

低铝硅比条件下硫铝酸盐水泥熟料中钙铝黄长石相的 演变及形成动力学

杨庆春, 吴佳明, 胡常庆, 牛 腾, 汉翔宇, 冯雪艳, 叶正茂

(济南大学材料科学与工程学院, 济南 250000)

摘 要: 为揭示低铝硅比(质量比)条件下硫铝酸盐水泥熟料中低水化活性钙铝黄长石相(C_2AS)降低熟料质量的作用机制, 固定铝硅质量比为 2, 通过改变煅烧温度及保温时间制备了一系列熟料。采用 X 射线衍射结合 Rietveld 方法和热重-差示扫描量热法, 研究了 C_2AS 的演变过程。结果表明: 950~1 200 °C 范围内 C_2AS 主要由 CaO 、 SiO_2 以及 Al_2O_3 反应而来; 当温度超过 1 200 °C 时, C_2AS 主要由 C_4A_3S 分解出的 CA 及 CaO 与残留的 SiO_2 反应形成。反应动力学分析表明: 超过 1 200 °C 时 C_2AS 的形成主要由 Ca^{2+} 的扩散过程控制, 其反应活化能为 (305 ± 20) kJ/mol。本研究为硫铝酸盐水泥熟料煅烧过程中低品位铝矾土的使用提供了理论指导。

关键词: 硫铝酸盐水泥熟料; 低铝硅比; 钙铝黄长石; 形成动力学

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1972-06

网络出版时间: 2022-06-02



Evolution and Formation Kinetics of Gehlenite Phase in Ordinary Sulfoaluminate Cement Clinker with Low Al_2O_3/SiO_2 Ratio

YANG Qingchun, WU Jiaming, HU Changqing, NIU Teng, HAN Xiangyu, FENG Xueyan, YE Zhengmao
(College of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250000, China)

Abstract: To reveal the mechanism of the inert gehlenite (C_2AS) phase in sulfoaluminate cement clinker at a low Al_2O_3/SiO_2 ratio, a series of clinkers were prepared at different calcination temperatures and holding time as well as a fixed Al_2O_3/SiO_2 ratio of 2. The evolution of C_2AS was investigated by X-ray diffraction combined with the Rietveld method and thermogravimetry-differential scanning calorimetry. The results show that C_2AS is produced by the reaction of CaO , SiO_2 and Al_2O_3 at 950–1 200 °C. C_2AS is mainly produced by the reaction of CA and CaO decomposed from C_4A_3S with the residual SiO_2 when the temperature exceeds 1 200 °C. It is indicated that the kinetics of the C_2AS formation above 1 200 °C is mainly controlled by the diffusion of Ca^{2+} , and the activation energy of the reaction is (305 ± 20) kJ/mol. This study provides a guidance for the use of low-grade bauxite in the calcination of sulfoaluminate cement clinker.

Keywords: sulfoaluminate cement clinker; low alumina to silica ratio; gehlenite; formation kinetics

硫铝酸盐水泥(SAC)熟料是目前公认的一种低碳水泥熟料^[1-2], 一般采用石灰石、铝矾土和石膏在 1 250~1 350 °C 的温度范围内煅烧而成, 比硅酸盐水

泥熟料的烧成温度低 100~200 °C^[3-4]。在性能上 SAC 表现出快速硬化^[5]、早强^[6]、低碱度^[7]、微膨胀^[8]、耐腐蚀^[9]等优点, 被广泛应用于维修、快速施工以

收稿日期: 2021-11-26。 修订日期: 2021-12-17。

基金项目: 国家自然科学基金(NO.52172018、U1806222); 济南市科技计划项目(2019GXRC057)。

第一作者: 杨庆春(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 吴佳明(1992—), 女, 博士, 讲师;

叶正茂(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-26. Revised date: 2021-12-17.

First author: YANG Qingchun (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: yangqichun@163.com

Correspondent author: WU Jiaming (1992—), female, Ph.D., Lecturer;

YE Zhengmao (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mse_wujm@ujn.edu.cn; mse_yezm@ujn.edu.cn

及海洋工程^[10]中。

虽然具有众多性能优势,但是由于原料成本较高以及高品位铝矾土的稀缺,SAC 的应用受到较大限制^[11-13]。铝矾土品位由 Al_2O_3 和 SiO_2 比值[A/S 比(质量)]决定,这一比值也很大程度上影响 SAC 熟料的 A/S 比。如表 1 所示,不同种类的 SAC 熟料 A/S 质量比一般不低于 2.75。低 A/S 质量比条件下 SAC 熟料容易形成钙铝黄长石相(C_2AS),由于该矿物基本没有水化活性,若其大量存在,将严重影响水泥质量。Ariel Berrio 等^[14]曾报道,当 C_2AS 的含量从 6.3%增加至 16.1%,水泥 3 d 强度降低了 11 MPa。因此,研究低 A/S 质量比条件下 SAC 熟料中 C_2AS 的演变和形成,具有重要的现实意义。

表 1 不同硫铝酸盐水泥熟料所用铝矾土的铝/硅(A/S)比
Table 1 A/S ratio of the bauxite for different SAC clinkers

Cement type	Requirements of A/S ratio
High strength	≥ 6.80
Rapid hardening 525	≥ 4.30
Rapid hardening 425	≥ 2.75
Expansive	≥ 4.00
Self-stressing	≥ 4.00
Low alkalinity	≥ 4.30

C_2AS 几乎存在于所有类型的水泥中,特别是高铝水泥^[15-16]跟矿渣水泥^[17]中。虽然 C_2AS 玻璃相在相应活化剂的存在下可以水化^[18],但在常见水泥中的 C_2AS 被公认为是一种惰性矿物^[19]。一般认为 C_2AS 是硅酸盐水泥熟料煅烧过程中的中间产物^[20],有学者指出在 SAC 熟料中, C_2AS 也属于一种过渡矿物^[21]。然而,与硅酸盐水泥熟料不同的是, C_2AS 却经常在 SAC 熟料中被检测到,特别是随着近些年来低品位原料以及固体废弃物的大量使用, C_2AS 的含量在逐渐上升。

本文探究了低铝硅比条件下, 950~1 350 °C 范围内不同温度及不同保温时间的熟料矿相变化, 其中每个温度条件下至少设置 5 个不同保温时间的实验。采用 X 射线衍射(XRD)和 Rietveld 定量相分析技术, 对不同温度及不同保温时间的熟料进行了定性定量的分析。采用热重-差示扫描量热法(TG-DSC)表征了原料在加热和保温阶段的变化, 结合多种反应扩散模型, 分析讨论了 C_2AS 的形成动力学。

1 实验

1.1 原料

分析纯化学试剂 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

SiO_2 及 CaO 。

1.2 实验设计

由于铝土矿的最小 A/S 比为 2, 将 A/S 比设定为 2。在正常生料(AS4)配比的基础上, 提高 SiO_2 含量, 配制生料(AS2)。配料组成如表 2 所示。

表 2 生料配料组成 g
Table 2 Ingredients of the raw meals m/g

Sample No.	CaCO_3	Al_2O_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SiO_2	Fe_2O_3
AS2	133.86	60	32.26	30	5
AS4	133.86	60	32.26	15	5

1.3 样品制备

将行星磨混好的生料放入鼓风干燥箱中烘干, 向烘干后的生料中加入 7%的水, 使用直径为 60 mm 的模具, 压制成 40 g 的生料片。将生料片放在马弗炉中以 5 (°)/min 的速率升温至不同的预设温度(950~1 350 °C), 经过不同保温时间后, 取出并急冷至室温。最后将获得的熟料放入电磁粉碎机中粉碎至 80 μm 以下, 制得本实验所需要的熟料样品。样品按“温度-时间”编号, 如 1 200 °C 保温 80 min 条件下制备的样品编号为 1200-80。

1.4 测试

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪测试了所有样品的矿物相组成。X 射线的 2θ 范围为 5°~80°, 步长为 0.02°, 步进时间为 0.15 s, 使用 TOPAS 4.2 软件进行 Rietveld 定量相分析, 精修过程中所用的晶体结构如表 3 所示。采用 Netzsch DSC204 同步热分析仪对生料进行 TG-DSC 测试, 测试升温速率为 5 °C/min, 温度范围为 25~1 350 °C 且在 1 350 °C 保温 40 min。

表 3 Rietveld 定量相分析所用到的晶体结构
Table 3 Crystallographic structures used for Rietveld quantitative phase analysis

Phase	Space group	ICSD numbers
$\text{C}_4\text{A}_3\text{S-o}$	$Pcc2$	80 361
$\text{C}_4\text{A}_3\text{S-c}$	$I4-3m$	9 560
C_2AS	$P-421m$	27 427
CA	$P21/n$	260
CA_2	$C2/c$	27 264
C_2S	$P121/n1$	81 096
C_4AF	$Ibm2$	9 197
SiO_2	$P3221$	27 831
CaSO_4	$Amma$	15 876
CaO	$Fm-3m$	75 785

2 结果与讨论

2.1 生料 TG–DSC 分析

图 1 为不同 A/S 比生料的 TG–DSC 对比曲线。可以看到, 在 1 200 °C 之前 2 个试样的 TG 曲线基本一致。但是 AS2 样品的 TG 曲线在 1 200 °C 时存在下降点, 结合下述的 XRD 分析结果, 该处对应于 C_4A_3S 的分解; 而 AS4 的样品的 TG 曲线开始下降的温度点为 1 350 °C, 与正常 C_4A_3S 的分解温度一致^[22]。由此可见, 较低的铝硅比会造成 C_4A_3S 的提前分解^[24]。此外, 插图不同 A/S 比生料在 1 350 °C 下随保温时间变化的对比曲线, 可以看出, AS2 样品的 TG 曲线仍呈现出下降的趋势, 而 AS4 样品的 TG 曲线呈现出逐渐趋于稳定的趋势。这说明在低 A/S 比的条件下, C_4A_3S 的分解会更加剧烈, 这与相关文献报道基本一致^[25]。AS2 的 DSC 曲线同样在 1 200~1 250 °C 呈现出一组复杂的峰, 而 AS4 的曲线在该温度段仅有 1 个宽峰, 说明在该阶段 AS2 的试样发生了额外的反应。

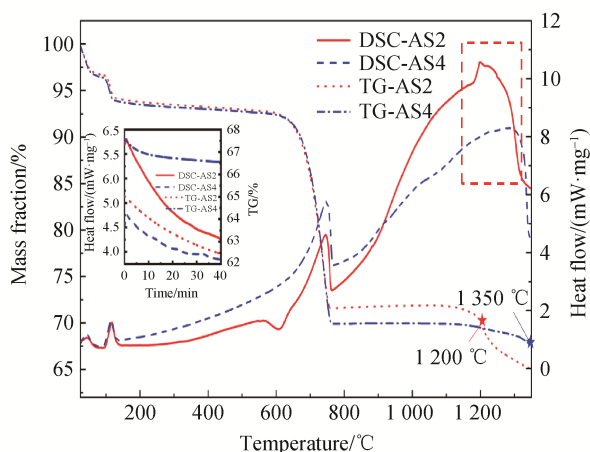


图 1 生料的 TG–DSC 曲线
Fig. 1 TG–DSC curves of the raw meals

2.2 不同温度对 C_2AS 演变过程的影响

图 2 为样品在 1 200 °C 下保温 80 min 的精修谱。从图 2 可以看到, 样品的主要组成矿物为 C_4A_3S 、 C_2S 、 C_2AS 以及 CA, 矿物组成百分含量如表 4 所示。本实验所有精修的 R_{wp} 值均在 $(11.24 \pm 2.21)\%$ 的范围内波动。

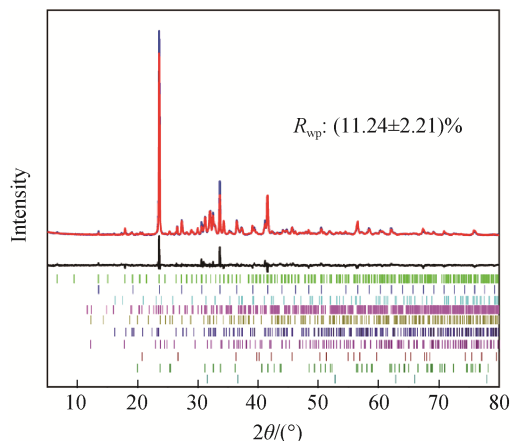


图 2 样品在 1 200 °C 保温 80 min 后的 XRD 精修谱
Fig. 2 Fitted curves of the sample sintered at 1 200 °C for 80 min

从图 3 可以看出, C_2AS 的含量曲线在 1 200 °C 时发生很大变化。煅烧温度为 950~1 200 °C 时, 熟料体系中 C_2AS 较少, 其含量基本稳定在 3%~6% 的范围内。相比于 C_2AS , 该阶段下 C_4A_3S 的含量随温度升高得到明显提高, 尤其在 1 100~1 200 °C, C_4A_3S 含量从 9.68% 增加至 40.39%。在本阶段, 随着温度的提高, CA 含量由 22.08% 降低至 12.59%, 尤其在 1 200 °C 时骤降, 这一变化趋势与 C_4A_3S 含量骤增形成了明显的此消彼长对应关系。由此可推, 在 950~1 200 °C, CA 主要生成 C_4A_3S , 基本未参与 C_2AS 的形成, C_2AS 主要由 CaO、 Al_2O_3 以及 SiO_2 反应而来, 这一现象与其他文献报道 SAC 熟料中 C_2AS 形成过程相一致^[21]。

表 4 1 200 °C 保温 80 min 样品的相组成

Table 4 Phase composition of the sample sintered at 1 200 °C for 80 min

Phase	C_4A_3S -O	C_4A_3S -C	C_4A_3S	C_2AS	CA	CA_2	C_2S	C_4AF	SiO_2	$CaSO_4$	CaO
Mass fraction/%	26.17	23.52	49.69	9	4.44	0.37	30.68	1.64	3.01	1.01	0.16

在煅烧温度超过 1 200 °C 后, C_2AS 的含量从 3.45% 迅速上升到 23.71%。同时 CA 的百分含量从 12.59% 下降为 2.00%, 并且 C_4A_3S 在上升到 47.04% 后 (1 200~1 250 °C) 便开始下降, 最终下降为 43.09%。一般情况下, C_4A_3S 的分解温度为 1 350 °C^[22], 其分解产生的 CA 会紧接着与 CaO 反应形成 $C_{12}A_7$ ^[23]。在图 2 可以看到 CA 的衍射峰强度在一

直下降, 同时伴随着 C_2AS 衍射峰强度的升高。这说明在 1 200 °C 之后, C_2AS 是由 C_4A_3S 分解出的 CA 和 CaO 与游离的 SiO_2 反应而来。对于 C_4A_3S 含量在 1 200~1 250 °C 范围内仍有缓慢升高可以归因于在该阶段 C_4A_3S 存在着平衡反应: 一方面要分解成 CA, 另一方面 CA 同时也会继续形成 C_4A_3S 。

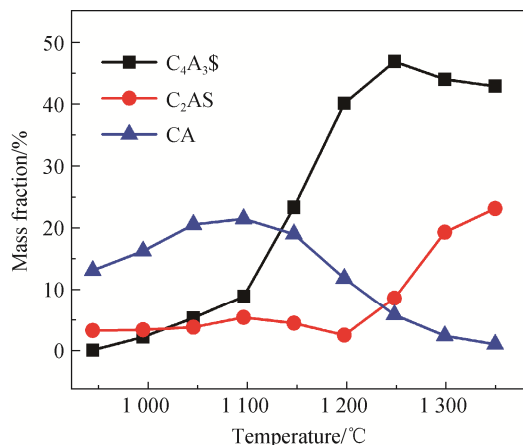
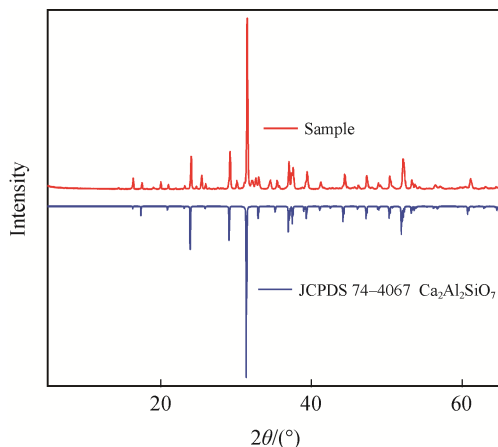


图 3 不同煅烧温度无保温下各矿物含量的变化趋势

Fig. 3 Trend chart of mineral contents at different temperatures without duration

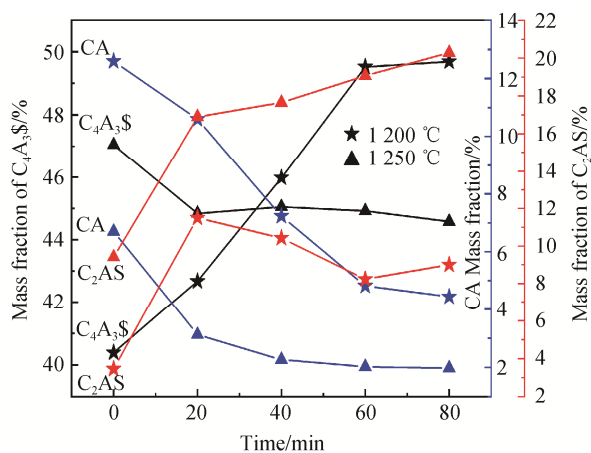
为了验证 SAC 熟料体系中 C_2AS 的来源与形成过程, 首先对 CA 转化形成 C_2AS 的可能性进行验证。图 4 为将固相反应制备的 CA 与 CaO 以及 SiO_2 在 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧的物相 XRD 谱。从图 4 可以看到, 试样在煅烧后与 C_2AS 的 PDF 卡片相一致, 仅有少部分杂相。由此可知 C_2AS 是可以通过 CA 与 CaO 以及 SiO_2 反应得来, 其方程式为:

图 4 由 CA 制备的 C_2AS 样品 XRD 谱Fig. 4 XRD patterns of the C_2AS sample prepared by CA

2.3 保温时间对 C_2AS 演变过程的影响

从以上分析可以看出, $1200\sim 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为 C_2AS 演变过程中的关键温度区间。为了直观地比较 2 个温度下矿物的变化, 对其进行了 Rietveld 定量分析, 结果如图 5 所示。可以看到, 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $C_4A_3\$$ 的百分含量从 40.39% 增加至 49.69%; 而温度在 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $C_4A_3\$$ 的质量分数从 47.04% 降低至 44.58%。 C_2AS 含量在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时总体呈先增加后

降低的趋势, 随着保温时间的延长, C_2AS 含量继续上升; 在 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 则呈现出一直上升的趋势, 其质量分数从 9.40% 升高到 20.28%。2 个温度下不同的矿物变化趋势说明了在温度超出 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 熟料体系会发生 $C_4A_3\$$ 的分解, 同时生成 C_2AS 。CA 的量在 2 个温度下虽然均呈现一直降低的趋势, 但是其降低的速率不同, 参与的反应也不同。可以看到, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下其质量分数下降速率较快, 且同时伴随着 $C_4A_3\$$ 质量分数的升高; 而在 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其质量分数下降速度变缓, 同时伴随着 C_2AS 质量分数的上升, 由此说明 CA 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后会转变为 C_2AS 。

图 5 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下主要矿相含量的变化曲线Fig. 5 Variation curves of main mineral phase contents at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.4 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上 C_2AS 的形成动力学分析

为了进一步研究 $C_4A_3\$$ 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的分解行为和相应 C_2AS 的形成机理, 对反应动力学进行了研究, 分别利用成核生长模型、几何收缩模型、扩散模型和反应级数模型对 C_2AS 矿物形成进行拟合。模型的选择主要基于数学模型的统计拟合, 其选择标准用拟合相关系数 R^2 来进行评价。由于绝大部分固相反应是受扩散控制的, 因此重点对扩散模型

表 5 不同固相反应模型的积分表达式

Table 5 Integral expressions for different reaction models

Models	Expressions $g(a)=kt$
Power law(P4)	$\alpha^{1/4}$
Avrami-Erofev(A4)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Contracting area(R3)	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
1-D diffusion(D1)	α^2
2-D diffusion(D2)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
3-D diffusion(D3)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-D diffusion(D4)	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$

进行了详细的研究。表 5 为本实验所研究的所有模型。表 6 总结了不同模型拟合的 R^2 。可以看出, D4

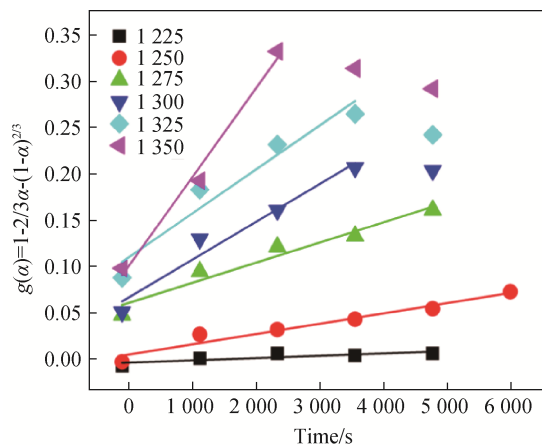
模型的 R^2 值最高, 标准差最小。因此, 采用 D4 模型对 1 200 °C 以上 C_2AS 的形成动力学进行了研究。

表 6 不同固相反应模型拟合的 R^2 值
Table 6 R^2 values fitted by different solid-state reaction models

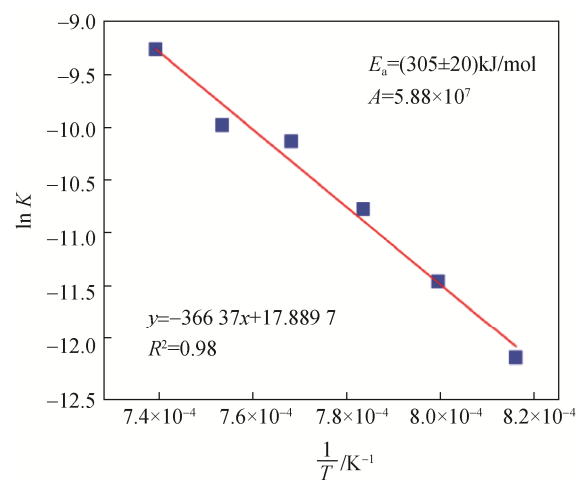
$t/^\circ\text{C}$	P4	A4	R3	D1	D2	D3	D4
1 225	0.905 6	0.803 0	0.919 3	0.984 8	0.989 2	0.993 1	0.990 6
1 250	0.821 4	0.789 4	0.884 0	0.926 3	0.949 1	0.962 9	0.955 3
1 275	0.972 5	0.978 3	0.978 7	0.976 4	0.979 0	0.976 0	0.978 8
1 300	0.871 3	0.941 4	0.953 7	0.904 3	0.947 3	0.983 5	0.964 3
1 325	0.958 1	0.995 9	0.993 4	0.961 8	0.978 9	0.998 2	0.988 2
1 350	0.968 1	0.999 5	0.949 4	0.979 6	0.955 2	0.895 1	0.987 8
Average	0.916 2	0.917 9	0.946 4	0.955 5	0.966 5	0.968 1	0.977 5
Standard Deviation	0.061 2	0.097 0	0.034 0	0.032 8	0.018 0	0.037 9	0.014 6

不同温度下的动力学拟合曲线如图 6a 所示。在拟合过程中, 考虑到模型的适用线性范围, 采用反应度小于 80% 的数据。基于 D4 模型的 Arrhenius 方程如图 6b 所示。可以看出 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系呈较好的线性关系, C_2AS 形成的活化能(E_a)为 (305 ± 20) kJ/mol。在先前报道中, C_2AS 纯相形成过程的 E_a 值分别为 700^[26]、722 kJ/mol^[27]和 740^[28]、411 kJ/mol^[29], E_a 在 700~750 kJ/mol 范围内的 C_2AS 是由 $CaCO_3$ 、 SiO_2 和 Al_2O_3 合成的,

在此反应中, 2 mol 的 Ca^{2+} 突破势垒通过扩散反应形成 C_2AS 。然而, 在本研究中, C_2AS 是由 Ca 、 SiO_2 和 CaO 反应生成, 此时 C_2AS 只需要 1 mol 的 Ca^{2+} 突破势垒扩散就可形成, 因此 E_a 值仅为前者的 1/2。与 Ca^{2+} 在 CaO 中的自扩散相比($E_a=146 \sim 268$ kJ/mol), 本研究中 C_2AS 的 E_a 数值相近, 说明 Ca^{2+} 在 Ca 与 SiO_2 反应的产物层中是通过 CaO 扩散。这进一步证明了 C_2AS 是由 Ca 与 CaO 和 SiO_2 反应生成的。



(a) D4 fittings for different temperatures



(b) Arrhenius fitting for the formation of C_2AS above 1 200 °C

图 6 不同温度下的 D4 拟合图和 1 200 °C 以上 C_2AS 形成的 Arrhenius 拟合图

Fig. 6 D4 fittings for different temperatures and arrhenius fitting for the formation of C_2AS above 1 200 °C

3 结论

1) C_2AS 在 950~1 200 °C 范围内是由 CaO 、 Al_2O_3 以及 SiO_2 反应得来, 其生成速度较慢; 超过 1 200 °C, C_2AS 主要由 C_4A_3S 分解出的 Ca 和 CaO 与游离 SiO_2 反应而来, 且其含量会随着保温时间的延长而增加。

2) 1 200 °C 以上 C_2AS 的形成过程属于扩散控制, 扩散离子为 Ca^{2+} ; 采用 D4 模型得到其反应活化能为 (305 ± 20) kJ/mol。

参考文献:

- [1] NAQI A, JANG J. Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: A review[J]. Sustainability, 2019, 11(2): 537.

- [2] HANEIN T, GALVEZ-MARTOS J-L, BANNERMAN M N. Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production[J]. *J Cleaner Prod*, 2018, 172: 2278–2287.
- [3] 李德栋, 毕利坤, 王晓华. 不同烧成温度下形成的硫铝酸盐水泥熟料及其性能研究[J]. *水泥*, 1998, 25(6): 28–31.
- LI Dedong, BI Likun, WANG Xiaohua. Cement(in Chinese), 1998, 25(6): 28–31.
- [4] ALI M, GOPAL S, HANDOO S. Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate[J]. *Cem Concr Res*, 1994, 24(4): 715–720.
- [5] VINOTH G, MOON S W, MOON J, et al. Early strength development in cement-treated sand using low-carbon rapid-hardening cements[J]. *Soils Found*, 2018, 58(5): 1200–1211.
- [6] PERA J, AMBROISE J. New applications of calcium sulfoaluminate cement[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(4): 671–676.
- [7] HIDEKI F, HIDEOTSHI K, KENICHIRO N, et al. Physical properties of mortar and concrete using low-alkalinity cement based on sulphoaluminate clinker[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(9): 1623–1630.
- [8] HABERT G. Assessing the environmental impact of conventional and ‘green’ cement production[M]//*Eco-efficient Construction and Building Materials*: Elsevier, 2014: 199–238.
- [9] CARSANA M, CANONICO F, BERTOLINI L. Corrosion resistance of steel embedded in sulfoaluminate-based binders[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 88: 211–219.
- [10] 隋同波, 文寨军. 我国特种水泥的发展及展望[J]. *硅酸盐通报*, 2005, 26(5): 52–54.
- SUI Tongbo, WEN Zhaijun. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2005, 26(5): 52–54.
- [11] GARTNER E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1489–1498.
- [12] JULPHUNTHONG P, JOYKLAD P. Utilization of several industrial wastes as raw material for calcium sulfoaluminate cement[J]. *Materials*, 2019, 12(20): 3319.
- [13] REN C, WANG W, LI G. Preparation of high-performance cementitious materials from industrial solid waste[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 152: 39–47.
- [14] BERRIO A, RODRIGUEZ C, TOBON J I. Effect of Al₂O₃/SiO₂ ratio on ye’elimite production on CSA cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 168: 512–521.
- [15] MIDGLEY H. Quantitative determination of phases in high alumina cement clinkers by X-ray diffraction[J]. *Cem Concr Res*, 1976, 6(2): 217–223.
- [16] CANTALUPPI M, MARINONI N, CELLA F, et al. An insight on the effect of sodium and silicon on microstructure and crystallography of high alumina cements[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 148: 106533.
- [17] 朱效宏, 李青, 熊德意, 等. 硫酸镁侵蚀后碱矿渣水泥中 C(N)-A-S-H(I)组成-结构梯度变化[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 65(11): 1–10.
- ZHU Xiaohong, LI Qing, XIONG Deyi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 65(11): 1–10.
- [18] PALOU M, MAJLING J, DOVAL M, et al. Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of SAB cements[J]. *Ceram Silik*, 2005, 49(4): 230–236.
- [19] MIRYUK O. Synthesis of special clinkers with the use of technogenic raw materials[C]. *Key Engin Mater*, 2018: 9–16.
- [20] PETWR C. HEWLETT, Lea’s chemistry of cement and concrete[J]. John Wiley Sons Inc, 2005, 605: 10158–0012.
- [21] HOU P K, QIAN J S, WANG Z, et al. Production of quasi-sulfoaluminate cementitious materials with electrolytic manganese residue[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(2): 248–254.
- [22] 马素花, 沈晓冬, 陈琳, 等. C₄A₃S₃分解反应动力学研究[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(3): 701–704.
- MA Suhua, SHEN Xiaodong, CHEN Lin, et al. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2010, 29(3): 701–704.
- [23] PUERTAS F, VARELA M B, MOLINA S G. Kinetics of the thermal decomposition of C₄A₃S₃ in air[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(3): 572–580.
- [24] 兰明章, 唐润荣, 陈智丰, 等. 二氧化硅含量对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. *新世纪水泥导报*, 2002, 8(4): 33–36.
- LAN Mingzhang, TANG Runrong, CHEN Zhifeng, et al. *Cem Guide New Epoch(in Chinese)*, 2002, 8(4): 33–36.
- [25] GRUNCHAROV I, PELOVSKI Y, BECHEV G, et al. Effects of some admixtures on the decomposition of calcium sulphate[J]. *J Therm Anal*, 1988, 33(3): 597–602.
- [26] MALECKI A, GAJKRSEI R, LABUS S, et al. Kinetics and mechanism of crystallization of gehlenite glass pure and doped with Co²⁺, Eu³⁺, Cr³⁺ and Th⁴⁺[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 212(1): 55–58.
- [27] MAJEROVA M, PRNOVA A, PLSKO A, et al. Crystallization kinetics of gehlenite glass microspheres[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2020, 142(2): 1003–1010.
- [28] MALECKI A, LEJUS A, VIANA B, et al. Spectroscopic studies of the kinetics of devitrification of Nd³⁺-doped glasses in the akermanite-gehlenite system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 170(2): 161–166.
- [29] PTACEK P, OPRAVIL T, ŠOUKAL F, et al. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite[J]. *Solid State Sci*, 2013, 26: 53–58.