

用硬化水泥石配料的硅酸盐水泥熟料烧成特性与力学性能

刘云鹏¹, 童显昕¹, 杨 超^{1,2}, 胡传林¹, 吕林女^{1,3}, 胡曙光¹

(1. 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 北京凯盛建材工程有限公司, 北京 100024; 3. 武汉理工大学理学院, 武汉 430070)

摘 要: 为探究硬化水泥石部分替代水泥生料对熟料烧成的影响, 研究了硬化水泥石在高温(1 000~1 450 °C)下的煅烧特性, 进而研究了相同率值下不同硬化水泥石掺量(0%、10%、20%和 30%)与不同煅烧温度(1 350、1 400 °C 和 1 450 °C)对水泥生料的易烧性与熟料性能的影响规律。结果表明: 硬化水泥石经过高温煅烧后, 在 1 300 °C 时会再次生成 C₃S。硬化水泥石替代部分硅酸盐水泥生料会降低液相出现的温度与 C₃S 的表观活化能, 其最佳掺量为 20%。硬化水泥石的掺入会稳定 C₂S 的晶型导致 C₃S 形成困难, 同时使 C₃S 的晶型由 R 型向 M 型转变。与分析纯原料作为水泥生料相比, 适量硬化水泥石(20%)作为水泥生料掺入会提高熟料后期的力学性能, 这可能与熟料中 C₃S 晶型差异、C₂S 活性差异以及熟料矿相的发育质量有关。

关键词: 硬化水泥石; 水泥熟料; 高温煅烧特性; 水化活性

中图分类号: TU525 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1616-10

网络出版时间: 2022-05-31



Calcination Characteristics and Performance of Portland Cement Clinker with Hardened Cement Paste

LIU Yunpeng¹, TONG Xianxin¹, YANG Chao^{1,2}, HU Chuanlin¹, LU Linnu^{1,3}, HU Shuguang¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Beijing Triumph International Engineering Co., Ltd, Beijing 100024;

3. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: To investigate the influence of hardened cement paste on the calcination and properties of Portland clinker, the calcination characteristics of hardened cement paste at 1 000–1 450 °C were investigated. The effects of hardened cement paste content (*i.e.*, 0%, 10%, 20%, and 30%) and calcination temperature (*i.e.*, 1 350, 1 400 °C and 1 450 °C) on the sintering and properties of Portland cement clinker at the same target values were also studied. The results show that C₃S phase is formed again after the calcination of hardened cement paste at 1 300 °C. For a partial replacement of raw cement material with hardened cement paste, the temperature of a liquid phase appears and the apparent activation energy decreases. Its optimal dosage is 20%. The raw cement material with a higher content of hardened cement paste can stabilize the crystal formation of C₂S, resulting in a difficulty of C₃S formation. Also, the crystal formation of C₃S changes from R form to M form. The incorporation of an appropriate amount of hardened cement paste (*i.e.*, 20%) improves the mechanical properties of clinker in later stage, which may be related to the difference in C₃S crystal form, C₂S activity and the development quality of cement clinker.

Keywords: hardened cement paste; cement clinker; thermal decomposition; hydration activity

近百年来, 水泥一直是全世界建筑行业使用最多的胶凝材料, 目前全球水泥产量超过 4×10^{10} t^[1]。水泥熟料的生产过程中会释放大量的 CO₂, 约占全

球 CO₂ 总排放量的 5% ~ 7%^[2]。其中, 主要的 CO₂ 来源为水泥生料中石灰石的分解, 其对水泥工业的碳排放贡献率达到了 60%, 因此, 减少水泥生料中

收稿日期: 2021-10-06。 修订日期: 2021-10-21。

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2018YFE0106300); 国家自然科学基金项目(51872216, 51972249)。

第一作者: 刘云鹏(1986—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 胡曙光(1957—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-06. Revised date: 2021-10-21.

First author: LIU Yunpeng (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liuyunpeng@whut.edu.cn

Correspondent author: HU Shuguang (1957—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hsg@whut.edu.cn

因碳酸钙分解产生的 CO₂ 是降低水泥工业碳排放的重要技术路线。

在另一方面，废弃水泥混凝土已成为我国产生量巨大的建筑垃圾，目前主要的循环利用思路是将其破碎分离制成再生骨料，以替代天然骨料制备再生混凝土。实际上，大部分废弃水泥混凝土的化学组成与水泥生料的化学组成相似，具备替代水泥生料的可能性。有学者将废弃水泥混凝土中的硬化水泥石^[3-4]、钙硅质粗细骨料^[5-7]分离替代部分天然原料制备水泥熟料。也有学者使用全组分废弃混凝土并添加适当的天然校正原料作为水泥生料，废弃水泥混凝土的替代率可达 35%^[8]。

为了进一步提高废弃水泥混凝土的利用效率，有学者提出了可完全循环混凝土的技术思路^[9-12]，即在混凝土配合比设计时使其氧化物组成与水泥生料组成相近，废弃后直接作为水泥生料或仅需极少量校正原料即可制备水泥熟料。前期研究表明：以该技术路线得到的水泥 7 d 水化放热量约为普通硅酸盐水泥的 73%~94%^[11]，28 d 强度较普通硅酸盐水泥降低了约 24.2%^[12]。通过增加原料粉磨细度、添加矿化剂等手段可以改善以废弃混凝土为主要组成的水泥生料易烧性^[13]。在以废弃水泥混凝土为主要原料制备水泥熟料的过程中，硬化水泥石中 C-S-H 凝胶、Ca(OH)₂、水化铝酸钙等水化产物在高温下会分解出 Ca²⁺、[SiO₄]⁴⁻，提供水泥熟料烧成所需的钙源与硅源，但其反应活性与天然生料所提供的有所差异，对水泥熟料的烧成及性能可能产生较大的影响。

本工作以水化硬化 1 a 的水泥石为研究对象，首先研究了高温下硬化水泥石的分解和重聚过程；进一步研究了硬化水泥石在水泥生料中不同掺量以及不同煅烧温度对水泥熟料的烧成以及性能的影响，以期为废弃混凝土的利用提供一定的参考。

1 实验

1.1 原材料

采用曲阜中联水泥有限公司生产的 P·I 42.5 基准硅酸盐水泥，以水灰比 0.5 成型水泥净浆，标准养护 1 a 后模拟实际废弃混凝土中的硬化水泥石。养护过程未采取预防碳化措施，以尽可能与实际废弃混凝土的养护条件相似。到达养护龄期后，将硬化水泥石取出后用颚式破碎机进行初步破碎，放入 105 ℃烘箱中烘干，然后放入圆盘行星磨中进行粉磨至过 200 目(75 μm)筛，其化学组成见表 1。

表 1 硬化水泥石主要化学组成
Table 1 Main chemical composition of hardened cement paste

Chemical composition	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Loss
P·I 42.5 cement	23.09	60.49	6.50	2.91	2.07	2.37	0.72	0.15	1.19
Hardened cement paste	17.76	50.23	3.18	3.11	1.40	2.34	0.11	0.05	21.44

w—Mass fraction.

硬化水泥石的 XRD 谱如图 1 所示，水化产物 Ca(OH)₂、钙矾石的衍射峰清晰可见，有微弱 C₂S 与 C₄AF 的衍射峰，由于养护时间较长，样品出现了碳化现象，有 CaCO₃ 衍射峰的存在。

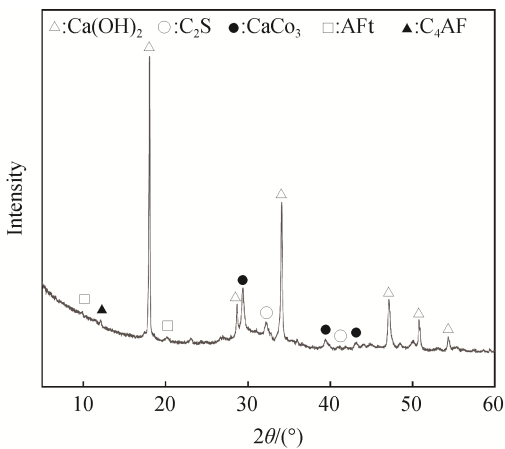


图 1 1 a 龄期硬化水泥石的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of hardened cement phase at duration (1 a)

1.2 方案

用硬化水泥石配料的水泥生料设计与制备硬化水泥石在水泥生料中的设计掺量为 0、10%、20%和 30%，煅烧温度设定为 1 350、1 400、1 450 ℃。各组采用相同的生料率值，石灰石饱和系数(KH)为 0.88，硅率(SM)为 2.7，铝率(IM)为 1.7，使用硬化水泥石及分析纯试剂进行配料。生料配合比如下表 2 所示。

表 2 水泥生料配合比
Table 2 Mix proportion of raw cement material

Sample No.	Hardened cement paste	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃
T-0	0	23.74	5.53	3.26	120.47
T-1	10	21.26	5.07	2.86	108.40
T-2	20	18.97	4.61	2.47	96.34
T-3	30	16.58	4.15	2.07	84.27

m is mass.

按照表 2 的配比准确称量生料各组分并投入混料罐，选择级配合理的玛瑙球，在 400 r/min 的混料

机混料 4 h。将生料与无水乙醇以质量比 10:1 称量并混合均匀后, 放入 100 mm×100 mm×10 mm 的模具中在 100 kN 力作用下压制成型, 在 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 3 h 后放入氧化铝坩埚中准备待烧。煅烧制度设定为 40 min 从室温升到 200 °C, 随后 70 min 升到 900 °C, 在 900 °C 保温 60 min 使碳酸钙分解完全; 保温结束以后, 以 10 °C/min 的升温速率经过 30 min 升温到 1 200 °C, 接着以 5 °C/min 的升温速率升温至目标温度并保温 30 min, 保温结束后取出样品在空气中急速冷却, 熟料粉磨至全部通过 75 μm 方孔筛进行测试。

1.3 测试方法

称取 30 g 的硬化水泥石粉料, 加入 3 g 的无水乙醇, 混合均匀后放入 φ25 mm×10 mm 的模具中在 50 kN 力作用下压制成型, 在 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 3 h 后放入氧化铝坩埚中待烧。试验中使用硅钼棒电阻炉, 升温速率为 10 °C/min, 升温至目标温度(1 100、1 200、1 300、1 350、1 400、1 450 °C)后保温 1 h, 然后立即取出样品在空气中急速冷却, 粉磨至全部通过 75 μm 方孔筛。粉磨后的样品用于 XRD 分析, 同时采用原位 XRD、综合热分析表征硬化水泥石在升温过程中的矿相变化。

采用 Ca-5 型游离氧化钙测定仪, 依据 GB/T 176—2008 《水泥化学分析方法》, 采用乙二醇法进行测试。采用德国 BRUKER AXS 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行分析, 扫描速率为 2(°)/min, 2θ 测试角度范围为 10°~60°。定量分析时在样品中掺入 10% 的 α-Al₂O₃ 作为内标物, 用湿磨的方式将样品混合均匀进行测试, 测试结果用 Rietveld 方法进行定量分析。采用原位 XRD 衍射仪和定制的高温室, 通过原位加热试验研究 1 000~1 450 °C 范围内样品的分解和聚合反应; 试验气氛为空气气氛, 扫描角度为 24.5°~44.5°, 升温速率为 10 °C/min, 扫描速率为 5(°)/min。采用 HM867 型高温显微镜测试仪, 测试温度范围为室温至 1 450 °C, 升温速率 10 °C/min, 氩气作为保护气氛, 记录样品在煅烧过程中的特征形状、物料体积和高度。为了表征各组水泥熟料的强度, 将水泥熟料与质量分数为 5% 的二水石膏共同粉磨过 200 目筛(75 μm)制成水泥。水泥净浆的抗压强度试验以 6 个 20 mm×20 mm×20 mm 试件抗压强度的平均值作为抗压试验结果, 水灰比为 0.5, 测试时加载速率为 2 400 N/s。采用 TAM air 型八通道水化量热仪对各组水泥熟料进行水化量热测试, 测试温度 20 °C。将 10 g 的熟料样

品与 5 g 去离子水充分搅拌混合, 取搅拌均匀后的 10 g 浆体放入塑料瓶中, 另取一塑料瓶放入 4.664 g 去离子水作为参比样。用环氧树脂包裹熟料制成 φ20 mm×20 mm 的圆柱体, 然后用 200 #、400 #、600 #、800 #、1 000 #、1 200 #、1 500 # 砂纸打磨和抛光。将抛光后的熟料样品表面喷上一层约 5 mm 的 Pt 膜, 采 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜搭配 X-Max 50 X 射线能谱仪进行检测。选取不同区域的 2 张背散射图片, 在 C₂S 矿相选取 4 个点进行 S 元素分析, 测试结果取平均值。

1.4 熟料烧成动力学参数

水泥熟料的烧成反应属于 Kuenstlinger 方程[式(1)]和 Arrhenius 方程[式(2)]的适用范围, 公式如下:

$$f(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}a - (1-a)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (1)$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

将 Arrhenius 方程带入 Kuenstlinger 方程, 并对公式两边同时取对数则有:

$$\ln\left[\left(1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\right)/t\right] = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

转化率通过体系中生成 C₃S 所需要的 CaO 量与熟料中游离氧化钙(f-CaO)量的关系来表示:

$$\alpha = 1 - \frac{208.33}{56.08} \times \frac{w(f\text{-CaO})}{w(\text{C}_3\text{S})} \quad (4)$$

其中: t 为反应时间(s); k 为速率常数(s⁻¹); A 为频率因子; E_a 为表观活化能; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度(K); α 为 C₃S 反应物转化率; $w(f\text{-CaO})$ 为熟料中游离氧化钙的含量(质量分数比); $w(\text{C}_3\text{S})$ 为 Bogue 法计算的熟料中 C₃S 的理论含量。由此可知, 以 $\ln k$ 为纵坐标、 $1/T$ 为横坐标, 通过曲线斜率即可求得 E_a 。

2 结果与讨论

2.1 硬化水泥石在高温下的分解聚合反应

2.1.1 硬化水泥石高温煅烧后的矿相组成变化 图 2 为硬化水泥石经过不同温度热处理后的 XRD 谱。通过与煅烧前的硬化水泥石 XRD 谱对比可知, 在 1 100 °C 与 1 200 °C, XRD 谱中主要矿物为 β-C₂S, 这主要来自于硬化水泥石中的 C-S-H 凝胶脱水产生的中间相与体系中存在的 f-CaO 反应。由于水泥中含有少量的硫, 在上述温度下出现了硫硅酸钙, 它是 C₂S 和硬石膏反应形成的过渡相, 在 1 250 °C 以上分解为 Belite 和硬石膏^[14]。由于在 2θ=31°~33° 时 C₃S 与 C₂S 的衍射峰重合, 通过 2θ=51°~52° 的

特征衍射峰来判断 C_3S 发育情况。硬化水泥石在升温至 $1\,300\,^{\circ}\text{C}$ 时, $f\text{-CaO}$ 的衍射峰强度下降明显, 出现 C_3S 的衍射峰。当继续升温至 $1\,450\,^{\circ}\text{C}$ 时, C_3S 进一步发育完全, 衍射峰强度提高。

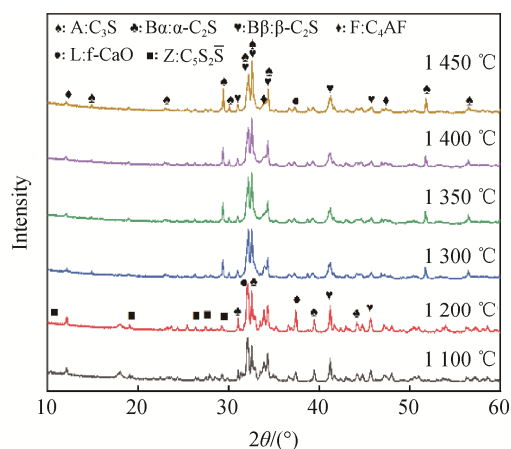


图 2 硬化水泥石经不同温度煅烧后的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of hardened cement paste after calcination at different temperatures

为了更加直观地分析硬化水泥石随温度升高时的矿物变化情况, 采用原位 XRD 对硬化水泥石的升温过程进行表征, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 由于试验中升温速率较快, 在 $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 时依然存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰。在 $2\theta=32.22^{\circ}$, C_2S 、 C_3S 以及 $f\text{-CaO}$ 的衍射峰混合在一起不容易分辨, 当温度升高至 $1\,300\,^{\circ}\text{C}$, 在 $2\theta=37.34^{\circ}$ 属于 $f\text{-CaO}$ 的特征衍射峰的峰强显著下降, 表明 $f\text{-CaO}$ 被大量消耗形成新的矿相, C_3S 的衍射峰初次出现。经急冷后, 熟料中 C_3A 与 C_4AF 大多以玻璃态的形式存在。原位 XRD 谱表明, 当温度高于 $1\,200\,^{\circ}\text{C}$ 后, C_3A 与 C_4AF 矿相的衍射峰强度开始降低, 表明其开始熔融, 晶体结构向无定形结构转变。

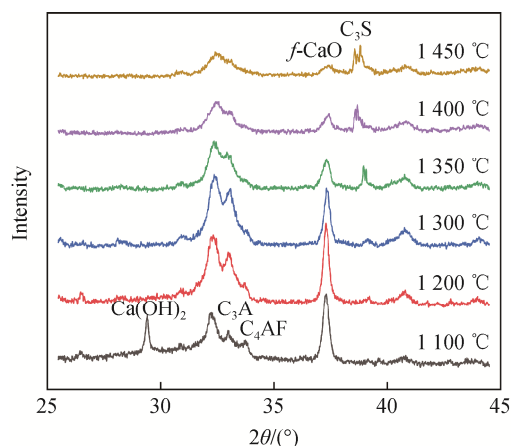
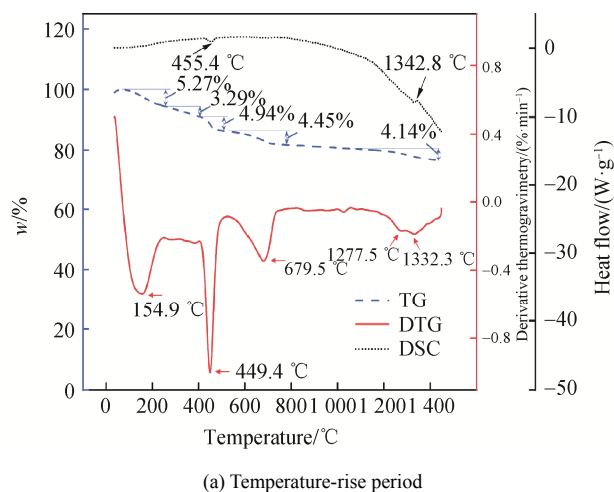


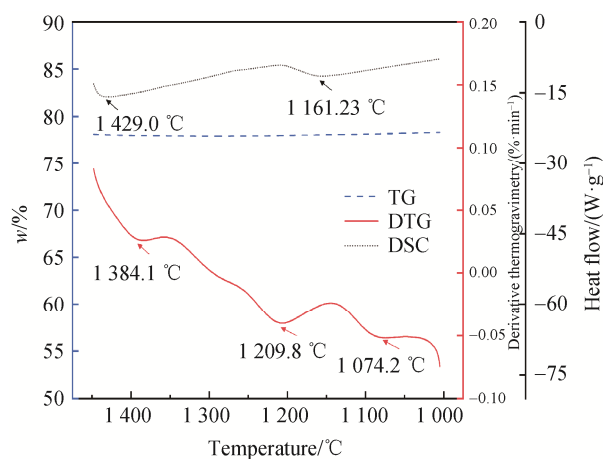
图 3 硬化水泥石经不同温度煅烧后的原位 XRD 谱
Fig. 3 In-situ XRD pattern of hardened cement paste after calcination at different temperatures

从以上分析可以看出, 硬化水泥石在高温煅烧过程中仍会重新生成 C_3S 矿相, 并在 $1\,300\,^{\circ}\text{C}$ 时初步形成, 低于天然原料作为生料煅烧生成 C_3S 的温度。这一现象可能有多种原因。首先, 硬化水泥石低温下的分解反应生成了较多的无定形、介稳态的脱水相, 某些天然原料烧成过程中需要的 $C_{12}A_7$ 与 $\beta\text{-C}_2S$ 等中间相可在这些脱水相中得到, 降低了反应温度。此外, 硬化水泥石中的 CaO 主要来自于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 C-S-H 凝胶分解, 其反应活性可能与石灰石分解得到的 CaO 有所差异。最后, 硬化水泥石中含有少量的未水化水泥颗粒以及较多的杂质离子, 降低了 C_3S 晶核形成的热力学势垒, 有利于 C_3S 的形成和发育。

2.1.2 硬化水泥石的综合热分析 图 4a 为硬化水泥石在升温过程中的热分析曲线, 图 4b 为硬化水泥石从 $1\,450\,^{\circ}\text{C}$ 降温至 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$ 过程中的热分析曲线。硬化水泥石在低温(小于 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$)下的热特性已经有较多学者进行了研究, 目前得到了较为一致的



(a) Temperature-rise period



(b) Temperature-fall period ($1\,450\text{--}1\,400\,^{\circ}\text{C}$)

图 4 硬化水泥石的热分析曲线
Fig. 4 Thermal decomposition curves of hardened cement paste

结论: 30~120 °C 主要是自由水的蒸发; 110~170 °C 主要发生钙矾石和石膏、碳铝酸盐的分解; 180~600 °C 主要为 C-S-H 凝胶的分解脱水; 450~550 °C 主要为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解脱水反应; 650~850 °C 主要为 CaCO_3 的脱碳分解反应。

在 1 050~1 400 °C 温度范围内, 硬化水泥石主要发生了硫酸盐的分解反应^[15], 对应的 DTG 峰是 1 个相当宽的吸热峰。升温过程中 DSC 曲线出现了复杂的吸热峰, 这主要与熟料反应以及液相的出现有关。降温过程 DSC 曲线中 1 200 °C 左右的放热峰主要为试样中液相凝固放热所导致。

2.2 硬化水泥石的掺量对水泥熟料烧成的影响

2.2.1 水泥生料的易烧性及烧成动力学研究 表 3 为硬化水泥石掺量对水泥熟料样品中 f-CaO 含量的影响。由表 3 可以看出, 在 1 350 °C 条件下煅烧得到的熟料中含有较多的 f-CaO, 说明此温度无法为 C_3S 的生长发育提供良好的生长环境。随着煅烧温度的升高, f-CaO 的含量有了明显的降低; 而在 1 400 °C 与 1 450 °C, 随着硬化水泥石掺量的增加, 水泥熟料 f-CaO 含量略微增高, 说明随着硬化水泥石掺量的增加, 水泥生料的易烧性变差。

表 3 水泥熟料中 f-CaO 质量百分比

Table 3 Mass fraction of f-CaO in cement clinker w/%				
Calcining temperature / °C	T-0	T-1	T-2	T-3
1 350	2.36	1.12	1.02	1.13
1 400	0.67	0.72	0.88	0.90
1 450	0.68	0.70	0.86	0.92

在硅酸盐水泥熟料的烧成过程中, C_3S 矿物是最难形成, 也是最主要的熟料矿物, 其表观活化能 E_a 可以表征反应的难易程度, E_a 越小, 表明反应越容易进行。表 4、表 5 与表 6 为 4 组生料的 C_3S 转化率与动力学计算参数及结果。在 1 350 °C, 空白组 C_3S 的转化率较低, 随着温度升高, C_3S 转化率也随之升高, 这与水泥熟料中 f-CaO 含量变化结果一致。样品 T-0、样品 T-1、样品 T-2、样品 T-3 的 C_3S 表观活化能分别为 113.59、31.38、11.80 和

表 4 各组熟料样品的 C_3S 的转化率

Table 4 C_3S conversion rate at different temperatures in clinker w/%			
Sample No.	1 350 °C	1 400 °C	1 450 °C
T-0	89.97	95.45	95.38
T-1	92.39	95.11	95.24
T-2	93.07	94.02	94.16
T-3	92.32	93.89	93.75

15.21 kJ/mol; 硬化水泥石掺量为 20% 时, C_3S 的表观活化能最低。

表 5 C_3S 表观活化能计算参数

Table 5 Calculation parameter of C_3S apparent activation energy

Sample No.	T/K	f(a)	$k \times 10^{-5}/\text{s}^{-1}$	$1/T \times 10^{-4}/\text{K}^{-1}$	$\ln k$
T-0	1 623	0.145 1	8.061	6.161	-9.426
T-0	1 673	0.236 2	13.122	5.977	-8.939
T-0	1 723	0.235 4	13.077	5.804	-8.942
T-1	1 623	0.204 5	11.361	6.161	-9.083
T-1	1 673	0.232 2	12.899	5.977	-8.956
T-1	1 723	0.233 8	12.988	5.804	-8.949
T-2	1 623	0.210 8	11.712	6.161	-9.005
T-2	1 673	0.220 3	12.239	5.977	-9.008
T-2	1 723	0.221 7	12.317	5.804	-9.002
T-3	1 623	0.203 9	11.327	6.161	-9.086
T-3	1 673	0.218 9	12.160	5.977	-9.015
T-3	1 723	0.217 5	12.084	5.804	-9.021

T is absolute temperature; k is constant rate.

表 6 C_3S 表观活化能计算结果

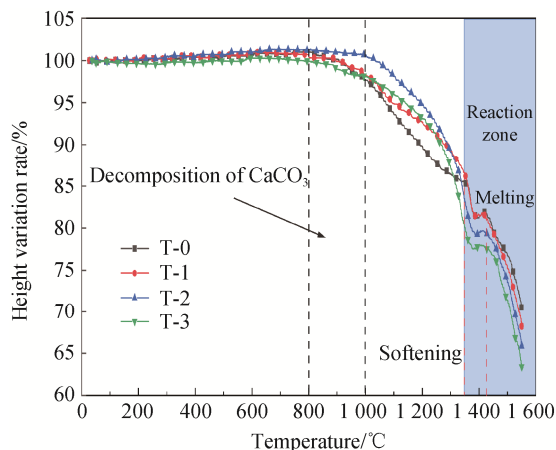
Table 6 Results of C_3S apparent activation energy

Sample No.	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R
T-0	113.59	0.871 2
T-1	31.38	0.895 5
T-2	11.80	0.925 3
T-3	15.21	0.832 5

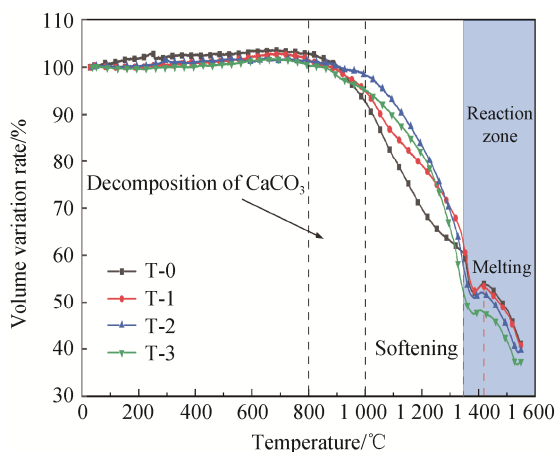
E_a is apparent activation energy; |R| is correlation coefficient.

2.2.2 高温显微镜 图 5 为不同水泥生料在煅烧过程中的物料体积、高度随温度的变化曲线。由图 5 可见, 在升温过程中, 700~950 °C 主要发生的反应为 CaCO_3 的分解, 样品 T-0 较其他组在高度和体积上有更加明显的下降, 原因是其 CaCO_3 含量最高。当温度在 950~1 350 °C 区间内, 样品 T-1~样品 T-3 组体积急剧收缩, 最终体积收缩量均超过样品 T-0 组, 在此温度区间内主要是试样中铝酸盐和铁铝酸盐矿物开始形成, 样品中出现液相从而导致样品发生软化现象。在 1 350~1 400 °C, 各组样品在体积和高度上均有小幅度的增长, 这是由于在此温度范围内液相量增多, C_3S 开始大量形成, 并伴随着硅酸盐矿物的晶型转变; 继续升温至 1 550 °C, 此时 C_3S 矿相基本反应完全, 但液相量继续增加, 高度与体积又伴随温度的升高而下降。随着硬化水泥石掺量的增加, 样品的高度逐渐降低, 体积逐渐减小, 说明硬化水泥石作为生料掺入时, 在 1 350~1 400 °C 范围内可能一定程度上抑制了 C_3S 的形成; 而在

1400~1550℃范围内, 由于增加了熟料反应的液相量, 更容易造成 C_3S 过烧的情况。



(a) Height variation rate



(b) Volume variation rate

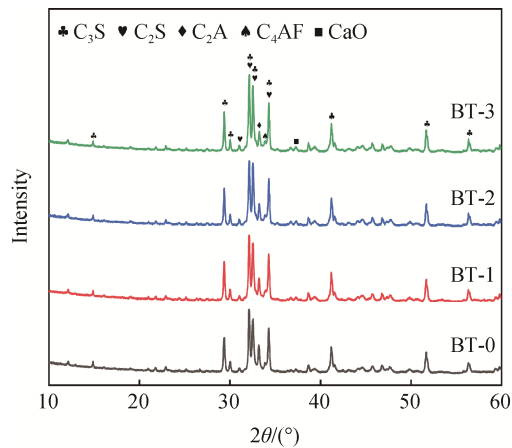
图 5 不同水泥生料的物料体积、高度随温度的变化曲线

Fig. 5 Height and volume variation of raw cement materials as a function of temperature

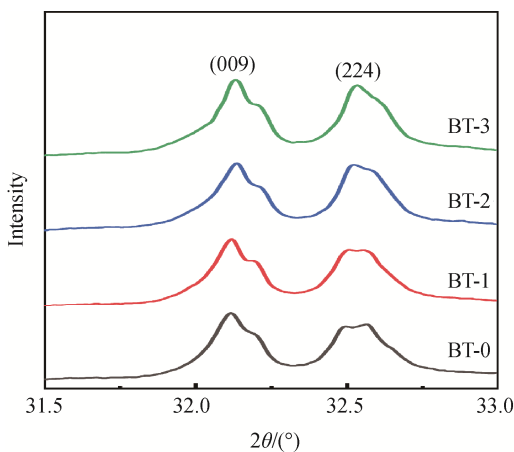
2.3 硬化水泥石掺量对水泥熟料性能的影响

2.3.1 熟料矿物组成 图 6 与图 7 为 1400 与 1450℃温度下硬化水泥石掺量为 0~30% 的水泥熟料 XRD 谱。由图 6 与图 7 可以看出, 在各个温度下, 4 种水泥熟料矿物(C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF)的衍射峰清晰可见, 发育良好。 C_3S 是硅酸盐水泥熟料中最主要的矿相, 有多种晶体结构形式, 不同的晶体结构形式其性能也有着较明显的差异。文献[16-17]指出 C_3S 在发生晶型转变、晶体的对称性降低时, 其局部特征指纹区 31.5°~33.0°、51.2°~52.2°处衍射峰会发生分叉的现象, 该范围内衍射峰的特征与数目通常用于判断 C_3S 的晶型。为了探究不同硬化水泥石掺量以及不同温度对水泥熟料中 C_3S 晶体结构的影响, 由图 6 与图 7 还可以看出, 在 1400℃和 1450℃下不同水泥熟料中 C_3S 在其局部特征指纹

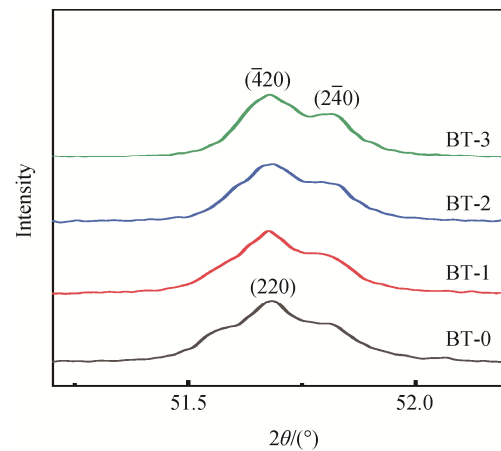
区的衍射峰。BT-0 组衍射峰在 $2\theta = 31.5^\circ \sim 33.0^\circ$ 出现 2 个明显分叉, 且对称性较好; 在 $2\theta = 51.2^\circ \sim 52.2^\circ$ 范围内, (220)晶面衍射峰两侧出现对称的 2 个小峰, 可知该 C_3S 晶型为三方晶系 R 型。不同晶型的 C_3S 可以看作是由 R 晶型扭曲变形而得^[18-19], 硬化水



(a) 10° - 60°



(b) 31.5° - 33.0°



(c) 51.2° - 52.2°

图 6 1400℃煅烧得到的水泥熟料 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of clinker obtained by calcination at 1400℃

泥石掺量为 10% 的熟料组在 $2\theta = 31.5^\circ \sim 33.0^\circ$ 左右存在 2 个衍射峰, 在 $2\theta = 51.2^\circ \sim 52.2^\circ$ 下存在 2 个衍射峰, 说明此时 C_3S 晶型从 R 型开始转为 $M1$ 型。随着硬化水泥石掺量的提高, 在 $51.2^\circ \sim 52.2^\circ$ 的特征峰分裂程度更为明显。这主要是因为硬化水泥石中

含有 Mg^{2+} 、 S^{6+} 等离子, 可以取代 Ca^{2+} 或者 Si^{4+} , 抑或占据空穴, 导致 C_3S 的生长条件处于一种非稳定状态下进而发生晶型转变^[20]。

使用 Rietveld 定量分析水泥熟料中主要矿物的含量, 结果如图 8 所示。1400 °C 与 1450 °C 条件下煅烧的各实验组熟料中 C_3S 、 C_2S 以及 f- CaO 的含量相差不大, 说明在 1400 °C 条件下已经可以煅烧

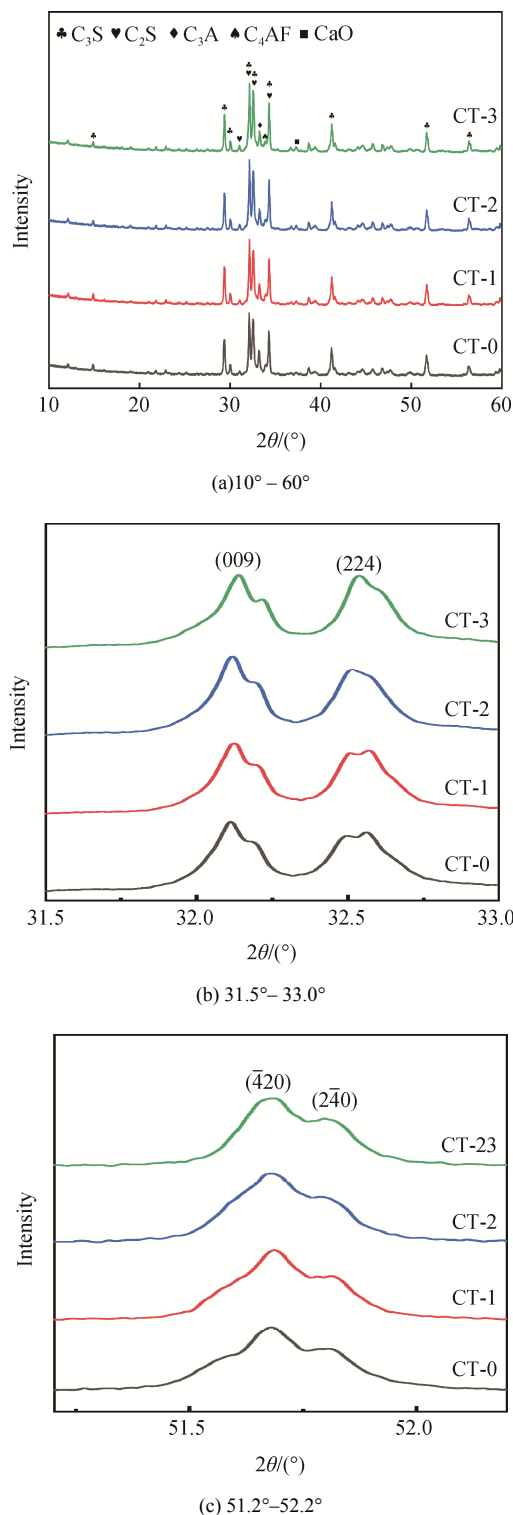


图 7 1450 °C 煅烧得到的水泥熟料 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of clinker obtained by calcination at 1450 °C

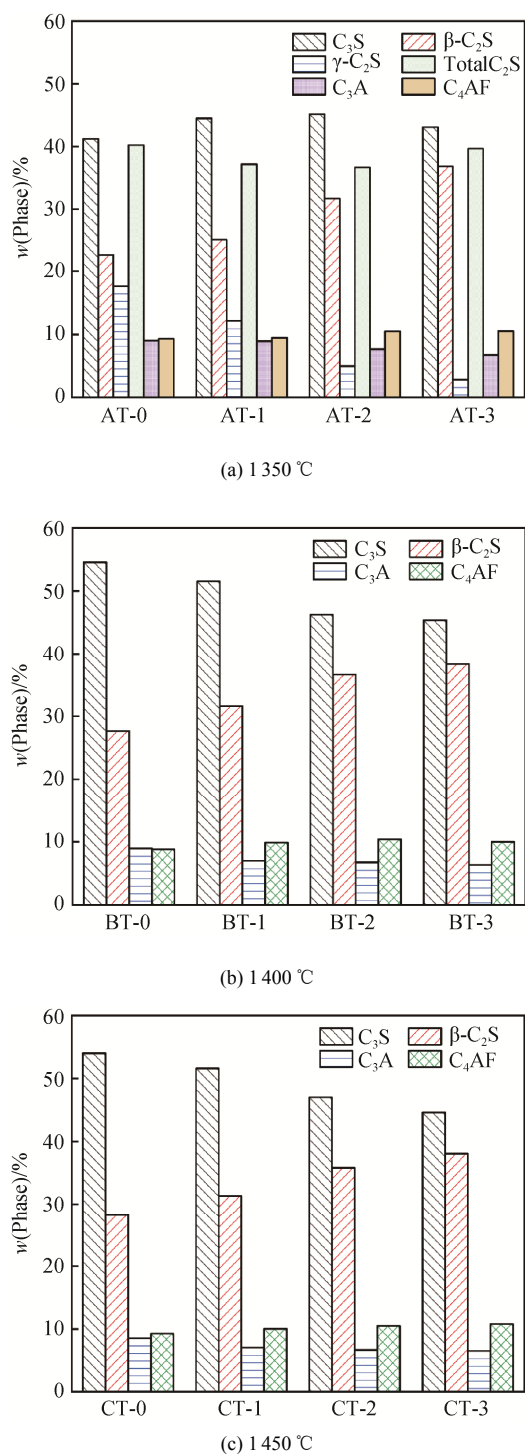


图 8 各组水泥熟料中主要矿相的含量

Fig. 8 Main mineral content in different cement clinkers

出较好的水泥熟料。而在 1 400 °C, 随着生料中硬化水泥石掺量的增加, 水泥熟料中 C_3S 含量降低, C_2S 的含量增高, 说明随着硬化水泥石掺量的增加, 水泥生料的易烧性变差, 这与 $f-CaO$ 的测试结果一致, 在 1 450 °C 也发现了类似规律, 可能原因在于硬化水泥石中含有部分未水化的水泥颗粒, 当未水化水泥颗粒含量较高时, 会对水泥熟料的煅烧起到

抑制作用^[21]。

图 9 为样品 BT 组水泥熟料的背散射扫描图片。由图 9a 可见, C_3S 一般呈六方板状或片状, C_2S 一般呈现为圆粒形。随着硬化水泥石掺量的增加, BSE 图片中 C_2S 矿相逐渐增多, 这与图 8 水泥熟料矿相定量分析结果相一致。图 9a 中标注的点表示进行 EDS 元素分析的取点示例。

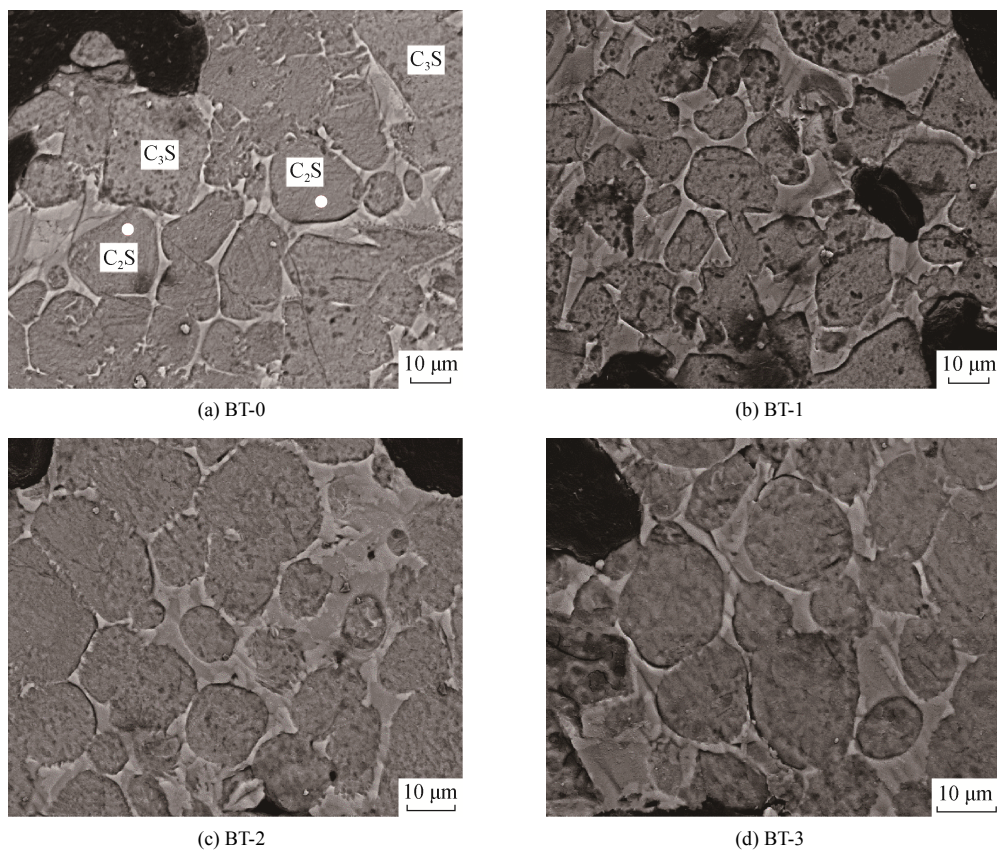


图 9 BT 组不同水泥熟料的背散射图像

Fig. 9 BSE images of different clinker (BT group)

图 10 为不同水泥熟料 C_2S 矿相中 S 元素的含量。由图 10 可以看出, C_2S 矿相中 S 元素含量随硬

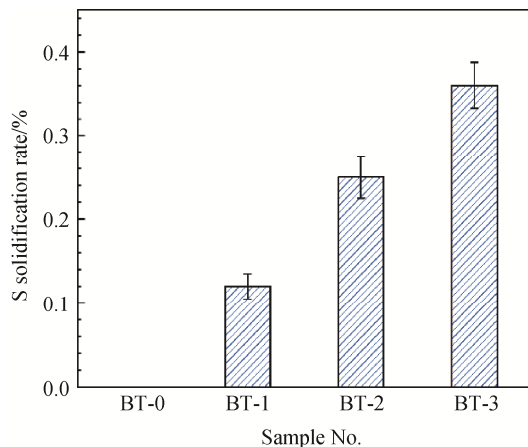


图 10 BT 组水泥熟料的 S 元素含量

Fig. 10 Solidification rate of S in cement clinker (BT group)

化水泥石掺量的增加而增加, 样品 BT-1、样品 BT-2、样品 BT-3 组水泥熟料中 S 元素的含量分别为 0.12%、0.25% 和 0.36%。考虑到硬化水泥石所引入的 SO_4^{2-} 含量较少, SO_4^{2-} 在 C_2S 中发生了富集。文献[19, 22]表明: 硬化水泥石中存在的 SO_4^{2-} 也会起到稳定 C_2S 晶型的作用, 抑制了 C_2S 与 CaO 的反应, 不利于 Alite 的形成。

2.3.2 力学性能 图 11 为经过 1 400 与 1 450 °C 煅烧得到的各组水泥净浆的抗压强度。煅烧温度为 1 350 °C 的 4 组水泥熟料出现了不同程度的粉化现象, 这是由于较多的 C_2S 在冷却过程中由 β 晶型转变为 γ 晶型, 而 $\gamma-C_2S$ 几乎无水化活性^[23], 故没有进行力学性能测试。由图 11 可知, 各组水泥净浆的 3 d 抗压强度相近, 并且随着硬化水泥石掺量的增

加,水泥净浆强度略微下降;1450℃得到的水泥强度要略高于1400℃组。空白组样品BT-0与样品CT-0的7d强度都略低于其他实验组,在28d龄期时,除样品CT-3组外,其他实验组的水泥净浆强度较空白组有了明显的增长。硬化水泥石掺量为20%时,1400与1450℃得到的28d水泥净浆强度分别较空白组样品BT-0和样品CT-0提升了29.81%与13.62%。

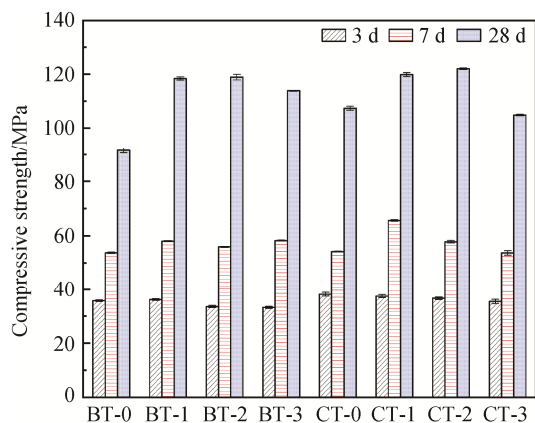


图 11 各组水泥净浆抗压强度

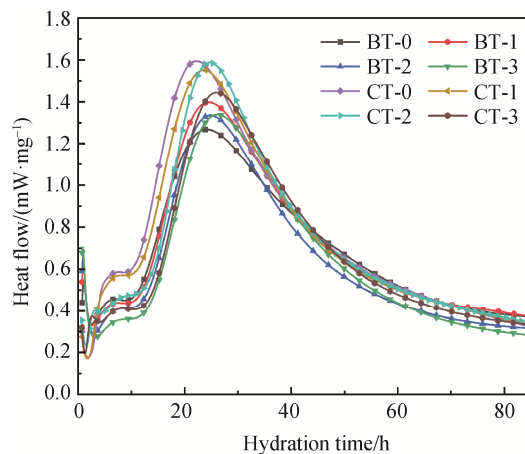
Fig. 11 Compressive strength of cement paste

2.3.3 水化热 图 12 为各组水泥熟料水化放热曲线,表 7 为水化放热曲线的特征参数。由图 12 和表 7 可以看出,煅烧温度由 1400℃增加到1450℃时,样品CT-0较样品BT-0熟料的水化速率得到了明显的提升。对于1400℃与1450℃煅烧的各组水泥熟料,随着硬化水泥石的掺量增加,水泥水化的诱导期延长^[24],3d的水化放热量基本呈现下降的趋势,这也解释了图 11 中各组水泥净浆3d强度随水泥生料中硬化水泥石掺量增加而降低的原因。

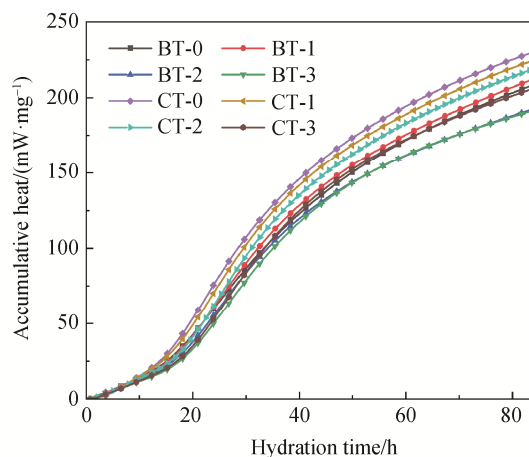
由图 12 与表 7 还可以看出,各水泥熟料的3d水化放热速率与空白组相比有所下降,图 11 显示各组水泥熟料3d抗压强度也要低于空白组,但28d强度较空白组有着较为明显的提升。28d抗压强度结果与水泥熟料中C₃S含量数据似乎有一定的矛盾,图 8 显示实验组水泥熟料的C₃S含量均低于空白组,即理论上空白组的28d抗压强度应高于实验组。

前期对以可循环混凝土为水泥生料制备水泥熟料的研究中也发现了类似规律,即所得到的水泥熟料早期水化速率较慢,但在后期表现出较高的水化硬化能力^[12],这一方面可能与水泥熟料中C₃S的晶型差异有关。在以分析纯原料作为全部水泥生料时,虽然此时熟料中含有较多的C₃S矿相,但是由于没有杂质离子的影响,生成的C₃S晶型大多为R型,晶体表面较为光滑缺少缺陷,增加了C₃S水化的

Gibbs 自由能,其在水中的溶解速率也较低^[24]。随着硬化水泥石在水泥生料中的掺入,C₃S晶型由R型转变为M型,晶体表面出现了较多的缺陷从而促进了矿相的溶解与水化,有利于提升熟料的胶凝能力。另一方面,随着硬化水泥石掺量的增加,C₂S矿相



(a) Hydration heat flow



(b) Accumulative hydration heat

图 12 各组水泥熟料水化放热曲线

Fig. 12 Hydration heat curves of cement clinker

表 7 各组水泥熟料水化放热曲线的特征参数

Table 7 Typical parameters of clinker hydration heat curves

Sample No.	t_0 /h	t_1 /h	$v_1/(mW \cdot g^{-1})$	Hydration heat of 3 d/(mW·g ⁻¹)
BT-0	9.02	23.72	1.27	210.02
BT-1	9.66	24.37	1.40	213.72
BT-2	10.26	24.78	1.34	193.67
BT-3	11.04	26.16	1.36	192.36
CT-0	9.07	22.18	1.59	231.02
CT-1	10.06	23.52	1.55	225.49
CT-2	11.05	24.70	1.59	219.80
CT-3	11.62	25.99	1.44	206.87

t_0 is Terminal time of induction; t_1 is Terminal time of acceleration; v_1 is maximum heat flow.

含量逐渐增加。由于杂质离子的影响,使用硬化水泥石配料的生料煅烧得到的水泥熟料中 C_2S 的活性可能提高,也可能促进了水泥 28 d 强度的增长。最后,水泥生料中掺入适宜掺量的硬化水泥石(如 20%),改善了水泥生料的易烧性,熟料矿相具有较好的发育质量,因此具有较好的力学性能。

3 结论

1) 硬化水泥石在高温煅烧过程中,在 1 300 °C 开始生成 C_3S 。适当掺量的硬化水泥石替代水泥生料可以降低 C_3S 的表观活化能,但掺量过高会导致 C_3S 的表观活化能略微增加,其最佳掺量为 20%。

2) 硬化水泥石的掺入减少了水泥熟料中 C_3S 的含量,一定程度上抑制了 C_3S 的形成,这可能与 SO_4^{2-} 的稳定 β - C_2S 晶型以及硬化水泥石中未水化水泥颗粒影响有关。硬化水泥石的掺入也使 C_3S 的晶型由空白组的 R 型转变为 M 型。

3) 使用硬化水泥石制备的水泥熟料早期(3 d)水化放热与抗压强度要低于使用分析纯原料制备的空白组,但在适宜掺量下(20%)28 d 强度有着较明显的增长。这可能与两者 C_3S 晶型的差异、 C_2S 活性的差异以及熟料发育质量有关。

参考文献:

- [1] U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2021[R]. U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2021: 42.
- [2] HENDRIKS C A, WORRELL E, JAGER D, et al. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry[C]// Greenhouse gas control technologies conference paper—cement, Stoke Orchard, UK, 2004: 3–4.
- [3] 胡曙光, 何永佳. 利用废弃混凝土制备再生胶凝材料[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(5): 593–599.
HU Shugunag, HE Yongjia. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(5): 593–599.
- [4] GASTALDI D, CANONICO F, CAPELLI L, et al. An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste[J]. Cem Concr Compos, 2015, 61: 29–35.
- [5] MARINKOVIĆ S, RADONJANIN V, MALEŠEV M, et al. Comparative environmental assessment of natural and recycled aggregate concrete[J]. Waste Manag, 2010, 30(11): 2255–2264.
- [6] KOU S, POON C, AGRELA F. Comparisons of natural and recycled aggregate concretes prepared with the addition of different mineral admixtures[J]. Cem Concr Compos, 2011, 33(8): 788–795.
- [7] TABSH S W, ABDELFAH A S. Influence of recycled concrete aggregates on strength properties of concrete[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(2): 1163–1167.
- [8] 魏璟. 全组分废弃混凝土制备再生水泥的试验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
WEI Jingjing. Research on Eco-cement produced from waste concrete (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [9] 朱明, 杨超, 童显昕, 等. 类水泥生料组分可循环混凝土的设计与实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(11): 3473–3479.
ZHU Ming, YANG Chao, TONG Xianxin, et al. B Chin Ceram Soc (in Chinese), 2020, 39(11): 3473–3479.
- [10] 王立久, 郑芳宇, 迟耀辉. 水泥生料组分混凝土设计理论及试验研究[J]. 大连理工大学学报, 2007, 47(2): 222–227.
WANG Lijiu, ZHENG Fangyu, CHI Yaohui. J Dalian Univ Technol (in Chinese), 2007, 47(2): 222–227.
- [11] DE SCHEPPER M, DE BUYSSER K, VAN DRIESSE I, et al. The regeneration of cement out of completely recyclable concrete: clinker production evaluation[J]. Constr Build Mater, 2013, 38: 1001–1009.
- [12] LIU Y, YANG C, WANG F, et al. Evaluation on recycled clinker production and properties from regeneration of completely recycle concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 301: 123882.
- [13] 郑芳宇. 水泥混凝土材料过程工程学研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
ZHENG Fangyu. Study on the process engineering of cemmt-concrete material (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
- [14] 陈玺. 硫酸钙—硫酸铝水泥的制备研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
CHEN Xi. Study on the preparation of ternesite—calcium sulfosilicate cement (in Chinese, dissertation). Yangzhou: Yangzhou University, 2020.
- [15] ZHUTOVSKY S, SHISHKIN A. Recycling of hydrated Portland cement paste into new clinker[J]. Constr Build Mater, 2021, 280: 122510.
- [16] HUANG L, SONG W, LI H, et al. Effects of apththalite on the formation of clinker minerals and hydration properties[J]. Constr Build Mater, 2018, 183: 275–282.
- [17] 马先伟, 王培铭. P_2O_5 对于高 C_3S 水泥熟料烧成和水化性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(1): 26–30.
MA Xianwei, WANG Peiming. J Mater Sci Eng(in Chinese), 2010, 28(1): 26–30.
- [18] ZHOU H, GU X, SUN J, et al. Research on the formation of M1-type alite doped with MgO and SO_3 —A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO[J]. Constr Build Mater, 2018, 182: 156–166.
- [19] LI X, XU W, WANG S, et al. Effect of SO_3 and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism[J]. Constr Build Mater, 2014, 58: 182–192.
- [20] 管宗甫, 陈益民, 秦守婉. 杂质离子对硅酸盐水泥熟料烧成影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(8): 795–800.
GUNAG Zongfu, CHEN Yimin, QIN Shouwan. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(8): 795–800.
- [21] 白军营. 水泥石高温热特性及对再生水泥烧成的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
BAI Junying. Thermal characteristic of hydrated cement paste and its effect on sintering process of recycled cement (in Chinese, dissertation). Dalian University of Technology, 2012.
- [22] HERFORT D, MOIR G K, JOHANSEN V, et al. The chemistry of Portland cement clinker[J]. Adv Cem Res, 2010, 22(4): 187–194.
- [23] GUAN X, LIU S, FENG C, et al. The hardening behavior of γ - C_2S binder using accelerated carbonation[J]. Constr Build Mater, 2016, 114: 204–207.
- [24] JUILLAND P, GALLUCCI E, FLATT R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 831–844.