文章编号:1674-2974(2025)03-0180-09 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2025038

不同脱氯工艺提钛尾渣对水泥浆体性能的影响

王淑萍[1†],钟静雄[1,4],徐银清[1],辛云涛[2],吕学伟[1],曾冠武[3]
(1. 重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044;
2. 中南大学 化学化工学院,湖南 长沙 410083;
3. 钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川 攀枝花 617000;
4. 四川省建筑科学研究院有限公司, 四川 成都 610000)

摘 要:提钛尾渣是含钛高炉渣提钛后所排放的废渣,具有潜在水硬活性,但因含有氯离子,其资源化利用受到限制,需进一步脱氯处理.本文分析了不同脱氯工艺下提钛尾渣的掺量对水泥浆体的性能影响.结果表明,掺入提钛尾渣会降低水泥浆体的流动性;提钛尾渣中的氯离子对水泥浆体有促凝作用,且随着掺量的增加,凝结时间缩短明显.在相同掺量下,几种不同脱氯工艺的提钛尾渣按对水泥浆体凝结时间的缩短程度从大到小排序为:未脱氯渣>水洗脱氯渣>煅烧脱氯渣.掺入20%以内提钛尾渣对水泥浆体强度影响较小,但当掺量进一步提高时,强度逐渐下降.提钛尾渣中的氯离子主要以Friedel盐形式存在于水泥浆体中;掺入提钛尾渣后水化产物的Si—O键伸缩振动峰向低波数方向偏移.提钛尾渣的推荐掺量范围为10%~20%.

关键词:提钛尾渣;脱氯;水泥浆体;凝结;抗压强度;微观结构
中图分类号:TU528.09 **文献标志码**:A

Effect of Ti-extracted Slag with Different Dechlorination Processes on Properties of Cement Paste

WANG Shuping[1†],ZHONG Jingxiong[1,4],XU Yinqing[1],XIN Yuntao[2],LÜ Xuewei[1],ZENG Guanwu[3]
(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China;
4. Sichuan Institute of Building Research, Chengdu 610000, China)

Abstract: The Ti-extracted slag is a by-product of Ti-bearing blast furnace slag after further extraction of titanium, and it has potential cementitious reactivity. However, due to the presence of chloride ions, its utilization in construction is limited. Therefore, further dechlorination treatment is needed. In this study, the effect of Ti-extracted residues with different dechlorination methods on the properties of cement paste was investigated. Results showed that

* **收稿日期**:2024-02-27
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52204415), National Natural Science Foundation of China (52204415);中央在川高校院所重大科技成果转化项目(2022ZHCG0123), Major Science and Technology Achievement Transformation Project of Central Universities in Sichuan (2022ZHCG0123)
作者简介:王淑萍(1987—),女,浙江仙居人,重庆大学副教授,博士
† 通信联系人,E-mail: shuping@cqu.edu.cn

the addition of Ti-extracted slag can reduce the fluidity of cement paste. The presence of chloride ions can shorten the setting time of the paste, and a higher amount of the slag resulted in a shorter setting time. At the same content of the residues, the shortening degree of setting time of the slag under the different dechlorination methods was obtained as follow: non-dechlorinated slag> water-washed slag> calcined slag. No obvious change in the compressive strength of the paste was observed by adding 20% Ti-extracted slag, but further increase in the content can probably reduce the strength. Chloride ions in the Ti-extracted slag were combined in the Friedel salt of the cement paste. After adding Ti-extracted slag, the stretching vibration peak of the Si—O bond shifted to a lower wavenumber. 10%~20% of Ti-extracted slag in the cement paste is recommended.

Key words: Ti-extracted slag; dechlorination; cement paste; setting; compressive strength; microstructure

提钛尾渣(TS)是高钛型高炉渣经“高温碳化—低温选择性氯化”提钛工艺所排放的废渣,每消耗1 t含钛高炉渣,会产生0.8 t提钛尾渣[1-3]. 目前我国高钛型高炉渣已排放1亿t以上,每年新增300余万t,随着此提钛工艺逐渐成熟,将会产生大量提钛尾渣.

提钛尾渣的化学组成与矿渣类似,主要为含CaO、SiO_2、Al_2O_3、MgO的玻璃体,具有潜在胶凝活性,其研究主要关注胶凝材料、玻璃、陶粒制品的制备等方面[1,4-7]. 然而采用“低温选择性氯化”工艺在提钛过程中引入大量氯离子,使得提钛尾渣作为水泥混凝土的辅助性胶凝材料使用受到极大限制,制约了提钛工艺的规模化进程[8-10]. 目前,研究人员探讨了“水洗脱氯”“水洗-煅烧脱氯”等工艺对提钛尾渣氯离子含量的影响,发现脱氯工艺对氯的脱除程度影响较大,直接水洗可使氯离子含量降低至0.17%,而多级水洗-煅烧脱氯能使氯离子含量不高于0.06%[3],满足《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》(GB/T 18046—2017)要求. 但经过脱氯处理后的提钛尾渣作为水泥混凝土辅助性胶凝材料的研究尚不成体系.

本文将粉磨后的未脱氯渣、水洗脱氯渣和煅烧脱氯渣分别掺入水泥中,制备复合浆体,分析其掺量对复合浆体的凝结硬化性能的影响,并结合微观分析探究其作用机理. 研究结果可为提钛尾渣资源化利用提供依据.

1 试 验

1.1 原材料

试验所采用的水泥为P.O 42.5R级水泥,由重庆富皇水泥(集团)有限公司提供. 未脱氯渣、水洗脱氯渣和煅烧脱氯渣均由攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司提供,其Cl^-含量分别为1.64%、0.18%和0.04%,三种提钛尾渣为同一批次原材料经水洗、水洗-煅烧处理得到. 将上述三种提钛尾渣在振动磨(ZBSX-92A)中粉磨60 min后作为辅助性胶凝材料使用. 水泥及三种提钛尾渣的化学成分及物相组成见表1和图1. 表1中的TiO_2含量是由总Ti含量经换算而得. 三种渣中均在2θ为20°~40°处检测到馒头包,表明其中含有大量的玻璃体结构,此外还检测到FeO和TiC晶体物相,且经过煅烧脱氯的提钛尾渣中玻璃体含量降低.

表1　原材料化学成分

Tab.1　Chemical composition of raw materials　　%

原材料	w_{CaO}	w_{SiO_2}	$w_{Al_2O_3}$	w_{MgO}	w_{TiO_2}	w_{Cl^-}
水泥	58.72	21.14	7.72	2.13	0.81	—
未脱氯渣	27.27	25.29	14.58	8.83	14.20	1.64
水洗脱氯渣	27.80	26.70	15.4	9.10	15.00	0.18
煅烧脱氯渣	29.08	27.65	15.36	8.64	10.49	0.04

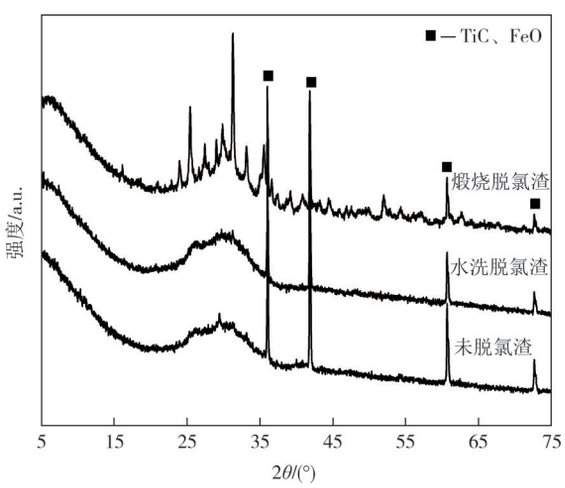


图1　提钛尾渣的XRD图谱

Fig.1　XRD patterns of Ti-extracted slag

依据《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》(GB/T 18046—2017)检测提钛尾渣的比表面积和活性指数,结果如表2所示,三种提钛尾渣的比表面积较为接近,在478.93~537.62 m^2/kg范围内,且均呈现出较高活性.图2为提钛尾渣的粒度分布,未脱氯渣和水洗脱氯渣粒径分布相似,D_{50}均在7 μm左右;煅烧脱氯渣的粒径呈双峰分布,500 nm~4 μm的颗粒含量较高,D_{50}为4.8 μm.

表2 提钛尾渣的比表面积及7 d、28 d活性指数(根据GB/T 18046—2017测试)

Tab.2 Specific surface area and 7 days and 28 days reactivity index of Ti-extracted slag(according to GB/T 18046—2017)

样品种类	比表面积/($m^2\cdot kg^{-1}$)	活性指数/%	
		7 d	28 d
未脱氯渣	493.72	101.6	103.8
水洗脱氯渣	478.93	93.3	94.3
煅烧脱氯渣	537.62	95.3	95.1

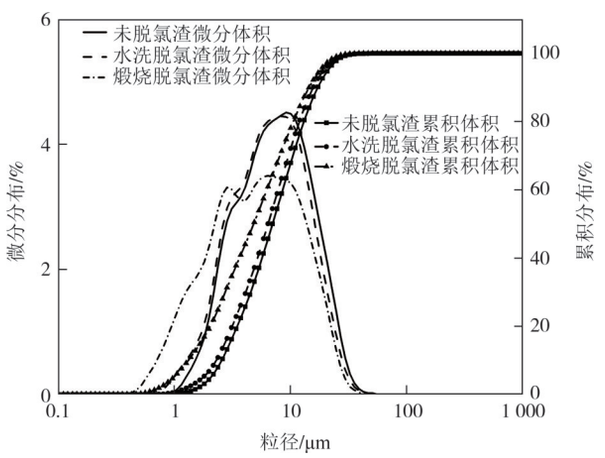


图2 提钛尾渣的粒度分布

Fig.2 Particle size distribution of Ti-extracted slag

1.2 净浆样品制备

根据前期试验,以水胶比为0.45成型水泥净浆试件,并用不同脱氯程度提钛尾渣等量取代水泥,取代量分别为10%、20%、30%、40%、50%,制备水泥-提钛尾渣复合浆体并测试其流动度,然后将浆体在40 mm×40 mm×40 mm的三联模中成型,自然养护1 d后脱模,再将试件置于温度为(20±2) ℃、相对湿度为90%的环境下养护至规定龄期,测试其1 d、3 d、7 d和28 d抗压强度.

1.3 性能测试及微观结构表征

根据《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2023)中的水泥净浆流动度测试方法测定各组浆体流动度.根据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)测试浆体的凝结时间.根据《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021),采用YAW-2000型万能试验机进行抗压强度试验.

试件压坏后,立即收集破碎的样品,放入装有无水乙醇的试样瓶中终止水化,以备后续微观试验.将封存在酒精中的样品取出,烘干,将其击碎至5 mm大小,用导电胶固定在样品台,经过喷金,利用真空扫描电子显微镜(TESCAN VEGA II LMU)和X射线能谱仪,分别进行形貌分析和元素分析.将烘干后的另一部分样品研磨成粉末,过0.075 mm筛后进行X射线衍射(XRD)测试和红外光谱分析.X射线粉末衍射仪(EMPYREAN)采用Cu靶辐射,工作功率为3 kW,扫描速度为2°/min,步长为0.02°,入射角2θ为5°~75°.红外光谱由Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪采集得到,光谱采集的波数范围为400~4 000 cm^{-1}.

2 结果与讨论

2.1 流动性

不同脱氯程度提钛尾渣的掺量对水泥浆体流动度的影响见图3.整体而言,随着提钛尾渣掺量的增加,水泥浆体的流动度呈现下降的趋势,但三种提钛尾渣对浆体流动度的影响趋势有所不同.与纯水泥浆体相比,掺入10%未脱氯渣或水洗脱氯渣均会导致水泥浆体的流动度明显下降,从未掺时的150 mm下降到140 mm;当未脱氯渣掺量为10%~30%时,水泥浆体流动度几乎没有变化,掺量提高至50%时,其流动度为135 mm.水洗脱氯渣对水泥浆体的流动度影响最显著,当其掺量为50%时,水泥浆体流动度下降至110 mm,仅为未掺时的73%.煅烧脱氯渣对水泥浆体的流动度影响较小,在掺量为20%时,其流动度为142 mm,此后随其掺量的增加,水泥浆体的流动度基本保持不变.上述结果表明,水洗脱氯渣的掺入对水泥浆体的流动度影响最大,这可能是因为经水洗后,提钛尾渣表面缺陷增加,吸水性提高.而煅烧脱氯渣因在煅烧过程中颗粒表面形成致密结构,尽管其颗粒尺寸减小,但对流动性影响不显著.

2.2 凝结时间

测定凝结时间的用水量为各组水泥标准稠度用水量,在此基础上,测试三种提钛尾渣在不同掺量下对水泥初凝时间和终凝时间的影响,结果如图4、图5所示.

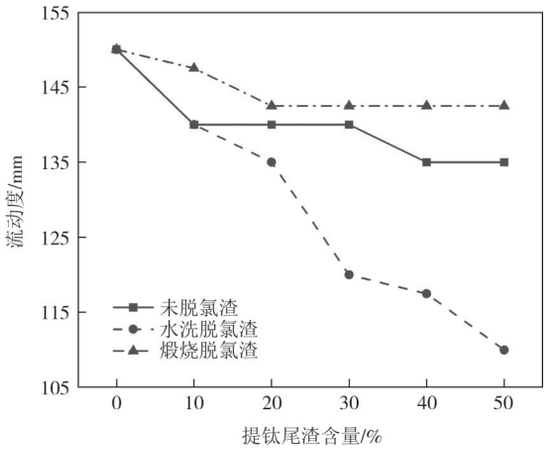


图 3　掺不同脱氯工艺提钛尾渣的水泥浆体流动度

Fig.3　Fluidity of cement paste containing Ti-extracted slag with varying dechlorination degrees and content levels

从图 4 可以看出,随着未脱氯渣掺量的增加,水泥的初凝结时间明显下降. 当未脱氯渣掺量增加到 50% 时,初凝时间由 196 min 降至 131 min,这与其中含有大量的 Cl^- 有关. 提钛尾渣中的 Cl^- 主要以 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 等形式存在,可作为水泥的早强剂缩短凝结时间[11-12]. 而掺入水洗脱氯渣时,水泥浆体的初凝时间随着掺量的增加先延长后缩短. 当掺量提高至 10% 时,初凝时间由 196 min 提高至 212 min,此后随着掺量增加,初凝时间呈明显下降趋势,当掺量提高至 50% 时,初凝时间下降至 165 min. 而掺入煅烧脱氯渣时,各掺量下的初凝时间均比未掺时有所延长. 其掺量为 10% 时,初凝时间大幅延长至 270 min,之后随着掺量的增加逐渐下降,当掺量为 50% 时,初凝时间为 205 min.

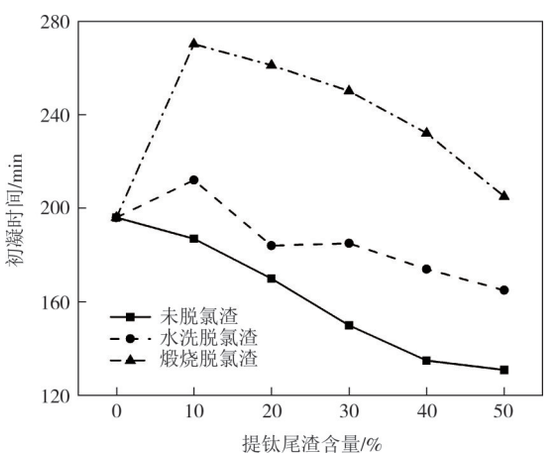


图 4　不同脱氯工艺提钛尾渣在各掺量下的水泥浆体初凝时间

Fig.4　Initial setting time of cement paste containing Ti-extracted slag with different dechlorination process and content levels

终凝时间(图 5)的变化规律与初凝时间类似. 纯水泥浆体的终凝时间为 240 min,当掺入未脱氯渣或水洗脱氯渣时,水泥浆体的终凝时间随着其掺量的增加呈下降趋势,当掺量为 50% 时,终凝时间分别为 188 min 和 208 min. 但值得注意的是,未脱氯渣在掺量为 20% 时,浆体的终凝时间由 10% 掺量时的 225 min 延长至 242 min,此时浆体初凝到终凝的间隔时间最长. 煅烧脱氯渣的掺入会延长水泥浆体的终凝时间,其凝结时间在 10% 掺量时最大,为 327 min,其后缩短,当掺量提高至 50% 时,其终凝时间缩短至 273 min.

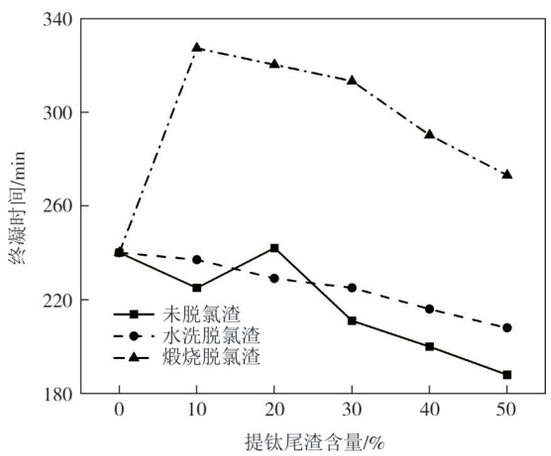


图 5　不同脱氯工艺提钛尾渣各掺量下水泥浆体的终凝时间

Fig.5　Final setting time of cement paste containing Ti-extracted slag with different dechlorination process and content levels

由上述结果可以看出,随着脱氯程度的提高,其促凝效果减弱,缓凝效果增强,这与氯离子的促凝作用有较大关系. 氯盐能与水泥中铝酸三钙(C_3A)反应,在水泥颗粒表面生成不溶性复盐水化氯铝酸钙;研究还表明,氯盐还可以与水泥水化产物中的 $Ca(OH)_2$ 反应生成难溶于水的氯化钙,同时 $Ca(OH)_2$ 的消耗使得浆体中 pH 值减小,加速了水泥组分的溶解,促使 C_3S 水化加速. 以上反应的进行使得含有大量化学结合水的水化产物增多,固相比例增大,有助于浆体结构的形成从而加速了凝结[13-14].

2.3　提钛尾渣对水泥石抗压强度的影响

2.3.1　未脱氯提钛尾渣

图 6 为未脱氯提钛尾渣在 10%~50% 掺量下,水泥石各龄期的抗压强度. 可以看出,随着未脱氯渣掺量的增加,水泥石各龄期的抗压强度先升高后降低. 当其掺量为 10% 时,水泥石的各龄期抗压强度均高

于未掺时. 但在掺量≥20%时,水泥石1 d和3 d抗压强度呈下降趋势,且均小于对照组的1 d和3 d强度;当掺量达到50%时,水泥石1 d和3 d强度分别为7.4 MPa和11.6 MPa,分别为未掺时的55%和53%. 当其掺量在20%~40%范围内,水泥石7 d强度和28 d强度较为接近,约为28.0~30.0 MPa. 值得注意的是,当掺量提高至50%时,其7 d强度下降至23.1 MPa,仅为对照组的73%. 此外,在各掺量下,水泥石强度从7 d到28 d增长不明显,这可能与所使用的早强型水泥的特性有关.

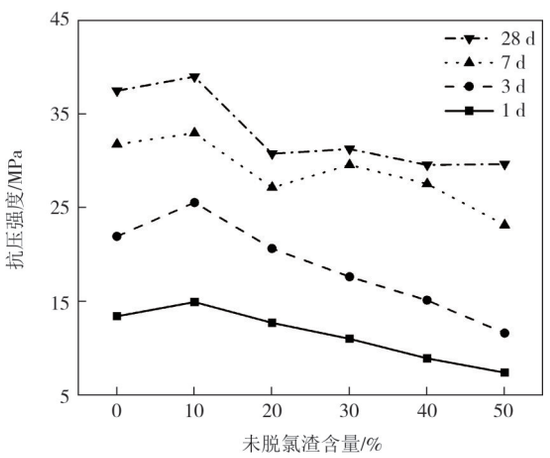


图6 未脱氯提钛尾渣对水泥石抗压强度的影响

Fig.6 Influence of non-dechlorinated Ti-extracted slag on the compressive strength of the hardened cement paste

2.3.2 水洗脱氯渣

水洗脱氯渣对水泥石抗压强度的影响见图7. 当水洗脱氯渣的掺量≥20%时,水泥石1 d强度均小于对照组,当其掺量为50%时,水泥石1 d强度为5.3 MPa,仅为对照组的40%. 水泥石3 d抗压强度随着水洗脱氯渣掺量的增加先升高后降低,并在掺量为20%时达到最大,由对照组的21.9 MPa上升到24.9 MPa;当其掺量为50%时,水泥石3 d抗压强度下降至17.3 MPa. 由图7可以发现,掺量在0%~50%范围内,大部分情况下,水洗脱氯渣掺量越大,水泥石的7 d和28 d强度越低. 掺入10%水洗脱氯渣时,水泥石的7 d强度为30.7 MPa,略低于对照组,而其28 d强度则从对照组的37.4 MPa提高至40.6 MPa.

2.3.3 煅烧脱氯渣

与未脱氯渣类似,掺入10%煅烧脱氯渣会使水泥石的各龄期强度均高于对照组,如图8所示. 水泥石1 d强度在煅烧脱氯渣掺量为20%时达到最高,为

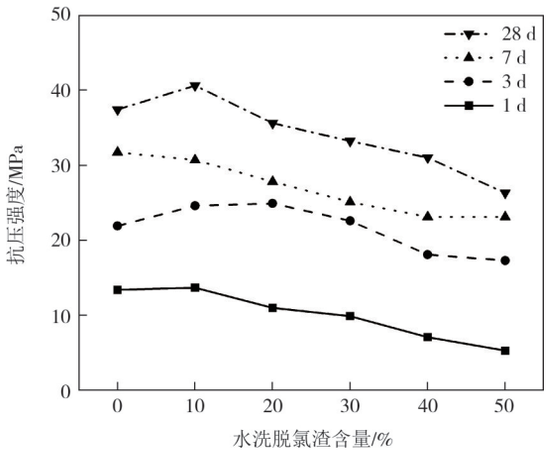


图7 水洗脱氯提钛尾渣对水泥石抗压强度的影响

Fig.7 Influence of washed Ti-extracted slag on the compressive strength of the hardened cement paste

15.3 MPa;当掺量在20%~50%范围内,强度随掺量呈整体下降趋势,并在掺量为50%时,下降至10.0 MPa,为对照组1 d强度的75%. 水泥石3 d、7 d和28 d强度在煅烧脱氯渣掺量为10%时达到最高,此后随其掺量的增加逐渐下降. 当其掺量为40%时,水泥石3 d强度与对照组接近,但7 d和28 d强度与对照组相比下降较为明显. 当掺量为50%时,水泥石28 d强度为26.8 MPa,是对照组的72%.

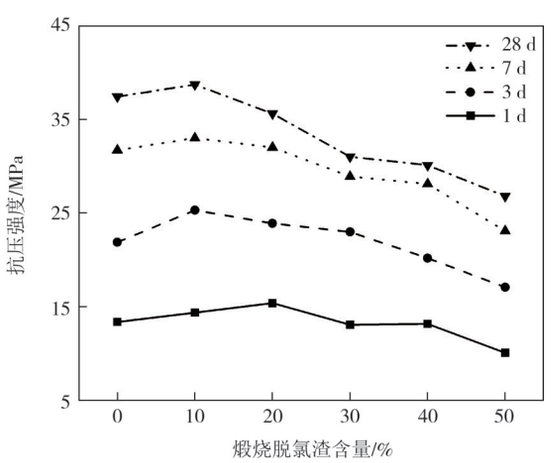


图8 煅烧脱氯提钛尾渣对水泥石抗压强度的影响

Fig.8 Influence of calcined Ti-extracted slag on the compressive strength of the hardened cement paste

由上述结果可以看出,在20%掺量以内,三种提钛尾渣加入后,水泥石各龄期强度无明显下降,甚至可能有所提高;而随着掺量进一步提高,水泥石各龄期强度显著下降. 与未脱氯提钛尾渣及水洗脱氯提钛尾渣相比,随着掺量的增加,煅烧脱氯提钛尾渣对水泥石早期强度的影响最小,这可能是因为煅烧脱

氯渣的比表面积较大,微集料效应更显著[15-17]. 此外,未脱氯提钛尾渣和水洗脱氯提钛尾渣中$CaCl_2$的促凝作用可能导致水化产物分布不均匀,从而对强度发展产生负面影响.

2.4 微观结构

2.4.1 XRD 分析

三种提钛尾渣在掺量为20%以内不会对水泥工作性与强度造成显著负面影响,本节选取提钛尾渣掺量为20%时的复合浆体进行微观分析. 图9为纯水泥浆体及掺20%提钛尾渣的水泥浆体在7 d和28 d时的XRD图. 从图中可以看出,所有样品均在$2\theta\approx30^\circ$处出现衍射强度较低的弥散峰,表明生成了C—S—H凝胶[18-19],还发现存在大量的$Ca(OH)_2$(晶面间距d值为0.308 nm、0.274 nm、0.193 nm)和少量的钙矾石(AFt)相(d值为0.972 nm、0.885 nm、0.720 nm). 此外,在所有样品中均检测到未水化的水泥矿物(C_2S和C_3S)以及水化产物,表明此时水泥水化并不充分. 值得注意的是,掺入提钛尾渣后,在$2\theta\approx10.8^\circ$处检测到了Friedel盐相,其衍射峰强度与这3种渣中氯离子含量高低排序一致,即未脱氯渣>水洗脱氯渣>煅烧脱氯渣,表明提钛尾渣中的Cl^-可与水化硫铝酸盐结合生成难溶的Friedel盐并抑制了AFt的生成[20-21]. 当龄期由7 d延长至28 d时,掺未脱氯提钛尾渣的水泥浆体中,$Ca(OH)_2$的衍射峰强度明显下降,这是由于提钛尾渣具有火山灰效应,与$Ca(OH)_2$发生二次水化,生成C—S—H凝胶所致.

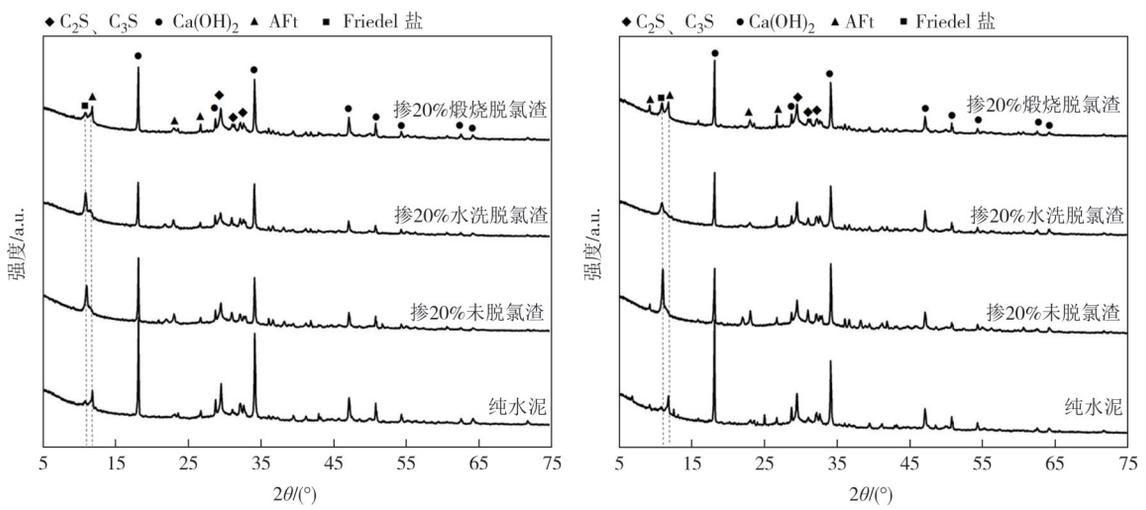


图9　含不同脱氯工艺提钛尾渣的水泥浆体在不同龄期的水化产物XRD图

Fig.9　XRD patterns of hardened cement paste containing Ti-extracted slag with different dechlorination process and curing ages

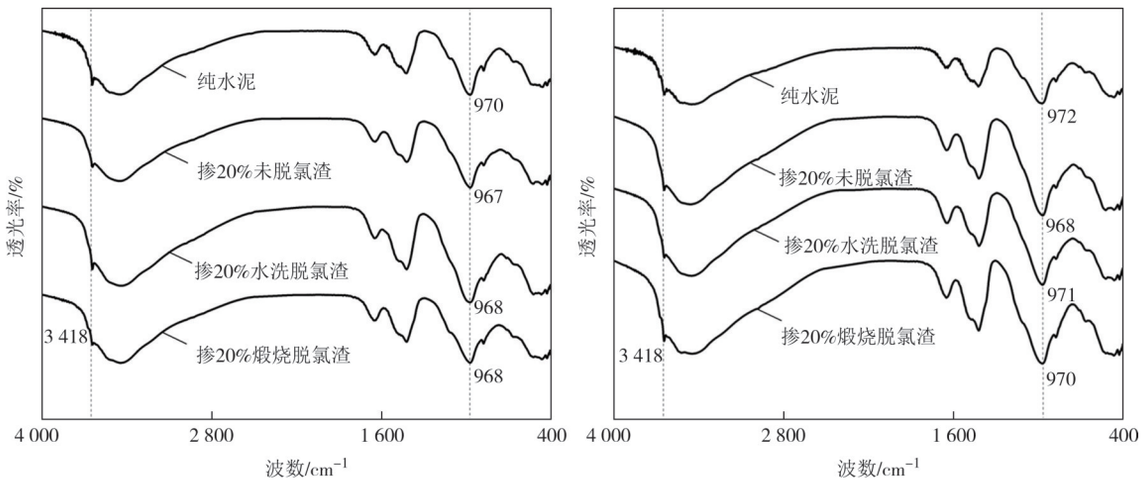
2.4.2 FTIR 分析

纯水泥浆体及掺20%提钛尾渣的水泥浆体在7 d和28 d的傅里叶变换红外光谱(FTIR)图见图10. 图中波数在3 418 cm^{-1}和970 cm^{-1}左右的红外吸收峰分别表示水化产物$Ca(OH)_2$中羟基(—OH)的伸缩振动峰和Si—O键的伸缩振动峰. 对比每组7 d和28 d时的Si—O振动峰可以发现,28 d的振动峰略微往高波数区移动,这说明水化反应在7~28 d期间也在不断进行,水化产物C—S—H中硅氧四面体的聚合程度逐渐提高. 对比基准组与掺入不同提钛尾渣的红外曲线能够看出,掺入各组提钛尾渣后,相应龄期Si—O键的伸缩振动峰所在波数都低于基准组. 这表明掺入不同提钛尾渣后,硅氧四面体聚合度比基准组更低,说明体系的水化反应程度降低,这也可能是由于水泥用量的减少所导致.

2.4.3 微观形貌

选取对照组和不同脱氯程度提钛尾渣掺量为20%的水泥浆体的7 d和28 d水化样品进行扫描电镜分析,结果如图11、图12所示.

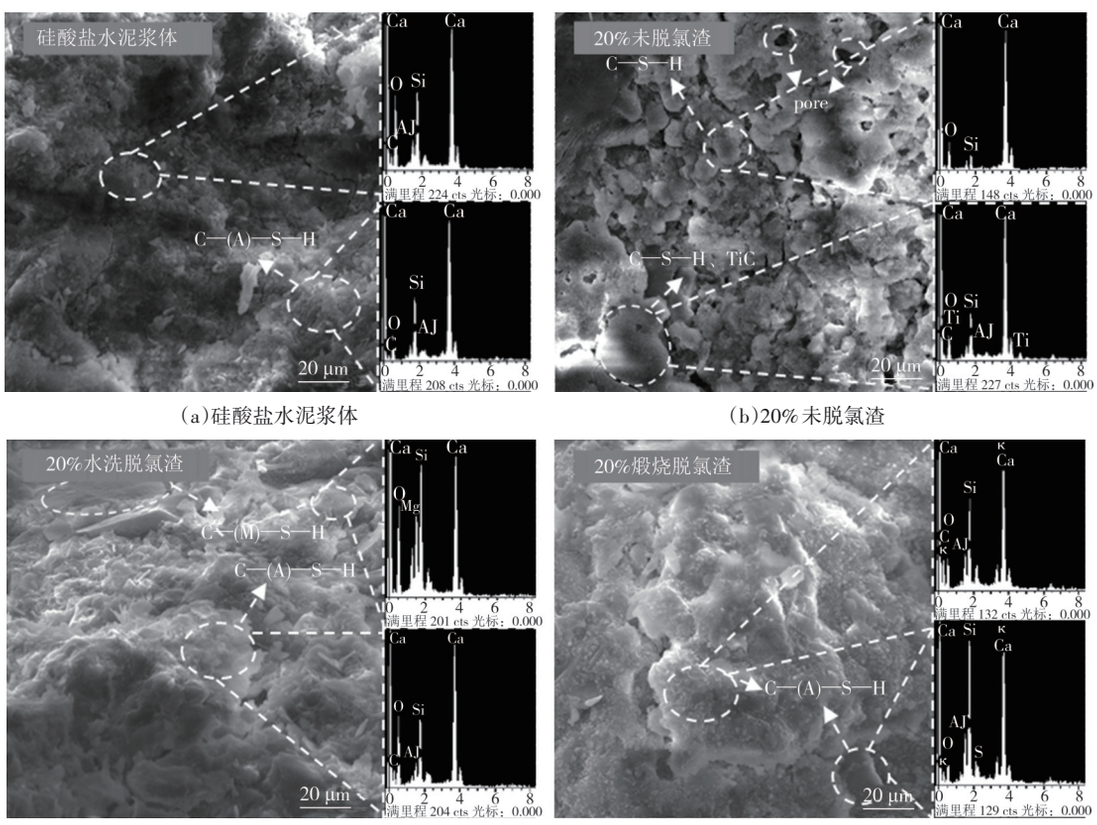
由图11可以看出,纯水泥的7 d水化产物主要由大量絮凝状和颗粒状的C—(A)—S—H凝胶组成,这是水泥浆体的主要强度来源. 到了28 d结构变得更为致密,还发现有片状和层状的氢氧化钙. 掺入20%的未脱氯渣后,可以明显看出7 d水化产物形貌比对照组疏松,C—S—H凝胶之间存在许多孔隙,所以掺入20%的未脱氯渣对水泥的早期强度有一定负面影响. 此外,还能观察到由水化硅酸钙凝胶包裹着的TiC晶体.



(a)7 d (b)28 d

图 10 含不同脱氯程度提钛尾渣的水泥浆体在不同龄期的水化产物 FTIR 图

Fig.10 FTIR spectrum of hardened cement paste containing Ti-extracted slag with different dechlorination process and curing ages



(a)硅酸盐水泥浆体 (b)20% 未脱氯渣

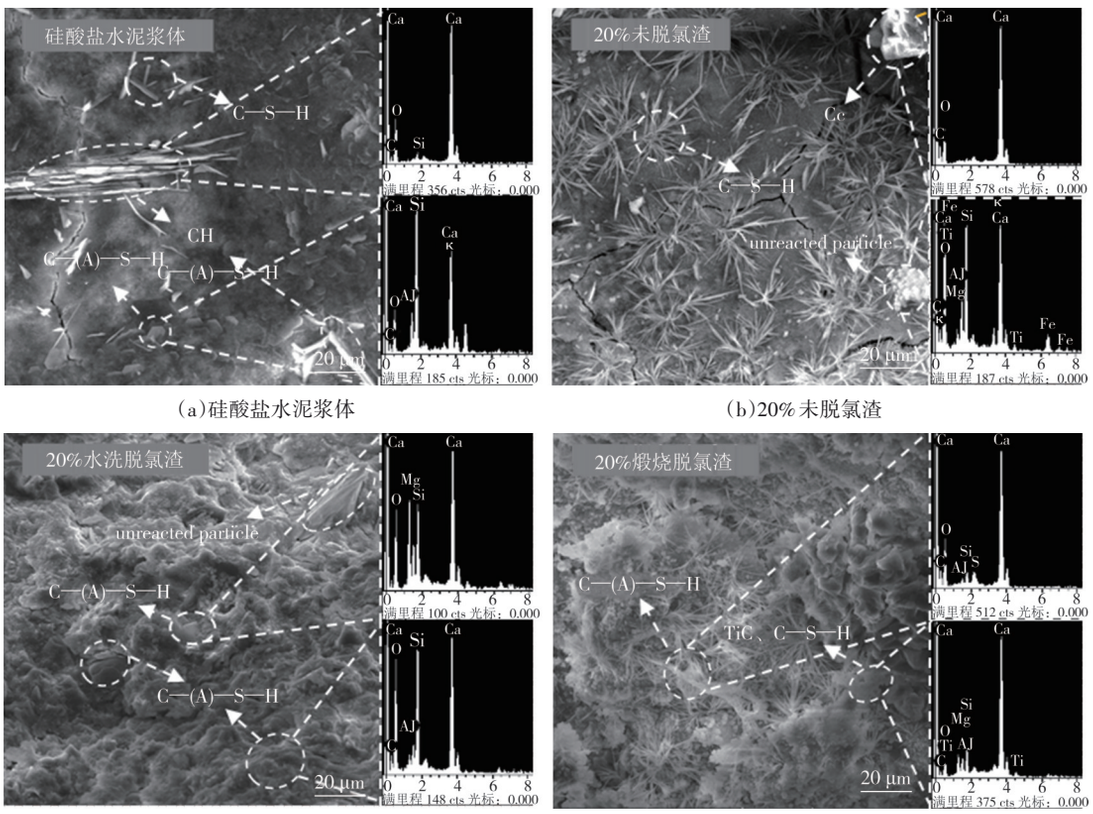
(c)20% 水洗脱氯渣 (d)20% 煅烧脱氯渣

图 11 硬化水泥浆体 7 d 扫描电镜图

Fig.11 SEM-EDS images of cement pastes at 7 d

当龄期延长至 28 d 时(图 12),发现有少量未反应的未脱氯渣颗粒以及被部分碳化的 C—S—H 凝胶和碳酸钙晶体,由于 Ca/Si 的变化,水化硅酸钙凝胶的形貌较纯水泥的有所不同,此时发现有不少短棒状和纤维状的 C—S—H 凝胶生长在块状水泥石上. 对于掺入粗脱氯渣和深脱氯渣的情况与未脱氯渣类似,水化产物主要由絮凝状和纤维状的 C—(A)—S—H 凝胶构成,且随着龄期的增长,水化产物交联更为紧密,孔隙减少,结构更为密实,使得后期强度能够发展. 另外,在掺入提钛尾渣后的胶凝材料微观形貌中并未发现大量 $Ca(OH)_2$ 晶体的存在,说明提钛尾渣与水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$ 发生了火山灰

反应[22].可以发现掺入提钛尾渣后虽然早期形貌比对照组更为疏松,但随着火山灰反应的进行,生成大量C—(A)—S—H凝胶,结构变得比较密实,促进了后期强度发展.



(a)硅酸盐水泥浆体　　(b)20%未脱氯渣

(c)20%水洗脱氯渣　　(d)20%煅烧脱氯渣

图 12　硬化水泥浆体 28 d 扫描电镜图

Fig.12　SEM-EDS images of cement pastes at 28 d

3　结 论

1)掺入三种提钛尾渣均会导致水泥浆体流动性降低,且流动度随着掺量的提高而不断下降,其中水洗脱氯提钛尾渣对流动性的影响最大,当其掺量为50%时,流动度仅为对照组的73%;未脱氯提钛尾渣和水洗脱氯提钛尾渣能够减少水泥浆体的凝结时间,且随着掺量提高而进一步减少,而煅烧脱氯提钛尾渣的加入会明显增加凝结时间.

2)复合浆体的各龄期抗压强度随提钛尾渣掺量的提高呈先上升后下降的趋势,在10%掺量时强度最高,且均高于对照组.水泥-提钛尾渣复合浆体中三种提钛尾渣的最佳掺量范围为10%~20%.在该掺量范围内,提钛尾渣对水泥浆体凝结硬化性能影响不明显,强度下降不明显,甚至可能有所提高.

3)提钛尾渣中氯离子的存在会显著缩短水泥浆体的凝结时间.在相同掺量下,不同尾渣按水泥浆体凝结时间缩短程度从大到小排序为:未脱氯渣>水洗脱氯渣>煅烧脱氯渣.Friedel盐的形成与提钛尾渣中的氯离子有关,按其衍射峰强度从大到小排序为掺未脱氯渣>掺水洗脱氯渣>掺煅烧脱氯渣;提钛尾渣的掺入降低了水泥浆体C—S—H凝胶的Si—O键的伸缩振动峰,其中掺入20%未脱氯渣组最低.

4)不同脱氯程度的提钛尾渣掺入后,复合浆体早期水化产物的结构较基准组更为疏松,且存在未反应的提钛尾渣颗粒,随着龄期的增长,提钛尾渣的水化反应不断消耗$Ca(OH)_2$,产生的C—S—H及C—(A)—S—H凝胶使浆体结构变得密实.

参考文献

[1]　王楠, 陈德玉, 米阳, 等. 利用攀钢提钛尾渣制备陶粒的研究[J]. 四川建材, 2018, 44(12): 11-12.
WANG N, CHEN D Y, MI Y, et al. Study on preparation of ceramsite from tailings of titanium extraction in Panzhihua Iron and Steel Company [J]. Sichuan Building Materials, 2018, 44(12): 11-12.(in Chinese)

[2] 陆平. 攀钢高炉渣综合利用产业化研究进展及前景分析[J]. 钢铁钒钛,2013,34(3):33-38.
LU P. Progress and prospect of industrialization of comprehensive utilization of Pangang blast furnace slag (high titanium content) [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(3): 33-38. (in Chinese)

[3] 龙盘忠. 高炉渣提钛尾渣除氯试验研究[J]. 钢铁钒钛,2014,35(3): 42-45.
LONG P Z. Experimental researches on removal of chloride in blast furnace slag after extracting titanium [J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2014,35(3):42-45. (in Chinese)

[4] 陈啸洋. 提钛尾渣在氯氧镁/硫氧镁水泥中的应用[D]. 鞍山:辽宁科技大学,2019.
CHEN X Y. Application of titanium tailings in magnesium oxychloride/magnesium oxysulfide cement[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning,2019. (in Chinese)

[5] 洪远远. 提钛尾渣制备铁铝酸盐水泥熟料及其性能研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2014.
HONG Y Y. Study on preparation and properties of aluminoferrite cement clinker from titanium tailings [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology,2014. (in Chinese)

[6] 惠翠萍. 提钛尾渣的综合利用[D]. 上海: 上海大学,2019.
HUI C P. Comprehensive utilization of tailings from titanium extraction[D]. Shanghai: Shanghai University,2019. (in Chinese)

[7] 张玖福. 利用提钛尾渣及钛石膏制备建筑材料的研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2018.
ZHANG J F. Study on preparation of building materials from titanium tailings and titanium gypsum [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology,2018. (in Chinese)

[8] SUN K K, PENG X Q, WANG S P, et al. Design method for the mix proportion of geopolymer concrete based on the paste thickness of coated aggregate[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,232:508-517.

[9] SUN K K, WANG S P, ZENG L, et al. Effect of styrene-butadiene rubber latex on the rheological behavior and pore structure of cement paste [J]. Composites Part B: Engineering, 2019,163:282-289.

[10] ZHANG X G, LU Z H, WANG S P, et al. Modeling the synergetic effect of various factors on chloride transport in nonsaturated concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2016, 31(6): 1336-1346.

[11] ZHOU Y F, LU J X, LI J S, et al. Effect of NaCl and $MgCl_2$ on the hydration of lime-pozzolan blend by recycling sewage sludge ash[J]. Journal of Cleaner Production,2021,313:127759.

[12] POIRIER M, BLOTEVOGEL S, NOIRIEL C, et al. Synchrotron X-ray micro-tomography investigation of the early hydration of blended cements: a case study on $CaCl_2$-accelerated slag-based blended cements[J]. Construction and Building Materials,2022, 321:126412.

[13] 张小伟,肖瑞敏,张雄. 粉煤灰矿粉水泥胶凝体系的高效复合早强剂研制[J]. 建筑材料学报,2012,15(2):249-254.
ZHANG X W, XIAO R M, ZHANG X. Preparation of high performance composites strength accelerator for cement containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag[J]. Journal of Building Materials,2012,15(2):249-254. (in Chinese)

[14] 姜梅芬,吕宪俊. 混凝土早强剂的研究与应用进展[J]. 硅酸盐通报,2014,33(10):2527-2533.
JIANG M F, LV X J. Research and application progresses of concrete early strength agent[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(10):2527-2533. (in Chinese)

[15] WU Z M, SHI C J, KHAYAT K H. Influence of silica fume content on microstructure development and bond to steel fiber in ultra-high strength cement-based materials (UHSC) [J]. Cement and Concrete Composites,2016,71:97-109.

[16] 张晓媛,吴成友,张勇,等. 矿物掺合料对含硼碱式硫酸镁水泥强度的影响[J]. 建筑材料学报,2023,26(3):221-227.
ZHANG X Y, WU C Y, ZHANG Y, et al. Influence of mineral admixtures on strength of boron-containing basic magnesium sulfate cement[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(3): 221-227. (in Chinese)

[17] BHANJA S, SENGUPTA B. Influence of silica fume on the tensile strength of concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2005,35(4):743-747.

[18] WANG S P, PENG X Q, TANG L P, et al. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the formation of calcium silicate hydrates: from amorphous to crystalline phases [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2018, 33(5): 1150-1158.

[19] 彭小芹,刘朝,李三,等. 碱激发钢渣矿渣胶凝材料凝结硬化性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2015,42(6):47-52.
PENG X Q, LIU C, LI S, et al. Research on the setting and hardening performance of alkali-activated steel slag-slag based cementitious materials[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2015, 42(6): 47-52. (in Chinese)

[20] 张高隆. 氯盐环境下水泥基材料中Friedel盐的生成及稳定性研究[D]. 焦作:河南理工大学,2022.
ZHANG G L. Study on formation and stability of Friedel salt in cement-based materials under chloride environment[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University,2022. (in Chinese)

[21] 勾密峰,管学茂,张海波. 钙矾石结合氯离子能力的研究[J]. 材料导报,2013,27(10):136-139.
GOU M F, GUAN X M, ZHANG H B. Study on chloride binding ability of ettringite [J]. Materials Review, 2013, 27(10): 136-139. (in Chinese)

[22] 张涛,王腾,张琰,等. 矿渣微粉对水泥净浆性能及氯离子固化作用的影响[J]. 硅酸盐通报,2023,42(9):3240-3247.
ZHANG T, WANG T, ZHANG Y, et al. Effect of GGBS on properties and chloride binding of cement paste[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(9): 3240-3247. (in Chinese)