

硼泥-菱镁矿尾矿基氧化镁对磷酸钾镁水泥性能影响

代佳淇¹, 王南^{1,*}, 关岩^{2,3}, 王怡文¹, 刘嘉伟¹, 孙凯¹, 孙晨越¹

1. 辽宁科技大学土木工程学院, 辽宁 鞍山, 114051
2. 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山, 114051
3. 辽宁科技大学科大峰驰镁建材研究院, 辽宁 鞍山, 114051

摘要: 针对磷酸钾镁水泥 (MKPC) 生产成本低、凝结过快及工业固废资源化利用需求, 利用菱镁矿尾矿和硼泥共烧制备 MKPC 所需重烧 MgO, 系统研究其对 MKPC 工作性能、力学性能及微观结构的影响。结果表明: 在煅烧温度 1300°C、升温速率 5 °C/min 和保温时间 2 h 条件下, 该工艺参数制备的硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 可以用于制备 MKPC, 当硼泥掺量为 20% 时, MKPC 凝结时间延长至 48 min, 具有良好的流动性和抗压强度, 微观结构致密、采用菱镁矿尾矿和硼泥有利于实现 MKPC 的低能耗、低成本绿色制备。

关键词: 磷酸钾镁水泥; 菱镁矿尾矿; 硼泥, 宏观性能; 微观结构

Effect of magnesia prepared from boron mud and magnesite tailings on properties of magnesium potassium phosphate cement

Jiaqi Dai¹, Nan Wang^{1,*}, Yan Guan^{2,3}, Yiwen Wang¹, Jiawei Liu¹, Kai Sun¹, Chenyue Sun¹

1. School of Civil Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, 114051, China
2. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, 114051, China
3. Keda Fengchi Magnesium Building Materials Research Institute, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, 114051 China

Abstract: In response to the high production cost, rapid setting, and the need for industrial solid waste resource utilization in magnesium potassium phosphate cement (MKPC), magnesite tailings and boron mud area calcined to produce dead-burned MgO for preparing MKPC. A systematic investigation is conducted on the effects of dead-burned MgO on the workability, mechanical properties, and microstructure of MKPC. The results show that under the process parameters of a calcination temperature of 1300°C, a heating rate of 5 °C/min, and a holding time of 2 h, the boron mud-magnesite tailings-based MgO prepared under these conditions can be used to produce MKPC. The setting time of MKPC is extended to 48 min, while the fluidity and compressive strength of MKPC are improved. The microstructure is dense, and the use of magnesite tailings and boron mud facilitates the low-energy, low-cost, and green preparation of MKPC.

Keywords: Magnesium potassium phosphate cement; Boron mud; Magnesite tailings; Macroscopic properties; Microstructure

磷酸钾镁水泥 (Magnesium potassium phosphate cement, MKPC) 是一种由重烧 MgO 与 KH_2PO_4 通过酸碱反应制备的胶凝材料, 具有快硬早强、低碱性、干缩小及粘结性能优异等特点, 在道路快速修补、重金属固化及生物工程等领域应用前景广阔^[1-3]。目前, MKPC 所用的重烧 MgO 需在 1500°C

以上高温煅烧菱镁矿, 能耗高、CO₂ 排放量大, 导致 MKPC 的生产成本居高不下^[4-7], 限制了其规模化应用与推广。

菱镁矿尾矿是菱镁矿经过开采或浮选提纯后产生的工业固体废弃物, 其中 MgO 含量约 40% ~ 45%, 直接堆存造成资源浪费和环境污染^[8,9]。硼泥是硼砂或硼酸生产过程中排放的废渣, 其主要成分为 MgO (23.0% ~ 43.4%) 和 SiO₂ (22.6% ~ 32.7%), 并含有 0.7% ~ 5.6% 的 B₂O₃^[10]。研究表明^[11,12], 硼元素具有助烧结作用, 可以将 MgO 的烧结温度由 1500 ~ 1800°C 降低到 1200°C 以下。因此, 利用菱镁矿尾矿与硼泥制备重烧 MgO, 既可实现两种固废的资源化利用, 又可为 MKPC 提供低成本重烧 MgO。

本文以菱镁矿尾矿和硼泥为原料制备 MKPC 所用重烧 MgO, 系统研究煅烧后的硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 对 MKPC 凝结时间、流动度、抗压强度、物相组成、微观形貌及孔结构的影响, 并与传统缓凝剂硼砂的作用效果对比, 为菱镁矿尾矿和硼泥的高值化利用提供理论依据。

1 试验

1.1 原材料

原材料: 硼泥 (D₅₀ = 30.92 μm)、菱镁矿尾矿 (D₅₀ = 88.14 μm)、磷酸二氢钾 (KH₂PO₄, 工业级, 纯度 ≥ 95%)、硼砂 (Na₂B₄O₇ · 10H₂O, 工业级, 纯度 ≥ 99.5%)、氧化锌 (ZnO, 分析试, 纯度 ≥ 99.5%) 和水; 硼泥和菱镁矿尾矿是从辽宁省某公司获得的工业副产品。硼泥和菱镁矿尾矿的化学成分如表 1 所示。

表 1 硼泥和菱镁矿尾矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of boron mud and magnesite tailings

种类	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Loss on ignition
硼泥 (%)	42.03	28.51	2.02	2.09	0.34	4.1	15.44
菱镁矿尾矿 (%)	43.97	10.16	0.70	1.40	0.34	-	43.43

1.2 样品制备

1.2.1 低温烧结 MgO 粉的制备

菱镁矿尾矿和硼泥在 50°C 的烘箱中干燥 24 h, 硼泥按 0%、10%、20% 和 30% 的比例等质量替代菱镁矿尾矿, 所得混合物粉料分别记为 B0、B10、B20 和 B30。每组混合粉料加入纸浆废液作为结合剂, 压制成型后置于马弗炉中以 5°C/min 速率升温至设定温度 1300°C, 保温 2 h 后自然冷却, 破碎通过 74 μm 筛后得到重烧 MgO。

1.2.2 磷酸钾镁水泥试样的制备

MKPC 按重烧 MgO 与 KH₂PO₄ 质量比 (M/P) = 3:1、水固比 (W/S) = 0.15 进行制备。将称量好的重烧 MgO 和 KH₂PO₄ 在搅拌机中干混 60 s, 加入自来水, 再搅拌 3 min, 获得均匀浆体, 再将浆体迅速浇注成型, 采用 20 mm × 20 mm × 20 mm 模具成型。试件养护 2 h 后脱模, 养护条件为温度 20 ± 5°C、相对湿度 60 ± 5%。以 B0、B10、B20 和 B30 制备的 MKPC 依次命名为 MKPC-B0、MKPC-B10、MKPC-B20、MKPC-B30。

1.3 试验方法

采用维卡仪测定 MKPC 凝结时间, 方法依据 GB/T 1346-2024 《水泥标准稠度用水量、凝结时间与安定性检验方法》^[14], 由于磷酸镁水泥初凝时间和终凝时间间隔较短, 本论文以初凝时间为性能指标。流动度依据 GB/T 8077-2023 《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测试^[15]。抗压强度依据 GB/T 17671-2021 《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》进行测试^[16]。使用 X'Pert powder 型 X 射线衍射仪

对 MKPC 中的物相进行定性分析, XRD 的扫描范围 (2θ) 为 $5^\circ \sim 85^\circ$ 、步长为 0.02° 、 0.5 s/步 。采用 Topas 6.0 软件根据 Rietveld 分析方法对 MKPC 物相定量分析。使用 SIGMA HD 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌^[17]。使用 Pore Master 33 型压汞仪检测样品的孔结构。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间与流动度

图 1 为硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 对 MKPC 凝结时间的影响。从图 1 中可以看出, MKPC 凝结时间随着硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 中硼泥掺量的增加先延长后缩短, 其中, MKPC-B10、MKPC-B20 和 MKPC-B30 的凝结时间为 31 min、48 min 和 36 min, 相较于 MKPC-B0 分别延长了 3.23%、54.84% 和 16.13%。结果表明, 硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 对 MKPC 具有缓凝效应, 硼泥的最佳掺量为 20%。主要原因是一方面, 硼泥中 B_2O_3 能与菱镁矿尾矿中 MgO、 SiO_2 等在煅烧过程中形成低熔点液相, 加速物质迁移与烧结; 另一方面, B^{3+} 固溶入 MgO 晶格, 产生缺陷, 降低离子扩散活化能, 有利于 MgO 的生长和致密化^[18,19]。

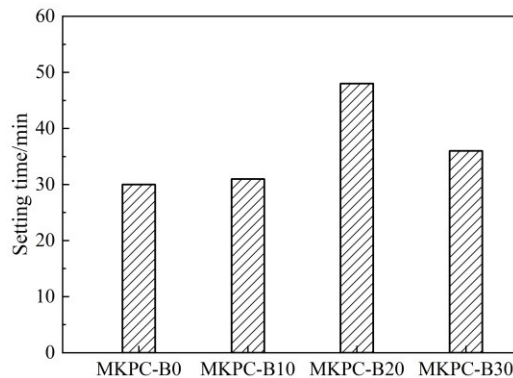


图 1 MKPC 的凝结时间

Fig. 1 Setting time of MKPC

图 2 为硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 对 MKPC 流动度的影响。从图 2 中可以看出, MKPC 流动度随着硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 中硼泥掺量的增加先增大后减小。其中, MKPC-B10、MKPC-B20 和 MKPC-B30 的流动度为 145 mm、162 mm 和 151 mm, 相较于 MKPC-B0 分别增大了 2.11%、14.08% 和 6.34%。结果表明, 硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 可以提高 MKPC 的流动度, 硼泥的最佳掺量为 20%。

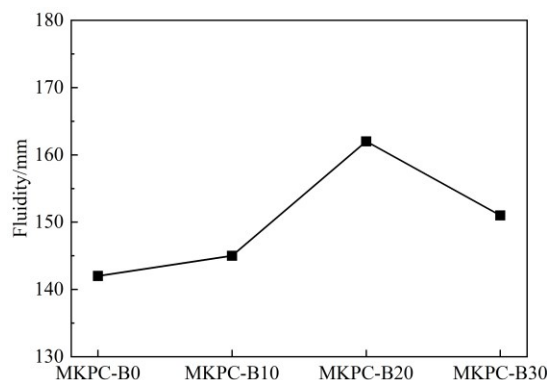


图 2 MKPC 的流动度

Fig. 2 Fluidity of MKPC

2.2 抗压强度

图3为硼泥-菱镁矿尾矿基MgO对MKPC抗压强度的影响。由图3可见，MKPC抗压强度随着养护龄期持续增长。当养护龄期为1d时，MKPC-B10、MKPC-B20和MKPC-B30的抗压强度为27MPa、27.8MPa和24MPa，相较于MKPC-B0提高了17.39%、20.87%和4.35%；当养护龄期为7d时，MKPC-B10、MKPC-B20和MKPC-B30的抗压强度为45.2MPa、55MPa和44MPa，相较于MKPC-B0分别提高13.00%、37.50%和10.00%；当养护龄期为28d时，MKPC-B10和MKPC-B30的抗压强度为56.2MPa和48MPa，相较于MKPC-B0分别降低了3.10%和17.24%，MKPC-B20的抗压强度为63MPa，相较于MKPC-B0提高了8.62%。综上所述，硼泥掺量为20%时MKPC的抗压强度最高。

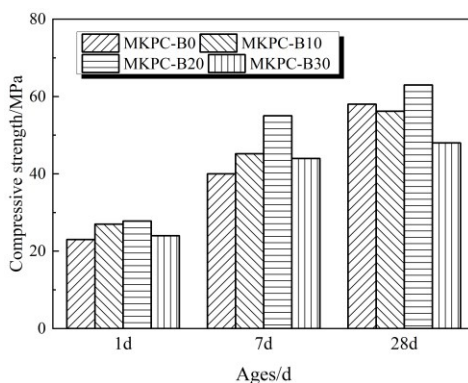


图3 MKPC的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of MKPC

2.3 物相组成

养护28d时MKPC-B0和MKPC-B20的XRD图谱如图4所示。由图4可知，MKPC试样的主要结晶相均为鸟粪石($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、镁橄榄石(Mg_2SiO_4)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、未反应MgO、 Fe_3O_4 和 CaSiO_4 。其中， $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是MKPC的水化产物， Mg_2SiO_4 和未反应MgO来源于MKPC的原材料。

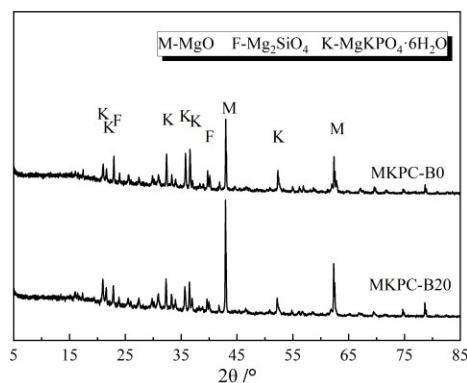


图4 养护28d时MKPC的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of MKPC after curing for 28 days

养护28d时MKPC-B0和MKPC-B20的物相定量分析结果如表2所示。由表2可知，与MKPC-B0相比，MKPC-B20的 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和未反应MgO含量降低，而 Mg_2SiO_4 和非晶态物相含量升高。可能是因为硼泥中含有大量的 Mg_2SiO_4 ，硼泥取代部分菱镁矿尾矿煅烧制备的重烧MgO中MgO的含量降低，导致单位体积MKPC的 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成量减少，水化反应更倾向于生成非晶态物相，

非晶态物相可以填充在 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之间, 有利于改善 MKPC 的孔结构, 与 SEM 和 MIP 的结果相符。

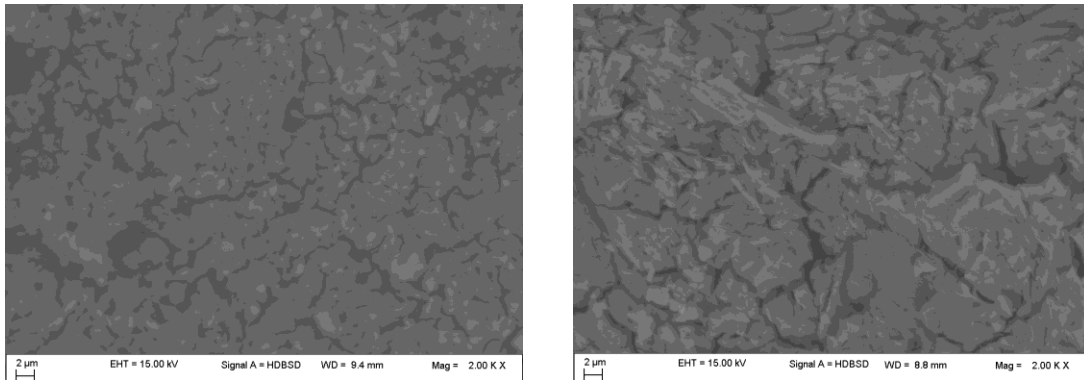
表 2 养护 28 d 时 MKPC 的物相组成

Table 2 Phase composition of MKPC after curing for 28 days

试样	质量分数 (%)					Rwp
	$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mg_2SiO_4	MgO	Others	非晶态	
MKPC-B0	24.68	25.14	23.29	4.02	22.87	10.95
MKPC-B20	18.62	31.88	16.45	6.00	27.05	9.65

2.4 微观结构

养护 28 d 时 MKPC-B0 和 MKPC-B20 的微观形貌如图 5 所示。由图 5 (a) 可见, MKPC-B0 基体中可观察到块状和片层状的 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 交错生长, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之间存在孔隙, 且发现较多小块 Mg_2SiO_4 。由图 5 (b) 可见, MKPC-B20 基体中 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 发育良好、相互交织, 非晶态物相填充 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之间, 同时基体中亦存在 Mg_2SiO_4 , 整体结构更致密, 这是 MPCK-20 抗压强度高于 MKPC-0 的主要原因, 与 MIP 结果一致。



(a) MKPC-B0

(b) MKPC-B20

图 5 养护 28d 时 MKPC 的微观形貌

Fig. 5 Microscopic morphology of MKPC after curing for 28 days

2.5 孔结构

养护 28 d 时 MKPC-B0 和 MKPC-B20 的孔径累积分布曲线和孔径分布见图 6。由图 6 可知, MKPC-B0 和 MKPC-B20 的总孔隙率分别为 5.75% 和 3.97%, MKPC-B20 的总孔隙率相较于 MKPC-0 降低了 44.84%, 表明 MKPC-B20 基体的结构更致密。

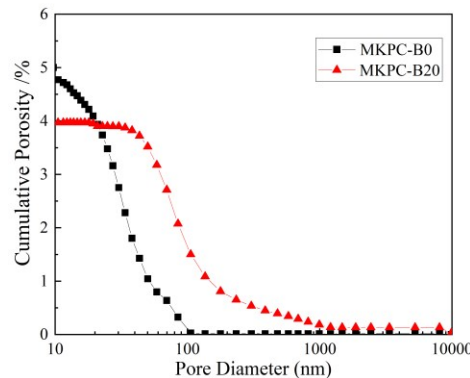


图 6 养护 28 d 时 MKPC 的孔径累积分布曲线

Fig. 6 Cumulative pore size distribution curves of MKPC after curing for 28 days

养护 28 d 时 MKPC-B0 和 MKPC-B20 的孔径分布如表 3 所示。由表 3 可知, MKPC-B20 中孔径 <10 nm 的孔占比为 26.69%, 相较于 MKPC-B0 提高了 16.14%; MKPC-B20 中 $10 \text{ nm} \leq \text{孔径} \leq 100 \text{ nm}$ 的孔占比为 64.55%, 相较于 MKPC-B0 降低了 6.46%; MKPC-B20 中孔径 >100 nm 的孔占比为 8.76%, 相较于 MKPC-B0 提高了 9.36%。结果表明, 掺入硼泥--菱镁矿尾矿基 MgO 优化了 MKPC 的孔结构, 使其基体结构更致密, 实现 MKPC 抗压强度的提升。

表 3 养护 28 d 时 MKPC 的孔径分布

Table 3 Pore structure parameters of MKPC-B20 after curing for 28 days

试样	总孔隙率/%	孔径分布/%		
		<10 nm	$10 \sim 100$ nm	>100 nm
MKPC-B0	5.75	22.98	69.01	8.01
MKPC-20	3.97	26.69	64.55	8.76

3 结论

(1) 采用菱镁矿尾矿和硼泥为原料制备 MKPC 所用重烧 MgO, 其中, 煅烧温度 1300°C , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温时间为 2 h, 该工艺参数制备的硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 可以改善 MKPC 的性能。

(2) 当硼泥掺量为 20% 时, 硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 制备 MKPC 的凝结时间和流动度分别为 48 min 和 161 min, 相较于基准试件分别增加了 54.84% 和 11.72%。

(3) 当硼泥掺量为 20% 时, 硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 制备的 MKPC 抗压强度最高, 当龄期为 28 d 时可以达到 63 MPa, 相较于基准试件提高了 8.62%。

(4) 当硼泥掺量为 20% 时, 与基准试件相比, 硼泥-菱镁矿尾矿基 MgO 制备的 MKPC 物相组成没有改变, 其微观结构最致密, 总孔隙率较低。

参考文献

- [1] Xu C W, Han J M, Yang Y Q. A review on magnesium potassium phosphate cement: Characterization methods[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 82: 108284.
- [2] 徐选臣, 杨建明, 顾玉萍. 含重金属 Pb 的磷酸钾镁水泥性能[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(1): 29-34.
- [3] Sun X P, Yan T, Gao M Y, et al. Hydration and pore structure characteristics of magnesium potassium phosphate cement incorporating sulphoaluminate cement[J]. Construction and Building Materials, 2026, 506: 145008.
- [4] Zhang Y Q, Lai Z Y, Chen Z F, et al. Low-temperature calcination of dolomite and its application in the preparation of magnesium phosphate cement[J]. Construction and Building Materials, 2025, 464: 140162.
- [5] Chen Z F, Lai Z Y, Zhang Y Q, et al. Significance of low-temperature calcination in magnesite decomposition and its application in magnesium phosphate cement: A comprehensive study[J]. Ceramics International, 2025, 51(11): 14619-14631.
- [6] 张增起, 李思义, 刘晓明, 等. 多源固废协同制备磷酸镁水泥研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(4): 1191-1207.
- [7] Dai X B, Ren W X, Qin J H, et al. Influence and mechanism of borax on the physico-mechanical properties of magnesium potassium phosphate cement exposed to high temperatures[J]. Construction and Building Materials, 2023, 376: 131015.
- [8] 张亚峰, 安路阳, 崔晓东, 等. 菱镁矿尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 128-140.
- [9] Lin H X, Tian L, Liu X Y, et al. Tailoring intergranular binding phase by Pr_6O_{11} in Mg_2SiO_4 -MgO refractories prepared from magnesite flotation tailings[J]. Ceramics International, 2025, 51(11): 14110-14117.
- [10] 陆琦, 田玉冰, 石瑶瑶, 等. 我国硼泥的利用处置现状分析及研究进展[J]. 环境生态学, 2024, 6(10): 98-106.
- [11] 曹佳, 王一雍, 王晓民. 硼泥掺杂对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(9): 159-166.
- [12] 孙美硕, 关岩, 毕万利, 等. 掺硼元素不同烧结温度的氧化镁对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2018, 45(11): 56-58,83.
- [13] 王乐凡, 张继超, 郭鹏硕, 等. 严寒环境下磷酸镁水泥材料早期性能研究[J]. 空军工程大学学报, 2024, 25(5):

10-18+1.

- [14] 国家市场监督管理总局. GB/T 1346-2024 水泥标准稠度用水量、凝结时间与安定性检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [15] 国家市场监督管理总局. GB/T 8077-2023 混凝土外加剂匀质性试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [16] 国家市场监督管理总局. GB/T 17671-2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [17] Cui S, Wang T, Zhang Z, et al. Frost resistance and life prediction of recycled brick aggregate concrete with waste polypropylene fiber[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2023, 62(1): 20230154.
- [18] Mamykin P S, Drozdova T A. Sintering magnesia with boron additives[J]. *Refractories*, 1969, 10(11-12): 765-768.
- [19] Řeháčková L, Novák V, Tokarský J, et al. Rheological properties of SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-(0-30wt%) B₂O₃ system at basicity 1.4: Experiment and modelling[J]. *Ceramics International*, 2025, 51(18): 26242-26254.

基金项目: 2025年辽宁科技大学大学生创新训练项目(X202410146233): 低温煅烧菱镁浮选尾矿制备磷酸镁水泥; 2024年辽宁省教育厅高校基本科研项目(LJ212410146007): 多元固废磷酸镁水泥基3D打印材料的低碳制备与增强性能研究; 2025年辽宁省科技厅项目-联合计划-博士科研启动项目(2025-BSLH-197): 基于硼泥矿化助烧作用的菱镁矿尾矿基磷酸镁水泥低碳制备原理和性能调控。

¹ **第1作者简介:** 代佳淇(2005-), 女, 本科生在读, 研究方向: 镁质胶凝材料。E-mail: 1602611093@qq.com。

* **通讯作者简介:** 王南(1990-), 女, 博士研究生, 讲师, 研究方向: 镁质胶凝材料。E-mail: wangnan@ustl.edu.cn。