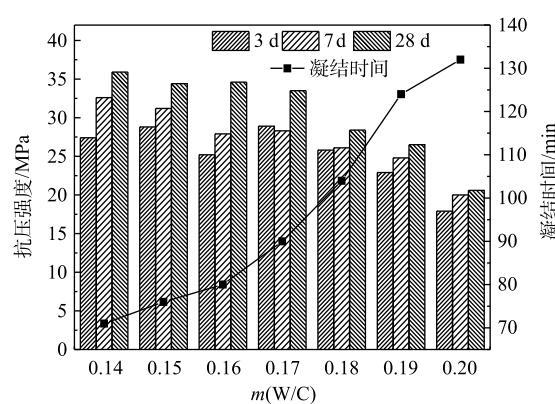


图 3 $m(\text{W/C})$ 对材料凝结时间和抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of $m(\text{W/C})$ on the setting time and compressive strength of materials

水蒸气形式在水化过程中逸出，使材料孔隙增多，过多微孔破坏胶凝物质之间的连通性，致使材料的力学性能降低^[28-29]。

3) FA掺量的影响。在 $m(\text{FS}/\text{OA})=2:1$, $m(\text{W/C})=0.14$ 的条件下，考察 FA 掺量对 FS-OCBCMs 性能的影响，结果见图 4。由图 4 可知，随着 FA 掺量的增加，凝结时间从 71 min 延长至 96 min。材料 3 d 时早期抗压强度大幅度降低，当 FA 掺量从 0 增加到 40% 时，材料抗压强度从 27.4 MPa 减小到 14.2 MPa。随着养护时间的延长，FA 掺量对抗压强度的影响发生变化，养护 7 d 时，材料抗压强度均在 25 MPa 左右，已达未掺 FA 7 d 时试样抗压强度的 77%。养护龄期为 28 d 时，FA 掺量 10%、20%、30% 试样的抗压强度非常接近，均在 32 MPa 以上，与未掺 FA 28 d 时试样抗压强度相差不大。随着 FA 的加入，其带来的负效应作用结果越大，FA 中存在许多多孔颗粒，具有较强的润滑和滚动能力，起到一定的稀释作用，从而破坏生成胶凝性产物的结构，致使早期强度降低^[30]。其次，FA 主要由金属氧化物组成，如 CaO、SiO₂ 等，均不参与反应，主要起微集料填充作用。材料早期支撑强度主要源于 FS 中 Mg₂SiO₄ 与 OA 的反应，FA 的掺入影响了整个反应体系的浓度，但随着养护时间的延长，FA 中的 CaO、SiO₂ 与胶凝性产物形成多组分的非晶态物质，生成的非晶态物质填充空隙，使其强度增大^[31]。

4) 缓凝剂种类及掺量的影响。在 $m(\text{FS}/\text{OA})=2:1$, $m(\text{W/C})=0.14$ 的条件下，考察缓凝剂 B 和 P(1%、2%、3%、4%、5%) 对 FS-OCBCMs 性能的影响，结果见图 5。由图 5(a) 可知，随着 B 掺量的增大，凝结时间不断延长，当硼砂掺量从 0 增加到 5% 时，凝结时间从 71 min 延长到 132 min，可见掺入 B 对材料的凝结时间具有较大影响。由 FS 的 XRF 分析结果可知，FS 中含有大量的 MgO 和部分的 Fe₂O₃，在反应过程中，B 电离出 B₄O₇²⁻ 与 FS 中的镁、铁氧化合物反应生成硼镁铁络合物，镁氧化合物表面形成膜状的水化产物覆盖在颗粒表面，延缓胶凝相的生成，达到降低反应速率的目的^[32]，同时 B 的掺入有较明显的吸热降温效果^[13]。B 的掺入对材料的早期强度影响较大，3 d 时的抗压强度均有明显的降低，掺入 5% 的硼砂 3 d 时，强度可降到 19.5 MPa；而 28 d 时抗压强度呈先增大后减小的趋势，在掺入 1% 和 2% 的 B 时，材料抗压强度均高于 40 MPa，在掺入

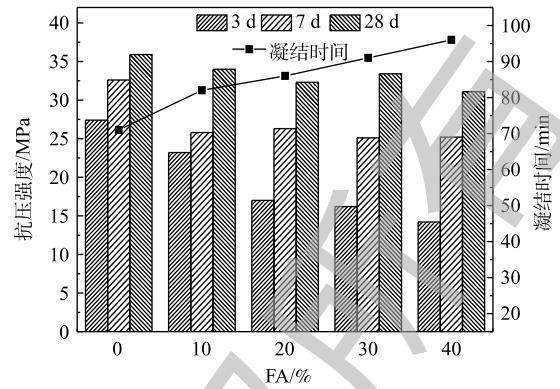
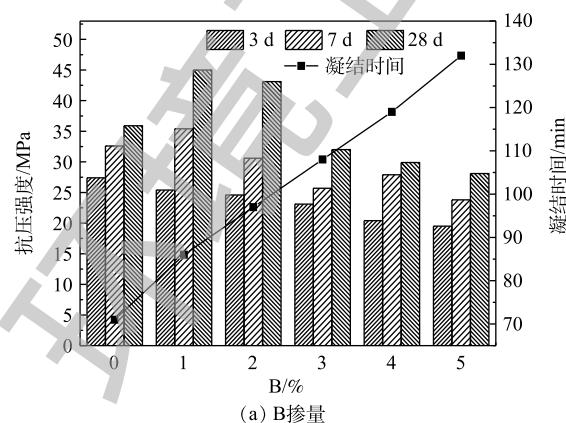
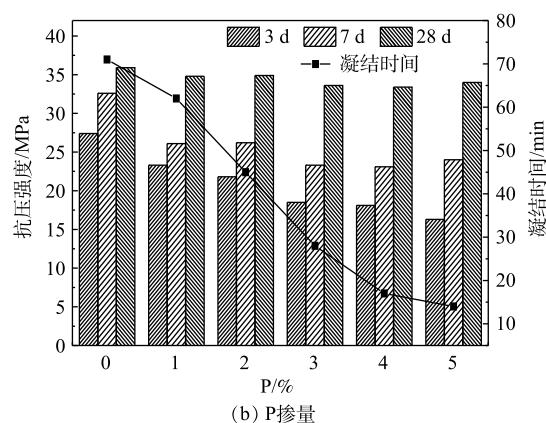


图 4 FA 掺量对材料凝结时间和抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of FA content on the setting time and compressive strength of materials



(a) B 掺量



(b) P 掺量

图 5 B、P 掺量对材料凝结时间和抗压强度的影响

Fig. 5 Effect of B and P on the setting time and compressive strength of materials

1% 的 B 时, 材料抗压强度达 45 MPa, 说明 B 的掺入除对材料有良好的缓凝效果外, 同时掺入适当的 B, 会提高材料的抗压强度。从图 5(b)可以看出, 随着 P 的掺入, 凝结时间不但没有增大, 反而减小。当掺量从 0 增加到 5% 时, 凝结时间从 71 min 快速降低到 14 min。随着 P 的掺入, 材料早期抗压强度不断减小, 3 d 时强度从 27.4 MPa 减小到 16.3 MPa, 掺入 2%P 材料 7 d 时的抗压强度减小到 26.2 MPa, 掺入 5% P 的材料, 7 d 时压强减小到 24 MPa, 但随着水化时间的延长, 材料 28 d 时强度与不掺入 P 材料的抗压强度相差不大。这是由于 P 与金属离子具有较强的络合作用^[33], 在水化反应前期, 凝结时间较快, 使 OA 与镁离子之间生成的胶凝物质的连通性遭到破坏, 出现过多的孔隙。随着水化反应的进行, P 与金属离子生成的络合物与 FS 和 OA 发生的协同作用, 使材料后期强度增强。

2.2 表征分析

图 6 为 $m(W/C)=0.14$ 下, 不同 $m(FS/OA)$ 材料的 XRD 图谱。FS 主要以 Mg_2SiO_4 矿物相为主(图 1)。由图 6 可知, FS-OCBCMs 材料中不仅检测到 Mg_2SiO_4 的衍射峰, 还检测出新矿物相 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的特征峰, 峰尖锐且窄, 表明 FS-OCBCMs 水化产物为结晶较好的 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 。随着 $m(FS/OA)$ 的减小, Mg_2SiO_4 的衍射峰减弱, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的衍射峰强度不断增强, 表明有更多的 Mg_2SiO_4 参与反应生成 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 。当 $m(FS/OA)=2:1$ 时, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的衍射峰均高于其他不同配比的衍射峰, 表明生成的 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的含量最多, 从而验证了在 $m(FS/OA)=2:1$ 下, 材料的抗压强度可达最高这一实验结果。但随着 $m(FS/OA)$ 的不断减小, $m(FS/OA)=1.5:1$ 和 $m(FS/OA)=1:1$ 时, 均检测到 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的衍射峰, 说明体系存在未反应的 OA 颗粒充填在材料的内部, 致使材料的抗压强度降低。

图 7 为 $m(W/C)=0.14$ 和 $m(FS/OA)=2:1$ 条件

下(未添加任何组分、FA 掺量为 20%、B 掺量为 1% 和 P 掺量为 4%) 28 d 材料的 SEM 照片。未添加任何组分的 SEM 如图 7(a) 所示, OA 与 FS 中的 Mg_2SiO_4 反应后, 生成颗粒结晶较好的胶凝性物质, 颗粒物即为 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 它们相互有序地搭结成网状结构, 而未反应的 FS 颗粒填充在网状结构晶体之间, 但其内部仍存在一定的空隙; 由图 7(b) 中可以看出, 颗粒结晶的数量相应的减少, 但 FA 颗粒填充于水化产物之间, FA 的掺入, 前期吸收草酸镁材料反应所需要的水分, 影响胶凝性产物的产生, 使其内部出现细微的裂缝, 随着许多非晶态物质的生成, 生成的非晶态物质填充空隙, 使其后期强度提高; 由图 7(c) 可以看出, 生成的胶凝物质 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 结构更加致密, 以大块状的形态紧密堆积而成, 其间无明显的空隙, 有少量未反应成分, 掺入 1% 的 B, 使水化反应更加充分, 结晶产物更好, 使抗压强度得到提高; 由图 7(d) 中可以看出, 生成的 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 与掺入 B 的相似, 都是以块状的形态存在, 但是结构致密性较差, 内部结构有明显的孔隙, P 掺入与金属离子发生络合作用, 很大程度上影响了材料前期的主体结构, 后期在 P 与金属离子生成的络合物情况下协同 FS 和 OA 作用, 导致其强度增强。

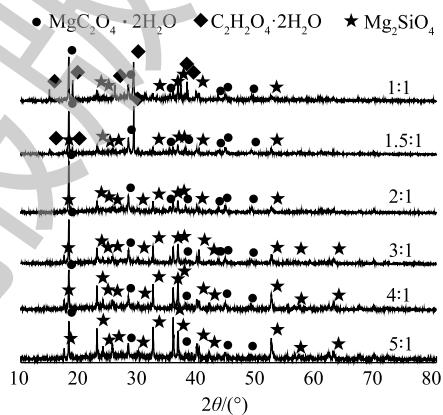


图 6 不同 $m(FS/OA)$ 28 d 试样的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of different $m(FS/OA)$ samples after 28 d curing

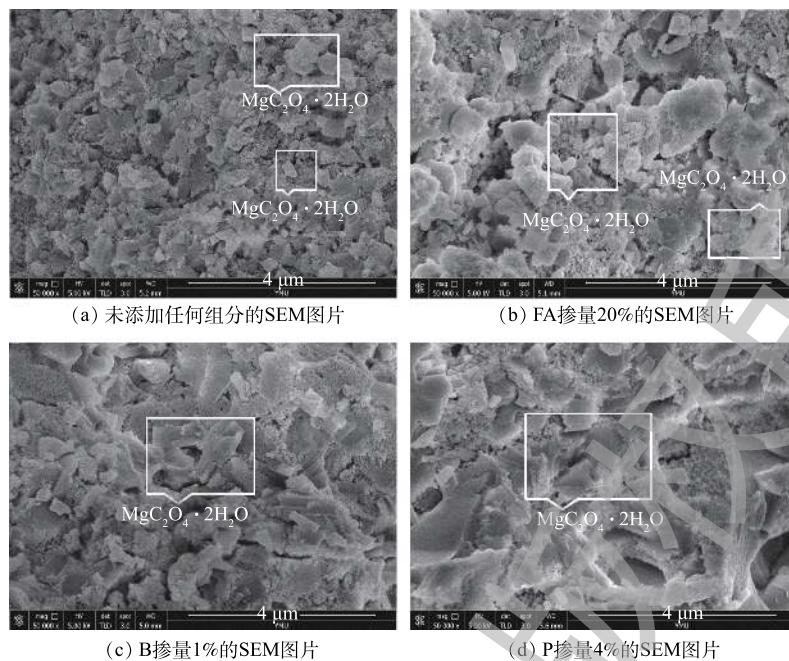


图7 不同试样 28 d 时的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of different samples at 28 d curing

3 结论

- 1) 当 $m(\text{FS/OA})=2:1$ 时, 材料凝结时间为 76 min, 28 d 时抗压强度达 33.1 MPa。当 $m(\text{W/C})=0.14\sim0.17$ 时, 材料 28 d 时抗压强度均可达 33 MPa 以上; $m(\text{W/C})>0.17$ 时, 材料抗压强度随 $m(\text{W/C})$ 的增加而降低。
- 2) 随着 FA 掺量的增加, 凝结时间从 71 min 延长至 96 min, FA 掺量对材料早期抗压强度影响较大。随着 FA 掺量的增加, 早期强度不断降低, 而后期抗压强度与未掺 FA 材料的抗压强度接近。
- 3) B 的掺入对材料具有较好的缓凝效果, 当掺量从 0 增加到 5% 时, 凝结时间从 71 min 延长到 132 min; 当掺量为 1% 时, 材料的力学性能最好, 28 d 时抗压强度可达 45 MPa。
- 4) 对于 P 的掺入, 凝结时间不但没有增大, 反而相应地减小。当掺量从 0 增加到 5% 时, 凝结时间从 71 min 快速降低到 14 min, 材料 28 d 时的抗压强度与不掺入 P 的抗压强度相差不大。
- 5) FS-OCBCMs 水化产物主要为结晶良好的 $\text{MgC}_2\text{O}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$, 掺加适宜缓凝剂可使水化产物结晶更好, 从而增强其强度。

参考文献

- [1] VECBISKENA L, DE NARDO L, CHIESA R. Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 604: 212-215.
- [2] LE ROUZIC M, CHAUSSADENT T, PLATRET G, et al. Mechanisms of k -struvite formation in magnesium phosphate cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 91: 117-122.
- [3] CHAU C K, QIAO F, LI Z. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement[J]. *Construction & Building Materials*, 2011, 25(6): 2911-2917.
- [4] SEEHRA S S. Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavement-characterisation and durability aspects[J]. *Cement & Concrete Research*, 1993, 23(2): 254-266.
- [5] YANG Q, ZHU B, ZHANG S, et al. Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of

- concrete[J]. *Cement & Concrete Research*, 2000, 30(11): 1807-1813.
- [6] WAGH A S, STRAIN R, JEONG S Y, et al. Stabilization of rocky flats pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 265(3): 295-307.
- [7] QIAN J, YOU C, WANG Q, et al. A method for assessing bond performance of cement-based repair materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 68: 307-313.
- [8] MESTRES G, AGUILERA F S, MANZANARES N, et al. Magnesium phosphate cements for endodontic applications with improved long-term sealing ability[J]. *International Endodontic Journal*, 2014, 47(2): 127-139.
- [9] VIANI A, GUALTIERI A F. Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 58: 56-66.
- [10] SUGAMA T, KUKACKA L E. Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions[J]. *Cement and Concrete Research*, 1983, 13(4): 499-506.
- [11] LI Y, SUN J, CHEN B. Experimental study of magnesia and M/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 65: 177-183.
- [12] 黄义雄. 磷酸镁水泥的粉煤灰改性与修补性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [13] 杨建明, 钱春香, 焦宝祥, 等. 缓凝剂硼砂对磷酸镁水泥水化硬化特性的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, 28(1): 31-35.
- [14] QIAO F, CHAU C K, LI Z. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material[J]. *Construction & Building Materials*, 2010, 24(5): 695-700.
- [15] WEN J B, TANG X S, HUANG G H, et al. Influencing factors of setting time about magnesium phosphate cement[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 727: 1035-1040.
- [16] 范春平, 倪文, 杨慧芬, 等. 利用铁合金渣制备胶凝材料及其微观分析[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(3): 537-541.
- [17] 盛广宏, 翟建平. 镍工业冶金渣的资源化[J]. *金属矿山*, 2005(10): 68-71.
- [18] 张文军, 李宇, 李宏, 等. 利用镍铁渣及粉煤灰制备CMSA系微晶玻璃的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(12): 3359-3365.
- [19] 何其捷. 用镍铁渣制作矿物棉[J]. *玻璃纤维*, 1990, 12(4): 34-35.
- [20] 张静, 沈国良, 马晓雨, 等. 草酸镁的合成与应用研究[J]. *化学工程师*, 2013, 27(3): 43-46.
- [21] 凌程凤, 高雪艳, 杨姣, 等. 草酸镁分解法制备纳米氧化镁[J]. *无机盐工业*, 2005, 37(9): 29-30.
- [22] LIU R Q, CHEN D Q, HOU T B. Study on preparation and the setting time of magnesium phosphate cement[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1049-1050: 251-255.
- [23] YU Y, XU C, DAI H. Preparation and characterization of a degradable magnesium phosphate bone cement[J]. *Regenerative Biomaterials*, 2016, 3(4): 231-237.
- [24] LI D, LI P, FENG C. Research on water resistance of magnesium phosphate cement[J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(5): 505-510.
- [25] LIU R, YANG Y, SUN S. Effect of M/P and borax on the hydration properties of magnesium potassium phosphate cement blended with large volume of fly ash[J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition*, 2018, 33(5): 11159-11167.
- [26] 胡华洁, 杜骁, 陈兵. 原料配比参数对磷酸镁水泥性能的影响[J]. *四川建筑科学研究*, 2015, 41(4): 73-78.
- [27] HALL D A, STEVENS R, JAZAIRI B E. Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 81(6): 1550-1556.
- [28] 徐选臣, 邵云霞. 水灰比对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(2): 236-241.
- [29] MA H, XU B, LIU J, et al. Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and

- permeability of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. Materials & Design, 2014, 64: 497-502.
- [30] MO L, LV L, DENG M, et al. Influence of fly ash and metakaolin on the microstructure and compressive strength of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 111: 116-129.
- [31] LI Y, CHEN B. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement[J]. Construction & Building Materials, 2013, 47: 977-983.
- [32] WEN J B, ZHANG L X, TANG X S, et al. Effect of borax on properties of potassium magnesium phosphate cement[J]. Materials Science Forum, 2018, 914: 160-167.
- [33] PIANI L, PAPO A. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for alumina suspensions: rheological characterization[J]. Journal of Engineering, 2013, 2013: 1-4.

(本文编辑:曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Preparation and properties of high magnesium ferronickel slag based-oxalate chemically bonded ceramics materials

FU Yizhong¹, ZHOU Xintao¹, LUO Zhongqiu^{1,2,*}, LIU Jiahui¹, MA Yue¹, WANG Luxing¹

1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

2. Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

*Corresponding author, E-mail: luozhongq@126.com

Abstract In order to improve the comprehensive utilization of ferronickel slag (FS), the ferronickel slag based-oxalate chemically bonded ceramics materials (FS-OCBCMs) were prepared through the reaction of FS and oxalic acid (OA). In this study, the effects of mass ratio of $m(\text{FS}/\text{OA})$, water-cement ratio $m(\text{W/C})$, fly ash (FA), retarder type and content on the setting time and mechanical properties of FS-OCBCMs were investigated. Additionally, the phase compositions and microstructures of FS-OCBCMs were characterized by XRD and SEM. The results showed that with the increase of $m(\text{FS}/\text{OA})$, the setting time decreased first and then increased, and the compressive strength increased first and then decreased. When $m(\text{W/C})$ was 0.14~0.17, the compressive strength of FS-OCBCMs reached 33 MPa or more at the age of 28 d. When $m(\text{W/C})$ was over 0.17, its compressive strength decreased accordingly. The content of FA had a great influence on the early compressive strength. The early compressive strength decreased with the increase of FA, while the later compressive strength of FS-OCBCMs was close to that without FA. The incorporation of borax (B) resulted in good retarding effect of FS-OCBCMs, at the B incorporation content of 1%, the best mechanical properties of FS-OCBCMs were achieved, compressive strength could reach 45 MPa after curing 28 d. However, the addition of tripolyphosphate (P) in FS-OCBCMs had no retarding effect, but also greatly reduced the setting time, the setting time decreased to 14 minutes at the P content of 5%, which had a great influence on the early strength of FS-OCBCMs. The main product of FS-OCBCMs was $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with good crystallinity. 1% B addition would lead to a better crystallized product and improve the compressive strength of FS-OCBCMs. This study will provide reference for the realization of resource utilization of high magnesium ferronickel slag in a certain degree.

Keywords ferronickel slag; oxalic acid; oxalate chemically bonded ceramics materials; compressive strength; retarding