

引文格式:张欢欢. 含钛高炉渣对贝利特水泥结构与水化特性的影响研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(3):161-168.

ZHANG Huanhuan. Research on the influence of titanium containing blast furnace slag on the structure and hydration characteristics of belite cement[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3):161-168.

含钛高炉渣对贝利特水泥结构与水化特性的影响研究

张欢欢

(郑州工程技术学院 土木工程学院, 河南 郑州 450000)

[摘要] 有研究表明 TiO_2 在水泥熟料烧制过程中可降低液相黏度并稳定 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相。当前,我国存有大量富含 TiO_2 及水泥材料成分的含钛高炉渣,本文以含钛高炉渣和水泥生料为原料,制备了具有优良干缩和抗化学侵蚀性能的贝利特水泥熟料(其主要成分为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$,含少量 C_3S),并探讨了含钛高炉渣添加量对熟料相组成、显微结构与水化特性的影响规律,深入研究了 Ti^{4+} 在熟料中的分布规律,得到以下主要结论:高炉渣的掺入有利于提高熟料的水化活性,增加抗压强度,空白水泥胶砂试样养护 3 d、7 d、28 d、90 d 的抗压强度分别为 20.3 MPa、27.2 MPa、42.3 MPa、53.8 MPa,掺入 4% 高炉渣,抗压强度分别升至 34.6 MPa、40.5 MPa、57.6 MPa、68.3 MPa;高炉渣提高熟料水化活性的机理为渣中的 TiO_2 与 MgO 可以减少和破坏富硅液相的硅氧网络结构,从而减低液相的黏度;结构性差异因子 D 与半径差异百分比 C 值计算结果说明,相比熟料中的其他离子, Ti^{4+} 倾向取代 Fe^{3+} 固溶于贝利特熟料物相,以 C_4AF 为代表的中间相; Ti^{4+} 的固溶不仅可使得熟料中物相晶格发生畸变,水化活性得到提高,还能抑制 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 转变为无水化活性的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,促进 f-CaO 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 反应生成 C_3S 。该研究为含钛高炉渣的高效清洁利用提供了理论研究基础。

[关键词] 含钛高炉渣; 贝利特水泥; TiO_2 ; 水化活性; 晶格畸变; $\beta\text{-C}_2\text{S}$; C_3S ; 抗压强度

[中图分类号] TF5; X757 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0161-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.017

0 引言

四川攀枝花地区蕴藏着储量丰富的钒钛磁铁矿,该资源经提钒炼铁后产生了大量的含钛高炉渣。据统计,该地区的含钛高炉渣已高达 8 000 多万吨,并以每年 300~600 万 t 的速度递增,大量含钛高炉渣处于露天堆置状态^[1]。目前含钛高炉渣的大宗利用主要是用作水泥混合材、混凝土掺合料与制备免烧砖等建筑制品,如中国学者吕伟等^[2]将水泥熟料与 20%~40% 的高炉渣混合,成功制备出硅酸盐水泥材料,通过研究发现,含钛高炉渣的水化活性较低,过量掺入将显著降低胶砂试样的强度。许莹

等^[3]也持相似的观点,认为含钛高炉渣水化活性低,引入该材料不利于提高制品的抗压强度,为提高其火山灰活性,采用 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 复合激发剂。更重要的是,上述方法虽然能解决含钛高炉渣堆积的问题,但并未实现 Ti 资源的高效利用。

基于含钛高炉渣具有较高的 Ti 品位,被广泛用于制备各种功能材料。邹爽等^[4]以含钛高炉渣为主要原料,开发出一种抗菌效果良好的光催化材料。此外,含钛高炉渣还可应用在空气净化、水净化、自净化与防污防雾等领域^[5]。然而在钒钛磁铁矿的冶炼过程中,配方及工艺参数的调整,会导致高炉渣含 Ti 成分及物相比较为复杂,这影响了材料的反应活性。有研究指出采用煅烧、掺杂及表面改性等技术可提高反应活性^[6]。现阶段研究者也普遍采用酸浸法、氨水沉淀法与选择性富集-分选法提取渣中 Ti 资源^[7],虽然该方法技术成熟、资源回收效率高,但同时也会产生废水与废渣。

贝利特水泥也称为低热硅酸盐水泥,是一种以

[收稿日期] 2024-12-28

[第一作者] 张欢欢(1990—),女,河南开封人,硕士,讲师,主要从事混凝土材料及建筑结构抗震方面的研究。

[基金项目] “十三五”国家重点研发计划(2018YTC1996488);河南省科技攻关计划项目(2020YBC08396)。

β - C_2S 相为主,含有少量 C_3S 的低水化热水硬性胶凝材料^[8],具有优良的干缩和抗化学侵蚀性能,被广泛用于机场、高速公路、路标桥与水库等大体积混凝土工程。相比合成以 C_3S 为主晶相的硅酸盐水泥,制备贝利特水泥所需能耗低,排放的 CO_2 少^[9]。因此生产贝利特水泥有利于构建资源节约型与环境友好型社会。虽然贝利特水泥后期强度高,特别是 1 a 龄期强度能超过 C_3S ,但早期强度的不足限制了其在工程中的应用。据报道, β - C_2S 属于岛状结构,通过固溶杂质离子,能提高晶体内部 $[CaO_x]^{2x-2}$ 多面体共面结构的数量,缩短水化过程中离子的迁移路程,加快熟料的水化速度,提高贝利特水泥的早期活性^[9]。

作为水泥熟料中的微量组分, TiO_2 在水泥熟料的烧制过程中不但可降低液相黏度,还能稳定 β - C_2S 相。张巨松等^[10]认为 TiO_2 能固溶于 β - C_2S 相中,抑制该物相在冷却过程中转变为无水化活性的 γ - C_2S 。也有文献报道, Ti^{4+} 能取代 Ca^{2+} 形成固溶体,诱使 C_2S 晶体畸变,促进水泥水化^[112]。此外,Sang 等^[12]研究

发现, Ti^{4+} 能通过替换熟料中 Fe^{3+} 与 Al^{3+} 形成固溶体,激发 C_4AF 的水化活性。虽然目前已有较多的文献记载了 TiO_2 对贝利特水泥结构与性能的影响规律,但作为一种工业废弃物,含钛高炉渣调控贝利特水泥水化特性的研究还未见报道。因此本文以四川某含钛高炉渣为添加剂,制备了一种含钛高炉渣改性的贝利特水泥,研究了其调控水泥组成、结构与性能的规律,研究结果为含钛高炉渣的高效利用提供了理论依据。

1 原料及方法

1.1 试验原料

试验用含钛高炉渣(以下简称“高炉渣”)来自四川攀枝花地区,水泥生料取自四川攀枝花某水泥厂。表 1 记录了相关原料的化学组成,表 2 记录了高炉渣的粒度分布。从表 1 可知,该高炉渣含有 30.55% CaO 、22.30% TiO_2 、14.23% SiO_2 与 4.41% Al_2O_3 。从表 2 可知,该高炉渣颗粒粒度较粗,仅有 18.60% 颗粒粒径小于 0.074 mm。

表 1 原料的化学成分(质量比)

Table 1 Chemical composition of raw materials (mass percent)

原料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	V_2O_5	TiO_2	SO_3	烧失量
高炉渣	16.25	13.03	33.55	7.26	4.77	0.49	0.20	19.30	0.49	4.66
水泥生料	14.23	4.41	38.95	3.68	3.69	0.04	—	—	0.51	34.49

表 2 尾矿的粒度分布组成(质量比)

Table 2 Size distribution of taling (mass percent)

粒度范围/mm	-0.17 ~ +0.14	-0.14 ~ +0.105	-0.105 ~ +0.074	0.074 ~ +0.03	-0.03
含量分布/%	20.24	33.91	27.25	13.25	5.35

1.2 试验试剂与设备

石膏购自国药集团化学试剂有限公司,粒径为 0~0.020 mm,品级为分析纯。球磨机型号为 LD-QM1L,产自中国莱恩德有限公司。压机型号为 YLJ-40T-SJ,产自合肥晶科有限公司。干燥箱型号为 DHG-9030A,产自上海叶拓有限公司。高温箱式电阻炉的型号为 SX1700,产自洛阳炬星窑炉有限公司。

1.3 试验方法

将球磨过筛(孔径为 0.074 mm)的高炉渣与水泥生料按设计质量比例混匀,然后引入 25% (相对于混合料质量)的水,采用 5 MPa 压强制备出尺寸为

$\Phi 140$ mm \times 60 mm 的圆片状生坯;接着将坯体放入干燥箱,在 80~90 $^{\circ}C$ 环境下干燥 24 h,最后将坯体以 10 $^{\circ}C/min$ 升温至 950 $^{\circ}C$,保温 1 h,再以 5 $^{\circ}C/min$ 升温至设定温度,保温 3 h;样品急速空冷得到水泥熟料。粉碎后的熟料与 2.5% (质量比)石膏复配,制备出贝利特水泥。

采用荷兰帕纳科公司生产的 advanced-型 X 射线荧光光谱仪(XRF)检测试样的化学组成;基于 GB/T 176—2017《水泥化学分析方法》标准,采用乙二醇法测试水泥熟料中游离态 CaO 的含量;采用美国安捷伦公司生产的 NEXION 350X 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试试样中 Ti 含量,

测试前先用 HCl-HNO₃-HF-HClO 混合酸消解试样;采用日本理学公司产的 D/MAX-III 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成;采用日本株式会社产的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)分析试样的微观结构;采用英国牛津公司生产的 HORIBAEX-350 型能谱仪(EDS)检测试样的微区成分;根据文献[13]所述方法萃取熟料中硅酸盐相和中间相;基于 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》标准检测硅酸盐水泥的物理性能。

根据 Hume-Rothery 经验公式可知,外来离子取代熟料晶体离子的能力与两者半径的差值密切相关,按式(1)计算离子半径差异百分比 C 值,以评价外来离子固溶的难易程度。

$$C = \frac{r_1 - r_2}{r_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: r_1 是半径较大离子的半径, nm; r_2 是半径较小离子的半径, nm;

当 $C < 15\%$ 时,外来离子能通过取代形成连续固溶体;当 $15\% < C < 30\%$ 时,外来离子可有限固溶于熟料晶体中;当 $C > 30\%$ 时,外来离子不能固溶于熟料晶体。

事实上,除了离子半径外,离子类型、键性质与离子价态也是影响固溶效果的重要因素,因而提出结构性差异因子 D , 计算过程如式(2)所示。

$$D = \left| \frac{Z\Delta x(R_m - R)}{R_m} \right| \quad (2)$$

式中: R 为外来离子的半径, pm; R_m 为熟料晶体离子的半径, pm; Δx 为不同离子的电负性差值; Z 为外来离子的价态。

2 结果与分析

2.1 含钛高炉渣对熟料游离态 CaO 含量的影响

图1是水泥熟料中游离态 CaO 含量随高炉渣添加量变化的关系曲线。从图1可知,随煅烧温度的升高,熟料中游离态 CaO 含量逐渐下降。图1还表明,高炉渣的引入导致熟料中游离态 CaO 含量逐渐下降。当烧成温度为 1 360 °C 时,空白试样含 2.69% 游离态 CaO, 引入 6.0% 高炉渣后,游离态 CaO 含量降至 0.35%。得益于高炉渣含有较多的 MgO 与 TiO₂, Mg²⁺ 和 Ti⁴⁺ 能在高温溶入液相并降低其黏度^[14]。故引入这些氧化物能降低液相的黏度^[14], 促进 CaO 与 C₂S 反应生成 C₃S。

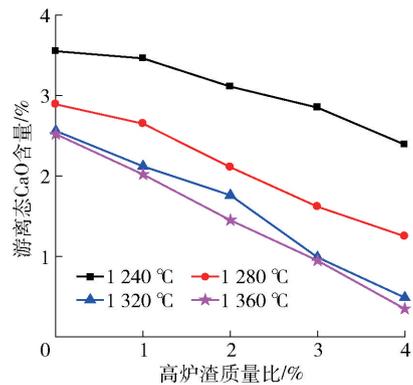


图1 水泥熟料中游离态 CaO 的含量随高炉渣添加量变化的关系曲线

Fig. 1 The relationship between the free CaO content in cement clinker and the high slag addition amount

2.2 含钛高炉渣对熟料相组成和显微结构的影响

图2是经 1 360 °C 煅烧后熟料的 XRD 图谱。由图2可见,空白样品的主晶相为 β -C₂S 与 C₃S, 此外还含少量 γ -C₂S, f-CaO, C₄AF 与 C₃A。随高炉渣的引入,熟料的物相组成发生了显著变化。掺入高炉渣后, f-CaO 相衍射峰的强度逐渐减弱,而 C₃S 相衍射峰的强度逐渐增加。这是因为高炉渣含较多 MgO 与 TiO₂ 组分, MgO 能破坏富硅液相的硅氧网络

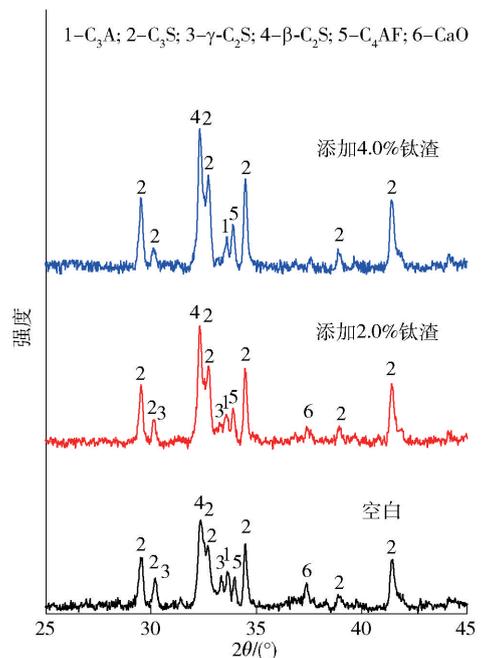


图2 不同熟料试样的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of various clinker samples

结构,降低液相的黏度。熔渣离子理论也表明, Ti^{4+} 在一定程度上可降低液相中硅氧网络结构的聚合程度^[15],进而能降低液相的黏度,促进 $f-CaO$ 与 $\beta-C_2S$ 反应生成 C_3S 。此外,从图中还可观察到,增大高炉渣的掺入量, $\gamma-C_2S$ 衍射峰的强度逐渐下降。在降温过程中, $\beta-C_2S$ 会发生相变反应转变成 $\gamma-C_2S$,一旦 Ti^{4+} 取代 Ca^{2+} 固溶于 C_2S ,上述相变过程将被抑制,从而导致高温型 $\beta-C_2S$ 稳定在制品中^[16]。相比 $\gamma-C_2S$, $\beta-C_2S$ 水化活性大,因此掺入高炉渣有助于提高熟料的水化特性。

有研究发现, Ti^{4+} 既能固溶于以 C_3S 与 C_2S 为代表的硅酸盐相,又能固溶于 C_4AF 与 C_3A 中间相^[16]。为详细探讨 Ti^{4+} 在不同物相中的固溶行为,本研究采用蔗糖-氢氧化钾溶液与水杨酸-甲醇溶液分别萃取水泥熟料,得到硅酸盐相与中间相。图3与图4分别是萃取后得到的硅酸盐相与中间相的XRD图谱。

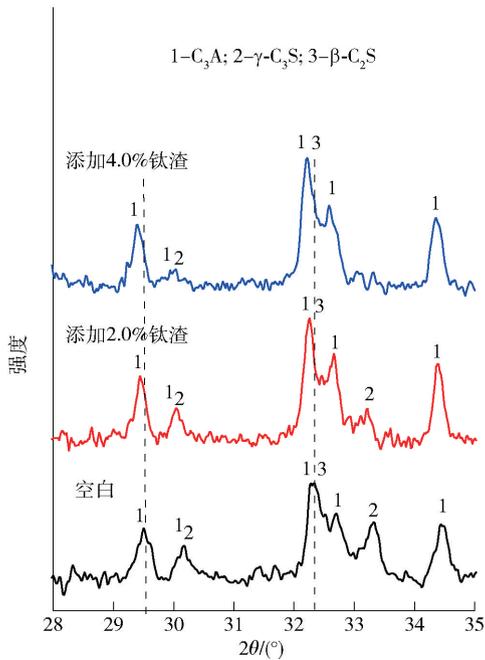


图3 高炉渣对硅酸盐相结构的影响

Fig.3 The influence of blast furnace slag on the structure of silicate phase

从图3可见,硅酸盐相试样含 C_3S 与 C_2S 。据报道,当外来离子掺杂固溶时,合成的 T_2 与 T_1 型 C_3S 会转变为 M_1 型 C_3S ^[12]。从图3可见,空白试样中 C_3S 相为 M_1 型,这得益于该试样含少量 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 与 MgO 。这些氧化物会与 C_3S 反应生成固溶

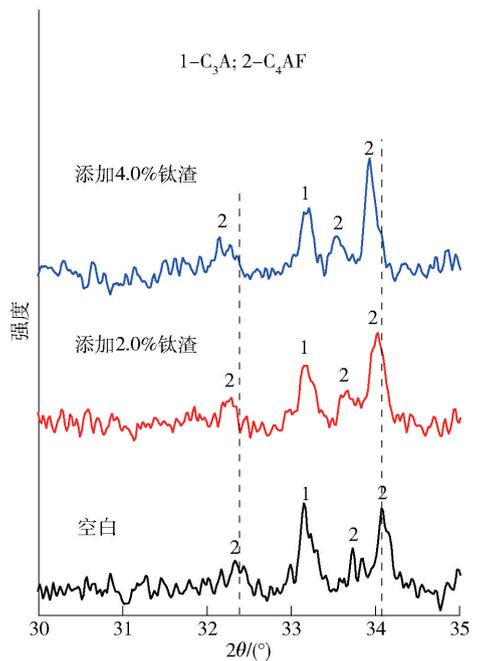


图4 高炉渣对中间相结构的影响

Fig.4 The influence of blast furnace slag on the intermediate phase

体,促进相变反应生成 M_1 型 C_3S 。随着高炉渣的引入, C_3S 相衍射峰逐渐向低角度偏移,结合后续的EDS分析结果,说明部分 Ti^{4+} 固溶于 C_3S ,导致该物相的晶面间距增大。从图3还可看出,高炉渣的掺入不仅抑制了 $\gamma-C_2S$ 的生成,还导致 $\beta-C_2S$ 衍射峰向低角度偏移。这是因为 Ti^{4+} 的半径(108 pm)大于 Si^{4+} (41 pm) 与 Ca^{2+} (98 pm),该离子固溶于 C_2S 与 C_3S 后,物相晶胞中硅氧四面体膨胀变形,晶面间距增大,使得材料的水化活性得到改善。

图4是中间相的XRD图谱。从图4可见,空白样品中中间相含 C_4AF 及 C_3A 。随高炉渣的掺入, C_3A 相衍射峰的强度逐渐减弱,而 C_4AF 相衍射峰的强度逐渐增加。如表1所示,高炉渣中 Fe_2O_3 含量较水泥生料丰富,引入高炉渣可促进 C_3A 与 Fe_2O_3 反应,生成 C_4AF ^[16],因此掺入高炉渣抑制了 C_3A 相的生成。从图4还可观察到,掺入高炉渣导致 C_4AF 衍射峰明显向低角度偏移。这是由于 Ti^{4+} 通过取代 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 固溶于 C_4AF ,导致 C_4AF 的晶面间距增大,物相的水化活性得到显著改善。

为定量分析 Ti^{4+} 在硅酸盐相和中间相中分布规律,测试了中间相与硅酸盐相中 Ti^{4+} 含量,并计算了 Ti^{4+} 在两相中固溶含量,结果见图5。

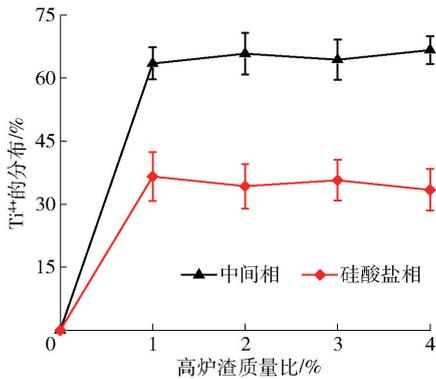


图5 Ti^{4+} 在硅酸盐相和中间相的分布规律

Fig. 5 The distribution of Ti^{4+} in silicate and intermediate phases

由图5可知,高炉渣掺入后, Ti^{4+} 在中间相和硅酸盐相中分布规律变化不显著。相比硅酸盐相, Ti^{4+} 倾向在中间相中固化,当引入质量比5%的高炉渣后,62.36% (质量比) Ti^{4+} 固化于中间相,37.64% Ti^{4+} 固化于硅酸盐相。据文献^[9]报道,大部分 Ti^{4+} 能固溶于以 C_4AF 与 C_3A 为代表的中间相,这与本研究的结果相一致。

为进一步探索 Ti^{4+} 在中间相固化的机理,分别计算了 Ti^{4+} 与 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 之间的 D 值和 C 值,计算结果见图6。由图6可得, Ti^{4+} 与 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 与 Fe^{3+} 之间的 D 值较小,且较为接近。相比之下, Ti^{4+} 与 Si^{4+} 、 Ti^{4+} 与 Ca^{2+} 之间的 D 值高达 0.94 与 0.67,说明相比于含 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 的硅酸盐相, Ti^{4+} 更倾向于取代 Al^{3+} 和 Fe^{3+} ,固溶于中间相。从 C 值的变化规律可见, Ti^{4+} 与 Fe^{3+} 的半径最为接近,两者的 C 值为 11.76%,说明 Ti^{4+} 有取代 Fe^{3+} 的结构基础。 Ti^{4+} - Ca^{2+} 与 Ti^{4+} - Al^{3+} 之间的 C 值分别为 29.31% 与 24.47%。相比之下, Ti^{4+} - Si^{4+} 之间的 C 值最大。综合 D 和 C 值分析结果认为, Ti^{4+} 最有可能取代 Fe^{3+} ,然后依次是 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 与 Si^{4+} 。该顺序与图5得到的结果相一致。

图7是经 1360 °C 烧成熟料试样的 SEM 形貌图及 EDS 谱图。从图7(a)可见,在空白试样中,椭圆状 C_3S 颗粒(点1)含有少量 Al、Mg 与 Fe 元素。这是因为 C_3S 能固溶 Al_2O_3 、 MgO 与 Fe_2O_3 形成阿利特固溶体,导致 C_3S 在一种非稳定状态下生长,最终以 M_1 型结构结晶。这种固溶现象同样出现于 C_2S 晶粒处(点2)。随着高炉渣的掺入, C_3S 晶粒的尺寸

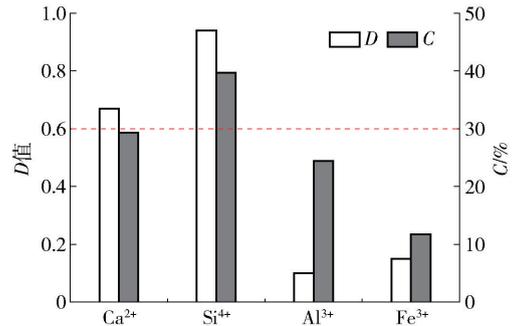


图6 Ti^{4+} 与熟料其他离子的 C 值和 D 值

Fig. 6 C and D values of Ti^{4+} and other ions in the clinker

(点4)逐渐增大。高炉渣中 MgO 与 TiO_2 组分在高温溶入液相,降低了液相的黏度,促进了 C_3S 晶粒的生长。从图7还可观察到, C_3S 、 C_2S (点5)与 C_4AF 颗粒(点6)含有少量的 Ti 元素,表明 Ti^{4+} 已固溶于上述物相,从而赋予熟料良好的水化活性。这与图2~图4的结果相互印证。

2.3 含钛高炉渣对贝利特水泥水化特性的影响

图8是不同熟料的水化放热速率曲线。从图8(a)可知,高炉渣的引入不但加速了熟料的初期水化反应,还增大了熟料的初期水化热。水化初期, C_4AF 与水反应,放出热量。图5表明,高炉渣的掺入导致 C_3A 吸收 Fe_2O_3 生成 C_4AF ,此外, Ti^{4+} 的掺杂造成 C_4AF 晶体畸变,提高了该物相的水化活性,因此水化初期的放热速率及放热量随高炉渣的引入显著提高。此外文献^[17]报道, C_4AF 的水化活性还受 Fe/Al 比的影响,该比值越小, C_4AF 的水化活性就越大。从图6可知, Ti^{4+} 取代 Fe^{3+} 的概率明显大于 Al^{3+} ,因此 Ti^{4+} 的固溶可能会降低 C_4AF 的 Fe/Al 比,这也有助于促进熟料的初期水化^[17]。图8(b)为熟料诱导期、加速期和衰减期的放热速率。从图8(b)可见,随着高炉渣的引入,主放热峰的面积明显增大。该阶段的放热量主要来源于 C_3S 的水化。如图2~3所示,高炉渣的掺入不但促进了 C_3S 的合成,还导致部分 Ti^{4+} 固溶于 C_3S 相使其晶格畸变,水化活性提高。因此随高炉渣的掺入,熟料主放热峰的热量明显增大。

图9是胶砂试样的抗压强度随高炉渣添加量变化的关系曲线。从图9可知,引入高炉渣能显著改善胶砂试样不同期龄的抗压强度。空白试样的 3 d、7 d、28 d、90 d 抗压强度为 20.3 MPa、27.2 MPa、

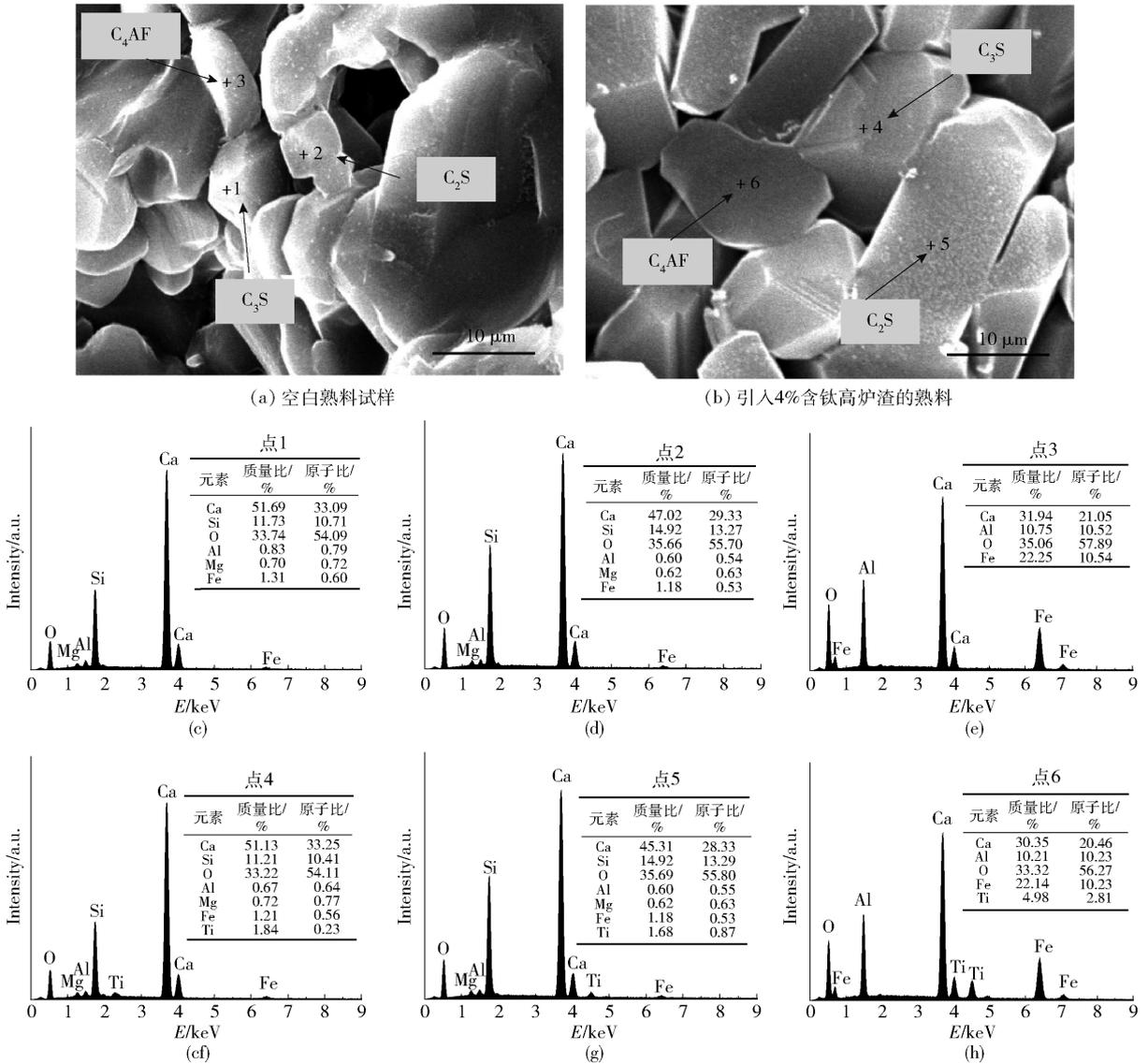


图7 不同熟料的SEM形貌图及EDS谱图

Fig.7 SEM image and EDS patterns of different samples

42.3 MPa, 53.8 MPa。引入4%高炉渣后, 试样3 d、7 d、28 d、90 d 抗压强度分别升至 34.6 MPa、40.5 MPa、57.6 MPa、68.3 MPa。胶砂试样强度的变化规律与熟料的相组成和显微结构密切相关。根据图2~图4可知, 高炉渣的掺入导致部分TiO₂固溶于C₄AF, 这有效激发了C₄AF的水化活性, 从而改善了胶砂试样的3 d抗压强度。此外引入高炉渣不仅促进了C₃S生成, 还导致C₃S晶型畸变(图3), 这有效促进了C₃S的水化放热, 从而有效提高了样品的28 d强度。另一方面, Ti⁴⁺的固溶抑制了C₂S在冷却过程转变为无水化活性的γ-C₂S, 因此胶砂试

样的90 d抗压强度随高炉渣的掺入显著增大。

3 结论

为高效综合利用含钛高炉渣, 本研究以四川某含钛高炉渣为添加剂制备了低水化热的贝利特水泥熟料, 研究了高炉渣调控熟料相组成与显微结构的机理, 探讨了Ti⁴⁺在熟料中分布规律, 最终分析了高炉渣提高熟料水化特性的原因。

1) 高炉渣的掺入降低了液相黏度, 加速了游离态CaO与β-C₂S反应生成C₃S。高炉渣中Ti⁴⁺能固溶于C₃S相, 使得C₃S的晶面间距增大, 水化活性提高。

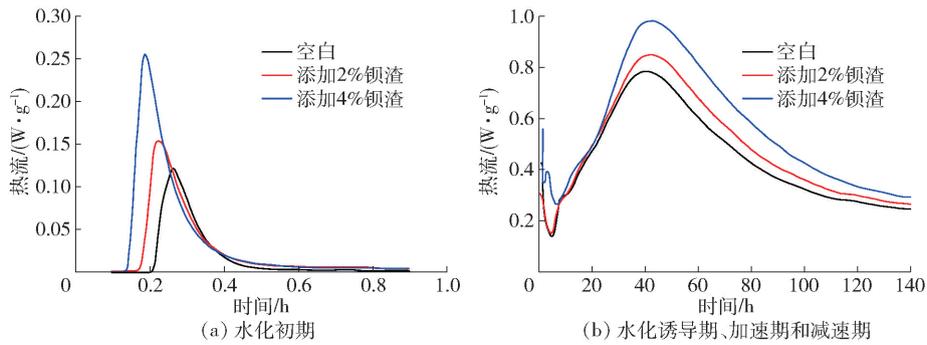


图8 高炉渣对水泥熟料水化热的影响

Fig. 8 The effect of blast furnace slag on the hydration heat of cement clinker

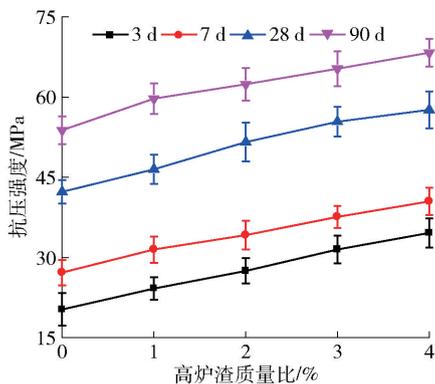


图9 高炉渣对养护不同期龄的胶砂试样强度的影响

Fig. 9 The effect of blast furnace slag on the strength of rubber sand samples for different curing ages

2) 高炉渣中 Ti^{4+} 能进入 C_2S 晶格, 抑制 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在冷却过程中转化为无水化活性的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 赋予 C_2S 相更好的水化活性。

3) 高炉渣中大部分 Ti^{4+} 固溶在以 C_4AF 为主的中间相, 导致该物相晶格畸变, 衍射峰向小角度偏移, 这有助于提高熟料的初期水化速率, 赋予制品理想的早期抗压强度。

4) Ti^{4+} 固溶于 C_4AF , C_3S 和 C_2S , 激发了上述物相的水化活性, 显著改善贝利特水泥胶砂试样的抗压强度。掺入 4% 高炉渣后, 胶砂试样的 3 d、7 d、28 d、90 d 抗压强度分别从空白试样的 20.3 MPa、27.2 MPa、42.3 MPa、53.8 MPa 升至 34.6 MPa、40.5 MPa、57.6 MPa、68.3 MPa。

[参考文献]

[1] HAN Jiqing, ZHANG Jing, ZHANG Jiahao, et al. Recovery of Fe, V, and Ti in modified Ti-bearing blast furnace slag [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(1):

333 - 344.

- [2] 董海刚. 从含钛高炉渣中回收钛的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
DONG Haigang. A fundamental investigation on recovery of titanium from titanium-bearing blast furnace slag [D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [3] 许莹, 张晓蒙, 施展. 含钛高炉渣制备免烧免蒸砖的研究[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(8): 53 - 55.
XU Ying, ZHANG Xiaomeng, SHI Zhan. Research on the preparation of unburned and steam free bricks from titanium containing blast furnace slag [J]. New Building Materials, 2015, 42(8): 53 - 55.
- [4] 邹爽, 王辉, 杨和. 含钛高炉渣的抑菌性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(3): 66 - 69.
ZOU Shuang, WANG Hui, YANG He. Study on the antibacterial properties of titanium containing blast furnace slag [J]. Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(3): 66 - 69.
- [5] ZHANG R, HOU Y, FAN G, et al. Gas-based reduction and carbonization of titanium minerals in titanium-bearing blast furnace slag: a combined thermodynamic, experimental and DFT study [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(12): 7586 - 7599.
- [6] SONG N, CAI Y, SUN L, et al. Efficient recycling blast furnace slag by constructing Ti-embedded layered double hydroxide as visible-light-driven photocatalyst [J/O]. Materials, 2022, 15(4): 1514; HYPERLINK "https://doi.org/10.3390/ma15041514" https://doi.org/10.3390/ma15041514.
- [7] LI L, JIANG T, WEN J, et al. Preparation of lightweight calcium silicate board with low chlorine dissolution rate using ti-extracted blast furnace slag and fly ash [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023(3): 1084 - 1089.
- [8] JIANG C, JIANG L, TANG X, et al. Evaluation of frost damage on high-belite cement concrete based on vickers hardness and ultrasonic theory [J]. Magazine of Concrete Research, 2022, 9(10): 74 - 75.
- [9] ISTERI V, OHENOJA K, HANEIN T, et al. Ferritic calcium sulfoaluminate belite cement from metallurgical industry residues

- and phosphogypsum: Clinker production, scale-up, and microstructural characterisation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 154: 106715 – 106716.
- [10] 张巨松, 张添华, 郑万荣, 等. 氧化钛对硅酸二钙形成的影响 [J]. *沈阳建筑大学学报: 自然科学版*, 2006, 22(3): 5 – 6. ZHANG Jusong, ZHANG Tianhua, ZHENG Wanrong, et al. The effect of titanium oxide on the formation of dicalcium silicate [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science Edition*, 2006, 22 (3): 5 – 6.
- [11] VOLKONSKII B V, MAKASHEV S D, SHTEJERT N P. Effect of phosphorus, titanium, manganese and chromium compounds on the clinkering processes and the quality of cement [J]. *Tsement*, 2022, 6: 17 – 19.
- [12] SHANG D C, WANG M G, XIA Z S, et al. Incorporation mechanism of titanium in portland cement clinker and its effects on hydration properties [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 146: 344 – 349.
- [13] 商得辰. 重金属离子在水泥熟料中的固化行为及作用机理研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- SHANG Dechen. Study on the solidification behavior and mechanism of heavy metal ions in cement clinker [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [14] GAO Y, BIAN L, LIANG Z. Influence of B_2O_3 and TiO_2 on viscosity of titanium-bearing blast furnace slag [J]. *Steel Research International*, 2014, 86(4): 386 – 390.
- [15] ZHANG X, WANG S, ZHAO J, et al. Influence of B_2O_3 on the thermophysical properties of molten blast furnace slag [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, 615: 122429.
- [16] 冯庆革, 梁思亮, 杨义, 等. FeS 与 TiO_2 共存对水泥熟料中 Ti 的固化与迁移及矿物组成的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(5): 1453 – 1461. FENG Qingge, LIANG Siliang, YANG Yi, et al. The Influence of Coexistence of FeS and TiO_2 on the Solidification, migration, and mineral composition of Ti in cement clinker [J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2021, 40 (5): 1453 – 1461.
- [17] WANG H, LEON D D, FARZAM H. C_4AF Reactivity-chemistry and hydration of industrial cement [J]. *Aci Materials Journal*, 2014, 111(2): 201 – 210.

Research on the influence of titanium containing blast furnace slag on the structure and hydration characteristics of belite cement

ZHANG Huanhuan

(Department of Civil Engineering, Zhengzhou University of Engineering and Technology, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Some studies suggest that TiO_2 can reduce the viscosity of the liquid phase and stabilize the $\beta-C_2S$ phase during the calcination of cement clinker. Currently, there is a large amount of titanium-containing blast furnace slag stockpiled in China, which contains a significant amount of TiO_2 and cement raw material components. In this study, titanium-containing blast furnace slag and cement raw materials were taken as raw materials to prepare belite cement clinker with excellent dry shrinkage and chemical resistance properties, which was composed of large amount $\beta-C_2S$ and a small amount of C_3S . The study investigated the influence of titanium-containing blast furnace slag addition on the phase composition, microstructure, and hydration characteristics of the clinker, and conducted an in-depth study on the distribution pattern of Ti^{4+} in the clinker, leading to the following main conclusions. The addition of blast furnace slag enhanced the hydration activity of the clinker and increased compressive strength. The compressive strengths of blank cement mortar specimens cured for 3 days, 7 days, 28 days, and 90 days were 20.3 MPa, 27.2 MPa, 42.3 MPa, and 53.8 MPa, respectively. When 4% blast furnace slag was added, the compressive strengths increased to 34.6 MPa, 40.5 MPa, 57.6 MPa, and 68.3 MPa, respectively. The mechanism by which blast furnace slag enhanced the hydration activity of clinker was that the TiO_2 and MgO in the slag reduce and disrupt the silicon-oxygen network structure of the silica-rich liquid phase, thereby lowering the viscosity of the liquid phase. The results of the structural difference factor D and radius difference percentage C calculations indicated that, compared to other ions in the clinker, Ti^{4+} tends to replace Fe^{3+} and dissolve into the belite clinker phase, such as the intermediate phase C_4AF . The solid solution of Ti^{4+} not only causes lattice distortion in the clinker phases, thereby enhancing hydration activity, but also inhibits the transformation of $\beta-C_2S$ into $\gamma-C_2S$ with no hydration activity, promoting the reaction between f-CaO and $\beta-C_2S$ to form C_3S . This study provides a theoretical foundation for the efficient and clean utilization of titanium-containing blast furnace slag.

Key words: titanium-containing blast furnace slag; portland cement; TiO_2 ; hydration activity; lattice distortion; $\beta-C_2S$; C_3S ; compressive strength