

矿渣基草酸钙水泥性能及其反应机理*

刘恋明¹, 赵晓腾¹, 阎崔蓉^{1,2}, 罗中秋¹,
张浩³, 陈静⁴, 杨军飞⁴, 余归园⁴, 周新涛¹

1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500
2. 昆明冶金职业大学环境与化工学院, 云南 昆明 650033
3. 云南精石新型建材科技有限公司, 云南 昆明 654100
4. 中铁八局集团昆明铁路建设有限公司, 云南 昆明 650200

摘要: 为实现含钛高炉矿渣(TBBFS)的高值资源化利用, 基于TBBFS的高钙特性, 以TBBFS为钙源、草酸(OA)为酸激发剂、硼砂(BX)为缓凝剂, 通过常温酸碱反应制备了矿渣基草酸钙水泥(COC), 系统考察了TBBFS与OA质量比 $[m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})]$ 及缓凝剂掺量对材料力学性能与水化过程的影响。结果表明, 当 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})=6:1$, 缓凝剂掺量0.5%(w)时, 所制备的草酸钙水泥初凝时间为11.32 min, 28 d抗压强度可达27.05 MPa, 兼具良好的施工性能与力学性能。主要水化产物为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和无定形硅酸/二氧化硅凝胶, 硬化机理体现为多步骤协同的物相构建过程。在该体系中, OA溶解后形成的酸性环境促使TBBFS中钙硅酸盐相溶解释放 Ca^{2+} 与 SiO_4^{4-} , 分别与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 及 H^+ 反应, 先后生成凝胶相 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和具有增韧与填充作用的无定形硅酸/二氧化硅。同时, 化学惰性的钛酸钙(CaTiO_3)均匀分布于基体中, 起到微集料增强作用。形成的“刚性骨架-柔性界面-惰性填充”的多级复合结构, 通过各物相在微观尺度上的有序形成与协同作用, 实现了材料强度、韧性与耐久性的协同提升。

关键词: 含钛高炉矿渣(TBBFS); 草酸钙水泥; 酸碱水泥; 硬化机理

中图分类号: TQ172.4; X705 文献标志码: A 文章编号: 2097-0137(XXXX)XX-0001-09

Performance and reaction mechanism of slag-based calcium oxalate cement

LIU Lianming¹, ZHAO Xiaoteng¹, YAN Cuirong^{1,2}, LUO Zhongqiu¹,
ZHANG Hao³, CHEN Jing⁴, YANG Junfei⁴, YU Guiyuan⁴, ZHOU Xintao¹

1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China
2. Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Kunming Metallurgy University, Kunming 650033, China
3. Yunnan Jingshi New Building Materials Technology Co., Ltd., Kunming 654100, China
4. Kunming Railway Construction Company of China Railway No. 8 Engineering Group Co., Ltd., Kunming 650200, China

Abstract: To achieve high-value utilization of titanium-bearing blast furnace slag (TBBFS), this study employed high-calcium content TBBFS as a calcium source, oxalic acid as an acid activator, and borax

* 收稿日期: 2026-01-07 录用日期: 2026-02-11 网络首发日期: 2026-04-XX

基金项目: 国家自然科学基金(22366023)

作者简介: 刘恋明(2001年生), 男; 研究方向: 固体废弃物资源化利用;

E-mail: 20232208008@stu.kust.edu.cn

通信作者: 阎崔蓉(1988年生), 女; 研究方向: 固体废弃物资源化利用; E-mail: yancuirong@stu.kust.edu.cn;

张浩(1988年生), 男; 研究方向: 固体废弃物资源化利用; E-mail: jskjhao@126.com

(阎崔蓉、张浩为共同通信作者)

全文阅读



ZR20260007

as a retarder to prepare slag-based calcium oxalate cement (COC) via an acid-base reaction. The effects of the mass ratio of TBBFS to oxalic acid [$m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$] and the retarder dosage on the mechanical properties and hydration process of COC were systematically investigated. The results showed that at a $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ ratio of 6 and a retarder dosage of 0.5%, the prepared COC exhibited an initial setting time of 11.32 min and compressive strength of 27.05 MPa (28 d), demonstrating both favorable workability and mechanical performance. The main hydration products were identified as $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and amorphous silicic acid/silica. The hardening mechanism involves a multi-step synergistic phase-formation process. First, the acidic environment created by the dissolution of oxalic acid promotes the release of Ca^{2+} and SiO_4^{2-} ions from calcium silicate. These ions then react with oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) and hydrogen ions (H^+) to form the primary binding phase ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), while the resulting amorphous silicic acid or silica gel contributes to toughening and pore-filling. Meanwhile, chemically inert calcium titanate (CaTiO_3) particles are uniformly distributed throughout the matrix, functioning as reinforcing micro-aggregates. This hierarchical composite structure achieves a synergistic enhancement in strength, toughness, and durability through the orderly formation and cooperative interaction of different phases at the microscale.

Key words: Titania-rich blast furnace slag (TBBFS); calcium oxalate cement; acid-base cement; hardening mechanism

酸碱水泥(ABCs, acid-base cements),是一种通过酸性组分和碱性组分在常温下发生酸碱中和反应,生成不溶性盐类作为主要胶凝相,从而实现固结的新型胶凝材料(Roy et al., 1987)。因其具有快凝、早强、黏结性能优异、干燥收缩小,以及固化体 pH 值接近中性等特点,在医疗(牙齿与骨骼修复)(Schumacher et al., 2017)、废水处理(Liu et al., 2013)、3D 粉末打印材料(Wu et al., 2008)、土木结构的修复与加固(Ma et al., 2014),以及低放射性废物和含重金属废物的稳定化/固化处理等领域受到广泛关注(Sanderson et al., 2015; Xia et al., 2017)。

酸碱水泥根据酸性组分的不同,可分为聚电解质水泥(如聚羧酸锌水泥)、含氧盐水泥(如氯氧镁水泥)以及磷酸盐水泥(如磷酸镁、钙水泥)(Xu et al., 2016; Ambard et al., 2006)。其中磷酸盐水泥是通过金属氧化物与磷酸或酸性磷酸盐之间的酸碱反应形成(Wagh, 2016),已在性能、形成机理及应用等方面得到广泛研究(胡捷等, 2023)。然而,其他种类的酸碱水泥目前则较少受到关注。

Wilson et al. (2005)的研究表明,除磷酸外,质子酸(如丙烯酸、草酸(OA)、苹果酸、丙三羧酸及丙酮酸等)亦可与碱性物质(如氧化铜、氧化锌、氧化镁等)反应,形成多种类型的酸碱水泥。本课题组前期研究表明,OA 或其酸性盐可与氧化亚铁及氧化钙反应,形成草酸盐酸碱水泥(李娜秋, 2019; 昆明理工大学, 2016, 2018)。Luo et al. (2021)研究了

富含铁的铜渣与 OA 之间的反应,制备了具有快凝、早强等特性的草酸铁盐水泥,探讨了不同因素对草酸铁盐水泥性能的影响。Huang et al. (2021)利用铜渣中的含钙碱性组分与草酸氢钾反应制备了新型化学键合陶瓷。在该材料中,含钙的矿物相($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)与酸性草酸盐反应生成一水草酸钙($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)晶体,并作为胶凝相存在。

含钛高炉矿渣(TBBFS)是一种在采用钒钛磁铁矿进行高炉炼铁过程中产生的工业固体废弃物(肖汉宁等, 2003)。据估计,全球每年约产生 300 万 t TBBFS,目前其堆存总量已超 1 亿 t (Ye et al., 2025)。其矿物组成与普通高炉矿渣完全不同,硅、钙含量较低(李有余, 2025)。因此,作为水泥工业的辅助性胶凝材料时,其水化活性通常较低。TBBFS 常被直接露天堆存或置于尾矿库中,这不仅带来环境风险,也造成了资源浪费(Jing et al., 2022)。近几十年来,许多研究致力于通过酸浸法从 TBBFS 中提取或富集钛,以制备多功能材料。然而,由于提取效率低、成本高昂,且存在二次污染的风险(李有余, 2025)。而将 TBBFS 用作建筑产品(如水泥与混凝土材料)的原料,因其消耗量大、应用前景广阔,被认为是最具潜力的资源化利用途径之一(Zou et al., 2023)。

基于上述讨论,利用 TBBFS 可作为钙源与 OA 反应,制备高性能的草酸盐酸碱水泥,可提升 TBBFS 的综合利用效率。本文研究了 TBBFS/OA

质量比 $[m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})]$ 及缓凝剂硼砂(BX)的掺量对草酸钙水泥性能及水化行为的影响。采用X射线粉末衍射、扫描电子显微镜-能谱分析、红外光谱以及X射线光电子能谱对草酸钙水泥净浆的物相组成与微观结构进行一系列表征,以揭示COC的硬化机理。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

实验所用水淬TBBFS由中国四川攀枝花钢铁

股份有限公司提供。将矿渣于80℃下烘干24 h,随后经球磨机研磨3 h,过筛得到粒径小于75 μm的原料粉末。采用X射线荧光光谱仪(XRF, PW 1400 光谱仪, Philips, Netherlands)测定其化学组成见表1,其中 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 分别为25.3%、24.0%、22.7%,以及含有少量的 Al_2O_3 ($w=13.7\%$)和 MgO ($w=9.0\%$)。XRD结果如图1所示,TBBFS的主要矿物相为钙钛矿、透辉石和一定量的非晶相。

实验所用试剂有:OA(分析纯);BX(分析纯)均来自天津致远化学试剂厂。

表1 TBBFS的化学成分

Table 1 Chemical composition of titanium-bearing blast furnace slag(TBBFS)

成分	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO ₂	K ₂ O	其他
w/%	25.28	24.02	22.66	13.74	8.99	1.73	1.29	0.58	0.51	1.19

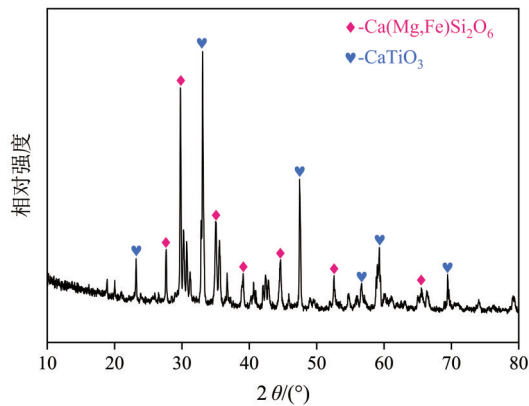


图1 TBBFS的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of TBBFS

1.2 矿渣基草酸钙水泥的制备

首先将TBBFS、OA与BX按设定的 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 及BX掺量配比,球磨混合30 min。随后,按预设的水灰比0.15计算所需去离子水量,加入预先混合好的粉末继续搅拌1 min。将新拌制的草酸钙水泥浆体注入20 mm×20 mm×20 mm的不锈钢模具中,采用塑料薄膜密封。初凝后(约12 h)脱模,将试件装入自封袋中密封,置于恒温恒湿条件[温度(25±1)℃、相对湿度(60±5)%]养护。分别在养护龄期为1、3、7和28 d取出试件,进行抗压强度测试及表征。

1.3 测试和表征方法

1.3.1 测试方法

(1)抗压强度测定。试件抗压强度按照GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度试验方法(ISO法)》进行测定。试验采用最大承载能力为100 kN、加载速率为0.5 kN/s的yw-100p压力试验机(济南中路昌试

验机有限公司)。为保证结果的可靠性,每次测试5个试件,结果取其算术平均值。

(2)凝结时间测定。采用净浆标准稠度及凝结时间测定仪(无锡建议仪器机械有限公司)对水泥浆体的初凝时间进行测试,实验严格按照GB/T 1346—2024《水泥标准稠度用水量、凝结时间与安全性检验方法》,每20 s记录1次数据。

(3)水化热测定。采用TAM AIR八通道微量热仪(美国TA仪器公司)对水泥浆体的水化热进行测试,实验严格按照国家标准GB/T 12959—2024《水泥水化热测定方法》进行。将按配合比制备的混合料拌合为浆体后,立即置于微量热仪中,连续测量24 h,以获取水化放热数据。

1.3.2 表征方式

采用日本理学UltimaIV型全自动X射线衍射仪(XRD)分析试样的物相组成与结晶相。测试条件为:Cu Kα₁辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围5°~90°,扫描步宽0.015°/s。采用Jade 6.0软件进行物相检索与分析。采用德国NETZSCH STA409PC/PG型同步热分析仪检测样品热处理过程中的热效应与质量变化;测试气氛为高纯N₂,温度范围为室温至1 000℃,升温速率10℃/min。采用捷克TESCAN MIRA LMS型扫描电子显微镜(SEM)及其配套背散射电子探测器(BSE)观察试样微观形貌,并进行X射线能谱(EDS)分析,以获取局部区域的化学组成。工作电压为200~30 keV,放大倍数为2~1 000 000,探针电流为3 pA~20 nA。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试使用德国Bruker TENSOR 27光谱仪,扫描波数

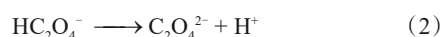
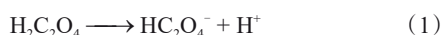
范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$, 用于识别材料中的化学键与官能团。采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析试样表面化学成分、元素化学态及结合能。激发源为单色化 Al K α 射线 ($h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$), 灯丝电流 6 mA。宽扫描通能为 100 eV、步长 1.0 eV; 窄扫描通能为 50 eV、步长 0.1 eV。

2 结果与讨论

2.1 水化热演变

通过水化热测试, 研究不同 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 的 COC 浆体水化放热行为, 相应的放热速率曲线与累积放热曲线如图 2a~b 所示。当 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})=x:1$ 时, 所制备的草酸钙水泥标记为 COC- x 。如图 2a 所示, 3 种配比浆体在水化过程中均表现出明显的放热, 在初期出现尖锐的放热峰。

COC-4 的放热峰出现时间比 COC-6 略晚。其根本原因在于, COC-4 中更高的 OA 含量导致其反应路径的起始阶段 (即 OA 的溶解与电离) 更长、能耗更高。如式 (1) 和 (2) 所示, 该酸碱反应本身为吸热过程, 尤其在酸性组分充分溶解与解离之后, 产生显著的放热反应。因此, 系统需要更多时间来克服初始阶段的能量壁垒并积累足够的反应物离子, 从而延迟主体放热反应阶段的启动。此外, $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 越低, OA 溶解阶段的吸热效应更为剧烈, 其热信号部分与后续的放热峰重叠, 也在表观上造成了主放热峰的滞后。同时, 较低的 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 也增加了整个水化过程的累积放热量 (图 2b)。



2.2 抗压强度和凝结时间

2.2.1 渣酸比对 COC 抗压强度的影响 固定 BX 掺量为 $w=0.5\%$ 、水灰比为 0.15, 考察 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 对 COC 试块抗压强度的影响。如图 3a 所示, 当 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 从 4:1 增至 6:1 时, COC 的 28 d 抗压强度实现了从 6.15 到 27.05 MPa 的显著提升 (增幅达 340%)。这一趋势表明, 在此区间内, 适当提高矿渣 (碱性组分) 的相对含量对强度发展极为有利。其原因在于, 在 OA 过量的 COC-4 体系处于强酸性环境, 不仅会抑制作为主要胶凝相的 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的稳定存在与结晶, 还可能侵蚀部分水化产物, 导致整体结构疏松、强度偏低 (薛永杰等, 2007)。随着 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 提高至 6:1, 酸碱反应更为平衡, 体系 pH 升高更接近中性, 有利 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 充分生成并交织成致密的承载骨架, 这

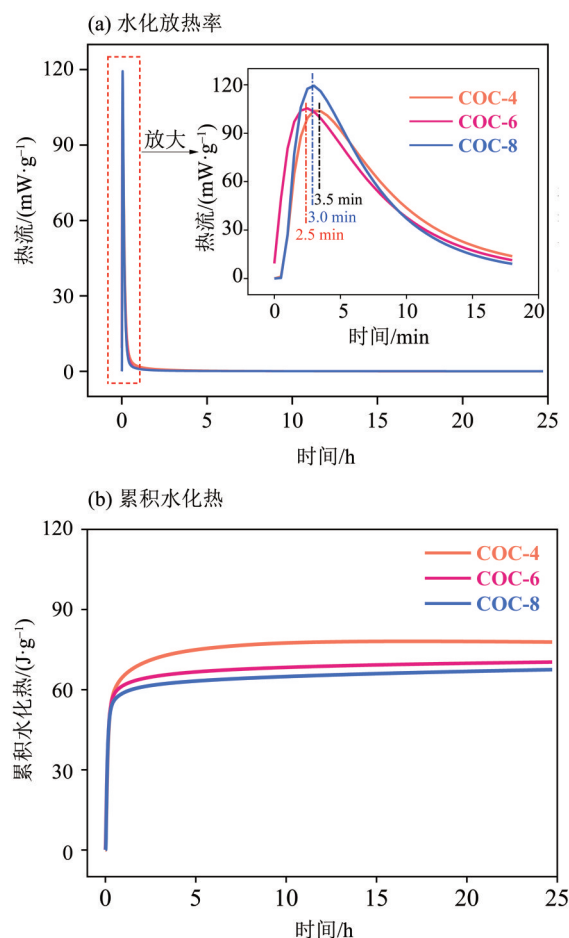


图 2 不同 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 对水化放热率与累积水化热的影响

Fig. 2 Effect of different $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ on heat release rate and cumulative heat of hydration

是强度得以大幅增长的关键。然而, 当 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 进一步增至 7:1 和 8:1 时, 28 d 强度分别下降至 22.45 和 17.35 MPa。其主要原因可归结为胶凝相生成量的不足。当酸性组分相对不足时, 有限的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 无法与溶出的 Ca^{2+} 充分反应生成足够多的 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 胶凝相。其关键水化产物数量减少, 无法为未反应的 TBBFS 颗粒提供足够的胶结力, 导致材料的力学强度降低。鉴于上述分析, 为保证充分的酸碱反应以生成足量的水化产物, 同时形成稳定的微观结构, 选定 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})=6:1$, 以确保材料获得最优的力学性能。

2.2.2 缓凝剂掺量对 COC 抗压强度和凝结时间的影响 固定 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})=6:1$, 水灰比为 0.15, 考察缓凝剂 (BX) 掺量对 COC-6 试块凝结时间与抗压强度的影响, 结果如图 3b 所示。随着 BX 掺量 (w) 从 0% 增至 3%, 凝结时间由 7.2 min 延长至 20.5 min。当 BX 掺量 (w) 为 0.5% 时, COC 试块各龄期强度达到

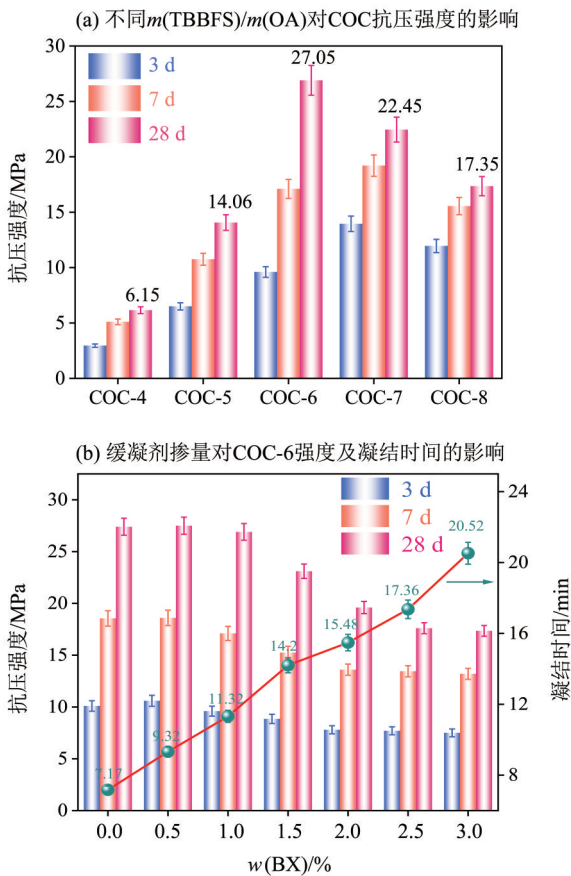


图3 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 与缓凝剂掺量对 COC 抗压强度及凝结时间的影响

Fig. 3 Effects of $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ and retarder dosage on compressive strength and setting time of COC

最优,其3、7和28 d抗压强度分别为10.82、18.21和27.05 MPa。表明适量缓凝剂的加入既能改善浆体工作性,也有利于后期强度发展。但BX掺量进一步提升,强度反而下降,其原因在于:OA溶解后电离出 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 H^+ ,会与BX释放的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和高钛渣中的 Ca^{2+} 相互作用, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 与颗粒表面 Ca^{2+} 反应形成阻碍层。阻碍层抑制高钛渣继续溶解,且会竞争消耗 Ca^{2+} ,与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的水化过程同时被削弱,凝结延迟且减少最终水化产物,抗压强度下降。因此,兼顾工作性能与力学性能,选定BX掺量为 $w=0.5\%$ 。

2.3 表征

2.3.1 XRD 分析 不同 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 的 COC 浆体养护28 d后的 XRD 图谱如图4a所示。结果表明,所有配比的 COC 浆体中均产生明显的 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 衍射,说明COC中均生成了大量的草酸钙二水合物($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。随着 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 的降低,特征峰的衍射强度增强,说明较低的 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 的体系中生成更多的水化产物

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这是因为,较低的 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 中 OA 含量较高,矿渣中含钙相的酸碱反应更剧烈。对最佳力学性能下 COC-6 进行了不同龄期(1、3和7 d)养护,其物相演变如图4b所示。随着 OA 相对含量的增加,该衍射峰强度逐渐增强,直观地反映出胶凝相 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的大量生成。这一现象与 XRD 分析及抗压强度测试结果相互印证,共同证实了 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是主要的水化产物。

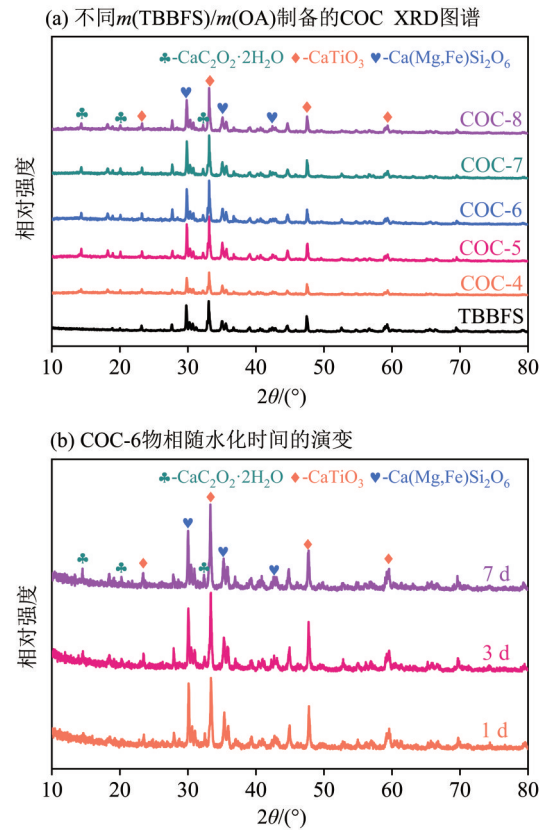
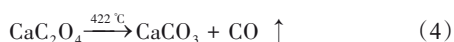
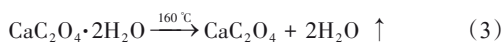


图4 不同 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 制备的 COC 及其物相演变 XRD 分析

Fig. 4 XRD analysis of COC prepared with different $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ and phase evolution

2.3.2 TG-DTG 分析 为了进一步明确 COC 试块中水化产物,对养护28 d的 COC-6 进行热重-微分热重(TG-DTG)分析,结果如图5a所示。DTG 曲线可见4个明显的失重峰。第1个峰位于75 °C左右,质量损失约2.17%,对应自由水的脱除。第2个峰位于160 °C附近,质量损失约为2.85%,主要归因于水化产 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去2个结晶水[式(3)]。第3个失重峰在422 °C左右,对应 CaC_2O_4 的脱羧分解[式(4)],该阶段总质量损失约为7.21%。此外,在392 °C处观察到一弱峰,可能对应杂质的分解。第4个峰位于620 °C,来源于前一阶段生成的 CaCO_3 的

热分解[式(5)],质量损失约 2.11%。根据 105~225 °C 区间内 2.85% 的脱水质量损失,可推算 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数约为 14.41%,相应理论脱羧质量损失应为 3.15%。而脱羧温度区间(225~497 °C)测得的实际质量损失为 7.41%,略高于理论值,可能因为杂质的分解而造成质量损失。



2.3.3 FT-IR 分析 TBBFS 以及 COC 试样(28 d)的 FTIR 图谱如图 5b 所示。其中,463 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 Mg—O—Si 键的振动,557 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Ca—O—Si 键的振动,1 046 cm^{-1} 处的吸收峰主要源于 Ti—O 键的伸缩振动。此外,在 1 650 和 3 394 cm^{-1} 附近出现强的宽吸收峰,分别对应 O—H 的弯曲振动与伸缩振动,说明体系中存在结合水或凝胶水。所有的 COC 试样均在 1 323 cm^{-1} 处出现明显吸收峰,对应草酸钙中 C—O 键的振动,进一步表明水化过程中生成了 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。随着 OA 相对含量升高,该峰强度逐渐增强,直观反映了胶凝相 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的大量生成,这与 XRD 分析及抗压强度结果共同证实了其作为主要水化产物的地位。

2.3.4 XPS 分析 TBBFS 与 COC-6 样品(28 d)的 XPS 谱图如图 6 所示。从总谱(图 6a)中可见,两者均检测出 Ca、Si、Ti、C、O 等元素。C 1s 精细谱(图 6b)显示,与 TBBFS 相比,COC-6 样品在高于主峰约 4.4 eV 处出现卫星峰。该卫星峰是区分 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与其他含碳物种的重要标志,进一步证实了 COC-6 中大量 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 凝胶相的生成。在 Si 2p 精细谱中(图 6c),TBBFS 仅出现 1 个峰(102.5 eV),对应原料中的硅灰石相(Si—O);COC-6 可拟合成 102.3 和 103.3 eV 两个峰,反映在酸性环境下硅氧键减弱,并可能形成类似硅酸盐的无定形产物。结合 FT-IR 中 Ca—O—Si 键的振动信号及 XRD 中未检测到含硅结晶相的事实,表明部分硅可能以无定形硅酸钙凝胶的形式存在,作为辅助胶凝相填充于微观结构中。

Ca 2p 精细谱(图 6d)显示,TBBFS 中的 Ca 主要以 Ca—Si—O(347.04 eV)和 Ca—O(350.9 eV)形式存在;而 COC-6 中 Ca—O 峰面积减少约 53%,并在 347.9 eV 处出现新的 Ca—C—O 峰,证实了 CaC_2O_4 的生成。与 TBBFS 相比,COC-6 的 Ti 2p 精细谱(图 6e)没有太大变化,说明 TBBFS 中的 CaTiO_3 在水化过程中较稳定,未反应的 CaTiO_3 可增强 COC 的力学强度(杨华美等,2010)。

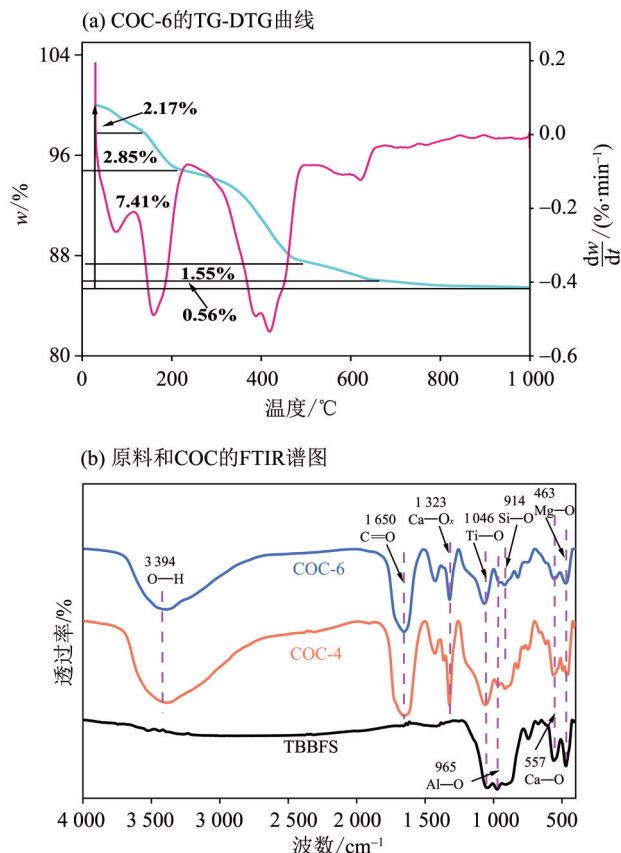


图 5 COC-6 的热重分析及 TBBFS 与 COC 的傅里叶变换红外光谱

Fig. 5 Thermogravimetric analysis of COC-6 and FTIR spectra of TBBFS and COCs

2.3.5 SEM-EDS 分析 养护 28 d 后试样 COC-6 的微观形态如图 7a 所示,主要呈现为光滑致密的颗粒及其外围包裹的胶凝层。相较于其他区域,胶凝层具有显著的多孔特性,形貌特征与中心基体存在明显差异。通过 EDS 对相应区域进行元素分析(图 7b~f)表明,凝胶层主要由 Ca、C、Si 和 O 元素组成,而中心基体则以 Ca、Ti 和 O 元素为主。由此可知,凝胶层的主要成分为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硅氧化物,中心则主要为未反应的 CaTiO_3 。

进一步对图 7a 中 4 个不同的特征区域进行 EDS 点分析,4 个斑点的相应分析总结于表 2 中。斑点 A1、A4 所在位置 Ti、Ca 含量较高,该区域的 Ca/Ti 原子比约为 1:1,对应的是未反应的 CaTiO_3 。围绕中心基体的是一个过渡区域(斑点 A3),C 和 Si 的含量明显升高,该区域代表的是 TBBFS 与 OA 反应的过渡结构。斑点 A2 位于离中心基体更远的外层区域,Si 含量进一步升高,表明形成了伴随硅酸凝胶的草酸钙凝胶相。研究结果表明,凝胶层内的 Ca、C 含量保持相对稳定。这种稳定性可归因于 Ca^{2+} 向外

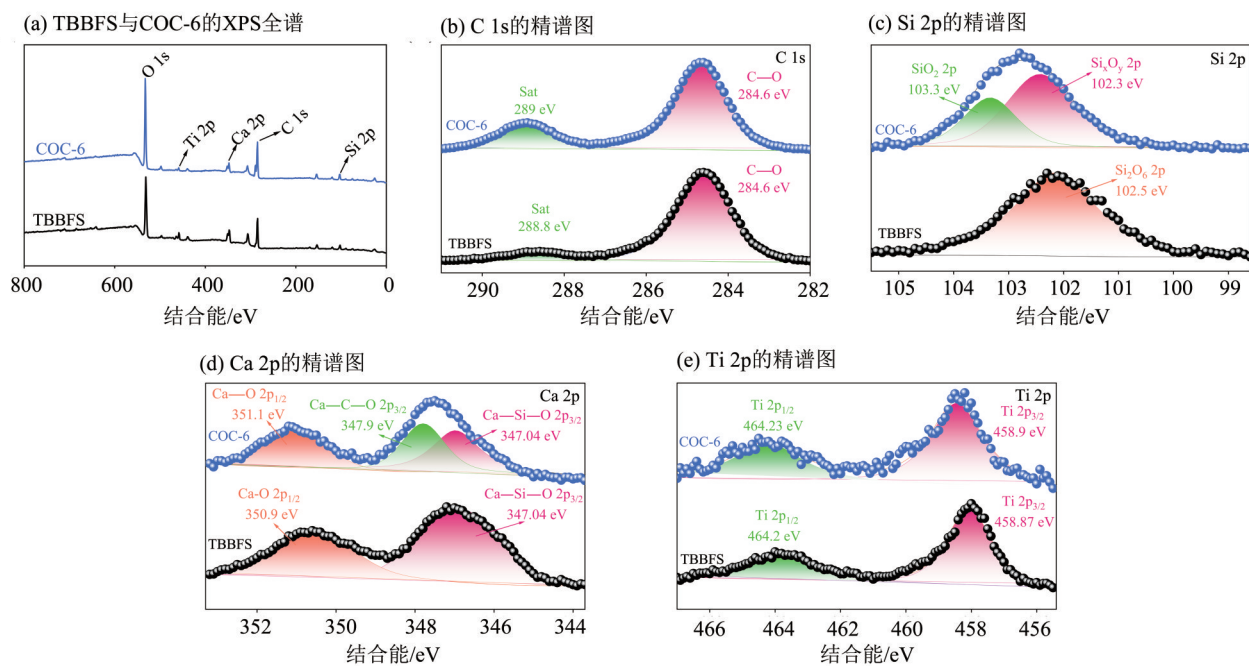


图6 TBBFS与COC-6的XPS全谱及C 1s、Si 2p、Ca 2p、Ti 2p精细谱

Fig. 6 XPS survey spectrum and high-resolution spectra of C 1s, Si 2p, Ca 2p, and Ti 2p for TBBFS and COC-6

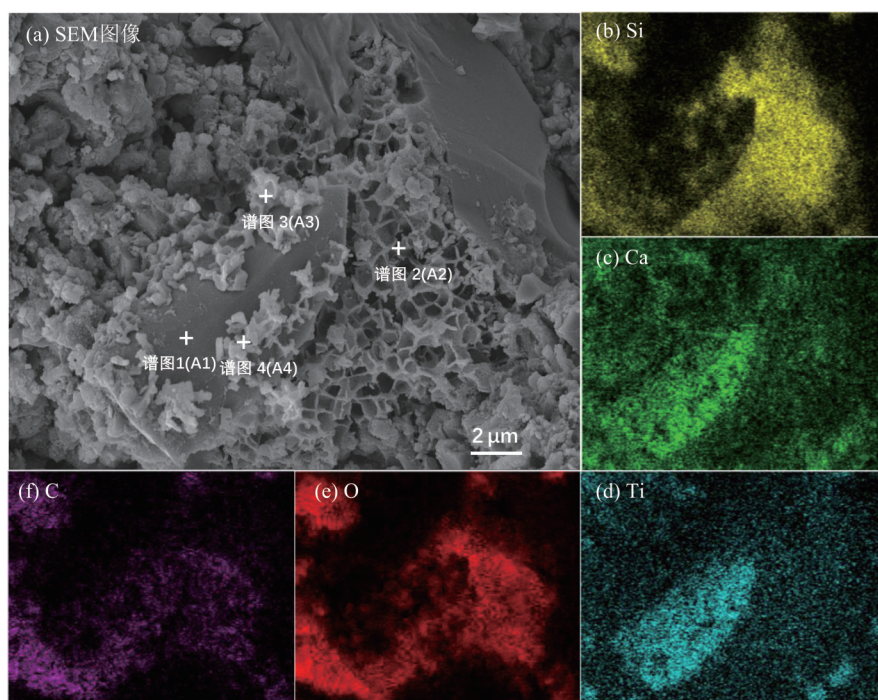


图7 COC-6的SEM图像及Si、Ca、Ti、O、C元素EDS分布

Fig. 7 SEM image and EDS elemental distribution of Si, Ca, Ti, O, and C in COC-6

扩散以及随之形成的不可扩散的无定型硅酸凝胶(李日升等, 2022)。在反应初始阶段, 草酸钙主要在TBBFS颗粒的表面非均匀成核, 释放到溶液中的硅酸溶胶由于反应的放热性质和随后的老化向外扩散。在最外层形成了无定型硅酸凝胶, 因此, 外层比过渡区域的硅含量更高。

2.4 硬化机理

基于上述结果及分析, 这种新型酸碱水泥的硬化机制可以通过图8的模型加以阐释。在反应初始阶段, OA溶解形成酸性介质包裹TBBFS颗粒, 解离出 H^+ 与 $C_2O_4^{2-}$ (步骤①)。在酸性环境下, TBBFS中的含钙硅酸盐相(如透辉石)溶解释放出 Ca^{2+} 与

表2 COC-6样品特征位置的EDS分析
Table 2 EDS analysis at characteristic locations
of sample COC-6

元素	A1	A2	A3	A4	w/%
C	8.75	9.31	16.77	8.44	
O	47.04	46.5	49.34	55.59	
Mg	0.13	5.00	4.92	1.51	
Al	0.65	6.11	5.16	1.80	
Si	0.00	23.70	11.61	2.52	
Ca	20.74	5.67	6.01	14.08	
Ti	22.46	3.25	5.54	14.69	
Fe	0.24	0.46	0.65	0.00	

SiO_4^{4-} , 而惰性钛酸钙(CaTiO_3)几乎不溶解, 作为原始骨架保留。 Ca^{2+} 向外扩散并与溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应, 形成草酸钙水合物($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。根据经典成核理论, 草酸钙晶体优先在TBBFS表面形成, 为体系提供早期强度。

同时, 溶出的 SiO_4^{4-} 与 H^+ 结合生成硅酸(H_4SiO_4) (步骤②), H_4SiO_4 可作为辅助凝胶相, 可有效弥补草酸钙骨架的脆性, 增强凝胶材料的韧性与致密性。随着反应进行, 草酸钙在颗粒表面持续沉淀并形成桥接, 使草酸钙骨架逐渐致密化。在酸性环境下, 硅酸局部聚集并发生缩合, 凝结成无定形硅胶(步骤③)。硅胶进一步填充草酸钙骨架与未反应基体间的孔隙与界面, 优化应力分布, 从而提升材料的韧性。反应过程中体系pH逐步上升, 草酸钙骨架持续增厚。骨架内部的 Ca^{2+} 继续向外扩散, 与残余

的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应, 实现骨架的“二次生长”与进一步致密, 这是强度持续增长的关键。与此同时, 硅胶逐渐老化, 转化为更稳定的无定形二氧化硅。无定型二氧化硅凝胶的生成可作为致密包覆层, 提升体系的化学稳定性; 并在草酸钙骨架与 CaTiO_3 颗粒间形成牢固的界面过渡区, 通过强键合作用将各相结合, 显著增强复合材料的均质性、完整性与耐久性。

最终, 硬化体是由 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体作为主要承载骨架, 柔韧的硅胶/二氧化硅凝胶作为增韧与界面相, 以及化学性质稳定、均匀分布的 CaTiO_3 颗粒作为物理增强微集料, 共同构成的多相复合材料。如XPS与SEM-EDS分析所示, CaTiO_3 在水化过程中未发生显著反应, 这种化学惰性确保了它能够作为一种稳定的刚性骨架存在于基体中。这种“刚性骨架-柔性界面-惰性填充”多级结构, 通过各组分性能的优势互补与协同, 实现了载荷的高效传递与耗散。

3 结论

本研究以水淬TBBFS与OA为主要原料, 在常温下通过酸碱反应制备了含钛高炉渣基草酸盐水泥(COC)。 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})$ 是调控COC力学性能的关键因素。当 $m(\text{TBBFS})/m(\text{OA})=6:1$, BX掺量为 $w=0.5\%$ 时, COC兼具良好的施工性能和力学性能, 其3、7和28 d抗压强度分别为10.82、18.21和27.05 MPa。本研究所开发的新型酸碱水泥的主要水化产物为 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其硬化机理体现为多步协同的物相构建过程。OA溶解后形成的酸性环境促使TBBFS中

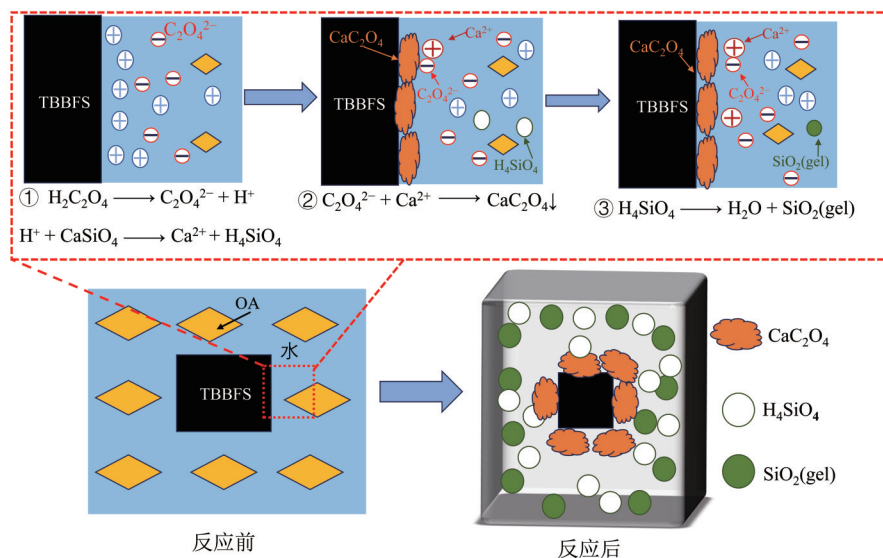


图8 COC的硬化机理图

Fig. 8 Schematic diagram of the COC hardening mechanism

钙硅酸盐相溶解释放 Ca^{2+} 与 SiO_4^{4-} , 进而分别与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 及 H^+ 反应, 先后生成作为主要承载骨架的草酸钙水合物 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和具有增韧与填充作用的无定形硅胶/二氧化硅凝胶。同时, 化学惰性的钛酸钙 (CaTiO_3) 作为微集料均匀分布于基体中, 起到

物理增强作用。这一“刚性骨架-柔性界面-惰性填充”的多级复合结构, 通过各物相在微观层面的有序形成与紧密协同, 实现了材料强度、韧性与耐久性的同步提升, 从而赋予水泥优异的宏观力学性能与长期稳定性。

参考文献:

- 胡捷, 王艳, 张少辉, 等, 2023. 镁质胶凝材料制备与分类、水化机理及耐久性能[J]. 矿业科学学报, 8(6): 856-867.
- 李有余, 2025. 含钛高炉渣中钛预富集分离相关的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学.
- 李娜秋, 2019. 铜渣基铁系磷酸盐化学键合材料的制备及其对重金属的固化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 李日升, 张澄博, 杨明, 等, 2022. 基于 MICP 改性的广州南沙区水泥土的强度及微观特征[J]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 61(4): 133-141.
- 昆明理工大学, 2016. 一种铜渣基铁系草酸盐化学键合材料及其用途: CN106007430A[P]. 2016-10-12.
- 昆明理工大学, 2018. 一种渣基化学键合草酸盐磷酸盐陶瓷及其应用: 201810156911.1[P]. 2018-02-11.
- 肖汉宁, 刘洋, 时海霞, 2003. 高炉渣含量与热处理制度对矿渣微晶玻璃性能的影响(英文)[J]. 中山大学学报(自然科学版), 42(S1): 107-110.
- 薛永杰, 侯浩波, 查进, 2007. 高烧失量粉煤灰对水泥浆体的力学和耐久性能的影响研究(英文)[J]. 中山大学学报(自然科学版), 46(S1): 91-92.
- 杨华美, 石妍, 杨华全, 2010. 高钛矿渣-水泥复合胶凝材料体系的水化机理研究[J]. 长江科学院院报, 27(3): 54-58.
- AMBARD A J, MUENINGHOFF L, 2006. Calcium phosphate cement: Review of mechanical and biological properties[J]. J Prosthodont, 15(5): 321-328.
- HUANG X, WU H, LU D, 2021. Preparation of novel chemically bonded ceramics with steel slag and potassium hydrogen oxalate[J]. J Hazard Mater, 403: 124042.
- JING J F, GUO Y F, WANG S, et al, 2022. Recent progress in electric furnace titanium slag processing and utilization: A review[J]. Crystals, 12(7): 958.
- LIU Y, KUMAR S, KWAG J H, et al, 2013. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: A review [J]. J Chemical Tech & Biotech, 88(2): 181-189.
- LUO Z, MA Y, HE H, et al, 2021. Preparation and characterization of ferrous oxalate cement—A novel acid-base cement[J]. J Am Ceram Soc, 104(2): 1120-1131.
- MA H, XU B, LI Z, 2014. Magnesium potassium phosphate cement paste: Degree of reaction, porosity and pore structure[J]. Cem Concr Res, 65: 96-104.
- ROY D M, 1987. New strong cement materials: Chemically bonded ceramics[J]. Science, 235(4789): 651-658.
- SANDERSON P, NAIDU R, BOLAN N, et al, 2015. Chemical stabilisation of lead in shooting range soils with phosphate and magnesium oxide: Synchrotron investigation [J]. J Hazard Mater, 299: 395-403.
- SCHUMACHER M, REITHER L, THOMAS J, et al, 2017. Calcium phosphate bone cement/mesoporous bioactive glass composites for controlled growth factor delivery[J]. Biomater Sci, 5(3): 578-588.
- WAGH A S, 2016. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications: Second Edition[M]. Oxford, UK: Elsevier: 35-49.
- WILSON A D, NICHOLSON J W, 2005. Acid-base cements: Their biomedical and industrial applications[M]. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press: 203-205.
- WU F, SU J, WEI J, et al, 2008. Injectable bioactive calcium-magnesium phosphate cement for bone regeneration [J]. Biomed Mater, 3(4): 044105.
- XIA W Y, FENG Y S, JIN F, et al, 2017. Stabilization and solidification of a heavy metal contaminated site soil using a hydroxyapatite based binder [J]. Constr Build Mater, 156: 199-207.
- XU B, MA H, HU C, et al, 2016. Influence of cenospheres on properties of magnesium oxychloride cement-based composites[J]. Mater Struct, 49(4): 1319-1326.
- YE Q, ZOU L, LU M, et al, 2025. Pyrometallurgical extraction of titanium from titanium-bearing blast furnace slag: Recently development and prospect[J]. Miner Eng, 234: 109734.
- ZOU J, LIU Z, GUO Q, 2023. Comprehensive utilisation of blast furnace slag[J]. Can Metall Q, 63(3): 927-934.