



高钛型高炉渣粉的活性激发及其在 混凝土中的应用

周孝军¹, 鲁 莉¹, 周贤良^{1*}, 杨元意², 敖进清³

(1. 西华大学建筑与土木工程学院, 四川 成都 610039; 2. 西南石油大学土木工程与测绘学院, 四川 成都 610500;
3. 西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

摘 要:高钛型高炉渣作为普通工业固体废物, 由于其 TiO_2 含量较高且主要矿物成分均为结晶性较强的稳定性矿物, 致使其活性较低、利用率不高, 大多处于堆积状态。为更好地解决高钛型高炉渣活性较低、利用率不高的问题, 从高钛型高炉渣粉特性入手, 阐述了高钛型高炉渣粉作为辅助性掺合料机械活化、化学激发、复合活化激发、复合其他掺合料共同激发的四种活性激发方式, 并分析了四种活性激发方式的激发机理。同时, 探讨了高钛型高炉渣粉作为辅助性掺合料对混凝土工作性能、力学性能、耐久性能的影响研究现状与影响机理, 评价了高钛型高炉渣粉的环境性能及经济效益, 指出了高钛型高炉渣粉活性激发存在的不足与活性提升发展方向, 为高钛型高炉渣实现更好的资源化利用提供参考。

关键词:高钛型高炉渣; 活性; 机械活化; 化学激发; 复合活化激发; 辅助性掺合料; 混凝土性能

中图分类号: X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)01-0086-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.01.013

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

A review on the activation of high-titanium blast furnace slag powder and its application in concrete

ZHOU Xiaojun¹, LU Li¹, ZHOU Xianliang^{1*}, YANG Yuanyi², AO Jinqing³

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, Sichuan, China; 2. School of Civil Engineering and Geomatics, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, Sichuan, China)

Abstract: High-titanium blast furnace slag, as an ordinary industrial solid waste, is characterized by low activity and low utilization rate due to its high TiO_2 content and predominantly crystalline and stable mineral components, resulting in its accumulation. To better address the issues of low activity and utilization of high-titanium blast furnace slag, this review commences with an analysis of its powder properties and elaborates on four activation methods: mechanical activation, chemical activation, composite activation, and combined activation with other admixtures. The activation mechanisms of these four methods are also analyzed. Furthermore, the current research status and mechanisms of the influence of high-titanium blast furnace slag powder as an auxiliary admixture on the workability, mechanical prop-

收稿日期: 2024-05-27

基金项目: 四川省自然科学基金项目 (2024 NSFSC0163); 西华大学人才引进项目 (Z241078)。

作者简介: 周孝军, 1985 年出生, 男, 湖北监利人, 博士, 副教授, 长期从事高性能水泥混凝土材料技术开发等方面的研究工作, E-mail: xjzhouedu@163.com; * 通讯作者: 周贤良, 1993 年出生, 男, 四川宜宾人, 博士, 讲师, 长期从事固废建材资源化综合利用等方面的研究工作, E-mail: Xianliangzhou@163.com。

erties, and durability of concrete are discussed. The environmental performance and economic benefits of high-titanium blast furnace slag powder are evaluated, and the shortcomings and future directions for enhancing its activity are pointed out. This study provides a reference for achieving better resource utilization of high-titanium blast furnace slag.

Key words: high-titanium blast furnace slag, activity, mechanical activation, chemical activation, composite activation, auxiliary admixture, concrete performance

0 引言

我国庞大的固定资产投资和基础设施建设规模,使其成为了世界上最大的水泥消费国^[1]。水泥作为混凝土中最常用的胶凝材料,在生产过程中会导致大量的碳排放^[2]。而“十四五”是我国实现碳达峰碳中和目标的关键时期,也是土木工程材料低碳发展的关键时期。因此,寻找可部分代替水泥的辅助性掺合料是有必要的,而工程上广泛应用的粉煤灰也因减排要求受到限制,导致“假粉煤灰”层出不穷^[3],严重影响施工效率与工程质量。故亟需探索出新的绿色辅助性掺合料。

高钛型高炉渣是以钒钛磁铁矿为原料冶炼生铁时所排放的工业固体废物。我国当前堆积的高钛型高炉渣量已达 8 000 多万 t,并以每年 300 多万 t 的速度增加,而利用率每年不到 3%^[4-5],且堆积量主要集中于攀西地区^[6],其堆放不但会占用大量的土地,造成严重的环境污染和资源浪费,而且会给相关企业带来经济发展的压力。ZHOU 等^[7]、ZHANG 等^[8]将其作为粗、细集料替代砂石应用于混凝土中,表明其具有“蓄水-释水”、增加强度与改善混凝土自收缩的作用。同时,也有研究将其作为水泥混合材使用^[9-10],但由于最新的《通用硅酸盐水泥》(GB175-2023)标准规定,以钒钛磁铁矿为原料在高炉冶炼生铁时所得的矿渣 TiO_2 含量不得超过 10%,限制了其应用推广。也正是因为其 TiO_2 含量较高,且与其他渣相比具有稳定的内部矿物相,致使其活性较低,大多处于堆积状态^[11]。而有研究表明,高钛型高炉渣粉通过不同方式的活性激发后可提升活性,从而作为绿色辅助性掺合料使用,进而提高其利用率、减少堆积,这将是高钛型高炉渣的又一有效应用途径。如王帅等^[12]通过机械活化研究了不同细度的高钛型高炉渣粉所制备的混凝土用掺合料,得出高钛型高炉渣粉后期活性会随细度增大而提升。杨华美^[13]表示,通过掺入适量的化学激发剂可改善高钛型高炉渣粉的早期活性。孙金坤等^[14]使用高钛型高炉渣粉复合其他掺合料共同激发,制备了一种新的复

合掺合料,并将其成功应用到了道路混凝土工程。

因此,笔者从高钛型高炉渣粉特性入手,阐述了高钛型高炉渣粉作为辅助性掺合料的活性激发方式及掺入混凝土对其工作性能、力学性能、耐久性能的影响研究现状,评价了高钛型高炉渣粉的环境性能及经济效益,以期减少水泥用量并促进高钛型高炉渣粉在混凝土中的应用推广,达到绿色低碳、固废友好利用的效果。

1 高钛型高炉渣粉特性

1.1 种类

含钛高炉渣根据 TiO_2 含量可分为低钛型高炉渣、中钛型高炉渣、高钛型高炉渣^[15]。我国攀西地区的含钛高炉渣属于高钛型高炉渣,是典型的低活性工业固体废物^[11]。常见的高钛型高炉渣根据不同的预处理方式主要分为两种:一种是水淬急冷高钛型高炉渣,另一种是自然冷却高钛型高炉渣。经水淬急冷的高钛型高炉渣玻璃相含量较多,相比自然冷却的高钛型高炉渣活性要高^[4-5, 16]。对未粉磨的高钛型高炉渣形貌特性而言,水淬急冷高钛型高炉渣颗粒内部布满有孔径分布不均的孔洞。但自然冷却高钛型高炉渣较为密实,密度比普通高炉渣略大,因此其堆积密度大于水淬急冷高钛型高炉渣^[16]。而粉磨后的高钛型高炉渣粉表面致密光滑、棱角分明,其颗粒越细,球形度越好,具有较好的填充效应^[17]。

1.2 化学成分

WANG 等^[17]指出,高钛型高炉渣粉的化学成分由 26.14% CaO 、23.52% SiO_2 、21.66% TiO_2 、13.25% Al_2O_3 、8.14% MgO 、4.11% Fe_2O_3 、1.25% SO_3 及 0.38% Na_2O 组成。而 BAI 等^[18]表示,高钛型高炉渣粉的化学成分除以上之外,还含有 0.63% MnO 和 0.33% K_2O 。说明高钛型高炉渣粉属于 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 五元渣系,且含有的有害元素与重金属含量极少。高钛型高炉渣粉的 TiO_2 含量较高,导致 CaO 、 SiO_2 含量减少,活性低于普通高炉渣粉^[19]。根据文献研究,归纳了部分攀西地区高钛型高炉渣粉的主要化学成分及相对含量,并计算了每种化学

成分的平均值与标准差,如表 1 所示。由表 1 可知,各化学成分标准差均较小,相对含量接近平均值,说明该地区的高钛型高炉渣粉成分较稳定。攀西地区高钛型高炉渣粉中 TiO_2 含量在 17% ~ 23%,平均值含量在 20% 左右。 $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 含量在 50% ~ 56%,表明其具有一定的潜在活性。

表 1 高钛型高炉渣粉主要化学成分含量

Table 1 The main chemical composition content of high-titanium blast furnace slag powder %

文献来源	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO+SiO ₂
HOU ^[4]	26.64	24.76	20.39	13.22	8.37	51.40
YANG ^[5]	26.09	24.34	20.97	15.49	7.53	50.43
董丽卿 ^[10]	27.06	28.76	16.69	12.57	7.13	55.82
LIU ^[11]	26.12	23.88	21.14	13.58	8.10	50.00
杨华美 ^[13]	27.92	25.18	20.09	13.19	7.18	53.10
孙金坤 ^[14]	27.00	24.88	21.74	16.70	7.67	51.88
OTOO ^[19]	26.75	24.68	19.87	13.78	7.29	51.43
叶瑞雪 ^[20]	26.65	24.29	19.48	13.86	6.65	50.94
胥悦 ^[21]	27.83	22.54	22.52	14.97	7.74	50.37
平均值	26.90	24.81	20.32	14.15	7.52	51.71
波动区间	26.09 ~ 27.92	22.54 ~ 28.76	16.69 ~ 22.52	12.57 ~ 16.70	6.65 ~ 8.37	50.00 ~ 55.82
标准差	0.65	1.67	1.66	1.31	0.53	1.80

1.3 矿物组成

通过 XRD 衍射试验分析得到高钛型高炉渣粉的主要矿物组成有钛辉石、钙钛矿、巴依石、尖晶石等,它们均为结晶性较强的稳定性矿物,含量分别为 40% ~ 55%、15% ~ 30%、20% ~ 30% 和 2% ~ 6%^[13, 22]。较高的结晶相含量降低了活性 Ca^{2+} 进入玻璃相形成逆性玻璃的能力,导致结构更加密实、易磨性差,且在水介质条件下溶解能力和解体能力均较低^[13]。以上特性导致与普通高炉渣粉相比,高钛型高炉渣粉的活性较低,但均不含 f-CaO、FeS、FeS₂、MnS 等有害物质^[23]。

2 高钛型高炉渣粉作为辅助性掺合料的活性激发

高钛型高炉渣粉由于含有较高的 TiO_2 及稳定的矿物相,所以活性较低,但可对它进行活性激发。高钛型高炉渣粉的活性激发方式主要集中于机械活化、化学激发、复合活化激发以及复合其他掺合料共同激发。

2.1 高钛型高炉渣粉机械活化激发

机械活化激发是指矿物在球磨机的机械力作用下产生晶格畸变和局部破坏的过程,该过程可以改变矿物的粒度、比表面积,从而增加矿物表面高活

性区域的比例^[24]。

高亮^[25] 对高钛型高炉渣进行了不同时间的粉磨处理,了解到高钛型高炉渣不但易磨性差,而且主要起填充作用,基本不参与水泥水化,但进一步粉磨至超细化时将有助于其活性的激发。宋洋等^[9] 同样发现高钛型高炉渣的易磨性差,且相同比表面积情况下高钛型高炉渣对水泥早期活性影响不大,对后期活性影响明显。随着粉磨时间的延长,高钛型高炉渣粉比表面积会逐渐增加,进而使其活性相应提升。

基于高钛型高炉渣易磨性差的特点,在粉磨时掺入一定的助磨剂可节约电量、加速粉磨效率、起到分散作用^[26]。因此,张继东^[27] 探究了不同种类助磨剂对高钛型高炉渣粉的助磨效果,表明不同种类助磨剂中有较好助磨效果的是乙二醇或三乙醇胺。乔欢欢等^[28] 研发了一种新型助磨剂,加入该助磨剂后,高钛型高炉渣粉水泥的比表面积提高了 9.5% ~ 14.7%, 3 d 和 28 d 活性分别提高了 9.0% ~ 21.2% 和 7.2% ~ 10.6%。

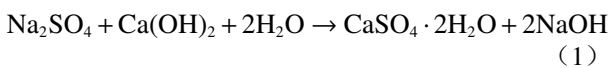
高钛型高炉渣粉机械活化机理,在物理效应上是高钛型高炉渣比表面积增加、细度降低、微观形貌及表面电位发生改变,使其在胶凝材料中的反应接触面变多,且起到填充作用,从而将试件内部孔隙致密化,减少孔隙率,提升活性。在结晶态变化上是高钛型高炉渣结晶相的晶格畸变,使钙钛矿等稳定矿物成分的结晶程度降低,甚至充分解离达到非晶化,由此改善活性^[24]。但仅依靠机械活化还不足够激发高钛型高炉渣粉更多的潜在活性。

2.2 高钛型高炉渣粉化学激发

化学激发是指在含有高钛型高炉渣粉胶凝材料的搅拌过程中掺入碱激发剂或硫酸盐激发剂,从而提升其潜在活性^[29]。蒋勇等^[30] 研究指出,硅酸钠可以显著激发含高钛型高炉渣粉胶凝体系的水化活性。苏杰等^[31] 通过对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、NaOH 及 Na_2CO_3 等碱激发剂的研究发现, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 占总胶材 4% 时对含高钛型高炉渣粉胶砂的 7 d 和 28 d 活性都有一定的激发效果,但抗压强度仅提高了 1 MPa 和 1.5 MPa。梁延秋^[32] 使用碱性激发剂(生石灰、石灰石和硅酸钠)和硫酸盐激发剂(脱硫石膏、硫酸钠和钾明矾)对高钛型高炉渣粉进行活性激发。结果表明,生石灰替代 2% 的高钛型高炉渣粉所制备的活性指数最高,7 d 和 28 d 活性指数为 53.2% 和 65.0%,相较于空白组提升了 12.9% 和 18.0%,但未达到相关规范

的活性指数要求。

由此可知, 适量的化学激发剂对高钛型高炉渣粉的活性提升具有一定的效果。对于碱激发剂而言, 硅酸钠、生石灰及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有较好的激发效果, 它们各自溶于水都会释放出具有极化作用的 OH^- , OH^- 会使高钛型高炉渣粉玻璃相中的 Al-O-Si 、 Al-O-Al 和 Si-O-Si 键发生断裂并产生二次水化, 促使形成更多具有胶凝作用的 C-S(A)-H 等水化产物, 从而提高材料的活性^[30-32]。对于硫酸盐激发剂而言, 脱硫石膏及硫酸钠具有较好的激发效果^[31-33]。脱硫石膏的主要化学成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而硫酸钠的加入会与水及水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 反应式如式(1)^[34], 所以两者激发机理相似。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 极易与胶凝材料中的 C_3A 发生反应, 生成起到骨架作用的 AFt 针状晶体, 同时与水化生成的 C-S-H 絮凝状胶体相互填充, 从而提高胶凝材料整体的活性。



但现有的化学激发研究总体而言对高钛型高炉渣粉的活性提升效果较差, 想要提高其利用率还需对激发剂种类、掺量和复合效果等进行更加深入地研究。

2.3 高钛型高炉渣粉复合活化激发

复合活化激发是指机械活化与化学激发共同结合的激发方式。杜惠惠等^[35]设置 8% 的脱硫石膏与 0.3% 的 NaCl , 对粉磨成三种不同比表面积(450、530、600 m^2/kg)的高钛型高炉渣粉进行激发, 发现其活性指数均能达到 S75 矿粉标准。石立安等^[33]研究表示, 单一的机械活化或化学激发对高钛型高炉渣粉活性的激发有限, 未能稳定达到 S75 矿粉标准。而采用试验室合成的助磨剂和激发剂(硫酸钠+石膏+硅酸钠)对高钛型高炉渣粉进行复合活化激发, 可制备出高活性的高钛型高炉渣粉, 使其能稳定满足 S75 矿粉标准, 见表 2。

表 2 高钛型高炉渣粉不同激发方式的活性^[33]

Table 2 Different excitation methods for the activity of high-titanium blast furnace slag powder^[33]

不同激发方式		抗压强度/MPa		活性指数/%	
		7 d	28 d	7 d	28 d
机械活化	1	13.4	33.5	72.4	73.3
	2	15.2	35.2	82.2	77.0
化学激发	1	17.0	36.5	91.9	79.9
	2	16.8	36.6	90.8	80.1
	3	16.3	35.7	88.1	78.1
复合活化激发	1	17.2	38.2	93.0	83.6

可见, 复合活化的激发方式要比单一的机械活化或化学激发要好, 能使高钛型高炉渣粉稳定达到 S75 矿粉标准。原因是机械活化方式下比表面积、细度的提升增加了表面高活性区域的比例。外加化学激发提供的碱激发与硫酸盐激发环境使玻璃相结构单元中的 Al-O-Si 、 Al-O-Al 和 Si-O-Si 键断裂, 生成更多的 C-S(A)-H 与 AFt , 使其达到 S75 矿粉要求。

2.4 高钛型高炉渣粉复合其他掺合料共同激发

高钛型高炉渣粉复合其他掺合料共同激发是选取具备一定火山灰特性或者相互协同水化、填充的矿物复配, 形成具有性能叠加、滚珠效应的复合掺合料。

范志等^[36]基于固硫灰中含有硫酸盐、游离 CaO 、活性 SiO_2 与活性 Al_2O_3 组分和高钛型高炉渣粉能提高流动性的特点, 探索出了高钛型高炉渣-固硫灰比例为 2:1 的二元复合体系。该二元复合体系表现出了活性相互激发和减水的叠加效应, 且所制备的混凝土性能与 S75 矿粉相当。王帅^[37]研究了高钛型高炉渣、钢渣细度等级均为《混凝土用复合掺合料》(JG/T 486-2015) I 级指标时的微粉与硅灰的三元复合体系。该三元复合体系比例为 22:5:3 时, 胶砂流动度为 96%, 7 d 和 28 d 活性指数为 77.4% 和 86.7%, 能满足 JG/T 486-2015 中 III 级复合掺合料的要求。肖波等^[38]针对锂渣粉-高钛型高炉渣粉二元复合体系的研究发现, 该二元复合体系比例为 6:4 时, 能满足 JG/T 486-2015 中 II 级复合掺合料的要求。且将其完全取代矿粉对混凝土的流动度和力学性能影响不大, 同时还能提高混凝土的耐久性能。

高钛型高炉渣粉复合其他掺合料共同激发的机理是由于其自身具有一定的减水效果, 但 TiO_2 含量较高, CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量相对减少, 导致生成的水化产物 C-S(A)-H 与 AFt 的量少, 活性较低^[36-38]。因此, 在考虑复合其他掺合料时需选取 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量相对较高的掺合料并优化复合掺合料的配比, 使掺合料体系各组分之间相互作用, 达到较好的活性激发与减水叠加效果。

综上所述, 高钛型高炉渣粉复合具备其余优势的掺合料可满足相关规范的要求, 说明其具有开发复合掺合料及作为辅助性掺合料使用的可行性。但对已研制出的复合掺合料, 现有研究少有考虑再次添加激发剂对其开展进一步的激发。未来可考虑再次添加激发剂对已研制出的复合掺合料进行激发, 提升活性。

3 高钛型高炉渣粉作为辅助性掺合料对混凝土性能的影响

3.1 工作性能

高钛型高炉渣粉能起到提高工作性、降低需水量的作用。何志军^[39]内掺 0~30% 的高钛型高炉渣粉于混凝土中,发现掺高钛型高炉渣粉的混凝土坍落度、扩展度都有所增大。陈寒斌^[40]也做了类似研究,同样表明掺高钛型高炉渣粉的混凝土坍落度有所提高。经过 60 min 后再次测试坍落度,发现经时损失均在 15% 以内,且 20% 掺量时损失仅为 6.5%。图 1 综合展示了上述研究结果。另外,卿婷^[41]将两种高钛型高炉渣粉分别全部替代超高性能混凝土中的粉煤灰,发现掺入的两种高钛型高炉渣粉都能提高混凝土的流动度,见表 3。以上现象的原因是高钛型高炉渣粉表面致密光滑、棱角分明、有较好的球形度且粒径小于水泥粒径,在与水泥浆体作用时减小了水泥浆体中的空隙尺寸和体积,起到了分散效应与滚珠效应。而且高钛型高炉渣粉呈现的是水化惰性填充,将其替代一部水泥或等量替代粉煤灰后水化反应速率会变缓,所需的水量会相对降低,从而有利于提高混凝土的工作性能^[39-41]。

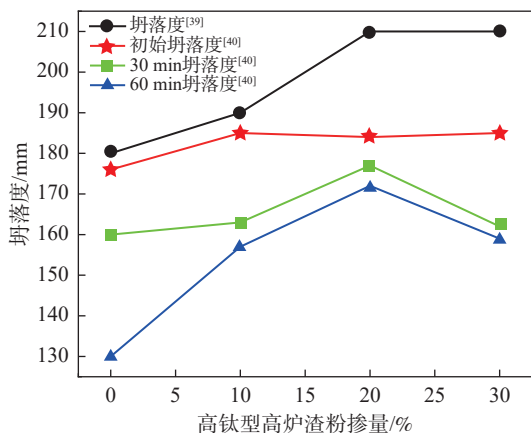


图 1 高钛型高炉渣粉掺量对混凝土坍落度影响^[39-40]

Fig. 1 Effect of high-titanium blast furnace slag powder content on concrete slump^[39-40]

表 3 高钛型高炉渣粉对混凝土流动度影响^[41]

Table 3 Effect of high-titanium blast furnace slag powder on concrete fluidity^[41]

胶凝材料组成/(kg·m ⁻³)					流动度/mm
水泥	粉煤灰	自然冷却高钛型高炉渣粉	水淬急冷高钛型高炉渣粉	硅灰	
496.62	248.31	0	0	82.77	217
496.62	0	248.31	0	82.77	222
496.62	0	0	248.31	82.77	228

3.2 力学性能

高钛型高炉渣粉在一定掺量下对混凝土的力学

性能有利,但掺量过多会降低混凝土的力学性能。胥悦^[21]采用 0~30% 的高钛型高炉渣粉对水泥进行取代,发现其取代率在 0~20% 范围内混凝土各龄期力学性能优于基准组,且最佳取代率为 10%。而敖进清^[22]研究表明,高钛型高炉渣粉掺量在 20% 左右时,可以提高混凝土的后期抗压强度,而超过 20% 时抗压强度会随之下降。同样,王怀斌等^[42]也将 20%~30% 的高钛型高炉渣粉掺入到混凝土中,发现其早期抗压强度会降低,但后期抗压强度增长率较高。图 2 综合展示了上述研究结果。上述结果是由于在一定掺量下,高钛型高炉渣粉的填充效应降低了混凝土的内部孔隙率,使混凝土形成了自紧密堆积体系。并且高钛型高炉渣粉早期基本不参与水化反应,有大量未被反应的稳定晶相,反应后期会与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应,从而促进混凝土强度的发展^[42]。当掺量过多时,高钛型高炉渣粉的量增多,水泥的量减少,会减少胶凝体系中的活性成分,导致 Ca/Si 比及 Al/Si 比降低,影响 C-S(A)-H 胶凝产物的生成,致使不能形成致密的胶凝网状结构,从而降低了混凝土的强度^[13, 30]。

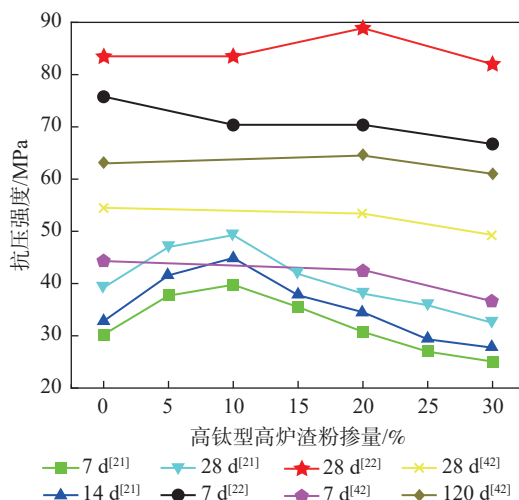


图 2 高钛型高炉渣粉掺量对混凝土抗压强度影响^[21-22, 42]

Fig. 2 Effect of high-titanium blast furnace slag powder content on the compressive strength of concrete^[21-22, 42]

3.3 耐久性能

耐久性是混凝土是否能够长期保持良好使用性和外观完整性的重要性能,而高钛型高炉渣粉对混凝土的部分耐久性能具有一定的改善效果。李鸿芳等^[3]研究了高钛型高炉渣粉替代石粉对混凝土抗 Cl^- 渗透能力的影响。结果发现, Cl^- 扩散系数随高钛型高炉渣粉掺量的增大而减小,表明高钛型高炉渣粉的掺入能使混凝土抗 Cl^- 渗透能力得到改善,见表 4。卿婷^[41]还研究了两种高钛型高炉渣粉替代粉煤灰对超高性能混凝土体积稳定性、抗碳化性及抗

冻性的影响。发现含有高钛型高炉渣粉的混凝土除抗碳化性外,其余两项均低于含有粉煤灰的,但抗冻性达 F500 抗冻等级时,试件仍未失效,如图 3 所示。李兵等^[43]表示将高钛型高炉渣粉与粉煤灰二元复合使用时,它可以减小混凝土的收缩,降低水化热,提高混凝土的致密程度,增强混凝土的抗碳化性、抗 Cl^- 渗透能力及抗 SO_4^{2-} 侵蚀能力,从而提高混凝土的耐久性能。

表 4 高钛型高炉渣粉掺量对混凝土 Cl^- 扩散系数影响^[3]
Table 4 Effect of high-titanium blast furnace slag powder content on Cl^- diffusion coefficient^[3]

胶凝材料组成/%			Cl^- 扩散系数 $\times 10^{12}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	
水泥	石粉	高钛型高炉渣粉	28 d	56 d
80	20	0	1.22	1.10
70	30	0	1.15	1.14
80	10	10	1.07	1.00
70	10	20	1.01	0.91

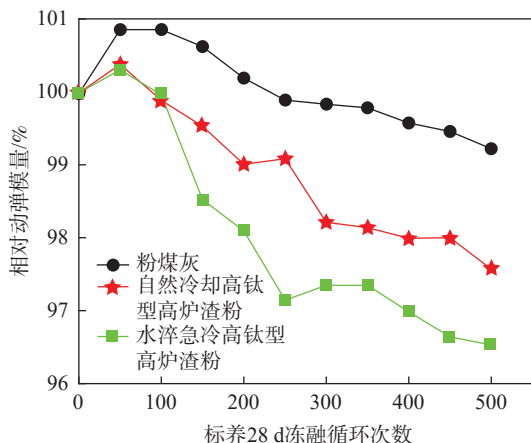


图 3 高钛型高炉渣粉替代粉煤灰对混凝土抗冻性影响^[41]

Fig. 3 Effect of high-titanium blast furnace slag powder substitution of fly ash on the frost resistance of concrete^[41]

3.4 环境性能及经济效益

高钛型高炉渣作为普通工业固体废物属于循环利用型材料。对其破碎、烘干再粉磨成微粉应用于混凝土,不但可以在一定程度上保证混凝土的力学性能,而且还能改善混凝土的工作性能和部分耐久性能^[41-43]。故不再计算其碳排放因子。而国家发改委发布的《省级温室气体清单编制指南(2011)》推荐水泥生产过程中吨熟料的碳排放因子为 0.538 t CO_2 , 并且市场上水泥的价格约为 400 元/t, 高钛型高炉渣粉的价格约为 80 元/t^[37]。假设依据文献 [21] 制备 C30 基准组混凝土所需水泥量为 370 kg/m^3 。而按照抗压强度优于基准组的高钛型高炉渣粉最佳替

代水泥量为 10% 计算,生产 1 m^3 C30 混凝土,水泥材料的碳排放量将减少 19.906 kg,经济成本将节约 11.84 元。

4 结论与展望

对高钛型高炉渣粉的特性、作为辅助性掺合料的活性激发方式及掺入混凝土对其性能影响的研究进展进行了总结,可以得到如下结论与建议:

1) 高钛型高炉渣粉的种类分自然冷却型和水淬急冷型,而经水淬急冷后的高钛型高炉渣粉能产生更多的玻璃相,活性会相对较高。但其低活性的特点仍然是由于 TiO_2 含量较高且主要矿物成分均为结晶性较强的稳定性矿物。

2) 高钛型高炉渣粉作为辅助性掺合料的活性激发方式可从两方面入手。一方面:单一的机械活化或化学激发对高钛型高炉渣粉的活性提升较差,可将两者相复合。通过机械活化,高钛型高炉渣粉比表面积得以增加、结晶相实现非晶化,从而提升活性。同时,化学激发提供的化学激发环境,使高钛型高炉渣粉玻璃相中的化学键断裂,生成更多水化产物。另一方面:高钛型高炉渣粉 TiO_2 含量较高,导致活性成分减少。在考虑复合其他掺合料共同激发时,可选取活性成分较高的掺合料或者能相互协同水化、填充的掺合料复配,达到性能叠加的效果。此外,可考虑再次添加激发剂对复配出的掺合料开展进一步的激发。

3) 结合高钛型高炉渣粉对混凝土工作性能、力学性能、耐久性能的影响和环境性能及经济效益的评价分析,高钛型高炉渣粉可应用于混凝土作掺合料,但需要经过一定掺量的调配,寻找到不同混凝土体系的最佳掺量。

4) 针对目前关于不同激发方式中,复合活化激发与复合其他掺合料共同激发对高钛型高炉渣粉活性影响的系统性对比研究尚有缺乏。未来可对复合活化激发的激发剂种类、掺量和复合效果等进行更加深入地研究,并与复合其他掺合料共同激发的活性提升效果进行系统地对比。选择一个既有经济效益又能满足工程需求的激发方式进行进一步地深入探索。

参考文献

- [1] LIN B Q, ZHANG Z H. Carbon emissions in China's cement industry: A sector and policy analysis[J]. Renewable &

- Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 1387-1394.
- [2] TAO M, LU D, SHI Y, *et al.* Utilization and life cycle assessment of low activity solid waste as cementitious materials: A case study of titanium slag and granulated blast furnace slag[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 849: 157797.
- [3] LI H F, LIU C R, CHEN J X. Investigation of super high-strength and high performance concrete containing low active slag[J]. *Concrete*, 2009(8): 43-46.
(李鸿芳, 刘翠然, 陈剑雄. 低活性渣体超高强高性能混凝土研究[J]. *混凝土*, 2009(8): 43-46.)
- [4] HOU X, WANG D, SHI Y, *et al.* Hydraulic activity and microstructure analysis of high-titanium slag[J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13(5): 1239.
- [5] YANG Y Y, LI C Y, LI H, *et al.* Microwave-thermal-assisted curing method on geopolymer preparation from Panzhihua high-titanium slag by alkali activation[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 400: 132614.
- [6] LI Y H, YANG Z Y, WANG J Z, *et al.* System design and preparation of glass-ceramics using titanium blast furnace slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2016, 37(1): 72-78.
(李要辉, 杨志远, 王晋珍, 等. 高钛高炉渣制备微晶石材的体系设计及制备研究[J]. *钢铁钒钛*, 2016, 37(1): 72-78.)
- [7] ZHOU X J, HOU D S, CHEN T, *et al.* The development of concrete filled steel tube with enhanced performance via the use of expansive ultra high performance concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 79: 107793.
- [8] ZHANG T, HUANG B. Application of pre-wetted high titanium heavy slag aggregate in cement concrete[J]. *Materials (Basel)*, 2022, 15(3): 15030831.
- [9] SONG Y, ZENG R, TAO C X, *et al.* Study on application of titanium slag as cement mixture[J]. *Cement Technology*, 2022(2): 68-73.
(宋洋, 曾荣, 陶从喜, 等. 钛矿渣作水泥混合材的应用研究[J]. *水泥技术*, 2022(2): 68-73.)
- [10] DONG L Q, JIANG Y, WANG G M, *et al.* Study on preparation of super sulfate cement by titanium slag and phosphogypsum[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2023, 44(2): 124-131.
(董丽卿, 蒋勇, 王国敏, 等. 钛矿渣-磷石膏复合制备超硫酸盐水泥试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2023, 44(2): 124-131.)
- [11] LIU Z, LAI Z Y, LUO X Z, *et al.* Effect of titanium slag on the properties of magnesium phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 343: 128132.
- [12] WANG S, LÜ S Z, ZHAO J, *et al.* Preparation of mineral admixture for concrete with high titanium slag[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2021, 36(1): 28-34.
(王帅, 吕淑珍, 赵杰, 等. 高钛矿渣制备混凝土用矿物掺合料研究[J]. *西南科技大学学报*, 2021, 36(1): 28-34.)
- [13] YANG H M. Study on the performance of hydraulic concrete using high titanium slag as additive and aggregate[D]. Wuhan: Changjiang River Scientific Research Institute, 2010.
(杨华美. 高钛矿渣作为水工混凝土掺和料及骨料性能研究[D]. 武汉: 长江科学院, 2010.)
- [14] SUN J K, HUANG S H, NIAN H F, *et al.* Experimental study on optimized mixture design for complex high titanium heavy slag pavement concrete[J]. *Concrete*, 2011(8): 135-137.
(孙金坤, 黄双华, 念红芬, 等. 复高钛重矿渣路面混凝土配合比优化设计试验研究[J]. *混凝土*, 2011(8): 135-137.)
- [15] WANG W, WANG J, LIANG Y H. Feasibility analysis of high-titanium heavy slag as aggregate for asphalt mixture[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(4): 87-93.
(王伟, 汪杰, 梁月华. 高钛重矿渣作为集料用于沥青混合料的可行性分析研究[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(4): 87-93.)
- [16] XU Z X. Air-quenching high titanium blast furnace slag and its application exploration[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2023.
(徐梓馨. 高钛型高炉渣风淬改性及其应用探索[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2023.)
- [17] WANG J X, LI J, LU Z Y, *et al.* Hydration and performances of ordinary portland cement containing metakaolin and titanium slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 415: 135056.
- [18] BAI C Y, DENG Y, ZHOU Q, *et al.* Effect of different curing methods on the preparation of carbonized high-titanium slag based geopolymers[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 342: 128023.
- [19] OTOO S L, SHI Z G, LI Q, *et al.* Utilization of titanium slag in cement grout for gamma radiation shielding: Hydration, microstructure, mechanical properties and gamma-ray attenuation performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 402: 133031.
- [20] YE R X, JI Y L, LIU B L, *et al.* Slow-release fertilizer with soil remediation function constructed from titanium-bearing blast furnace slag[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32: 2787-2800.

- (叶瑞雪, 季益龙, 刘秉林, 等. 含钛高炉渣构建具有土壤修复功效的缓释肥料[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32: 2787-2800.)
- [21] XU Y. The research about performances of the concrete mixed with high Ti furnace slag[D]. Chengdu: Xihua University, 2016.
(胥悦. 掺加高钛型高炉渣微粉混凝土材料性能研究[D]. 成都: 西华大学, 2016.)
- [22] AO J Q. Application of technology for grinding high titanium granulated blast furnace slag in high performance concrete[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2002.
(敖进清. 高钛型高炉渣微粉特性及其在高性能混凝土中的应用[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2002.)
- [23] WANG A G, SHI Y, LIU K W, *et al.* Effect of air-cooled blast furnace slag as fine aggregate on the properties of cement mortar[J]. Materials Reports, 2017, 31(12): 121-125.
(王爱国, 石妍, 刘开伟, 等. 高炉重矿渣作为细骨料对水泥砂浆性能的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(12): 121-125.)
- [24] ZHU S, HU J G, ZHANG C H, *et al.* Study on optimization and mechanism of mechanical activation process of titanium-bearing blast furnace slag[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 3130-3144.
- [25] GAO L. Research on the effect of grinding on the activity and hydration of high-titanium slag in cement[J]. Science & Technology Industry Parks, 2017(4): 54-55.
(高亮. 粉磨对高钛矿渣在水泥中活性和水化的影响研究[J]. 中国高新区, 2017(4): 54-55.)
- [26] KATSIOTI M, TSAKIRIDIS P E, GIANNATOS P, *et al.* Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(5): 1954-1959.
- [27] ZHANG J D. Study on properties of high-titanium content slag grinding[J]. China Powder Science and Technology, 2005(1): 21-23.
(张继东. 高钛矿渣的粉磨特性研究[J]. 中国粉体技术, 2005(1): 21-23.)
- [28] QIAO H H, JIANG Y, LU T, *et al.* Effect of synthesized grinding aid to titanium slag cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(4): 1315-1320.
(乔欢欢, 蒋勇, 卢涛, 等. 合成助磨剂对钛矿渣水泥性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1315-1320.)
- [29] HYEOK S, GEUN J S, KIM D. Development of alkali stimulant-based reinforced grouting material from blast furnace slag powder[J]. The Journal of Engineering Geology, 2021, 31(1): 67-81.
- [30] JIANG Y, SU Y B, GAO R, *et al.* Study on hydration reaction of titanium gypsum-titanium slag low clinker cement[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2023, 44(4): 103-111.
(蒋勇, 苏姚彬, 高瑞, 等. 钛石膏-钛矿渣低熟料水泥水化反应研究[J]. 钢铁钒钛, 2023, 44(4): 103-111.)
- [31] SU J, SHI Y, YANG H Q. Study on hydration activity of alkali-activated cementitious composite of high-titanium slag and cement[J]. Yangtze River, 2011, 42(24): 54-57.
(苏杰, 石妍, 杨华全. 碱激发高钛矿渣-水泥基胶凝体系水化活性研究[J]. 人民长江, 2011, 42(24): 54-57.)
- [32] LIANG Y Q. Optimization and application of cement strengthening agent in high-titanium slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
(梁延秋. 水泥增强剂优选及在高钛渣中的应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.)
- [33] SHI L A, LU S F, LI Q H, *et al.* Research on active characteristics and stimulating activity of titanium slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6): 1554-1558.
(石立安, 陆生发, 李启华, 等. 钛渣活性特征及激发活性技术研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1554-1558.)
- [34] HE Z P, XIA J P, ZHENG S. Effect of admixtures on the properties of phosphogypsum based composite cementitious materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(6): 1946-1951, 1957.
(何志鹏, 夏举佩, 郑森. 外加剂对磷石膏基复合胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1946-1951, 1957.)
- [35] DU H H, NI W, GAO G J, *et al.* Research on application of vanadium-titanium slag in fabricated precast concrete slab[J]. New Building Materials, 2021, 48(10): 172-177.
(杜惠惠, 倪文, 高广军, 等. 钒钛矿渣在装配式预制板材中的应用研究[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(10): 172-177.)
- [36] Fan Zhi, Lu Zhongyuan, Li Jun, *et al.* Properties study on titanium slag-circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ash composite mineral admixtures[J]. China Concrete and Cement Products, 2015(2): 83-88.
(范志, 卢忠远, 李军, 等. 钛矿渣-固硫灰复合矿物掺合料性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2015(2): 83-88.)