

钛铁矿在混凝土液相环境下的物相转变

白龙, 封孝信, 刘刚

(华北理工大学材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料实验室, 河北省工业固废综合利用技术创新中心, 河北 唐山 063210)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。以钛铁矿石为研究对象, 分析了 FeTiO_3 在混凝土液相环境中可能的物相转变, 以期为钛铁矿尾矿的利用提供依据。通过热力学计算分析了钛铁矿 (FeTiO_3) 的热力学稳定性; 将钛铁矿石粉分别在 20 °C 和 80 °C 的模拟混凝土孔溶液中浸泡 28 d 和 270 d, 采用 XRD、SEM/EDS 检测矿物转化情况; 用钛铁矿石取代部分碎石制备了混凝土, 并分别在 20 °C 和 80 °C 养护, 研究对混凝土强度的影响。热力学计算结果表明, FeTiO_3 在有 O_2 的环境中是不稳定的, 可以转化为 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 及 TiO_2 ; 钛铁矿在模拟混凝土孔溶液中的浸泡实验显示, 钛铁矿没有明显变化; 混凝土强度实验表明, 不论是 20 °C 还是 80 °C 养护, 钛铁矿石取代 5% 碎石时, 混凝土抗压强度有所提高, 取代量为 15% 时, 抗压强度均又降低, 因为钛铁矿石中的石英发生了碱骨料反应。

关键词: 陶瓷及复合材料; 钛铁矿; 混凝土孔溶液; 物相转变; 混凝土; 强度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.024

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0168-08

引用格式: 白龙, 封孝信, 刘刚. 钛铁矿在混凝土液相环境下的物相转变[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 168-175.

BAI Long, FENG Xiaoxin, LIU Gang. Phase transition of ilmenite in the environment of concrete pore solution[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 168-175.

随着建筑行业的发展, 混凝土需求量增大, 混凝土骨料中砂石使用量激增。天然砂石作为短期内不可再生资源, 被大量开采造成资源减少, 同时不合理的开采也会加剧生态环境污染。采砂会导致采砂区土壤中的细菌生存环境发生变化^[1]; 过度的采石同样会带来一系列隐患, 如: 碎石及孤石崩塌隐患、土地形貌变化、土地资源破坏等^[2], 进而使砂石价格上升造成混凝土成本升高, 寻找可以替代砂石骨料的其他材料迫在眉睫。

钛铁矿作为宝贵的资源, 在我国储量丰富^[3-6], 常被用于生产稀有金属元素钛和生产钛白^[7-9], 但钛铁矿被利用的同时产生大量钛铁矿尾矿。大量尾矿堆积导致的环保压力增大, 寻找钛铁矿尾矿应用途径势在必行。陈达等^[10]研究了钒钛磁铁矿贫矿中伴生磷的回收, 攀枝花的选矿企业从选铁

尾矿中回收钛精矿以及钴、镍等有价值元素^[11]。但是回收有价值元素后, 仍然还有大量的尾矿待利用。

将钛铁矿尾矿作为骨料掺入到混凝土中, 不仅可以减少尾矿堆积带来的一系列问题, 还能降低混凝土的成本推进其向绿色化转变。目前钛铁矿尾矿在混凝土中的应用研究尚少。Neto 等^[12]利用硫酸盐法生产钛白时产生的未反应钛铁矿 (UOW), 探究其对白色硅酸盐水泥-消石灰浆体水化的影响, 发现 UOW 中存在硬石膏会减缓体系的初期水化速度。Contreras 等^[13]利用生产钛白粉时产生的废弃钛铁矿泥浆来生产硫磺聚合物水泥 (SPC), 发现钛铁矿泥浆掺量为 10% 和 20% 时, SPC 有较好的力学性能。Cyr 等^[14]发现钛铁矿微粉可以应用到水泥基材料中取代部分水泥, 且在特定条件下可以提高砂浆的力学性能。

收稿日期: 2022-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51772098)

作者简介: 白龙 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事水泥基材料研究。

通信作者: 封孝信 (1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事水泥基材料及固废资源化利用研究。

Chyliński 等^[15]利用生产钛白粉产生的漂洗泥浆，作为一种活性添加剂掺入到混凝土中，发现掺入漂洗泥浆的混凝土的吸水率、透水率及360 d的收缩几乎与粉煤灰混凝土相差无几。Makarious 等^[16]研究钛铁矿制备的防辐射混凝土的防辐射性能，发现钛铁矿混凝土的 γ 射线的衰减性能比普通混凝土和钛铁矿-褐铁矿混凝土更好，且其慢中子衰减性能更好。Sahadath 等^[17]发现钛铁矿-磁铁矿混凝土的防辐射性能均优于普通混凝土，并在特定的部位其性能还会优于蛇纹石。

综合来看，目前的研究大多是利用生产钛白粉中的副产物来生产水泥基材料，直接利用钛铁

矿尾矿替代骨料来制备混凝土的研究甚少，且钛铁矿尾矿在混凝土液相环境中的稳定性及对混凝土强度的影响尚不清楚。本文以钛铁矿石为研究对象，通过热力学计算分析钛铁矿石主要成分 FeTiO_3 在 O_2 环境下的稳定性，并研究钛铁矿在混凝土液相环境中的物相转变及其对混凝土强度的影响，为钛铁矿尾矿在混凝土中的利用提供理论依据。

1 原材料及实验方法

1.1 原材料

(1) 水泥：P·O 42.5，化学成分见表1。

表1 水泥及钛铁矿石的化学组成/%

Table 1 Chemical composition of cement and ilmenite

原料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	其他
水泥	58.70	23.24	6.73	3.28	3.23	3.04	1.04	0.32	0.19	0.12	0.10	-
钛铁矿石	6.46	21.40	11.27	0.71	41.03	5.35	0.23	7.13	1.64	0.18	4.32	0.29

(2) 钛铁矿石：取自河北承德市，化学成分见表1，XRD见图1，钛铁矿中各矿物含量见表2。

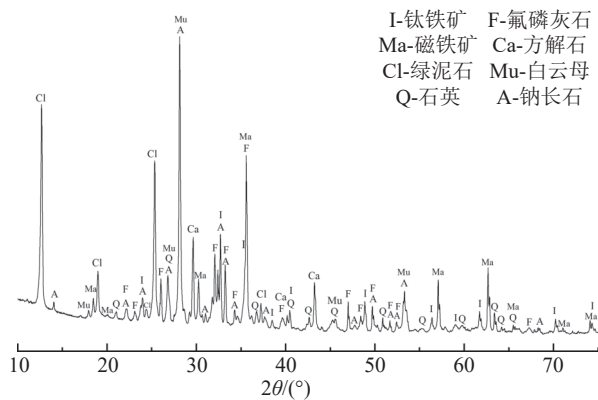


图1 钛铁矿石的XRD
Fig.1 XRD of ilmenite ore

(3) 化学试剂：分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 KOH 、 NaOH 、无水 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 NaCl 、无水乙醇。

(4) 水：去离子水、自来水。

(5) 骨料：粗骨料为普通碎石，5~31.5 mm连续级配，堆积密度为 1523 kg/m^3 ；细骨料为天然砂，中砂，细度模数为2.9；碎石和砂均取自唐山本地。

(6) 减水剂：固含量15.99%，减水率13.33%。

1.2 实验方法及物相表征

1.2.1 实验方法

(1) 模拟混凝土孔溶液法

由于实际混凝土中矿物组成非常复杂，为了便于检测分析和消除干扰，采用模拟混凝土孔溶液法进行实验。根据对混凝土孔溶液的相关研究^[18-21]，配制的混凝土孔溶液中 KOH 浓度为 0.6 mol/L 、 NaOH 浓度为 0.2 mol/L 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为饱和浓度，pH值为13.5左右。

表2 钛铁矿石中各矿物含量

Table 2 Mineral content in ilmenite ore

矿物名称	钛铁矿	磁铁矿	石英	方解石	钠长石	白云母	绿泥石	氟磷灰石
标准卡片	04-005-7263	00-019-0629	00-046-1045	01-089-1304	00-020-0554	00-046-1311	00-024-0506	04-006-5402
相对含量/%	12.8	16.2	6.0	10.7	13.0	5.8	13.3	22.2

将钛铁矿石磨细、烘干，取定量的钛铁矿粉浸泡在 20°C 和 80°C 的模拟混凝土孔溶液中，设置龄期为28 d、270 d，等到相应龄期后取出钛铁矿粉，洗涤并烘干后利用X射线衍射分析物相转变，利用扫描电镜观察微观形貌，利用EDS能谱分析微区元素组成。

(2) 混凝土强度实验

利用钛铁矿石取代部分粗骨料制备混凝土，分别在 20°C 和 80°C 的水中养护28 d，替代碎石量为5%、15%，通过抗压强度测试探究实际混凝土中钛铁矿对混凝土强度的影响，混凝土配合比见表3。

表 3 混凝土配合比设计
Table 3 Concrete mix design

编号	强度等级	水灰比	砂率/%	水/(kg/m ³)	水泥/(kg/m ³)	砂/(kg/m ³)	碎石/(kg/m ³)	钛铁矿石/(kg/m ³)	减水剂/%
T ₀	C30	0.5	44	200	400	821	1040	0	1
T ₅	C30	0.5	44	200	400	821	988	52(5%)	1
T ₁₅	C30	0.5	44	200	400	821	884	156(15%)	1

1.2.2 测试表征

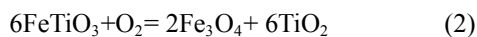
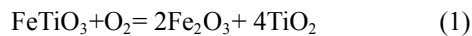
(1) 物相分析。采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成，额定输出功率 3 kW，扫描速度 1°/min，扫描范围 10~75°。

(2) 微观形貌及微区元素分析。采用 Scios 型聚焦离子束场发射扫描电子显微镜 (FIB-SEM)，观察微观形貌以及微区的元素组成，SEM 分辨率：0.8 nm，30 kV；电子束着陆电压：20 eV~30 kV；束流强度：1 pA~400 nA；本研究使用 SEM 及 EDS 的工作参数为 20 kV，0.4 nA，距离 5 μm。

(3) 强度测试。采用 SHT4206 型微机控制电液伺服万能试验机测试混凝土的抗压强度，最大负荷 2 000 kN，准确度等级 0.5 级。

2 钛铁矿发生反应的热力学分析

钛铁矿石中主要成分为 FeTiO₃。由于 FeTiO₃ 中的 Fe 为+2 价，推测在 O₂ 的环境中可能会被氧化成+3 价，由此推测 FeTiO₃ 在 O₂ 存在的条件下会发生如下反应：



对于上述反应是否可以发生，可通过热力学进行分析。反应所涉及的热力学参数见表 4。

根据公式 (3) - (5) 计算上述反应的化学反应熵变 Δ_rS^θ、焓变 Δ_rH^θ、吉布斯自由能变 Δ_rG^θ，结果见表 5、6。

$$\Delta_r S^\theta = \sum_i \nu_i S_m^\theta \quad (3)$$

$$\Delta_r H^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\theta \quad (4)$$

$$\Delta_r G^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\theta = -RT \ln K \quad (5)$$

式中：S_m^θ—标准摩尔熵，J/(K·mol)；Δ_fH_m^θ—标准摩尔焓，kJ/mol；Δ_fG_m^θ—标准吉布斯自由能变，kJ/mol；ν_i—化学计量数；T—温度，K；

通过计算发现：

(1) 与生成 Fe₂O₃ 相比，生成 Fe₃O₄ 反应的

表 4 反应中各物质标准状态下的热力学参数^[22]

Table 4 Thermodynamic parameters of each substance in the reaction at standard conditions^[22]

化合物	S _m ^θ /(J/(K·mol))	Δ _f H _m ^θ /(kJ·mol)	Δ _f G _m ^θ /(kJ·mol)
FeTiO ₃	105.855	-1 236.623	-1 159.221
O ₂	110.876	-11.715	16.359
Fe ₂ O ₃	87.400	-824.640	-742.635
Fe ₃ O ₄	146.14	-1 115.726	-1 012.634
TiO ₂ (金红石)	50.375	-944.580	-889.336
TiO ₂ (锐钛矿)	49.915	-938.720	-883.303

表 5 反应式 (1) 的计算结果

Table 5 Calculation results of reaction equation (1)

生成物	Δ _r S ^θ /(J/(K·mol))	Δ _r H ^θ /(kJ/mol)	Δ _r G ^θ /(kJ/mol)
TiO ₂ (金红石)	910.596	-12 859.053	-9 663.139
TiO ₂ (锐钛矿)	908.756	-12 835.613	-9 639.007

表 6 反应式 (2) 的计算结果

Table 6 Calculation results of reaction equation (2)

生成物	Δ _r S ^θ /(J/(K·mol))	Δ _r H ^θ /(kJ/mol)	Δ _r G ^θ /(kJ/mol)
TiO ₂ (金红石)	1 340.536	-15 330.385	-14 300.251
TiO ₂ (锐钛矿)	1 337.776	-15 295.225	-14 264.053

Δ_rS^θ 更高一些，Δ_rH^θ 和 Δ_rG^θ 更低一些，说明更有利于生成磁铁矿；

(2) 与生成锐钛矿相比，生成金红石反应的 Δ_rS^θ 更高一些，Δ_rH^θ 和 Δ_rG^θ 更低一些，说明更有利于生成金红石；

(3) 对于两个反应，无论生成何种产物，结果均是 Δ_rS^θ>0、Δ_rH^θ<0、Δ_rG^θ<0，说明这两个反应都能自发进行。

由热力学分析可见 (表 5、6)，钛铁矿在有 O₂ 条件下会自发趋向于氧化成磁铁矿，且利于生成金红石。

3 实验结果与讨论

3.1 钛铁矿在混凝土环境中的物相转变

3.1.1 20 °C 下钛铁矿在混凝土环境中的物相转变

图 2 为 20 °C 模拟混凝土孔溶液中钛铁矿石的 XRD，图 3 为钛铁矿石原样的 SEM(a) 及对应各点的 EDS(b)，图 4 为 20 °C 模拟混凝土孔溶液

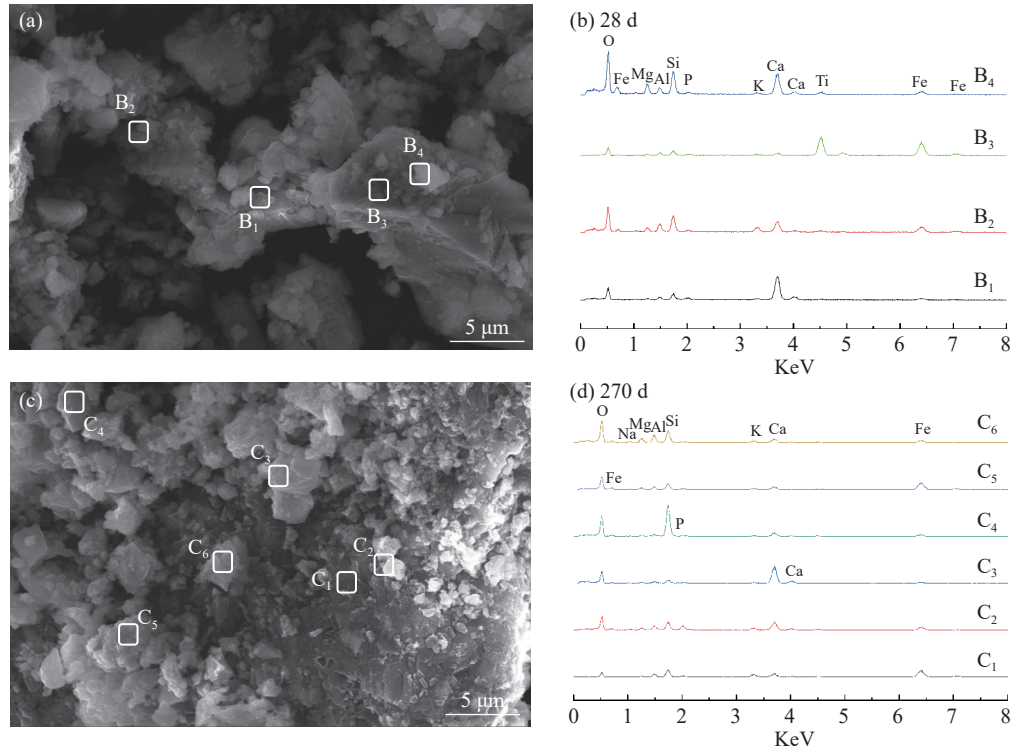


图 4 20 °C 模拟孔溶液中 28 d、270 d 样品的 SEM(a)、(c) 及对应位置的 EDS(b)、(d)

Fig.4 SEM of 28 d and 270 d samples in simulated pore solution (a), (c) and the EDS of the corresponding position (b), (d) at 20 °C

致与 O₂ 有效接触面积较小，从而 FeTiO₃ 没有明显的变化，导致没有出现 TiO₂ 的衍射峰，且 C₁~C₆ 各点都含有 Ca 元素，说明 Ca(OH)₂ 碳化形成的 CaCO₃ 普遍存在。

3.1.2 80 °C 下钛铁矿在混凝土环境中的物相转变

图 5 为 80 °C 钛铁矿石粉在孔溶液中不同龄期的 XRD，图 6 为 80 °C 模拟混凝土孔溶液中钛铁矿粉 28 d(a) 和 270 d(c) 的 SEM 图及对应点的 EDS(b)、(d)。

图 5 表明，28 d 和 270 d 中钛铁矿和磁铁矿的衍射峰变化不明显，XRD 中同样没有 TiO₂ 的衍射峰及含 Ti 矿物。与 20 °C 的 XRD 相比，钛铁矿和磁铁矿的衍射峰没有明显变化，但其中方解石的衍射峰升高明显，而绿泥石完全消失，石英的衍射峰近乎消失，说明升高温度 FeTiO₃ 不会出现明显反应，但会导致 Ca(OH)₂ 碳化加重，由于碱硅酸盐反应使石英近乎消失。

与 20 °C 相比，结合图 6(a) 和 (b)，80 °C 下 28 d 样品表面的小颗粒棱角大部分已经消失，大颗粒表面变得相对不平整。D₁ 处 Ti 元素含量较多，且还有 Fe、Si、Al、Mg 元素，根据 XRD 测试结果表明该处主要为钛铁矿和绿泥石；D₂、D₃ 和 D₄ 与 D₁ 相比 Ca 元素含量较多，说明这三

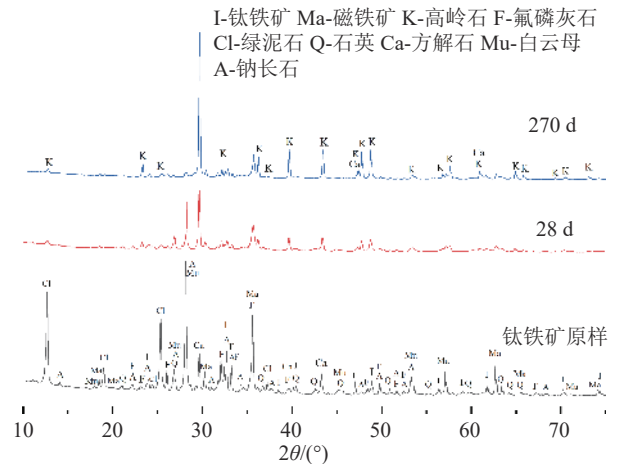


图 5 80 °C 模拟孔溶液中钛铁矿石粉的 XRD

Fig.5 XRD of ilmenite ore powder in the simulated pore solution at 80 °C

处方解石较多；D₅ 与其他点相比，P 元素较多，还有少量 K 元素，说明此处除了钛铁矿、绿泥石和方解石外还有氟磷灰石和高岭石。

结合图 6(c) 和 (d)，与 20 °C 相比 270 d 的样品表面很明显出现了一层胶状的无定型物质。E₁~E₆ 位置元素相差不大，且各点位置都有 Ca 元素都没有 Ti 元素，升高温度导致石英、绿泥石反应加剧，钛铁矿石表面被一层无定型物质所包裹，且这层物质并不是 FeTiO₃ 反应生成的。

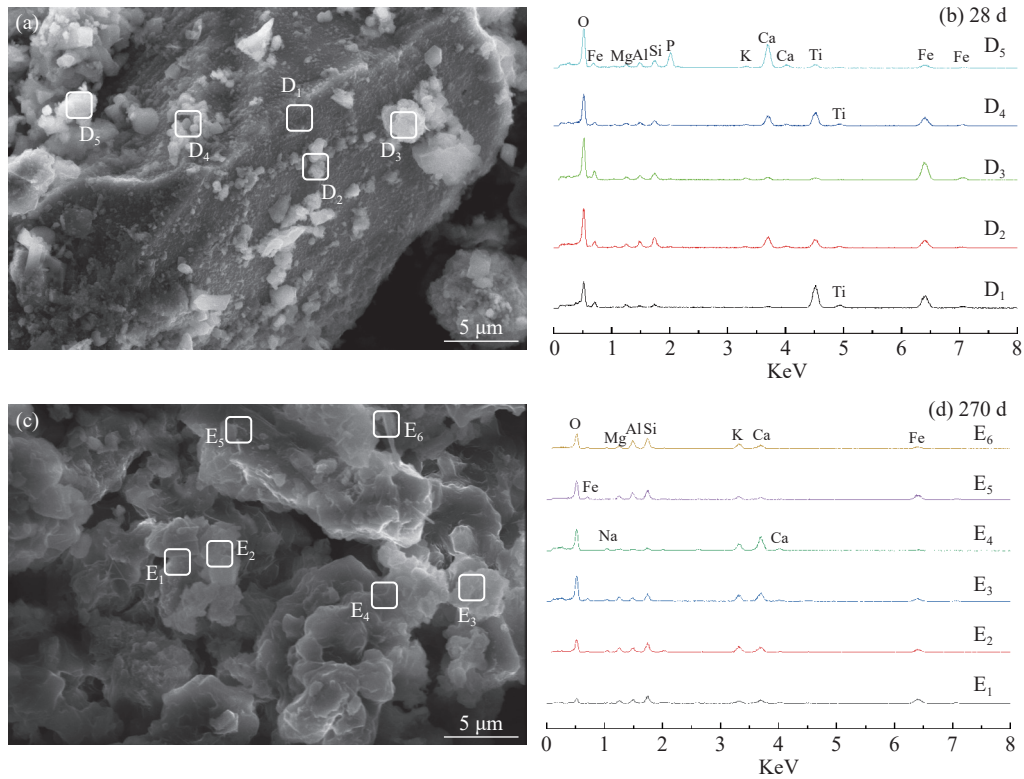


图6 80 °C 模拟孔溶液中 28 d (a)、270 d (c) 样品的 SEM 及相应位置的 EDS(b)、(d)

Fig.6 SEM of 28 d (a) and 270 d (c) samples and the EDS of corresponding positions (b), (d) in the simulated pore solution at 80 °C

综上所述, FeTiO_3 在孔溶液中的变化并不明显, 这与热力学分析相悖。推测原因之一为氧气在水中的溶解度在低于 90 °C 时会随着温度升高而降低^[23], 低于 90 °C 氧气溶解在水中靠的是水合作用来主导, 氧气分子和水分子结合生成水合分子的过程为放热, 升高温度会使反应向逆方向进行。80 °C 相比 20 °C 由于温度升高导致氧气的溶解度下降, 参与钛铁矿氧化还原反应的氧气减少, 从而物相转变不明显; 另一方面, 从图 6(c) 中可以看出钛铁矿表面无定型物质变得更多, 此类无定型物质包裹在钛铁矿表面, 降低了钛铁矿与 O_2 接触的有效面积。两方面因素综合作用导致钛铁矿在孔溶液中反应不明显。

综上所述, 20 °C 和 80 °C 下 FeTiO_3 在孔溶液碱性环境下的几乎没有明显变化。

3.2 钛铁矿对混凝土抗压强度的影响

图 7 为 5%、15% 钛铁矿掺量制备的混凝土在 20 °C 和 80 °C 下养护的强度变化情况。

20 °C 下, 龄期 7 d 的混凝土, 5% 掺量的混凝土强度比对照组略有提升, 但 15% 掺量混凝土比对照组混凝土的强度下降了 9.4%; 28 d 时, 无论哪种替代量, 混凝土的强度相对于对照组均表现

为上升, 其中 5% 掺量混凝土强度提升较大, 相比对照组提升了 24.9%, 但 15% 掺量混凝土强度相较于 5% 掺量混凝土下降了 15.3%, 强度损失严重。从 XRD 矿物组成及微观形貌发现在该环境下钛铁矿发生的变化并不明显, 推测出现强度严重下降的原因为用于本实验的钛铁矿本身的颗粒级配为 5~15 mm 连续级配, 增大掺量会导致混凝土中大颗粒粗骨料相对减少, 造成骨料级配不当, 直观表现为混凝土强度的下降。

80 °C 下, T5 组的 7 d 强度高于 T0 组, 而 T15 组低于 T0 组, 但无论哪种掺量, 7d 的混凝土强度与 20 °C 养护时相差不大; 与 20 °C 养护相比, 不论是哪种掺量, 28d 强度均下降明显, 其中 T15 组混凝土强度下降幅度更大, 相较于 T0 组下降 18.7%, 甚至降低到了配制强度以下”除了骨料级配不当外, 从 XRD 矿物组成及 SEM、EDS 能谱可以看出, 钛铁矿粉在混凝土孔溶液中浸泡 270 d 时, 石英的衍射峰近乎消失且绿泥石在该环境下完全消失, 在形貌中也发现大量的胶状物在矿石表面, 说明在 80 °C 下会出现明显的碱骨料反应。虽然升高温度, FeTiO_3 本身的反应不明显, 但是会加速碱骨料反应, 从而导致混凝土

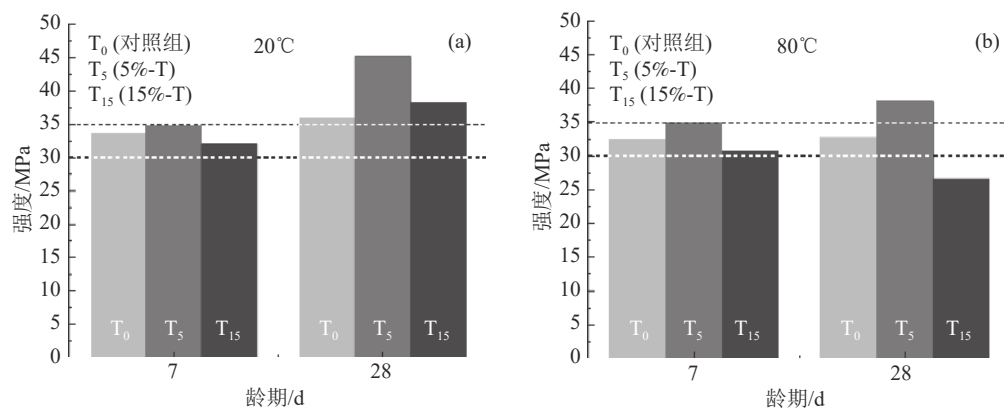


图7 钛铁矿石掺量及养护温度对混凝土强度的影响

Fig.7 Effect of ilmenite ore content and curing temperature on concrete strength

的强度损失严重。该结果说明，当混凝土中的钛铁矿尾矿掺入量较大时，长龄期下有可能发生碱骨料反应；使用前，需要进行碱活性相关检测。

综上，钛铁矿石替代 5% 碎石时混凝土强度可以满足实际生产需要；钛铁矿石掺量为 15% 时，会发生碱骨料反应导致混凝土强度下降。

4 结论

(1) 热力学计算表明钛铁矿 (FeTiO_3) 在 O_2 环境下会被氧化为磁铁矿和金红石。

(2) 20 °C 和 80 °C 下，钛铁矿 (FeTiO_3) 在模拟混凝土孔溶液中变化不明显。

(3) 钛铁矿石取代 5% 碎石配制混凝土时，对混凝土抗压强度没有不利影响。

(4) 升高养护温度和提高掺量都会导致混凝土强度的下降，这是碱骨料反应与骨料级配不当综合作用的结果。

参考文献：

- [1] QIN Y, CHEN Z, DING B, et al. Impact of sand mining on the carbon sequestration and nitrogen removal ability of soil in the riparian area of Lijiang River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261(5):114220.
- [2] 李鑫. 对榆林地区某采石场矿山环境治理的综合研究[J]. *山西建筑*, 2021(9):146-150.
- LI X. Comprehensive study on mine environment control of a quarry in Yulin[J]. *Shanxi Architecture*, 2021(9):146-150.
- [3] 陈超, 张裕书, 李潇雨, 等. 钛磁铁矿选矿技术研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):99-105.
- CHEN C, ZHANG Y S, LI X Y, et al. Research progress in titanium-magnetite beneficiation technology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):99-105.
- [4] 王飞旺, 崔毅琦, 童雄, 等. 钛铁矿选矿技术研究与应用

[J]. *矿产综合利用*, 2016(1):1-6.

WANG F W, CUI Y Q, TONG X, et al. Research and application of beneficiation process for ilmenite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(1):1-6.

[5] 刘星, 黄光耀, 曹玉川, 等. 钛铁矿浮选研究及生产实践进展[J]. *矿产综合利用*, 2013(3):11-14.

LIU X, HUANG G Y, CAO Y C, et al. Research on ilmenite flotation and progress of production practice[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013(3):11-14.

[6] 印万忠, 徐东, 杨耀辉, 等. 承德某钒钛磁铁矿尾矿资源化利用技术研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):37-42.

YIN W Z, XU D, YANG Y H, et al. Research on the recycling technology for a vanadium-titanium magnetite tailings in Chengde[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):37-42.

[7] 陈桃, 简胜, 谢贤, 等. 钒钛磁铁矿尾矿综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021(2):174-178.

CHEN T, JIAN S, XIE X, et al. Research progress on comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite tailings[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):174-178.

[8] 王昌松, 姚文俊, 陆小华. 钛铁矿资源综合利用概述[J]. *无机盐工业*, 2014, 46(1):4-7.

WANG C S, YAO W J, LU X H. Summarization of comprehensive utilization of ilmenite resources[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2014, 46(1):4-7.

[9] 杨佳, 李奎, 汤爱涛, 等. 钛铁矿资源综合利用现状与发展[J]. *材料导报*, 2003, 17(8): 44-46.

YANG J, LI K, TANG A T, et al. Comprehensive utilization of ilmenite resources: present status and future prospect[J]. *Materials Reports*, 2003(8): 44-46.

[10] 陈达, 傅文章, 洪秉信, 等. 综合回收某钒钛磁铁矿贫矿石中伴生磷的研究[J]. *矿产综合利用*, 2010(1): 23-25.

CHEN D, FU W Z, HONG B X, et al. Research on the comprehensive recovery of associated apatite from a lean vanadium-containing titanomagnetite ore [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2010(1): 23-25.

- [11] 谭其尤, 陈波, 张裕书, 等. 攀西地区钒钛磁铁矿资源特点与综合回收利用现状[J]. *矿产综合利用*, 2011(6):6-10.
TAN Q Y, CHEN B, ZHANG Y S, et al. Characteristics and current situation of comprehensive utilization of vanadium titanomagnetite resources in Panxi region[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2011(6):6-10.
- [12] NETO J A, ALBUQUERQUE D D M D, JÚNIOR N S A, et al. Effect of the addition of unreacted ilmenite (UOW) on the hydration of white portland cement-hydrated lime pastes[J]. *Key Engineering Materials*, 2019, 803: 289-293.
- [13] CONTRERAS M, GÁZQUEZ MJ, GARCÍA-DÍAZ I, et al. Valorisation of waste ilmenite mud in the manufacture of sulphur polymer cement[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 128: 625-630.
- [14] CYR M, CARLES-GIBERGUES A, TAGNIT-HAMOU A. Titanium fume and ilmenite fines characterization for their use in cement-based materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(7):1097-1104.
- [15] CHYLIŃSKI F, KUCZYŃSKI K, ŁUKOWSKI P. Application of ilmenite mud waste as an addition to concrete[J]. *Materials*, 2020, 13(4):866.
- [16] MAKARIOUS A S, EL-KOLALY M A, BASHTER I I, et al. Radiation distribution through ilmenite-limonite concrete and its application as a reactor biological shield[J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part A Applied Radiation and Isotopes*, 1989, 40(3):257-260.
- [17] SAHADATH H, MOLLAH A S, KABIR K A, et al. Calculation of the different shielding properties of locally developed ilmenite-magnetite (I-M) concrete[J]. *Radioprotection*, 2015(3):203-207.
- [18] WHEAT H, ELIEZER C. Some electrochemical aspects of corrosion of steel in concrete[J]. *Corrosion-Nace*, 1985, 41(11):640-645.
- [19] 封孝信. 孔溶液化学在混凝土研究中的应用[C]. 第二届高性能混凝土学术研讨会论文集, 1999: 196-199.
FENG X X. Application of pore solution chemistry in concrete research[C]. *Proceedings of the Second High Performance Concrete Symposium*, 1999: 196-199.
- [20] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆. 模拟混凝土孔溶液对钢筋钝化的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(4):452-458.
SHI J J, SUN W, GENG G Q. Effect of simulated concrete pore solution on reinforcing steel passivation[J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14(4):452-458.
- [21] AHMED E, STÉPHANIE B, ABDELHAFID K, et al. Effectiveness of corrosion inhibitors in simulated concrete pore solution[J]. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2020, 24(13):2130-2150.
- [22] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
LIN C X, BAI Z H, ZHANG Z R. *Manual of thermodynamic data for minerals and related compounds*[M]. Beijing: China Science Publishing and Media Ltd, 1985.
- [23] FAN Y G, HAN J, LI J M, et al. The Study on the dissolution process of oxygen and nitrogen in gas-soluble water[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 830:331-336.

Phase Transition of Ilmenite in the Environment of Concrete Pore Solution

BAI Long, FENG Xiaoxin, LIU Gang

(College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Hebei Laboratory of Inorganic Non-metallic Materials, Hebei Province Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Industrial Solid Wastes, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Taking ilmenite ore as the research object, the possible phase transformation of FeTiO_3 in concrete liquid phase environment was analyzed in order to provide a basis for the utilization of ilmenite tailings. The thermodynamic stability of ilmenite (FeTiO_3) was analyzed by thermodynamic calculation. Ilmenite ore powder was soaked in simulated concrete pore solution at 20 °C and 80 °C for 28 d and 270 d, XRD and SEM/EDS were used to detect mineral transformation. Using ilmenite ore to replace part of the gravel to prepare concrete, the influence on concrete strength at 20 °C and 80 °C was studied respectively. The results of thermodynamic calculations show that FeTiO_3 is unstable in the environment of O_2 and converts into Fe_3O_4 or Fe_2O_3 and TiO_2 . The immersion experiment of ilmenite in the simulated concrete pore solution shows that ilmenite has no obvious changes. The concrete strength test shows that at 20 °C and 80 °C, when ilmenite ore replaces 5% crushed stone, the compressive strength of concrete increases, and when the replacement is 15%, the compressive strength decreases, the reason is that the quartz in the ilmenite ore has undergone an alkali aggregate reaction.

Keywords: Ceramics and composites; Ilmenite; Concrete pore solution; Phase transformation; Concrete; Strength