

高钛重矿渣在混凝土中的应用进展

Application Progress of High Titanium Heavy Slag in Concrete

陈梦义

(华新水泥股份有限公司, 湖北 武汉 430070)

摘要: 综述了高钛重矿渣在混凝土中的应用进展, 重点阐述了高钛重矿渣对混凝土工作性能、力学性能、体积稳定性能的影响规律, 并对其影响机理进行分析, 为高钛重矿渣在混凝土中的高值化利用提供参考。通过对比分析国内外学者相关研究成果发现, 采用高钛重矿渣配制混凝土可提高混凝土的力学性能, 而且将其预湿处理有利于改善混凝土工作性能, 并提高混凝土力学性能和降低混凝土干燥收缩。同时, 采用高钛重矿渣配制的混凝土的耐久性能与天然砂石相当, 可满足混凝土耐久性要求。

关键词: 高钛重矿渣; 工作性能; 力学性能; 体积稳定性能

中图分类号: TU521.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-8249 (2024) 06-0037-06

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.06.007

CHEN Mengyi

(Huaxin Cement Co., Ltd., Wuhan 430070, China)

Abstract: The application progress of high titanium heavy slag in concrete was reviewed, and the effect regularity of high titanium heavy slag on working performance, mechanical property and volume stability property of concrete was emphatically expounded, and its influence mechanism was analyzed, in order to providing reference for the high value application of high titanium heavy slag in concrete. By comparing and analyzing the relevant research results of domestic and foreign scholars, it is found that the mechanical properties of concrete prepared with high titanium heavy slag can be improved, and pre-wetting treatment of high titanium heavy slag is beneficial to improve the working performance of concrete, as well as enhance its mechanical properties and reduce its drying shrinkage. Meanwhile, the durability of the concrete prepared with high titanium slag is equivalent to that of natural sand and stone, which can meet the durability requirements of concrete.

Keywords: high titanium heavy slag; working performance; mechanical properties; volume stability

0 引言

高钛重矿渣是高炉冶炼钒钛磁铁矿时产生的熔融矿渣在空气中自然冷却或水冷形成的一种由钛辉石、钙钛矿等矿物为主的无机材料, 自然冷却形成

的高钛重矿渣的孔隙率较小, 而水冷形成的高钛重矿渣的孔隙率较大, 多成蜂窝状^[1-2]。且根据 TiO_2 含量可将其分为低钛型高炉渣 (TiO_2 含量 $< 10\%$)、中钛型高炉渣 (TiO_2 含量 $10\% \sim 20\%$) 和高钛型高炉渣 (TiO_2 含量 $> 20\%$)^[3-4]。

目前, 高钛重矿渣主要产出攀钢集团有限公司 (以下简称“攀钢”) 已有 5 000 万 t 高钛重矿渣未得到有效利用, 且每年还以 300 万 t 的排渣量增加^[5]。因高钛重矿渣具有多孔、高强、化学稳定性好等特点, 已有研究将高钛重矿渣加工成不同粒径的颗粒,

材料科学

用做混凝土细集料和粗集料以及矿物掺合料。然而,对高钛重矿渣的研究现状是工程应用先于理论研究,尚缺乏对高钛重矿渣混凝土施工性能、力学性能和耐久性能等综合方面的深入研究,基于此设计、施工单位使用上的顾虑,也限制了高钛重矿渣混凝土的全面推广应用。文章综述了高钛重矿渣在混凝土中的应用进展,重点阐述高钛重矿渣用于混凝土配制时,对混凝土施工性能、力学性能和耐久性能的影响研究现状,以为高钛重矿渣在混凝土中的高值化利用提供参考。

1 高钛重矿渣的特性

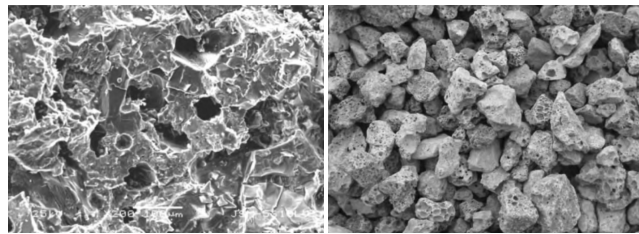
含钛高炉渣主要产于四川,四川不同地区含钛高炉渣的化学组成、微观形貌、矿物组成分别如表1、图1所示。攀枝花环业冶金渣开发有限责任公司

(以下简称“攀枝花”)和四川西昌地区(以下简称“西昌”)的含钛高炉渣基本上属于中钛型高炉渣,攀钢的含钛高炉渣的 TiO_2 含量 $>20\%$,属于高钛型高炉渣,其他组分包括 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 ,占比达到 $60\% \sim 70\%$,与混凝土常用材料的化学成分类似;西昌含钛重矿渣砂和石的矿物主要有钙钛矿、钛辉石和镁黄长石,攀钢高钛重矿渣砂和石的矿物主要有钙钛矿、钛辉石和富钛辉石;高钛重矿渣砂和石的微观形貌均呈多孔结构,具有较高的吸水率。叶新等^[6]对攀钢的高钛重矿渣吸水率进行测试,表明 $5 \sim 20$ mm 粒径高钛重矿渣的饱和吸水率为 5.76% , $20 \sim 40$ mm 粒径高钛重矿渣的饱和吸水率为 4.53% ;陈超等^[7]对攀枝花的高钛重矿渣吸水率进行测试,表明慢冷高钛重矿渣砂饱和吸水率为 3.2% ,快冷高钛重矿渣砂饱和吸水率为 5.1% 。

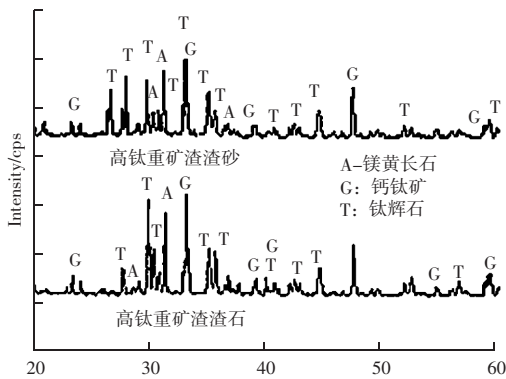
表1 含钛高炉渣化学成分分析

Table 1 Chemical composition analysis of titanium heavy slag

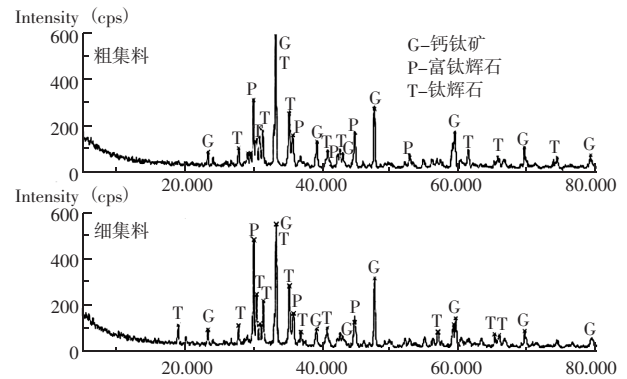
样品	工艺	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	SO_3	MnO	参考文献
攀枝花	慢冷	0.27	28.04	25.03	14.46	9.28	18.92	0.94	0.86	1.01	0.54	文献7
	快冷	0.89	27.35	26.88	14.31	9.51	18.21	0.62	0.64	0.88	0.57	文献7
西昌		2.28	25.76	30.54	14.76	9.09	14.51	0.91	0.50	0.46	0.68	文献8
攀钢		1.91	25.59	23.26	12.66	8.12	21.32			1.39	0.54	文献9
攀钢	慢冷	0.86	28.24	26.74	14.40	9.00	18.79	0.72	0.74	0.88	0.57	文献10
	快冷	1.27	27.04	27.03	13.46	8.25	18.95	0.90	0.86	1.01	0.54	文献10



高钛重矿渣砂 高钛重矿渣碎石
(a) 攀枝花快冷高钛重矿渣砂和石 SEM 图片^[11]



(b) 西昌高钛重矿渣砂和石^[8]



(c) 攀钢高钛重矿渣砂和石^[12]

图1 高钛重矿渣砂和石的微观特性

Fig. 1 The micro-characteristics of high titanium heavy slag sand and stone

2 高钛重矿渣对不同类型混凝土性能的影响

2.1 高钛重矿渣对混凝土工作性能和力学性能的影响

高钛重矿渣的多孔结构,使其具有远高于普通混凝土用砂、石的吸水率,当将其用于混凝土配制时,将显著影响混凝土的工作性能、力学性能。高

钛重矿渣对不同类型混凝土工作性能、力学性能的影响如图 2~4 所示。高钛重矿渣可用于配制不同类型的混凝土，且与天然骨料相比，高钛重矿渣可提高混凝土强度。同时，对高钛重矿渣进行适当预湿可改善混凝土的工作性能和力学性能。

叶新等^[6]研究表明高钛重矿渣作为粗骨料配制的抗冲耐磨混凝土的强度以及耐磨性能高于灰岩。陈超等^[7]研究表明慢冷高钛重矿渣砂 UHPC 的工作性能略高于快冷高钛重矿渣砂 UHPC，慢冷高钛重矿渣砂 UHPC 的抗压强度较快冷高钛重矿渣砂 UHPC 降低约 5 MPa，抗折强度降低约 2 MPa；随着高钛重矿渣砂粒径、细度模数、渣粉含量的增加，高钛重矿渣砂 UHPC 的工作性能和力学性能均呈先增后减的趋势，最佳粒径为 0.6~2.36 mm，最佳细度模数为 2.6（II 区砂）、最佳渣粉含量为 4%；随着高钛重矿渣砂预湿时间的增加，高钛重矿渣砂 UHPC 的工作性能逐渐增加，而力学性能均呈先增后减的趋势，最佳预湿时间为 12 h。何小龙^[12]研究表明在胶凝材料用量相同的情况下，全矿渣混凝土的强度达到天然砂配制的普通混凝土的强度，且所配制的全矿渣混凝土工作性能与天然砂相当；江海民等^[13]研究表

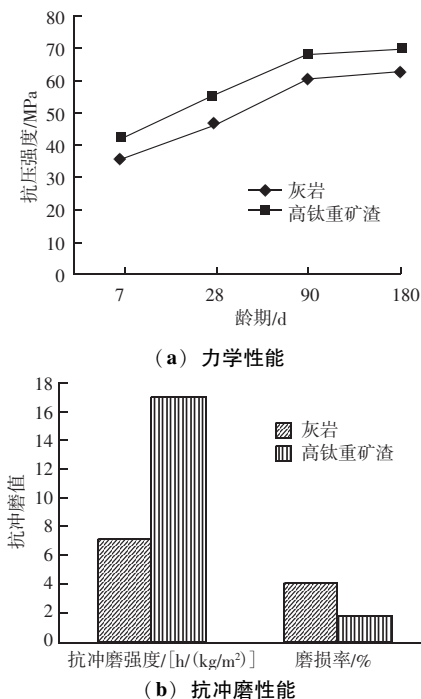


图 2 高钛重矿渣对抗冲耐磨混凝土力学性能和抗冲磨性能的影响^[6]

Fig. 2 Effect of high titanium heavy slag on mechanical properties and abrasion resistance of anti-abrasion concrete^[6]

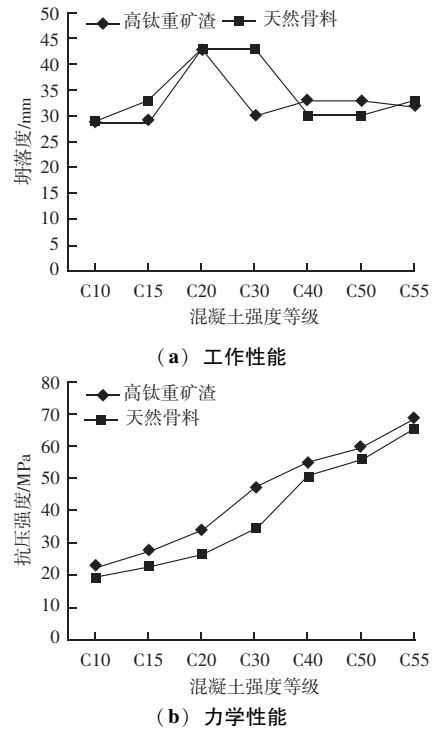


图 3 高钛重矿渣对混凝土工作性能和 28 d 力学性能的影响^[12]

Fig. 3 Effect of high titanium heavy slag on workability and 28 days mechanical properties of concrete^[12]

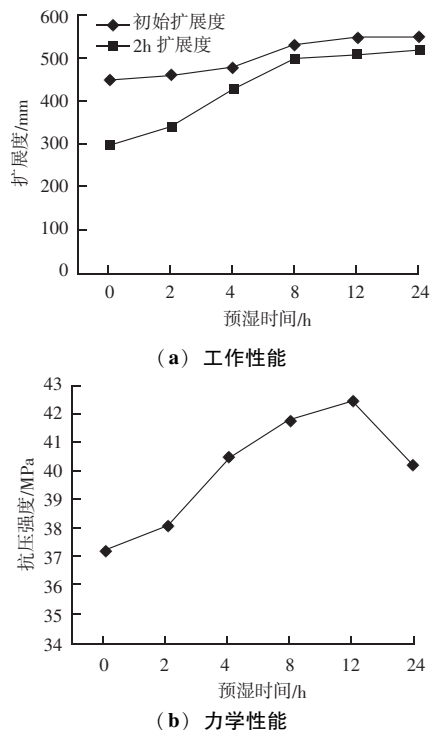


图 4 预湿时间对高钛重矿渣泵送混凝土工作性能和 28 d 力学性能的影响^[13]

Fig. 4 Effect of pre-wetting time on workability and 28 days mechanical properties of high titanium heavy slag pumped concrete^[13]

材料科学

明随着预湿时间的延长泵送混凝土工作性能、力学性能均呈先增后减的趋势,当预湿时间为 12 h 时,泵送混凝土的工作性能和力学性能达到最佳。

2.2 高钛重矿渣对混凝土体积稳定性的影响

混凝土体积稳定性是影响混凝土寿命的关键因素之一,混凝土体积稳定性通常采用干燥收缩和自收缩进行表征。普通混凝土干燥收缩远大于自收缩,而超高性能混凝土自收缩远大于干燥收缩。高钛重矿渣作为一种多孔、高钛的材料对不同类型混凝土体积稳定性的影响如图 5~7 所示。采用高钛重矿渣配制的混凝土的干燥收缩高于天然骨料,而将高钛重矿渣进行预湿可降低混凝土干燥收缩。混凝土早龄期干缩率增大较快,随着龄期的增加,干缩率的变化率逐渐减少,最后趋于稳定。

叶新等^[6]研究表明采用高钛重矿渣粗骨料的抗冲耐磨混凝土干缩率大于灰岩粗骨料,且干缩率提高 37.6% 左右;高钛重矿渣抗冲耐磨混凝土的自生体积变形基本呈微膨胀变形,而灰岩粗骨料抗冲耐磨混凝土基本呈微收缩变形。何小龙^[12]研究表明 C30 全矿渣混凝土的收缩率略高于普通混凝土。江海民

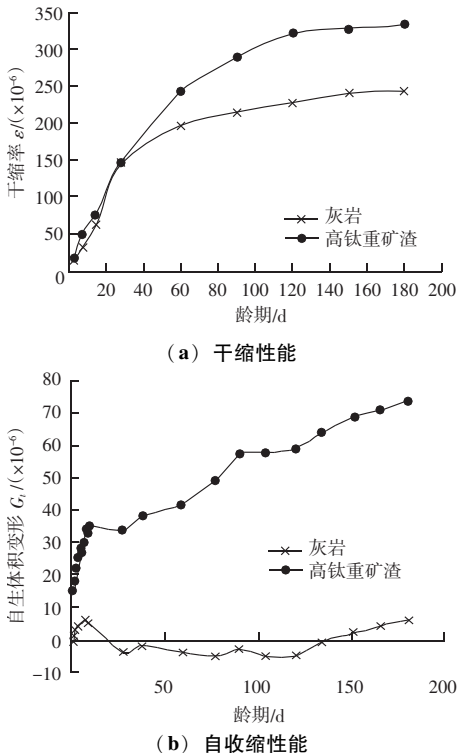


图 5 高钛重矿渣对抗冲耐磨混凝土体积稳定性的影响^[6]
Fig. 5 Effect of high titanium heavy slag on volume stability of anti-abrasion concrete^[6]

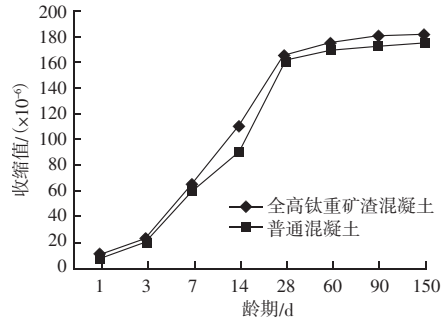


图 6 高钛重矿渣对 C30 混凝土收缩性能的影响^[12]
Fig. 6 Effect of high titanium heavy slag on shrinkage performance of C30 concrete^[12]

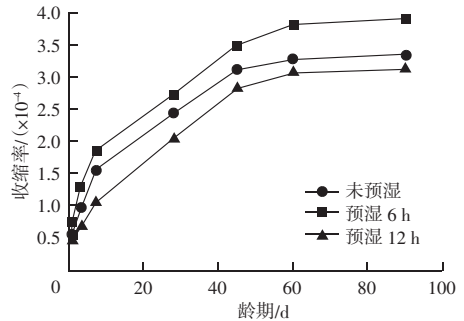


图 7 预湿时间对高钛重矿渣泵送混凝土收缩性能的影响^[13]
Fig. 7 Effect of pre-wetting time on shrinkage performance of high titanium heavy slag pumped concrete^[13]

等^[13]研究表明高钛重矿渣泵送混凝土收缩率在 60 d 后趋于稳定,不同于普通混凝土的 28 d 趋于稳定;将高钛重矿渣预湿有利于降低混凝土收缩,当预湿时间延长制 12 h 时,混凝土收缩率降低 20%。

2.3 高钛重矿渣对混凝土耐久性的影响

一般情况下,混凝土越致密,其孔隙率越低,耐久性越好。高钛重矿渣作为一种多孔骨料对不同类型混凝土耐久性的影响见表 2。采用高钛重矿渣配制的普通混凝土以及超高性能混凝土均具有良好的耐久性。叶新等^[6]研究表明采用高钛重矿渣粗骨料和灰岩粗骨料的抗冲耐磨混凝土抗渗、抗冻性能相差不大,抗渗等级均大于 W8,抗冻等级均大于 F100,能够满足工程的设计要求。陈超等^[7]研究表明采用快冷高钛重矿渣制备的 UHPC 微观结构致密,抗氯离子渗透、抗硫酸盐侵蚀、抗冻和抗碳化性能优异。丁庆军等^[11]研究表明高钛重矿渣混凝土抗裂性能、抗氯离子渗透性能、抗碳化性能均强于普通集料混凝土,抗渗性能、抗硫酸盐侵蚀性能与普通集料混凝土相当。何小龙^[12]研究表明 C30 全矿渣混凝土可满足混凝土耐久性设计要求。孙金坤等^[14]研究表明复

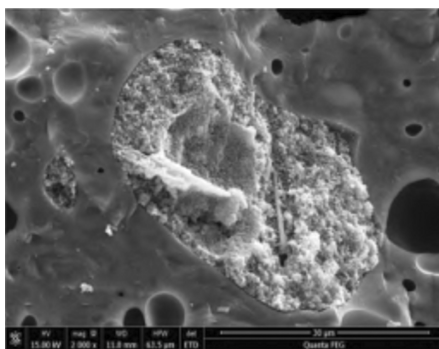
表 2 不同类型高钛重矿渣混凝土耐久性能
Table 2 Durability of different types of high titanium heavy slag concrete

混凝土类型	28 d 碳化深度/mm	抗渗等级	抗冻性能	Cl ⁻ 离子扩散系数 / ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)	抗硫酸盐侵蚀性能
高钛重矿渣抗冲耐磨混凝土 ^[6]	—	>P8	>F100	—	—
高钛重矿渣砂 UHPC ^[7]	0		>F300	0.02	抗硫酸盐侵蚀等级 KS150
C40 桥面铺装层混凝土 ^[11]	3	P12		2.29	抗蚀系数 0.84
C30 全渣混凝土 ^[12]	0.5	P10	F100	1.421	抗蚀系数 0.97
复高钛重矿渣混凝土 ^[14]	3.47	P6	F100	3.043	抗蚀系数 0.97

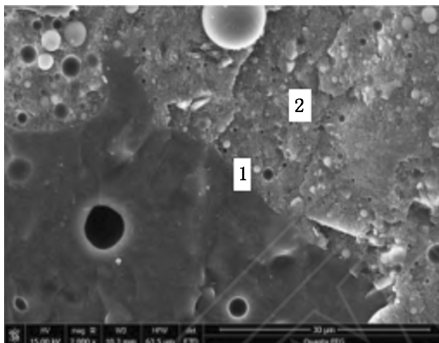
高钛重矿渣混凝土耐久性各项指标均满足混凝土耐久性要求, 且达到甚至高于普通混凝土标准。

3 机理分析

高钛重矿渣砂具有多孔结构, 而且大于 $60 \mu\text{m}$ 的开口孔非常多, 孔的尺度远远大于水泥基材料中毛细孔的尺度, 粉料易进入高钛重矿渣砂的开口孔中, 经过水化反应生成的水化产物能够较好地与高钛重矿渣砂细集料结合, 产生“销钉效应”^[7], 可有效增强高钛重矿渣砂细集料与水泥石的结合力, 进而增强高钛重矿渣混凝土的结构致密度^[15], 从而可有效提高其力学性能和耐久性能, 高钛重矿渣混凝土的微观形貌如图 8~9 所示。

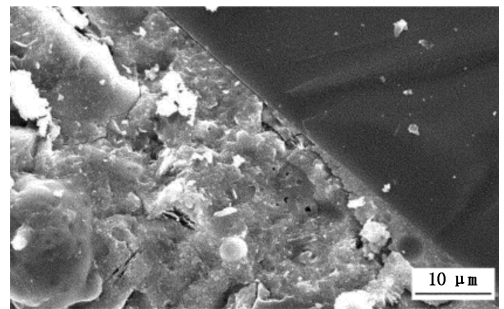


(a) 销钉结构

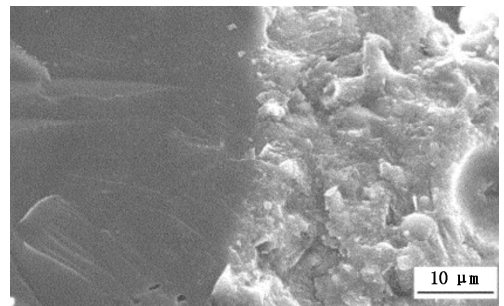


(b) 界面过渡区

图 8 高钛重矿渣 UHPC 的 SEM 图片^[7]



(a) 普通河砂混凝土



(b) 高钛重矿渣砂混凝土

图 9 C40 混凝土界面过渡区的 SEM 图片^[15]

Fig. 9 SEM image of C40 concrete interface transition zone^[15]

而高钛重矿渣的多孔结构具有很强的吸水特性, 当将其用于混凝土配制时, 吸收大量水分, 工作性能劣于天然骨料, 但将其经过预湿处理后, 孔隙中的水随着混凝土拌和释放出来, 可有效改善混凝土工作性能, 同时, 随着水泥水化的进行, 释放出来的水分可促进水泥水化, 改善界面黏结性能, 进而有利于提高混凝土强度, 而且释放出的水分可补充混凝土内部湿度, 起到内养护作用, 降低内部的毛细管负压, 从而有效抑制混凝土的收缩变形。

4 结论

(1) 高钛重矿渣具有配制不同类型混凝土的潜力, 当将其用于混凝土配制时, 可提高混凝土力学性能, 而且将其预湿处理有利于改善混凝土工作性

材料科学

能,并提高混凝土力学性能和降低混凝土干燥收缩。

(2) 采用高钛重矿渣配制的混凝土具有优异的耐久性能,对于普通等级的高钛重矿渣混凝土,其抗渗等级在 P6 以上,抗冻等级大于 F100,抗氯离子渗透系数可低至 $1.421 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$,28 d 碳化深度可低至 0.5 mm,而其用于超高性能混凝土配制时,具有显著优于普通混凝土的耐久性能。

参 考 文 献

- [1] 丁庆军, 牟廷敏, 刘小清, 等. C30 高钛重矿渣自密实混凝土研究与应用 [J]. 施工技术, 2015, 44 (3): 57-69.
- [2] KOTZÉ H. A literature review and interpretation of the properties of high-TiO₂ slags [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2020, 120 (2): 121-130.
- [3] 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.
- [4] WANG W, WANG J, SHEN J, et al. High titanium heavy slag powder as a sustainability filler and its influence on the performance of asphalt mortar [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 5586-5599.
- [5] 霍红英, 刘国钦, 邹敏, 等. 攀钢高钛型高炉渣综合利用探讨 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (增刊1): 134-137.
- [6] 叶新, 李朝政, 张虹. 高钛重矿渣粗骨料在抗冲耐磨混凝土中的应用研究 [J]. 水利与建筑工程学报, 2021, 19 (5): 83-86.
- [7] 陈超, 张恒. 高钛重矿渣砂对超高性能混凝土 (UHPC) 性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2023, 321 (1): 74-78.
- [8] 李鹏, 钱波, 娄元涛. 西昌高钛重矿渣混凝土骨料性能试验研究 [J]. 科学技术与工程, 2017, 17 (6): 259-263.
- [9] 梁贺之, 陈伟, 杨贺. 盐冻作用下高钛重矿渣混凝土耐久性试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2022, 43 (4): 100-106.
- [10] 江海民. 高钛重矿渣集料制备高性能混凝土的研究与应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [11] 丁庆军, 刘小清, 牟廷敏, 等. 高钛重矿渣制备低收缩耐磨桥面铺装层混凝土的研究 [J]. 混凝土, 2014, 295 (5): 138-147.
- [12] 何小龙. 全高钛矿渣混凝土的研究与应用 [D]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [13] 江海民, 牟廷敏, 丁庆军. 高钛重矿渣混凝土的工作性能研究 [J]. 混凝土, 2011 (5): 125-127.
- [14] 孙金坤, 刘静, 张茜, 等. 复高钛重矿渣混凝土长期变形性和耐久性研究 [J]. 建筑科学, 2015, 31 (11): 92-97.
- [15] 丁庆军, 刘小清, 管理, 等. 高钛重矿渣砂对混凝土自收缩与徐变影响及其机理研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36 (1): 5-8.
- [1] 丁庆军, 牟廷敏, 刘小清, 等. C30 高钛重矿渣自密实混凝土研究与应用 [J]. 施工技术, 2015, 44 (3): 57-69.
- [2] KOTZÉ H. A literature review and interpretation of the properties of high-TiO₂ slags [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2020, 120 (2): 121-130.
- [3] 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.
- [4] WANG W, WANG J, SHEN J, et al. High titanium heavy slag powder as a sustainability filler and its influence on the performance of asphalt mortar [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 5586-5599.
- [5] 霍红英, 刘国钦, 邹敏, 等. 攀钢高钛型高炉渣综合利用探讨 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (增刊1): 134-137.
- [6] 叶新, 李朝政, 张虹. 高钛重矿渣粗骨料在抗冲耐磨混凝土中的应用研究 [J]. 水利与建筑工程学报, 2021, 19 (5): 83-86.
- [7] 陈超, 张恒. 高钛重矿渣砂对超高性能混凝土 (UHPC) 性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2023, 321 (1): 74-78.
- [8] 李鹏, 钱波, 娄元涛. 西昌高钛重矿渣混凝土骨料性能试验研究 [J]. 科学技术与工程, 2017, 17 (6): 259-263.
- [9] 梁贺之, 陈伟, 杨贺. 盐冻作用下高钛重矿渣混凝土耐久性试验研究 [J]. 钢铁钒钛, 2022, 43 (4): 100-106.
- [10] 江海民. 高钛重矿渣集料制备高性能混凝土的研究与应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [11] 丁庆军, 刘小清, 牟廷敏, 等. 高钛重矿渣制备低收缩耐磨桥面铺装层混凝土的研究 [J]. 混凝土, 2014, 295 (5): 138-147.
- [12] 何小龙. 全高钛矿渣混凝土的研究与应用 [D]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [13] 江海民, 牟廷敏, 丁庆军. 高钛重矿渣混凝土的工作性能研究 [J]. 混凝土, 2011 (5): 125-127.
- [14] 孙金坤, 刘静, 张茜, 等. 复高钛重矿渣混凝土长期变形性和耐久性研究 [J]. 建筑科学, 2015, 31 (11): 92-97.
- [15] 丁庆军, 刘小清, 管理, 等. 高钛重矿渣砂对混凝土自收缩与徐变影响及其机理研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36 (1): 5-8.
- [11] NEMATOLLAHI B, SANJAYAN J, SHAIKH F U A. Comparative deflection hardening behavior of short fiber reinforced geopolymer composites [J]. Construction and Building Materials, 2014, 70: 54-64.
- [12] OHNO M, LI V C. A feasibility study of strain hardening fiber reinforced fly ash-based geopolymer composites [J]. Construction and Building Materials, 2014, 57: 163-168.
- [13] XU F, DENG X, PENG C, et al. Mix design and flexural toughness of PVA fiber reinforced fly ash-geopolymer composites [J]. Construction and Building Materials, 2017, 150: 179-189.
- [14] 闵亚能. 试验设计 (DOE) 应用指南 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [15] 陈证伊. 基于 SHPB 的橡胶集料混凝土冲击压缩力学性能研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022.

(上接第 36 页)

54 (4): 1-11.

- [5] 王瑞杰, 贾立军, 郭天天, 等. 不同纤维对赤泥-煤系偏高岭土地聚合物力学性能的影响 [J]. 太原理工大学学报, 2023, 54 (1): 117-124.
- [6] 周圣杰, 樊亮, 张岩, 等. 不同植物纤维对地质聚合物物理特性的影响 [J]. 交通节能与环保, 2021, 17 (6): 100-106.
- [7] 吴胧阳. 纤维增韧地聚合物高温力学特性及微观损伤机理研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [8] 满向阳. 高延性纤维增强单组分地聚合物的制备及性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [9] 阚鑫禹, 薛平, 贾明印, 等. 聚乙烯醇改性地质聚合物复合材料的性能研究 [J]. 矿产综合利用, 2018, 211 (3): 125-128.
- [10] LEE B Y, CHO C G, LIM H J, et al. Strain hardening fiber reinforced alkali activated mortar—a feasibility study [J]. Construction and Building Materials, 2012, 37: 15-20.