

利用固体废弃物煅烧硫铝酸盐水泥熟料研究进展

杜 鹏, 贾斐涵, 卢晓磊, 程 新

(山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南大学, 济南 250022)

摘 要: 硫铝酸盐水泥具有快硬早强、防腐抗渗和煅烧温度低等特性, 目前已在一些领域中应用, 但原材料成本高的缺点限制了其进一步推广。综述了利用固废煅烧硫铝酸盐水泥熟料的研究进展, 讨论了煅烧工艺对熟料外观、矿物组成、水泥力学性能的影响, 介绍了目前热门的固废种类选择方案及其作为生料煅烧硫铝酸盐水泥熟料的可行性, 并归纳了水泥的水化性能, 分析了现阶段研究的侧重点及主要研究结果, 对目前存在的问题及发展方向进行了总结, 以为进一步研究和应用提供参考。

关键词: 硫铝酸盐水泥; 固体废弃物; 煅烧工艺; 物理性能

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0340-14

网络出版时间: 2022-01-20



Research Progress on Using Solid Waste to Calcinate Sulphoaluminate Cement Clinker

DU Peng, JIA Feihan, LU Xiaolei, CHENG Xin

(Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Sulphoaluminate cement is widely used due to its characteristics of short setting time, high early strength, high erosion resistance, low permeability and low-temperature calcination. However, the excessively high cost of raw materials restricts the development/application of sulphoaluminate cement. This review represented recent research work on the use of solid waste to calcinate sulphoaluminate cement clinker, and discussed the effect of calcining process on the appearance of clinker, mineral composition and mechanical properties of cement. Also, the current popular options of solid waste and their feasibility as raw materials for calcining sulphoaluminate cement clinker were introduced. The hydrating capacity of the cement was summarized. The results of the current research were analyzed. The existing problems and development directions were given to provide references for further research and application.

Keywords: sulphoaluminate cement; solid waste; calcination process; physical properties

硫铝酸盐水泥(SAC)主要由无水硫铝酸钙(C_4A_3S)、硅酸二钙(C_2S)与铁相 3 种矿物组成, 具有快硬早强、防腐抗渗等特性^[1], 适合应用于紧急施工、海洋修补/防护工程等特殊场合。硫铝酸盐水泥熟料由石灰石、石膏和铝矾土于 1 250~1 350 °C 左右煅烧而成, 煅烧温度低于普通硅酸盐水泥, 且过程中二氧化碳排放量较低。但是, 实际工业生产硫铝酸盐水泥时, 不得不考虑由于高品位铝矾土等原材

料的价格较高引起生产成本无法控制的问题^[2]。另一方面, 目前固体废弃物(以下简称固废)的利用率很低, 并且由其处理方式不当造成的环境问题较为严重, 如何有效处理堆积的固废已经是环境方面不可忽视的问题^[3]。因此, 若可以将化学组成合适的固废与硫铝酸盐水泥的生产相结合, 便可以在解决生产成本问题的同时提供固废的资源化利用途径。然而, 除少数如矿渣、粉煤灰等成分相对稳定的固

收稿日期: 2021-08-29。 修订日期: 2021-09-13。

基金项目: 国家重点研发计划“科技助力经济 2020”重点专项(2020YFB0312100ZL); 山东省自然科学基金项目(ZR2020QE047); 山东省泰山学者攀登计划; 济南市支持顶尖人才(团队)创新创业“一事一议”项目。

第一作者: 杜 鹏(1987—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 程 新(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-29. Revised date: 2021-09-13.

First author: DU Peng (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mse_dup@163.com

Correspondent author: CHENG Xin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chengxin@ujn.edu.cn

废可作为水泥混合材外，大部分固废由于复杂的成分和不稳定等原因不能直接应用。

高温煅烧被认为是有效解决固废成分复杂和稳定性问题的方法之一^[4]。因此从 20 世纪末起，许多学者开始了利用固废煅烧硫铝酸盐水泥熟料(以下简称熟料)的研究。研究从利用固废煅烧熟料的可行性分析入手，针对煅烧工艺和熟料性能 2 方面进行探索。固废在作为水泥生料时面临着一些需要解决的问题：1) 固废种类繁多，但并不是所有固废均适合作为煅烧熟料的原材料，因此使用固废煅烧熟料的可行性需进行验证；2) 加入固废进行煅烧时，煅烧工艺会发生变化，需针对不同的固废种类研究各自的最佳工艺；3) 一些固废中含有各种会影响水泥性能的杂质^[5]，必须在煅烧出熟料之后对其进行性能测试，缺陷较大的部分需进行调整；4) 由于固废自身的性质与天然原料不同，因此可能会对煅烧工艺及设备产生影响。

如果解决以上问题，将固废有效利用，不仅能大幅降低硫铝酸盐水泥的生产成本，也可以缓解固废的大面积堆积，实现资源循环利用。本文针对固废煅烧熟料的研究现状，从煅烧工艺、固废使用现状及水泥水化性能 3 个方面介绍了目前的研究进展，具体分析了加入固废后熟料煅烧工艺的变化、

使用较多的固废种类及不同固废协同使用的情况，同时总结了相应水泥的水化及性能，以期得到固废代替天然原料进行熟料煅烧的方法及工艺设计思路，在固废利用与降低硫铝酸盐水泥生产成本方面提供参考。

1 熟料煅烧工艺

熟料煅烧工艺是水泥制备的核心，包括配料计算及煅烧 2 个过程。在使用固废代替天然原料进行煅烧时，首先应确定固废种类并进行配料计算，以获得各原料在生料中的质量分数，接着进行煅烧工艺的设计，主要包括煅烧温度及保温时间等，以得到性能最优的熟料。在设计煅烧工艺的同时还需要考虑到在实际生产中存在的固废预处理及设备运转等问题。

1.1 固废选择及应用

寻找可以代替天然原料进行煅烧的固废是研究煅烧工艺时首先考虑的问题。固废选择需满足以下要求：1) 化学组成符合煅烧硫铝酸盐水泥熟料的需求，例如含有 CaO、SiO₂ 等氧化物；2) 在混合或煅烧时不存在对熟料性能有不利影响的组分。表 1 列举了几种目前已经被文献验证可以用来进行水泥熟料煅烧的固废及其特点。

表 1 部分固废化学组成及特点
Table 1 Part of the chemical composition and characteristics of solid waste

Material	Source	Main chemical composition (mass fraction) w/%					Characteristic
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	
Steel slag	[6]	29.48	12.22	2.91	40.66	0.53	High ferrite content
MSWI fly ash	[7]	39.10	15.90	4.35	1.91	7.24	High alkali content
MSWI fly ash	[8]	36.20	14.83	3.94	1.55	6.66	High alkali content
Phosphogypsum	[9]	36.89	3.24	1.71	0.79	43.90	Harmful impurity
Flue gas desulfurization-gypsum	[10]	37.87	3.09	2.09	0.54	27.58	Large memory
Coal gangue	[10]	1.32	58.15	18.13	8.11	1.54	High alkali content
Fly ash	[11]	29.17	28.25	13.06	7.99	13.46	Technical maturity
Red mud	[11]	2.48	15.12	19.88	33.27	0.21	High ferrite content

在面对实际生产情况时，除以上 2 点外，复杂的环境因素及工艺流程对利用固废煅烧熟料的可行性提出了更高的要求：1) 所选用的固废必须适用于现有的生产设备，其直接使用或处理后使用时不能造成设备的损害或影响原有生产节奏，间接提高成本；2) 固废在使用中需有经济性，即需要储量较多、运输方便、处理简单等，避免使用固废后成本进一步提升；3) 所选用的固废不能对环境或人体健康造成危害，同时生产出的水泥也需要保证安全无害。

因此，实际生产中使用固废的实例较少，仍需要进一步分析研究。

例如钢渣是冶金工艺产生的工业固废，主要组成为 SiO₂、CaO 和赤铁矿等，符合生料要求，在熟料煅烧中的使用已有研究基础^[12]。在实际生产中，由于其硬度较高，会出现严重的磨机磨损及产能下降等问题，间接提高成本。只有掺加钢渣前对其铁含量及用量进行控制，提高钢渣易磨性，才能有效改善窑结皮及设备磨损问题，提高熟料产量^[13]。梁

娇^[6]在使用钢渣配合天然原料煅烧熟料时发现, 由于 $C_4A_3\$$ 特殊的结构, Fe_2O_3 可以取代矿物中部分 Al_2O_3 形成 $C_4A_{3-x}F_x\$$ 矿物。所使用的钢渣中 Fe_2O_3 含量达到 40.66%, 对于工业生产来说偏高, 因此虽然实验中煅烧出的高贝利特-硫铝酸盐水泥强度尚可, 但暂不适用于实际生产, 需进一步调整。

城市生活垃圾焚烧飞灰(municipal solid waste incinerator fly ash, MSWI fly ash, 以下简称飞灰)也可以作为原料进行熟料煅烧。但飞灰中含有一定量的重金属及二噁英等有机污染物, 且不同地区的飞灰化学组成差别较大, 造成了在熟料煅烧中使用飞灰困难的问题^[14]。Shi 等^[7]认为, 高温煅烧流程可有效去除有机危险物并固结重金属。实验中选择飞灰主要组分为 CaO (39.1%) 与 SiO_2 (15.9%), 符合作为生料的要求。研究表明, 煅烧温度 1200 °C, 保温时间 120 min 时, 熟料易磨性较好, 并且保证了良好的力学性能, 水化产物主要为钙矾石、铝胶及 C-S-H 凝胶。吴凯等^[8]对飞灰煅烧熟料进一步研究, 探索飞灰中的微量元素及碱度对水泥熟料烧成的影响。研究发现, 微量元素的引入会影响水泥正常水化过程; 最佳碱度为 1.05, 否则熟料体系中会存在一定的过渡矿物, 如 C_2AS 等。目前, 虽然飞灰在高温炉煅烧熟料时表现较理想, 但实际生产中其化学成分波动过大的问题依然无法有效解决, 限制其使用。

固废中包含的杂质对水泥质量的影响也是研究的重点之一。Shen 等^[9]在 1270 °C, 保温 30 min 的煅烧工艺下, 使用磷石膏作为 $CaSO_4$ 来源煅烧熟料。通过对煅烧过程进行分析, 发现磷石膏中的杂质起到了降低 $C_4A_3\$$ 形成温度与磷石膏分解温度的作用, 此时磷石膏的分解温度(1200~1300 °C)与熟料的煅烧温度重合。实验对比发现, 高温煅烧使磷石膏中的有害杂质对熟料性能的影响减少, 但另一方面, 实际生产时需要考虑窑内温度梯度不可控引起的分解反应不彻底, 尾气排放不达标等现象^[15], 因此磷石膏煅烧熟料技术仍未大范围使用。

综上所述, 可用来煅烧硫铝酸盐水泥熟料的固废种类较多, 主要组成为形成熟料矿物必需的氧化物并对熟料性能没有损害的固废均可进行熟料煅烧。但实际生产中需要综和经济效益及安全问题进行判断, 最终决定使用的固废种类。

1.2 配料方案的影响

组成硫铝酸盐水泥熟料的 $C_4A_3\$$, C_2S 和铁相 3 种矿物在性能上差异较大, 三者比例不同会使熟

料性质发生变化^[16-17]; 另一方面, 固废中各氧化物的组成比例与天然原料有差异, 直接按比例掺入会影响熟料矿物组成。因此煅烧熟料前需要确定熟料中的矿物比例, 再经过配料计算确定各原料的用量。

不同的固废用量会导致熟料中不同的矿物组成, 如 1996 年 Maneesh 等^[18]研究赤泥代替部分生料煅烧熟料的可行性。实验设计了在相同煅烧工艺下使用不同的赤泥掺量。通过对熟料进行 XRD 分析, 发现在赤泥掺量 35%、石灰石用量 50% 时, 熟料中几乎不存在 $C_4A_3\$$ 矿物, 而含有大量 C_2F 与 $C_{12}A_7$; 赤泥掺量 30%, 同时搭配 7.5% 石膏时, $C_4A_3\$$ 矿物出现, $C_{12}A_7$ 消失。因此认为, 赤泥的用量对熟料的性能影响较大, 在进一步研究前无法作为水泥生料进行工业生产。

硫铝酸盐水泥熟料矿物组成决定了其后期强度发展缓慢。为了改善这一缺陷, 学者们通过提高熟料中 C_2S 的含量保证后期强度稳定提升。以 C_2S 为主要矿物的硫铝酸盐水泥被称作高贝利特硫铝酸盐水泥(HBSAC)^[19]。20 世纪 90 年代, Arjunan 等^[20]使用 3 种工业固废成功煅烧高贝利特硫铝酸盐水泥熟料。其中石灰立窑收尘器中的粉尘(以下简称粉尘)含有 69.82% CaO ; 低钙粉煤灰中 SiO_2 与 Al_2O_3 占总质量分数的 76.65%; 洗涤器污泥中含有 73.56% CaO 以及 21.35% SO_3 。通过配料计算, 确定 60% 粉尘, 20% 低钙粉煤灰与 20% 污泥可以煅烧 C_2S 含量为 49.07% 的熟料, 实验发现其早期强度低于普通硅酸盐水泥, 但后期强度增长稳定。王晓丽等^[21]选择脱硫石油焦渣、粉煤灰及电石渣搭配铝矾土煅烧高贝利特硫铝酸盐水泥熟料。其中脱硫石油焦渣含有 58.13% CaO , 粉煤灰主要提供 SiO_2 及 Al_2O_3 , 电石渣含有 94.20% CaO 。获得的熟料中 C_2S 含量达 55.13%, 28 d 强度与 3 d 相比有较大提升, 达到 58.5 MPa, 满足 52.5 硅酸盐水泥标准。目前, 使用固废煅烧的高贝利特硫铝酸盐水泥中, C_2S 含量达到 50%~60%, 与使用天然原料煅烧时相同^[22]。

另一方面, 面对海工修补/防护等工程, 铁铝酸盐水泥独特的抗冻抗渗及优异的耐海水腐蚀性得到了国家的关注^[23]。实验显示, 铁相能够在早期快速水化, 与 $C_4A_3\$$ 共同提供了硫铝酸盐水泥的早期强度^[24], 因此, 兰明章等^[25]进行了提高铁相矿物含量的研究。实验设计了 5 种不同铁含量的配料方案, 令熟料中铁相组成从 5% 到 25%。通过微观分析发现, 配料中 Fe_2O_3 含量直接影响熟料中铁相矿物生成量及存在形式。戴剑等^[26]使用赤泥煅烧铁铝酸盐

水泥, 配料方案设计为: 铁相 16%, C_4A_3S 34%。实验发现, 铁相矿物含量过高会使水泥强度降低, 铁铝酸盐水泥熟料净浆 7 d 抗压强度超过 P·O42.5 水泥。

1.3 煅烧工艺的影响

普通硫铝酸盐水泥熟料在煅烧中涉及到矿物形成的主要反应如表 2 所示。若生产高铁硫铝酸盐水泥, 反应会随着铁相的增加而发生变化, 具体反应过程如表 3 所示。

煅烧工艺主要包括煅烧温度, 保温时间及冷却方式, 这三者对熟料的性能有较大的影响。苏敦磊等^[27]分别从以上 3 个方面进行研究, 使用石油焦脱

硫渣, 粉煤灰, 电石渣及铝矾土于 950~1 400 °C 不同的温度进行煅烧, 再通过 XRD 判断熟料矿物的生成情况。结果表明, 温度低于 1 050 °C 时, C_4A_3S 几乎不形成, 最佳煅烧温度处于 1 250~1 325 °C 间。保温时间方面, 发现在一定范围内, 适当延长保温时间可使熟料矿物形成情况更好, 但保温时间过长会引起矿物分解。冷却方式主要有自然冷却与急冷 2 种, 通常工业生产时会在回转窑后安装篦冷机以实现熟料的急冷, 同时也有循环利用热风, 节约能源的作用。在研究中发现, 经过室温缓慢冷却的熟料出现了一定程度的 C_4A_3S 分解, 因此判断急冷更加适用熟料的冷却。

表 2 普通硫铝酸盐水泥煅烧过程^[1]
Table 2 Calcination process of common Sulphoaluminate cement^[1]

Temperature/°C	Reaction process	Reaction equation
900–950	Formation of C_2AS	$2CaO + Al_2O_3 + SiO_2 \rightarrow C_2AS$
950–1 000	Formation of C_4A_3S	$3CaO + 3Al_2O_3 + CaSO_4 \rightarrow C_4A_3S$
1 050–1 150	Appearance of β - C_2S , formation of C_4A_3S	$3CaO + 3C_2AS + CaSO_4 \rightarrow C_4A_3S + 3C_2S$
		$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$
1 150–1 250	Disappearance of f-CaO, formation of basic minerals	$2C_2S + CaSO_4 \rightarrow C_3S_2S$
1 250–1 300	Minerals are fully formed	$C_3S_2S \rightarrow 2C_2S + CaSO_4$

表 3 高铁硫铝酸盐水泥煅烧过程^[1]
Table 3 Calcination process of high iron Sulphoaluminate cement^[1]

Temperature/°C	Reaction process	Reaction equation
900–950	Formation of C_4A_3S	$3CaO + 3Al_2O_3 + CaSO_4 \rightarrow C_4A_3S$
950–1 000	Formation of C_4A_3S and C_2S	
1 000–1 100	Appearance of β - C_2S , formation of C_2F	$3CaO + 3C_2AS + CaSO_4 \rightarrow C_4A_3S + 3C_2S$
		$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$
		$2CaO + Fe_2O_3 \rightarrow C_2F$
1 150–1 200	Disappearance of f-CaO, appearance of C_3S_2S , formation of C_6AF_2	$2C_2S + CaSO_4 \rightarrow C_3S_2S$
		$2C_2F + 2CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_6AF_2$
1 200–1 250	Minerals are fully formed	$C_3S_2S \rightarrow 2C_2S + CaSO_4$

除了使用微观分析来观察不同煅烧工艺下熟料的形成情况外, 还可以使用力学性能来表征熟料煅烧的优劣。谭俊华等^[28]通过 3 因素 3 水平正交试验的方法, 在不同煅烧温度、保温时间和冷却方式下各选取 3 个参数, 测试使用固废煅烧的高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的力学强度。结果表明, 冷却方式对熟料的影响程度相对较大, 保温时间在 3 者中影响程度最低。在 1 300 °C, 保温 90 min, 急冷条件下煅烧出的熟料具有快硬的性质, 同时 28 d 强度可以达到 42.5 水泥的标准。需要注意, 煅烧温度在 1 350 °C 以上时, C_4A_3S 会分解为 $C_{12}A_7$ 并影响熟料

的性能。

笔者在实验中使用烧结法与拜耳法 2 种赤泥搭配进行熟料的煅烧, 熟料中设计铁相含量 19.97%。在设计煅烧工艺时, 首先确定保温时间 30 min, 冷却方式为急冷, 通过同步热分析及实际煅烧来确定熟料的最佳煅烧温度。由同步热分析可知(如图 1 所示), 在 900~1 200 °C 之间, C_4A_3S 、 C_2S 等矿物开始形成; 在 1 350 °C 左右 DSC 曲线出现较为明显的峰, 同时伴随着质量下降, 推测可能的原因为 C_4A_3S 开始分解, $C_{12}A_7$ 矿物出现。因此判断, 最佳煅烧温度在 1 275~1 325 °C 之间。

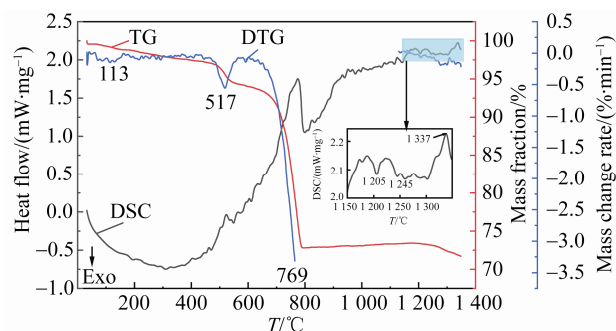


图1 生料同步热分析结果

Fig. 1 Thermal analysis results of raw meal

表4展示了使用不同固废种类时研究学者们寻找的最佳煅烧工艺。实验指出,低于或高于最佳煅烧温度会使熟料出现欠烧或过烧现象;保温时间过短会使熟料中矿物结构形成不理想,从而影响后期性能。通常固废硫铝酸盐水泥熟料的煅烧温度为1 250~1 350 °C之间,略低于普通硫铝酸盐水泥熟料。

不同的煅烧工艺下,熟料的外观形貌可能有所不同,可以通过熟料的外貌初步估计熟料煅烧情况。Gao 等^[30]对比了相同的配料方案在不同的煅烧温度下熟料外貌的变化,结果表明:生料于1 300 °C以下煅烧时呈灰色,是欠烧的表现;而温度高于

1 300 °C时颜色偏黄色,判断为过烧。

2 固废使用情况介绍

目前,被验证可以应用于代替天然原料的固废种类较多^[31],根据使用方式的不同可分为单固废煅烧与多固废协同煅烧熟料2种。

2.1 单固废煅烧硫铝酸盐水泥熟料

单固废煅烧硫铝酸盐水泥熟料指以某一种固废为主,代替部分天然原料进行熟料的煅烧。通常,可以使用的固废种类可根据其主要化学成分的不同分为钙质固废、硅铝质固废与石膏类固废3类,如表5所示。

1) 钙质固废研究进展

钙质固废主要包括赤泥与焚烧垃圾飞灰,二者中CaO含量较多,同时可提供少量Si、Al等元素。

赤泥是生产氧化铝时产生的一种有害固体废弃物。根据统计^[39-40],我国的赤泥的排放量已经达到世界总和的90%以上,平均一年超过百万吨,其大量堆积在占用土地资源的同时会导致地下水及土地污染^[41]。目前,在水泥生产工业中几乎没有使用赤泥作为生料的实例。一方面,赤泥碱性高,重金属含量高及具有放射性的缺点使其在堆积时需要特定

表4 不同煅烧工艺与熟料特点

Table 4 Different calcination processes and characteristics of clinker

Source	Raw material	Temperature/°C	Holding time/min	Characteristic
[8]	MSWI fly ash	1 250	120	The grain boundaries between crystals in minerals are not obvious, and there are many phenomena of mutual melting The strength of cement depends on the incorporation of gypsum Unstable heat release of cement hydration
[29]	Petroleum coke desulfurization residue	1 300	30	No need to add gypsum, solid waste utilization rate reaches 80%
	Fly ash			Late strength development is not obvious
	Calcium carbide slag			Lower alkali content compared with ordinary sulphoaluminate cement
[28]	Low grade bauxite	1 300	90	The crystal form of the minerals in the clinker is stable, the crystallization is complete, and the quantity is large
	Foundry waste sand			Short setting time (initial setting 30 min, final setting 40 min) Late-stage strength>Quick-hardening 42.5 sulphoaluminate cement
[10]	Flue gas desulfurization gypsum	1 250	30	More f-CaSO ₄ (C\$), tricalcium aluminate (C ₃ A) and C ₂ AS are present
	Coal gangue			The iron elements in the clinker all exist in the form of C ₄ A _{3-x} F _x \$
	Limestone tailings			The low activity of anhydrite makes the heat of hydration stable release
[11]	Red mud	1 250	90	The amount of bauxite is reduced, and the solid waste utilization rate is higher
	Fly ash			Short setting time, and the heat of hydration increases rapidly in the early stage
	Flue gas desulfurization gypsum			Faster carbonization rate
[30]	Red mud	1 300	60	The clinker is hard in texture, dark gray as a whole, fully calcined
	Blast furnace slag			Low total heat of hydration
	Calcium carbide slag			The shape of ettringite in the hydration product has changed

表 5 固废种类划分
Table 5 Classification of solid waste types

Classification	Source	Name	Composition	Kinds of cement	Main conclusion
Calcium solid waste	[32]	Red mud	$\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferro-sulphoaluminate cement	Calcined at 1 325 °C, strength reaches 58.2 MPa on 3-day Ferrite mainly exists in the form of C_4AF and C_6AF_2
	[33]	Red mud	$\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$	Sulphoaluminate cement	Mineral development is best when calcined at 1 300 °C The early hydration intensity developed rapidly
	[34]	Red mud	$\text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$	Ferro-sulphoaluminate cement	Fast hardening and high strength, low expansion, sulfate resistance
	[8]	MSWI fly ash	$\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{SO}_3$	Sulphoaluminate cement	The fly ash content should not exceed 30%, and the basicity should be maintained at 1.00–1.05
Silicon aluminum solid waste	[35]	Iron tailings	$\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	Belite-rich sulphoaluminate cement	Calcination at 1 350 °C, strength reached 52.5 MPa on 28-day
	[36]	Fly ash	$\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$	Belite-rich sulphoaluminate cement	Calcination at 1 250 °C, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ content not less than 30%
	[28]	Low grade bauxite	$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$	Belite-rich sulphoaluminate cement	Quick setting (30–40 min)
Gypsum solid waste	[37]	Desulfurization gypsum	$\text{SO}_3 > \text{CaO} \geq \text{SiO}_2$	Belite-rich sulphoaluminate cement	C_2S content of 40%–60%, the later intensity of stable development
	[38]	Desulfurization gypsum	$\text{SO}_3 > \text{CaO}$	Sulphoaluminate cement	It can replace both limestone and gypsum Gypsum became one of the sources of CaO
	[9]	Phosphogypsum	$\text{SO}_3 > \text{CaO}$	Sulphoaluminate cement	The calcination temperature is similar to the phosphogypsum decomposition temperature Quick setting

的地点及防护设备，增加了水泥厂的运营成本^[42]；另一方面，赤泥湿度较高，目前的技术无法做到彻底干燥，大量使用时会对原有设备造成影响。

曲烈^[32]使用烧结法制铝产生的赤泥煅烧高铁硫铝酸盐水泥熟料。通过 XRD 分析，在煅烧温度 1 325 °C，保温 30 min 得到的熟料矿物主要包含 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 、 C_2S 与 C_4AF ，几乎不存在 f-CaSO_4 与 f-CaO 。所获得的高铁硫铝酸盐水泥 3 d 强度 58.2 MPa，7 d 强度 63.5 MPa。赵宏伟等^[33]主要研究了使用赤泥煅烧的熟料中物相组成及其水化性能。研究发现在赤泥添加量 40%，煅烧温度 1 300 °C，保温 40 min 得到的熟料中存在 C_{12}A_7 矿物。分析认为，在这里出现 C_{12}A_7 可能的原因是赤泥中的碱性组分结合较多 SO_3 ， $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 形成受阻。张培新^[34]使用 Fe_2O_3 含量为 25.52% 的赤泥探索煅烧高铁熟料的最佳工艺，计划矿物组成为 25% $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ，32% C_4AF 及 43% $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 。研究发现，煅烧温度 1 350 °C，保温 60 min 得到的熟料制备的硫铝酸盐水泥 3 d 抗压强度达到 44.9 MPa，符合快硬 42.5 硫铝酸盐水泥的要求。

笔者于 1 300 °C，保温 30 min 使用赤泥煅烧得到铁相含量 13% 的富铁熟料，通过掺加 15% 石膏制得富铁硫铝酸盐水泥。实验发现，水泥净浆 4 h 强度达到 16 MPa，并且 3 d 净浆强度为 57.39 MPa。

飞灰指焚烧垃圾产生的，具有高比表面积的一种生活固废，具有代替部分天然原料进行熟料煅烧的能力^[43–44]。但由于地区、时间差异引起的化学成分波动过大导致飞灰无法与天然原料一样长期稳定使用，并且从经济角度考虑并不现实。吴凯等^[8]利用垃圾焚烧飞灰煅烧熟料的实验表明，在飞灰掺量不高于 30% 的情况下，得到的熟料矿物组成为 70% $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 、26% C_2S 及 4% f-CaSO_4 。王烨^[45]使用原始飞灰、碳酸化飞灰及水洗预处理飞灰为原料煅烧熟料，研究不同的预处理方式对飞灰性质的影响，发现于 1 300 °C，保温时间 30~60 min 时使用碳酸化和水洗预处理飞灰进行熟料的煅烧可行。但此方法需要在水泥生产线外添加飞灰预处理设备，提高了部分成本。

2) 硅铝质固废研究进展

使用较多的硅铝质固废主要有铁尾矿，粉煤灰及低品位铝矾土等，它们主要为硫铝酸盐水泥煅烧提供 Al_2O_3 、 SiO_2 及少量的 Fe_2O_3 。

铁尾矿指在开采铁矿石时，利用一定的选矿工艺将精矿提取后剩下的废弃尾矿^[46]。铁尾矿成分通常较稳定，但相对复杂^[47]，其主要化学成分为煅烧熟料所需要的 SiO_2 、 Fe_2O_3 等，是一种实际生产中较理想的固废。

郑永超等^[35]利用铁尾矿进行贝利特硫铝酸盐水泥熟料的煅烧, 其中铁尾矿用量 10%, 设计熟料组成为 40% C_2S 、37% C_4A_3S 、10% C_4AF 。通过 XRD 分析得出, 煅烧温度 1 350 °C, 保温 20 min 的熟料中含有 $C_{12}A_7$ 、 C_3A 及少量 $f-CaSO_4$ 。从力学性能角度分析, 煅烧出的水泥砂浆 3 d 强度达到 38.1 MPa, 28 d 强度达到 52.5 MPa, 可以看出铁尾矿高贝利特硫铝酸盐水泥与普通硫铝酸盐水泥相比早期强度略有降低, 但后期强度可持续发展。

粉煤灰是水泥生产中常见的一种原材料。申延明等^[36]研究了利用粉煤灰煅烧高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的可行性及煅烧工艺。检测得出, 当粉煤灰中 Al_2O_3 含量 20%~40% 时可以在 1 250 °C 成功煅烧以 C_2S 及 C_4A_3S 为主要矿物的熟料; 通过力学性能分析发现, 在 C_2S 含量 50%, C_4A_3S 含量 40% 时, 其 3 d 强度达 35.28 MPa, 7 d 强度达 43.53 MPa。需要注意的是, 选择粉煤灰作为铝矾土的替代时需要保证其中 Al_2O_3 含量, 实际生产时必须对粉煤灰化学组成准确测量, 以确保 C_4A_3S 矿物生成量。

高品位铝矾土(Al_2O_3 含量大于 70%)作为硫铝酸盐水泥的原材料之一, 是其生产成本高的主要原因之一。目前, 有关学者研究了使用低品位铝矾土(Al_2O_3 含量大于 60%)代替高品位铝矾土的可行性, 以期解决高品位铝矾土匮乏, 水泥生产成本过高的现状^[2, 48]。谭俊华等^[28]使用低品位铝矾土及铸造废砂与天然原料一同煅烧熟料。通过对煅烧过程进行 DSC-TG 分析(如图 2 所示), 判断煅烧生料的温度范围在 1 250~1 350 °C 之间。通过与市售硫铝酸盐水泥对比, 这种熟料制备的高贝利特硫铝酸盐水泥水化速率慢, 但后期强度稳定增长。低品位铝矾土由于其本身 Al_2O_3 含量较低, 煅烧出的熟料通常为高贝利特硫铝酸盐水泥熟料, 实际生产中需针对其与普通硫铝酸盐水泥的不同之处确定生产计划及固废使用情况。

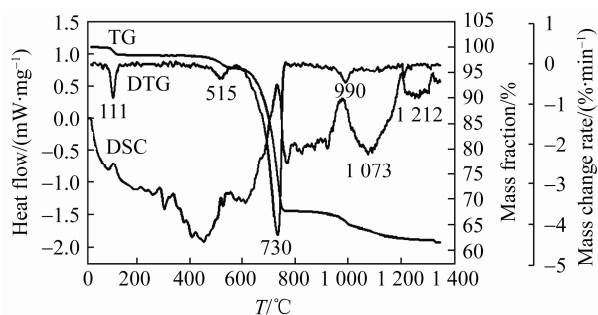


图 2 生料 DSC-TG 曲线^[28]

Fig. 2 DSC-TG curves of raw material^[28]

3) 石膏类固废研究进展

石膏为熟料中 C_4A_3S 矿物提供硫元素, 研究致力于用石膏类固废代替天然石膏以降低成本并实现资源循环, 其中使用较多的有磷石膏、脱硫石膏及硬石膏等^[2]。

夏瑞杰等^[37]利用脱硫石膏和赤泥于 1 280 °C, 保温 30 min 成功煅烧出 C_2S 含量为 40%~60% 的高贝利特硫铝酸盐水泥熟料, 其 28 d 强度达到 48.2 MPa, 水化产物无 $Ca(OH)_2$ 存在, 判断原因是 $Ca(OH)_2$ 与 AH_3 共同形成 AFt 。另一方面, 由于石膏的分解会影响到熟料中矿物的形成^[1], 部分学者针对此反应进行研究。Wu 等^[38]使用烟气脱硫石膏煅烧硫铝酸盐水泥熟料, 实验着眼于脱硫石膏分解后代替部分石灰石作为 CaO 来源的可能性。结果表明, 1 270 °C 下脱硫石膏的分解率可达 74.73%, 并且 C_4A_3S 的生成量与脱硫石膏的分解速率成正比。但生料的组成会影响脱硫石膏的分解, 并且不同的组分对脱硫石膏分解与熟料矿物形成的影响有差异, 同时, 对此熟料长期力学性能的研究还有所欠缺, 此技术目前并不适用于实际生产。

目前, 针对磷石膏的研究集中于将其作为掺和料调整水泥性能, 但其中的磷和氟会使水泥凝结时间降低并限制其早期强度发展^[9]。研究发现热处理后的磷石膏中杂质占比减少且变为惰性^[49]。Shen 等^[9]研究了磷石膏代替天然原料煅烧硫铝酸盐水泥熟料的工艺及其性能。研究结果表明, 在 1 250~1 300 °C 之间可以成功煅烧熟料, 磷石膏发生分解(如图 3 所示, 1 260 °C 的峰判断为磷石膏分解导致)。改变煅烧温度及磷石膏掺量可控制磷石膏的分解速率, 调整熟料性能。工业生产中若使用磷石膏, 由于其中的有害元素, 需要对其堆存地点谨慎选择或建立与处理设备; 另一方面, 实验煅烧的熟料的耐久性、

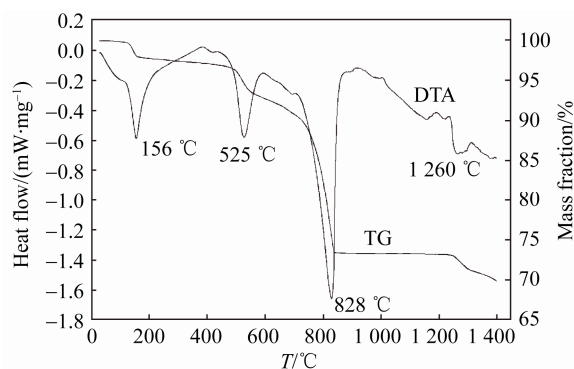


图 3 配料热分析曲线^[9]

Fig. 3 Thermal analysis curves of ingredients^[9]

稳定性等还需要进一步研究, 目前磷石膏基本不能作为工业生产原料。

2.2 多固废协同煅烧硫铝酸盐水泥熟料

研究发现, 使用单一固废时用量较少, 不易达到有效处理固废的目的。多固废协同煅烧硫铝酸盐水泥熟料指使用不同种类固废, 配料计算后代替部分天然原料煅烧熟料的工艺, 可以有效提高固废利用率。目前关于多固废煅烧熟料研究的重点在于熟料矿物组分的改变及全固废煅烧熟料的可行性。需要注意的是, 全固废煅烧熟料技术仍处于实验研究阶段, 由于经济效益等原因并未应用于工业生产。

改变熟料矿物组分是调整水泥性质的方法之一。苏敦磊等^[29]选择了石油焦脱硫灰渣、粉煤灰、电石渣及低品位铝矾土煅烧熟料。矿物组成设计中, 除 3 种主要矿物外, 通过调整原料配比添加 15% 的 f-CaSO₄。结果表明, 煅烧温度 1 300 °C, 保温 30 min 的工艺下可以成功煅烧含 f-CaSO₄ 的熟料, 固废利用率达到 85%。煅烧的熟料不需要外掺石膏, 其力学性能、干缩性能等与市售 42.5 级水泥相同, 有效降低石膏资源的消耗, 降低成本, 减少环境污染。

为了进一步提高固废的利用率, 还有学者对使用全固废煅烧硫铝酸盐水泥熟料的可行性进行实验。Yao 等^[10]使用烟气脱硫石膏, 煤矸石, 石灰石尾矿和铝灰为原料煅烧 SHCM 熟料。SHCM 熟料主要由 C₄A₃\$ 及 C₂S 组成, 但与普通 SAC 熟料有较大不同, 如表 6 所示。

表 6 SHCM 熟料与 SAC 熟料矿物组成^[10]

Table 6 Mineral composition of SHCM clinker and SAC clinker

Material	C ₄ A ₃ \$	C ₂ S	C ₄ AF	C\$	C ₂ AS	C ₃ A
SAC clinker	55~75	15~30	3~6	<5		
SHCM clinker	53.5	16.1		17.0	10.2	3.2

在力学性能方面, 由于硬石膏及 K⁺、Na⁺ 的存在使钙矾石持续形成, SHCM 的后期强度依然有提升。另一方面, SHCM 与普通 SAC 相比有着优秀的重金属固定能力, Zn、Cr、As 及 Cu 的浸出浓度远低于中国国家标准规定的限值。重金属离子的保留率用式(1)进行计算:

$$\eta = (c_a - c_b) / c_a \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为保留率; c_a 为 SHCM 中重金属含量; c_b 为重金属的浸出量。

对全固废煅烧熟料的性能需要与普通熟料进行对比。Canbek 等^[11]使用飞灰, 赤泥与脱硫石膏煅烧

熟料, 选择天然石膏与脱硫石膏进行对照实验。研究发现, 最佳煅烧温度为 1 250 °C, 脱硫石膏可以完全代替天然石膏使用。并重点研究了水泥的水化性能, 发现水泥水化受到赤泥碱性的影响, 其中 C₄A₃\$ 矿物反应与普通硫铝酸盐水泥相比更加剧烈。在水泥碳化方面, 发现使用多种固废煅烧碳化速率小于单固废煅烧的水泥。

总体来说, 全固废煅烧熟料技术在实验室中已经取得一定的成果, 但对于熟料中矿物成分的控制及熟料性能方面需要进一步研究; 实际生产中各种固废对生产设备不同程度的影响、固废化学组成的波动和地区差异带来的经济成本问题并没有一个较好的解决方案, 同时对水泥厂所在地的环境影响也是必须考虑的问题。目前工业全固废煅烧熟料仍不可行。

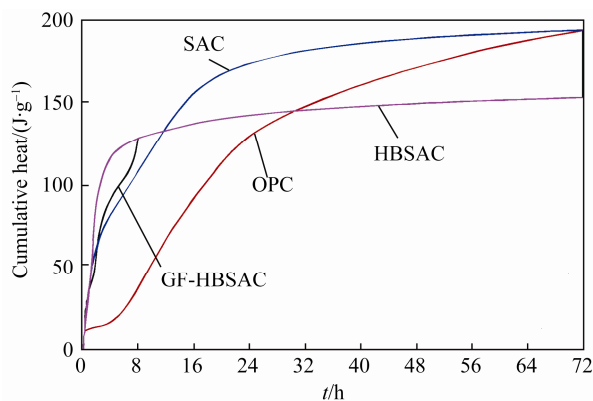
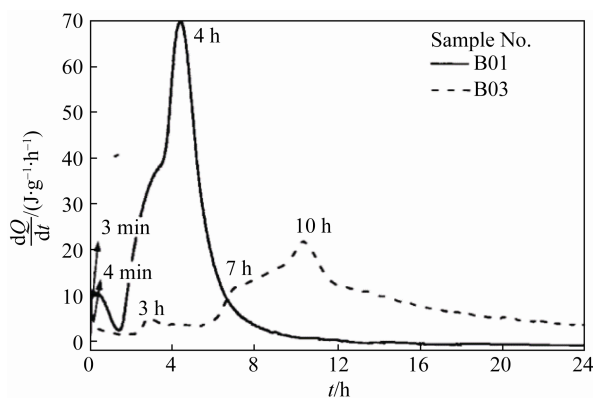
3 水泥水化及性能

在确定了固废煅烧熟料的可行性及煅烧工艺后, 最终需要判断该熟料的性能能否满足工程中的水泥质量要求。关于水泥质量的研究主要分为两方面: 水泥水化过程研究, 主要包括水化热分析, 水化产物分析等; 水泥力学性能分析, 主要为净浆抗压强度。

3.1 水化过程分析

目前普遍认为, 硫铝酸盐水泥早期水化由 C₄A₃\$ 主导, 主要产物为高硫型水化硫铝酸钙(AFt)、铝胶等; 后期主要进行 C₂S 水化, 产物为 C-S-H 凝胶、Ca(OH)₂ 及部分单硫型水化硫铝酸钙(AFm)^[1]。Laure 等^[50]认为, 熟料中 C₄A₃\$ 的反应活性是其早强发展快的主要原因。因此, 硫铝酸盐水泥水化放热主要集中在早期, 具有优良的低温水化能力^[51], 但短时间内大量放热产生的温度应力易造成水泥开裂^[48]。苏敦磊等^[29]将石油焦脱硫灰渣煅烧熟料制备的硫铝酸盐水泥水化放热与市售水泥进行了对比, 如图 4 所示, 制备的硫铝酸盐水泥在 0~8 h 内水化放热量低于市售水泥, 于 24 h 后放热基本结束。判断由于固废的影响, 硫铝酸盐水泥早期放热集中现象有效缓解, 同时保证了其原有的低温水化能力。

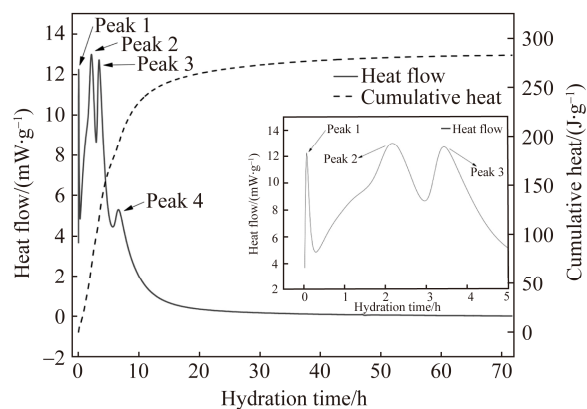
固废中存在的微量元素可能会对水泥的水化速率产生影响。吴凯等^[8]使用生料中含有飞灰与不掺飞灰的 2 组水泥进行了对比, 结果如图 5 所示, 其中 B01 为天然原料煅烧的普通硫铝酸盐水泥, B03 为使用飞灰煅烧的硫铝酸盐水泥。

图4 不同水泥的水化累计放热量^[29]Fig. 4 Accumulated hydration heat release of different cement^[29]图5 水化热速率曲线^[8]Fig. 5 Curves of hydration heat rate^[8]

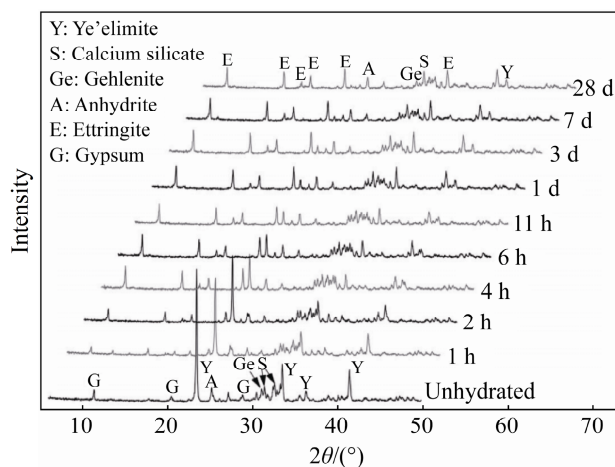
由图5可以看出：飞灰掺入对水泥水化过程影响较大。一方面，水化速率大幅度下降，且放热峰值出现的时间较普通硫铝酸盐水泥晚6h；另一方面，虽然结合SEM等可知水化产物没有发生变化，但水化放热速率曲线规律性减弱，判断其原因是飞灰中的重金属离子在水化时覆盖在矿物表面，从而对矿物的水化起到阻碍作用。

Yao等^[10]使用XRD与TGA结合对全固废煅烧的SHCM水化过程进行研究。结合图6可知，水化4h内发生2个主要反应：矿物相的溶解(峰1)、钙矾石形成(峰2、峰3)，其中后者出现2个放热峰的原因是硬石膏溶解缓慢。从图6a可以看出，SHCM的早期水化放热迅速，与普通SAC相似，但前3d时SHCM的累积水化放热283 J/g，远低于普通的SAC。由图6b可观察到，水化1d时， C_4A_3S 相被大量消耗，但直至28d仍有钙矾石生成，这表明SHCM砂浆的强度可以持续稳定发展。结合以上分

析可知，SHCM同时具有早期水化放热集中、放热总量较少，后期强度持续发展的特性。因此，它在冬季施工和大体积混凝土应用中可能更具优势。



(a)



(b)

图6 SHCM水化热^[10](a)及SHCM水化产物XRD谱^[10](b)Fig. 6 Heat of hydration of SHCM^[10](a) and XRD patterns of SHCM after hydration^[10](b)

煅烧工艺的不同也会对水泥水化过程造成影响。笔者使用赤泥作为生料之一，于1 275℃及1 300℃煅烧出2组熟料，在分别掺加15%石膏后制备富铁硫铝酸盐水泥。通过水化产物XRD谱及SEM照片(如图7、图8所示)可以看出，1 275℃组水化速率较慢，1 300℃组水化较快，3d时，1 300℃可明显看出针棒状钙矾石晶体，1 275℃组中依旧是凝胶占比更多，钙矾石正在生长。

3.2 水泥力学性能对比

表7例举了不同固废在不同煅烧工艺下得到的水泥抗压强度。可以看出，固废煅烧的硫铝酸盐水泥1d抗压强度在20~45 MPa之间，有些可以到

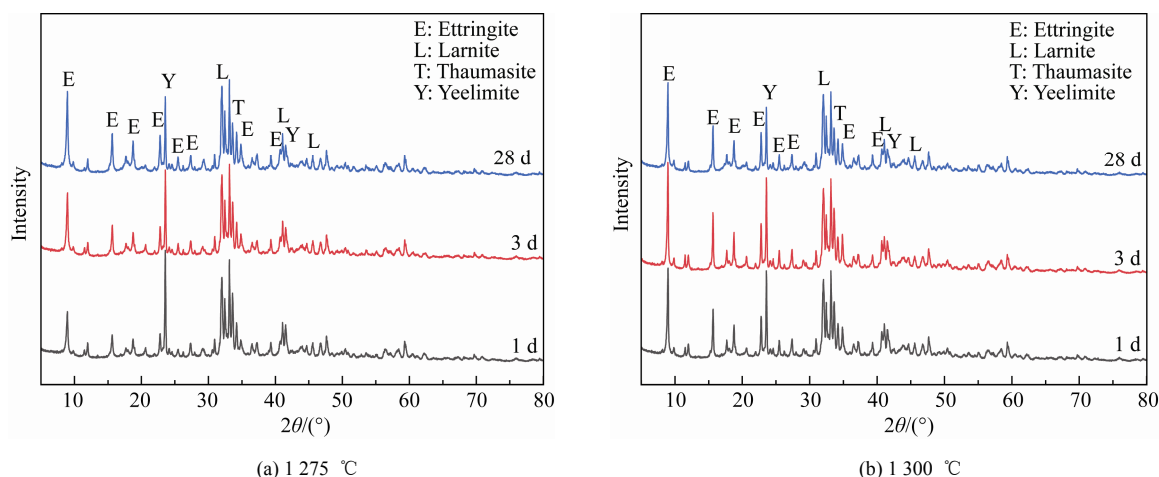


图 7 水化产物 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of hydration products

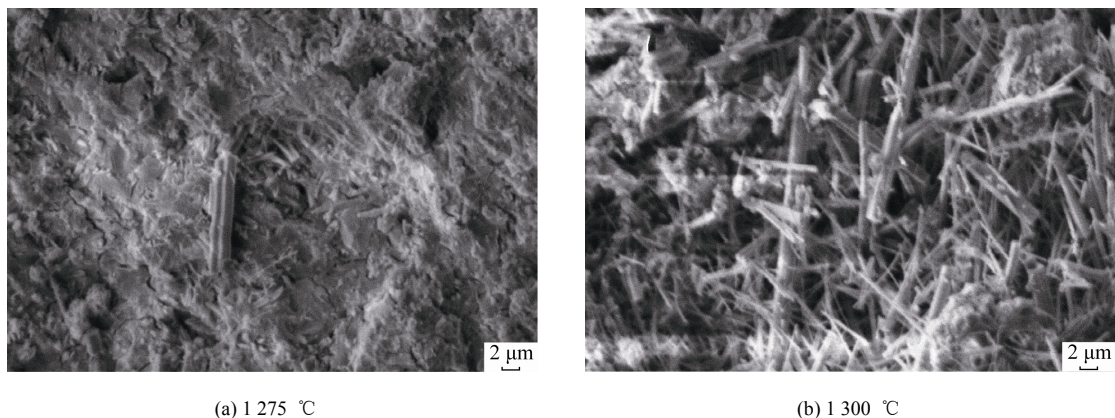


图 8 水化龄期 3 d 时 SEM 照片

Fig. 8 SEM image at hydration for 3 d

达 60 MPa 左右; 7 d 抗压强度基本在 40 MPa 以上, 个别超过 90 MPa。

固废硫铝酸盐水泥抗压强度受配料方案影响较大。表 8 对比了几种不同配料方案下水泥的抗压强度。可以看出, 普通硫铝酸盐水泥与高贝利特硫铝酸盐水泥相比, 前者早期强度发展迅速, 在 C_2S 影响下高贝利特硫铝酸盐水泥的后期强度发展更加明显; 高铁硫铝酸盐水泥与另外 2 种水泥差别不大, 同样具有较高的早期强度, 但由于其优异的抗侵蚀能力, 更适用于海工修补/防护工程。

在煅烧温度对水泥力学性能影响方面, Shen 等^[9]测试了使用不同温度煅烧的水泥熟料净浆的抗压强度, 结果如图 9 所示。

图 9 中, A、B 2 者单独使用磷石膏, C 组使用磷石膏与煤矸石进行搭配协同煅烧硫铝酸盐水泥。可以看出, 在单独使用磷石膏时, 1250 °C 煅烧的水泥熟料抗压强度明显高于 1300 °C, 而加入煤矸

石后差距减小。形成强度差的原因是磷石膏于 1300 °C 发生分解, 影响熟料矿物形成; 加入煤矸石后强度降低的原因判断是煤矸石中杂质的影响使水泥强度整体下降。

笔者使用赤泥掺入生料, 在 1250、1275 °C 及 1300 °C 进行熟料煅烧, 制备出富铁硫铝酸盐水泥后进行净浆强度测试。实验发现, 水灰比为 0.3 时, 1250 °C 组出现明显的急凝现象, 随着煅烧温度升高, 急凝减缓, 1300 °C 凝结时间正常。力学性能方面, 1275 °C 组早期强度不高, 但 3~28 d 强度发展迅速; 1300 °C 组 1 d 强度超过 60 MPa, 但 3 d 后强度略有下降(如图 10 所示), 结合 EDS 分析结果, 判断强度下降原因为赤泥引入的 TiO_2 在煅烧中形成的钙钛矿所致。因此, 目前赤泥在实际生产中不具有可行性, 对赤泥成分的控制及上文提到的污染等问题依然是限制赤泥应用的主要因素。

表 7 不同硫铝酸盐水泥抗压强度举例

Table 7 Examples of different Sulphoaluminate cement compressive strengths

Raw material	Temperature/°C	Holding time/min	Compressive strength/MPa				Source
			1 d	3 d	7 d	28 d	
Red mud	1 325	30	41.09	59.36	63.36		[32]
Iron tailings	1 350	20	38.10	46.30	52.50		[35]
MSWI fly ash	1 250	120	24.69	93.12	104.06	110.94	[8]
Red mud	1 300	40	42.00	50.00	65.00		[33]
Fly ash	1 250	60	35.28	43.53	55.85		[36]
Red mud	1 325	60	67.20	76.90	90.40		[34]
Petroleum coke desulfurized slag	1 300	30	36.20	45.50	49.60	56.80	[29]
Fly ash							
Electric slag							
Petroleum coke desulfurized slag	1 280	45	32.70	37.50		58.50	[21]
Fly ash							
Electric slag							
Petroleum coke desulfurized slag	1 300	30	43.10	52.80	56.40	64.30	[27]
Fly ash							
Red mud	1 280	30	15.91	18.38	29.24	47.74	[37]
Desulfurization gypsum							
Low grade bauxite	1 300	90	22.43	33.77		53.53	[28]
Foundry waste sand							
Red mud	1 300	60	22.40	32.90		48.90	[52]
Fly ash							
Desulfurization gypsum	1 250	30	37.24	46.37		68.55	[10]
Coal gangue							
Aluminum ash							
Phosphogypsum	1 250	30		31.00	43.25	60.63	[18]
Low grade bauxite							
Coal gangue							

表 8 不同配料试样的抗压强度

Table 8 Compressive strength of specimen with different ingredients

Specimen	Composition/%				Compressive strength/MPa			
	C ₄ A ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ S	1 d	3 d	7 d	28 d
[6]	30	55	10	5	46.72	57.93	60.51	63.28
[20]				12	28.57		50.99	69.67
[21]	35	60	5		32.70	37.50		58.50
[32]	50	25	20			38.10	46.30	52.50
[33]	56	30	14		30.90	58.20	63.50	
[34]	43	25	32		41.00	49.00	60.00	
[36]	37	40	10		67.20	76.90	90.40	

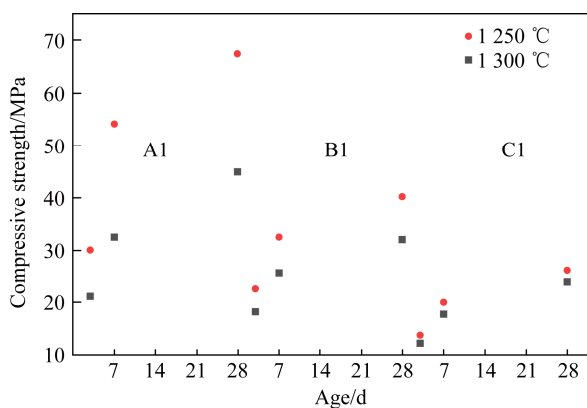
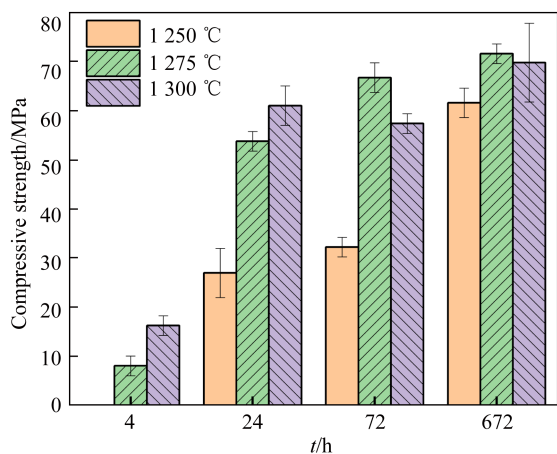
图 9 在不同煅烧温度下硫铝酸盐水泥的抗压强度^[9]Fig. 9 Compressive strength of sulphoaluminate cement with different calcination temperatures^[9]

图 10 不同煅烧温度下水泥净浆抗压强度

Fig. 10 Compressive strength of cement paste at different calcination temperatures

4 结语与展望

硫铝酸盐水泥作为一种国内研发的,以 C_4A_3S 为主要矿物的第 3 系列水泥,具有独特的快硬早强、耐腐蚀性优异、水化放热集中、节能环保等优点。将固废用于煅烧熟料可以在降低生产成本的同时实现资源循环利用,在环保方面有较大意义。

目前,关于固废在熟料煅烧中的使用还面临一些问题,研究者们正在进一步实验探究:

1) 固废中通常会存在各种杂质成分,对水泥熟料的煅烧工艺及后期性能的影响规律尚不明确,部分杂质会起到降低矿物相形成温度,促进节能生产的作用,但也有部分会影响矿物的水化过程,无法将其引入实际生产。因此学者们一方面寻找更稳定的固废作为原材料,另一方面通过研究杂质在熟料中的存在形式及不同杂质对水泥性能的影响机

理,寻找其与水泥性能的对应规律,以期更好地指导生产。

2) 在实际生产中,固废的使用依然有很多局限性。水泥生产工业需要考虑原材料运输成本与堆放、材料质量控制、设备运转情况等,均对入厂原料提出了更多要求。而固废由于其化学组分复杂、污染问题严重、物理化学性质特殊等原因,距离在大规工业生产中使用时还有很长一段距离。特别是全固废煅烧技术,虽然在理论层面与实验层面是可行的,但其带来的生产线运行成本及对环境、人体造成的危害是限制其使用的重要因素。

综上所述,利用固废煅烧硫铝酸盐水泥熟料技术在实验研究中已有一定成果,但将其引入实际生产依然存在着不小的困难。若能有效解决以上难题,便可缓解我国固废堆积问题,并且为未来发展环境友好型水泥奠定基础。

参考文献:

- [1] 王燕谋. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999.
- [2] 沈燕, 陈玺, 张伟, 等. 工业废渣在硫铝酸盐水泥生产中的应用现状[J]. 材料导报, 2018, 32(S2): 489-491.
SHEN Yan, CHEN Xi, ZHANG Wei, et al. Mater Rep (in Chinese), 2018, 32(S2): 489-491.
- [3] GAO Y F, LI Z F, ZHANG J, et al. Synergistic use of industrial solid wastes to prepare belite-rich Sulphoaluminate cement and its feasibility use in repairing materials[J]. Constr Build Mater, 2020, 264: 120201.
- [4] 王智勇. 浅谈固体废物综合处理技术的现状与措施[J]. 低碳世界, 2019, 9(12): 46-47.
WANG Zhiyong. Low Carbon World (in Chinese), 2019, 9(12): 46-47.
- [5] ZHAO H, GOU H Y. Unfired bricks prepared with red mud and calcium sulfoaluminate cement: Properties and environmental impact[J]. J Build Eng, 2021, 38: 102238.
- [6] 梁娇. 钢渣制备高铁贝利特-硫铝酸盐水泥[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
LIANG Jiao. Synthesis of iron-rich calcium sulfoaluminate-belite cement with steel slag (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [7] SHI H S, DENG K, YUAN F, et al. Preparation of the saving-energy Sulphoaluminate cement using MSWI fly ash[J]. J Hazard Mater, 2009, 169(1/3): 551-555.
- [8] 吴凯, 施惠生, 郭晓璐. 利用垃圾焚烧飞灰制备硫铝酸盐水泥及其水化放热特征[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 670-675.
WU Kai, SHI Huisheng, GUO Xiaolu. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(4): 670-675.
- [9] SHEN Y, QIAN J S, CHAI J Q, et al. Calcium Sulphoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties[J]. Cem Concr Compos, 2014, 48: 67-74.
- [10] YAO Y, WANG W, GE Z, et al. Hydration study and characteristic analysis of a sulfoaluminate high-performance cementitious material made with industrial solid wastes[J]. Cem Concr Compos, 2020, 112: 103687.

- [11] CANBEK O, SHAKOURI S, ERDOGAN S T. Laboratory production of calcium sulfoaluminate cements with high industrial waste content[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 106: 103475.
- [12] 隗一, 马丽萍, 王立春, 等. 钢渣的综合利用现状及应用前景[C]//《环境工程》2019 年全国学术年会, 北京, 2019: 761–765.
WEI Yi, MA Liping, WANG Lichun, et al. Comprehensive Utilization Status and Application Prospect of Steel Slag[C] //Environmental Engineering, 2019 National Academic Annual Conference, Beijing, 2019: 761–765.
- [13] 钱强. 转炉钢渣在西南某水泥厂的应用实例[J]. *水泥工程*, 2018(6): 72–83.
QIAN Qiang. *Cem Eng* (in Chinese), 2018(6): 72–83.
- [14] 刘韬. 利用垃圾焚烧飞灰制备阿利尼特熟料研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2015.
LIU Tao. Study on preparation of alinite clinker with municipal solid waste incineration fly ash (in Chinese, dissertation). Beijing: China Building Materials Academy, 2015.
- [15] 刘琦, 敖先权, 陈前林, 等. 磷石膏高温还原分解体系研究进展[J]. *磷肥与复肥*, 2021, 36(6): 25–29.
LIU Qi, AO Xianquan, CHEN Qianlin, et al. *Phosphate Compd Fert* (in Chinese), 2021, 36(6): 25–29.
- [16] ZHANG G, YANG Y Z, YANG H L, et al. Calcium Sulphoaluminate cement used as mineral accelerator to improve the property of Portland cement at sub-zero temperature[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 106: 103452.
- [17] 项斌峰. 快凝快硬高贝利特硫铝酸盐水泥水化硬化机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
XIANG Binfeng. Study on the hydration and hardening mechanism of high belite calcium sulfoaluminate cement (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2017.
- [18] SINGH M, UPADHAYAY S N, PRASAD P M. Preparation of special cements from red mud[J]. *Waste Manage*, 1996, 16(8): 665–670.
- [19] 赵旭东. 快凝快硬高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
ZHAO Xudong. Study on the rapid setting and hardening high belite calcium sulfoaluminate cement clinker (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2017.
- [20] ARJUNAN P, SILSBEE M R. Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(8): 1305–1311.
- [21] 王晓丽, 李秋义, 陈帅超, 等. 全固废高贝利特-硫铝酸盐水泥熟料矿物的形成研究[J]. *水泥*, 2019(7): 11–15.
WANG Xiaoli, LI Qiuyi, CHEN Shuaichao, et al. *Cement* (in Chinese), 2019(7): 11–15.
- [22] 兰明章, 靳耀乐, 葛仲熙, 等. 游离石膏对高贝利特硫铝酸盐水泥熟料烧成的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(10): 3054–3059.
LAN mingzhang, JIN Yaole, GE Zhongxi, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2018, 37(10): 3054–3059.
- [23] 王燕谋. 推广铁铝酸盐水泥-破解海洋工程中水泥混凝土腐蚀的世界难题[J]. *中国建材*, 2020(10): 16.
WANG Yanmou. *China Build Mater* (in Chinese), 2020(10): 16.
- [24] 王红, FARZAM Hamid. 铁酸盐相为主的水泥熟料液相在水泥化学中的重要性[J](Eng). *硅酸盐学报*, 2015, 43(10): 1305–1313.
WANG Hong, FARZAM Hamid. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(10): 1305–1313.
- [25] 兰明章, 张巧伟, 聂松, 等. Fe_2O_3 含量对高硫型硫铝酸盐水泥熟料烧成的影响[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(6): 28–32.
LAN mingzhang, ZHANG Qiaowei, NIE Song, et al. *New Build Mater* (in Chinese), 2019, 46(6): 28–32.
- [26] 戴剑, 陈平, 刘荣进, 等. 利用赤泥研制铁铝酸盐水泥及掺钡活化研究[J]. *非金属矿*, 2018, 41(4): 90–92.
DAI Jian, Chen Ping, LIU Rongjin, et al. *Non-Met mines* (in Chinese), 2018, 41(4): 90–92.
- [27] 苏敦磊, 李克先, 李秋义, 等. 多种工业固废协同制备高贝利特硫铝酸盐水泥的探索性研究[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(12): 9–13.
SU Dunlei, LI Kexian, LI Qiuyi, et al. *New Build Mater* (in Chinese), 2019, 46(12): 9–13.
- [28] 谭俊华, 史熙亮, 朱开金, 等. 利用低品位铝矾土和铸造废砂制备高贝利特硫铝酸盐水泥的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(12): 4284–4290, 4301.
TAN Junhua, SHI Xiliang, ZHU Kaijin, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2017, 36(12): 4284–4290, 4301.
- [29] 苏敦磊. 石油焦脱硫灰渣制备高贝利特硫铝酸盐水泥及性能评价[J]. *建筑材料学报*, 2020, 24(2): 1–16.
SU Dunlei. *J Build Mater* (in Chinese), 2020, 24(2): 1–16.
- [30] GAO Y F, LI Z F, ZHANG J, et al. Synergistic use of industrial solid wastes to prepare belite-rich Sulphoaluminate cement and its feasibility use in repairing materials[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 264: 120201.
- [31] 苏敦磊, 王新波, 李秋义, 等. 固废制备高贝利特硫铝酸盐水泥的研究进展[J]. *混凝土*, 2020(3): 81–84.
SU Dunlei, WANG Xinbo, LI Qiuyi, et al. *Concrete* (in Chinese), 2020(3): 81–84.
- [32] 曲烈, 王文娟, 李强, 等. 赤泥铁硫铝酸盐水泥熟料烧成过程及矿物组成研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2016(6): 23–25.
QU Lie, WANG Wenjuan, LI Qiang, et al. *Comprehe Util Fly Ash* (in Chinese), 2016(6): 23–25.
- [33] 赵宏伟, 李金洪, 刘辉. 赤泥制备硫铝酸盐水泥熟料的物相组成及水化性能[J]. *有色金属*, 2006(4): 119–123.
ZHAO Hongwei, LI Jinhong, LIU Hui. *Nonferrous Met* (in Chinese), 2006(4): 119–123.
- [34] 张培新. 利用赤泥制备硫铝酸盐快硬水泥的研究[J]. *环境污染与防治*, 2000, 21(6): 16.
ZHANG Peixin. *Environ Pollut Prevent* (in Chinese), 2000, 21(6): 16.
- [35] 郑永超, 刘艳军, 李德忠, 等. 铁尾矿贝利特硫铝酸盐水泥的制备及性能研究[J]. *金属矿山*, 2013(8): 157–160.
ZHENG Yongchao, LIU Yanjun, LI Dezhong, et al. *Metal Min* (in Chinese), 2013(8): 157–160.
- [36] 申延明, 吴静, 张振祥. 利用粉煤灰烧制贝利特——硫铝酸盐水泥[J]. *水泥工程*, 2005(3): 20–22.
SHEN Yan ming, WU Jing, ZHANG Zhenxiang. *Cem Eng* (in Chinese), 2005(3): 20–22.
- [37] 夏瑞杰, 朱建平, 刘少雄, 等. 赤泥和脱硫石膏制备高贝利特硫铝酸盐水泥熟料[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(6): 58–63.
XIA Ruijie, ZHU Jianping, LIU Shaoxiong, et al. *Nonferrous Met Eng* (in Chinese), 2017, 7(6): 58–63.
- [38] WU S, WANG W L, REN C Z, et al. Calcination of calcium Sulphoaluminate cement using flue gas desulfurization gypsum as whole calcium oxide source[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 228: 116676.
- [39] 刘娟红, 周在波, 吴爱祥, 等. 低浓度拜耳赤泥充填材料制备及水化机理[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(11): 1457–1464.
LIU Juanhong, ZHOU Zaibo, WU Aixiang, et al. *Chin J Eng* (in Chinese), 2020, 42(11): 1457–1464.
- [40] 闫玉才, 常征, 符勇. 赤泥资源化利用研究进展[J]. *能源与环保*,

- 2020, 42(10): 134–138.
YAN Yucai, CHANG Zheng, FU Yong. China Energy and Environmental Protection (in Chinese), 2020, 42(10): 134–138.
- [41] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国赤泥综合利用分析[J]. 过程工程学报, 2010, 10(S1): 264–270.
NAN Xiangli, ZHANG Tingan, LIU Yan, et al. Chin J Process Eng (in Chinese), 2010, 10(S1): 264–270.
- [42] LIU X, HAN Y X, HE F Y, et al. Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud - A critical review[J]. J Hazard Mater, 2021, 420: 126542.
- [43] 杨凤玲, 李鹏飞, 叶泽甫, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰组成特性及重金属熔融固化处理技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 169–180.
YANG Fengling, LI Pengfei, YE Zefu, et al. Clean Coal Technol (in Chinese), 2021, 27(1): 169–180.
- [44] 庞俊峰, 张建平, 秦淼, 等. 生活垃圾焚烧飞灰处置及资源化利用研究[J]. 节能与环保, 2020(10): 84–85.
PANG Junfeng, ZHANG Jianping, QIN Miao, et al. Energy Conserv Environ Prod (in Chinese), 2020(10): 84–85.
- [45] 王烨. 焚烧飞灰制备硫铝酸盐水泥的试验研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2012.
WANG Ye. Experimental study on preparation of sulphoaluminate cement from MSWI fly ash (in Chinese, dissertation). Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2012.
- [46] 黄勇刚. 我国铁尾矿资源的利用现状及展望[J]. 资源与产业, 2013, 15(3): 40–44.
HUANG Yonggang. Resour Ind (in Chinese), 2013, 15(3): 40–44.
- [47] 路畅, 陈洪运, 傅梁杰, 等. 铁尾矿制备新型建筑材料的国内外进展[J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5011–5026.
LU Chang, CHEN Hongyun, FU Liangjie, et al. Mater Rep (in Chinese), 2021, 35(5): 5011–5026.
- [48] LIU Y T, QIN Z H, CHEN B. Influence of low-grade bauxite on the properties of magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2020, 242: 118052.
- [49] TAHER M A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement[J]. Resour, Conserv Recycl, 2007, 52(1): 28–38.
- [50] PELLETIER-CHAIGNAT L, WINNEFELD F, LOTHENBACH B, et al. Beneficial use of limestone filler with calcium Sulphoaluminate cement[J]. Constr Build Mater, 2012, 26(1): 619–627.
- [51] 王敬宇, 叶家元, 程华, 等. 负 10 ℃ 条件下缓凝剂对快硬硫铝酸盐水泥水化及强度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1285–1294.
WANG Jingyu, YE Jiayuan, CHENG Hua, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1285–1294.
- [52] 赵艳荣, 陈平, 韦怀珺, 等. 利用粉煤灰、拜耳法赤泥制备贝利特硫铝酸盐水泥[J]. 桂林理工大学学报, 2015, 35(3): 581–584.
ZHAO Tanrong, CHEN Ping, WEI Huaijun, et al. J Guilin Univ Technol (in Chinese), 2015, 35(3): 581–584.