

# 解决氯氧镁水泥制品返卤泛霜的根本途径\*

## Essential Measures to Solve Efflorescence of Magnesium Oxychloride Cement Products

马铭彬  
Ma Mingbin

(广西工学院建筑工程系 广西柳州市东环路 545005)

(Dept. of Archit. Eng., Guangxi Institute of Technology, Donghuanlu, Liuzhou, Guangxi, 545005)

**摘要** 通过试验分析了氯氧镁水泥制品返卤泛霜的原因及目前常用的各种改性措施的效果,提出了从根本上解决氯氧镁水泥制品返卤泛霜的途径。

**关键词** 氯氧镁水泥制品 返卤 改性

**Abstract** The causes of the efflorescence of magnesium oxychloride cement products and the effects of various common methods at present of the property modification were analysed, the essential measures to solve the efflorescence of magnesium oxychloride cement products were advanced.

**Key words** magnesium oxychloride cement product, efflorescence, property modification  
中图分类号 TQ177.5

氯氧镁水泥制品是一种人们较熟知的材料,其主要成分是氧化镁(一般用菱镁矿石在 $800^{\circ}\text{C}$ 的温度下轻烧制得),由于氧化镁与水的反应速度慢,制品强度低,因此,常采用氯化镁溶液作为氧化镁的调和剂,所制得的各种氯氧镁水泥制品具有一系列优良的性能,如凝结硬化快,强度高,碱性弱,腐蚀性低,粘结力强,保温隔热性能好,可加工性能好,防火性能好,等等。因此自1867年法国人Sorel发明以来至今,氯氧镁水泥制品的应用越来越广泛,我国早在五六十年代就已在建筑构件、地板材等方面应用;80年代以后,使用的范围进一步扩大到机械设备的包装材料、波形瓦、门芯板、内墙装饰板、家具饰面等。近年来,由于其优良的阻燃性,作为一种良好的代木材料,已开发出各种室内装饰板,更是备受室内装饰材料市场的青睐。但是由于制品本身耐水性差,极易吸潮返卤,影响了工程质量,在高湿的南方,情况尤其严重,致使氯氧镁水泥制品的应用受到了很大的限制。能否从根本上解决制品的返卤泛霜,已成了制约此类制品发展应用的关键。为此,人们一直在积极地探索解决此问题的途径。

### 1 制品返卤泛霜的原因分析

为确切找出氯氧镁水泥制品返卤泛霜的根本原

因,我们按不同的试验条件分别做了试验

#### 1.1 原材料选择

MgO河北产,活性MgO=57%;卤块( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )博贺产,MgCl<sub>2</sub>含量为45%;硫酸盐改性剂;有机聚合物改性剂;高效减水剂;有机聚合物表面处理剂;木屑(过1.25mm筛)等。各种试验条件见表1

表1 试验编号与试验条件

试验 编号 Number	试验条件 Conditions				
	MgO/ MgCl <sub>2</sub>	硫酸盐改 性剂掺量 Amount of sulphate modifier	有机聚合物 改性剂掺量 Amount of polymers modifier	减水剂 掺量 Amount of reduce water agent	有机聚合 物表面处 理 To dispose the face by polymers
1	7	-	-	-	-
2	7	1%	-	-	-
3	7	-	1%	-	-
4	7	-	-	0.01%	-
5	7	-	-	-	表面刮涂 Coating
6	10	-	-	-	-
7	20	-	-	-	-
8	水 Water	-	-	-	-

#### 1.2 试验方法

将试件成型为 $150\text{mm} \times 75\text{mm} \times 9\text{mm}$ 板,试验中均掺入占氧化镁重量15%的木屑为填充料,试验采用机械搅拌,搅拌速度为每分钟12转,搅拌时间为5min,先将干料混合,再加入溶液湿拌,振动成型,成型完毕后将试件放入养料袋中密闭养护,24h后脱模,脱模后继续放入塑料袋中密闭养护3d,然后在

空气中养护 3 d, 最后将试件放入温度为  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , 相对湿度为 95% 以上的养护箱中, 观察试件表面返卤泛霜情况, 试验结果见表 2

表 2 不同试验条件试件返卤状况

Table 2 Efflorescence in various condition

试验编号 Number	时 间 Time				
	1 d	2 d	3 d	7 d	28 d
1	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops		
	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops		
2	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops		
	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops		
3	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops		
	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops		
4	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops		
	干燥 Dry	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops	
5	干燥 Dry	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops	
	干燥 Dry	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops	
6	干燥 Dry	干燥 Dry	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops
	干燥 Dry	干燥 Dry	小水珠 Little drops of water	大水珠 Large drops of water	成片水珠 Mass water drops
7	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry
	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry

### 1.3 试验结果分析

试验结果表明, 不论采用哪种改性措施, 只能对氯氧镁水泥制品返卤泛霜现象有所改善, 推迟返卤出现的时间, 但均未能从根本上解决此问题, 当制品长期处于高湿环境中, 则不可避免地出现返卤泛霜现象。究其原因, 是由于制品中存在着游离氯化镁。游离氯化镁存在, 一是原料配比不当。诸多研究文章均指出<sup>[1-3]</sup>, 原料配比应保证制品体系中生成结构稳定的  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 也即  $\text{MgO} / \text{MgCl}_2$  摩尔比应为 5 以上, 以避免  $\text{MgCl}_2$  过剩。但有试验研究证实, 氯氧镁水泥的水化相多样复杂, 甚至存在着未知相, 因此, 笔者认为, 即使再严格准确地控制  $\text{MgO} / \text{MgCl}_2$  摩尔比大于 5, 也不可能保证体系完全生成  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 从而仍导致  $\text{MgCl}_2$  过剩。二是所用填充料木屑具有极强的吸水性。一直以来, 在各种氯氧镁水泥制品中, 均以木屑作为填充料, 木屑的加入有利于降低制品的容重, 提高其韧性, 又降低成本, 但由于木屑是多孔的、吸水性极强的颗粒, 加入到氯氧镁水泥浆体中, 会吸收大量的  $\text{MgCl}_2$  水溶液, 这部分  $\text{MgCl}_2$  水溶液未能与  $\text{MgO}$  发生反应而成为游离氯化镁, 为以后返卤留下隐患。三是成型所要求的流动性。为保证施工成型时氯氧镁水泥浆具有一定的流动性与可塑性, 必须保证一定的液固比, 即保证一定的液相用量, 但  $\text{MgCl}_2$  溶液的浓度却不能降低,

否则将导致体系中原料反应不完全, 制品强度下降, 如此必然带来体系中  $\text{MgCl}_2$  的过剩。四是主要水化相  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  耐水性差。众多的研究文章均指出<sup>[1,4]</sup>, 保证体系生成稳定的  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  是改善氯氧镁水泥制品返卤泛霜的关键。因此各种改性措施均围绕促使水化相  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  的形成。但  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  仅是在空气中具有较高的稳定性及较高的强度, 而在水中是不稳定的, 在水的作用下会分解出  $\text{MgCl}_2$ 。因此, 当制品与水接触或处于高湿环境, 制品表面上的水化相  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  就会分解出  $\text{MgCl}_2$  而产生游离氯化镁。无论是何种原因产生的游离氯化镁, 均具有很大的水溶性和吸湿性, 在潮湿的环境下, 制品表面的游离氯化镁吸收空气中的水分形成水溶液, 以水珠状吸附在制品表面, 而制品内部的游离氯化镁也会通过与表面连通的毛细孔隙吸收水分而溶解, 并随水分蒸发由内部向表面迁移, 当表面水分蒸发后, 游离氯化镁结晶就吸附在制品表面形成白色斑点。因此, 随着空气湿度的变化, 制品表面的游离氯化镁越积越多, 返卤现象也就越来越严重, 最终导致制品结构破坏。

表 3 新型调和剂返卤状况试验结果

Table 3 Efflorescence in new mixed solution

编号 Number	溶液浓度 Solution density ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )	时 间 Time			
		1 d	2 d	7 d	28 d
9	1.24	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry
10	1.21	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry
11	1.18	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry	干燥 Dry

## 2 新型调和剂的试验研究

由上分析可知, 无论采取哪种改性措施, 无论氯氧镁水泥体系中反应是否完全, 在高湿环境中, 氯氧镁水泥制品或早或迟总会出现返卤现象。若不能从根本上解决这个问题, 氯氧镁水泥制品将生机不再。为此, 我们从更换调和剂入手, 选用不含氯离子的可溶性盐水溶液取代氯化镁水溶液, 与  $\text{MgO}$  调制成浆体, 试验结果见表 3

试验方法与用氯化镁溶液作调和剂时完全相同, 经过长时间试验观察, 用这种新型调和剂配制的镁水泥制品, 无论在何种气候条件下, 均不会出现返卤现象。其原因在于体系中不含氯离子, 则从根本上除掉了制品返卤泛霜的内因。同时, 强度对比试验也表明, 由此种新型调和剂配制的镁水泥制品其强度也不低于用氯化镁溶液配制的氯氧镁水泥制品, 结果见表 4

表4 新型调剂强度对比试验结果

Table 4 Strength comparison between new mixed solution and chloride magnesium solution

试验编号 Number	调剂 Mixed solution	抗折强度 Bending strength (MPa)	抗压强度 Compressive strength (MPa)
12	1.21 g/cm <sup>3</sup> 氯化镁溶液 1.21 g/cm <sup>3</sup> Chloride magnesium solution	6.45	13.3
13	1.21 g/cm <sup>3</sup> 新型调剂 1.21 g/cm <sup>3</sup> New mixed solution	5.80	14.9
14	氯化镁溶液:新型调剂= 1:1 Chloride magnesium solution: New mixed solution= 1:1	6.44	15.0

强度试验采用水泥强度试验方法进行。料浆中均掺入占氧化镁重量 15% 的木屑作填充料。此外, 制品仍具有质轻、保温隔热性能好, 防火性能好等一系列优良性质。

### 3 结语

导致氯氧镁水泥制品返卤泛霜的根本原因是制品中存在着游离氯化镁, 各种改性措施只能减轻或推

迟制品返卤泛霜的出现, 要从根本上解决制品的返卤泛霜, 只能更换调剂, 选用不含氯离子的可溶性盐溶液取代氯化镁水溶液, 且不需加任何其他改性剂即可获得各种性能均优良的镁水泥制品。

致谢

莫测先、张俊、董健苗参加了课题试验工作, 在此谨致谢忱!

### 参考文献

- 1 涂平涛. 氯氧镁制品起卤泛霜成因及解决途径. 新型建筑材料, 1993, (2): 7~9.
- 2 王永华. 菱镁复合宝丽板的研制. 新型建筑材料, 1994, (7): 27~29.
- 3 邓德华, 张传美. 氯氧镁水泥制品起霜现象的原因及消除方法. 新型建筑材料, 1994, (5): 18~20.
- 4 于瀚. 关于氯氧镁水泥制品若干问题的讨论. 硅酸盐建筑制品, 1993, (5): 32~34.

(责任编辑: 莫鼎新)

(上接第 234 页 Continue from page 234)

### 2.5 分析应用

在所选条件下, 绘制标准曲线。标准曲线表明, 多巴胺浓度在  $5 \times 10^{-5}$  mol/L ~  $10^{-2}$  mol/L 范围内, 其催化电流与多巴胺浓度成线性关系。检测限为  $8.0 \times 10^{-2}$  mol/L。

### 2.6 干扰物质的影响

试验了多巴、抗坏血酸、肾上腺素、邻苯二酚、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $H_2O_2$ 等在电极上氧化还原行为。结果表明, 该修饰电极对儿茶酚胺类物具有不同程度的催化作用, 其中以对 DA 的催化效果最好。100 倍的  $Fe^{3+}$ 、200 倍的  $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 $H_2O_2$ 对测定均无干扰,  $10^{-4}$  mol/L 以上的抗坏血酸对测定有干扰。

表2 样品分析结果

Table 2 Determination results of DA in the samples

样品 Sample	加入量或标准 值 Added or standard value (mol/L)	测得值 Found (mol/L)	相对标准 偏差 K/S (%)	回收率 Recovery (%)
合成样 Synthetic sample	$10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-5}$ (5)	0.9	104
	$5 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$ (4)	1.5	106
	$8 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-4}$ (6)	2.1	95
多巴胺注射液 DA injection	$6.5 \times 10^{-2}$ (2.0 mg/mL)	$6.3 \times 10^{-2}$ (6)	1.9	

### 2.7 Nafion 修饰复合膜消除抗坏血酸干扰

由于抗坏血酸的氧化电位和 DA 的相近, 因此抗坏血酸对 DA 的测定有干扰。为此, 我们在掺磷钼杂多酸聚吡咯修饰 Pt 微电极的最外层涂上一层 Nafion 膜, 由于静电排斥作用, 可以清除抗坏血酸的干扰。

100 倍的抗坏血酸不干扰测定。实验表明, 电极的灵敏度没有明显的变化。

### 2.8 样品分析

对合成样品及多巴胺注射液中多巴胺含量 (标示浓度为 2.0 mg/mL) 进行了测定, 结果见表 2。

从结果可见, 所拟方法的回收率为 95% ~ 106%。本法测得值与标准值相符。

### 参考文献

- 1 林志红, 齐文建, 李义勇. 波菜组织微电极的研制及其对神经递质多巴胺在体测定的可行性研究. 分析化学, 1992, 20 (6): 628~632.
- 2 Gonon F, Buda M, Cespuuglic R, Jouret M, Pujol J F. Voltammetry in the striatum of chronic freely moving rats: detection of catechols and ascorbic acid. Anal. Chem., 1981, 223: 69.
- 3 胡深, 李培标, 程介克. 儿茶酚类神经递质的修饰微电极伏安法研究. 分析试验室, 1996, 15 (4): 1~3.
- 4 Tudos A J, Ozinga W J J, Poppe H, KOK W T. Transport of catechols through perfluorinated cation-exchange films on electrodes. Anal. Chem. 1990, 62: 367~374.
- 5 Joseph Wang and Meng Shan Lin Mixed plant Tissue-Carbon Paste Bioelectrode. Anal. Chem. 1988, 60: 1545~1548.
- 6 宋发益, 董绍俊. 同多钼酸聚吡咯薄膜修饰电极的制备及其电化学性能. 分析化学, 1992, 20 (10): 1140~1143.
- 7 金利通, 刘彤, 孙占贤等. 磷钼杂多酸修饰电极催化还原测定  $10_3$  与  $BrO_3$  的液相色谱电化学研究. 分析化学, 1993, 21 (10): 1117~1121.

(责任编辑: 莫鼎新 邓大玉)