

固碳胶凝材料研究进展

刘志超^{1,2}, 王发洲¹, 胡曙光¹

(1. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉理工大学, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 固碳胶凝材料是指能与 CO₂ 反应并将其他物料胶结为整体且具有一定机械强度的新型胶凝材料, 利用固碳胶凝材料制备碳化制品是 CO₂ 资源化利用的重要途径, 也是当前的研究热点。本文在明晰了固碳胶凝材料的定义与矿相组成的基础上, 综合分析了固碳胶凝材料主要矿相的碳化反应活性、微结构演变与力学性能以及多介质传输反应机理, 介绍了国内外固碳胶凝材料的 3 种主要体系与应用现状, 展望了固碳胶凝材料未来的研究方向与应用前景, 为我国水泥工业烟气中 CO₂ 的高效建材化利用提供研究思路。

关键词: 固碳胶凝材料; 二氧化碳利用; 硅酸钙矿相; 碳化机理; 碳酸钙

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1234-12

网络出版时间: 2023-04-06



Development of Carbonatable Binders—A Short Review

LIU Zhichao^{1,2}, WANG Fazhou¹, HU Shuguang¹

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

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Carbonatable binder is a developed type of cementitious material that reacts with CO₂ and is capable of binding other ingredients to form a monolith with mechanical strength. Manufacturing carbonatable binder-based carbonated products is an important route for the utilization of CO₂ as a research hotspot. This review elucidated the definition of carbonatable binder and its mineral composition, analyzed the carbonation reaction mechanism, microstructure evolution and the mechanical performance along with the multi-species transport mechanism, and introduced the three main categories of carbonatable binders and their applications. In addition, the future research areas and the application prospects were also given.

Keywords: carbonatable binders; carbon dioxide utilization; calcium silicate mineral; carbonation mechanism; calcium carbonate

水泥是中国重要的基础性材料, 是中国基础设施建设、国民经济与社会发展的重要基石。中国是全球最大的水泥生产国, 占全球总产量的 50% 以上, 连续多年水泥及熟料产品的产销量居全球首位^[1-3]。水泥工业也是 CO₂ 排放的重点行业, 2020 年中国 CO₂ 排放总量高达 12.3 亿 t, 占建材行业排放量的 80% 以上, 全国排放量的 12% 以上^[4]。随着中国双碳战略的全面实施, 水泥工业的高能耗、高排放产业结构面临转型升级的巨大压力, 亟需开展碳中和

的重大理论与技术研究。

水泥工业碳排放主要来源于碳酸盐原料的分解、化石燃料的燃烧以及设备运行所需电耗折算三部分, 其中水泥熟料在制备过程中, 钙质原料石灰石(主要组成 CaCO₃) 在 800 °C 左右分解产生的 CO₂ 占比 60% 左右, 化石燃料的燃烧产生的 CO₂ 占比约 30%。国际能源署于 2018 年发布的《2050 水泥工业低碳转型技术路线图》预测, CO₂ 捕捉、存储与利用技术是最具潜力的减排途径, 减排潜力高达

收稿日期: 2022-10-07。 修订日期: 2022-11-07。

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(51925205)。

第一作者: 刘志超(1983—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 王发洲(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-07. Revised date: 2022-11-07.

First author: LIU Zhichao (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liuzc9@whut.edu.cn

Correspondent author: WANG Fazhou (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fzhwang@whut.edu.cn

48%^[5]。目前,这方面的技术途径主要是通过物理、化学吸附对工业窑炉烟气 CO₂ 分离提纯后再资源化利用^[6-8]。一是化学品合成利用技术:利用 CO₂ 合成甲醇、烯烃等可利用的化学品,但面临工业化生产效率低与成本高的问题,目前仍主要处于实验室阶段。二是碳化利用技术:通过富含镁、钙、钾、硫等元素的无机矿相与 CO₂ 反应,将 CO₂ 转变为碳酸钙或碳酸镁等固体碳酸盐,同时联产高附加值的化工与建材产品。其中,中国建材产品体量大,碳固结量潜力巨大,双碳战略下建材行业的减碳压力也使 CO₂ 建材资源化具有广泛的前景。

固碳胶凝材料是工业烟气中 CO₂ 建材资源化利用的关键基础性材料。它不同于传统硅酸盐水泥以水化反应为强度与结构形成机制制备混凝土等建材产品,而是通过与工业烟气中 CO₂ 发生碳化反应,在吸收固结 CO₂ 的同时联产建材产品。早在 20 世纪 70 年代,美国伊利诺伊大学香槟分校的 Berger 教授等发表了一系列论文,首次系统介绍了 C₃S、β-C₂S、γ-C₂S 以及 Ca(OH)₂ 等物质在 CO₂ 加速养护下能快速形成强度,并提出 CO₂ 激发水泥的设计思想^[9-11]。近年来,随着工业碳排放引发的环境问题日益受到全球关注,特别是中国政府于 2020 年 9 月提出“二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值,努力争取 2060 年前实现碳中和”的双碳目标,固碳胶凝材料逐渐成为研究热点。2022 年 2 月,国家发展改革委、工业和信息化部、生态环境部、国家能源局联合发布关于《高耗能行业重点领域节能降碳改造升级实施指南(2022 年版)》,将“新型固碳胶凝材料制备及窑炉尾气二氧化碳利用关键技术”作为我国水泥行业降碳改造升级的重要工作方向之一。本文介绍了固碳胶凝材料的定义与矿相组成,在此基础上归纳分析了固碳胶凝材料典型矿相的碳化反

应特性以及其工业化制备与应用的最新进展,以期为中国水泥工业烟气中 CO₂ 的高效建材化利用提供系统的研究思路。

1 固碳胶凝材料的定义

自固碳胶凝材料这一专有名词提出以来,关于其定义、分类和覆盖的范围一直没有定论。很多人认为,钙、镁等碱土金属氧化物及其氢氧化物和一些硅酸盐矿物以及富含这些组成的工业固废(钢渣、镁渣等)等具有碳化反应活性的物质均可称为固碳胶凝材料。这种定义上的模糊给学术交流上造成了一定程度的混乱,也不利于该技术在行业内的应用推广。鉴于此,本文试图提出 3 个判据以期对固碳胶凝材料进行界定。

判据一:常规 CO₂ 养护条件下的高反应活性。众所周知,碳化反应本质上是一个酸碱中和反应过程,从图 1 可知大部分碱土金属矿物与 CO₂ 的碳化反应的吉布斯自由能变均小于零^[12],表示该反应在热力学上是一个自发过程。但碳化反应速率的快慢则受动力学因素控制,如离子溶出速率、反应活性位点的数量等。镁橄榄石(Mg₂SiO₄)、蛇纹石(Mg₃Si₂O₅(OH)₄)和硅灰石(CaSiO₃)等自然条件下形成的矿物,虽然储量丰富,但在常规条件下的碳化活性极低,往往需要在高温、高压(175℃、20 MPa^[13-14])、超临界^[15]或者强酸性^[16]等严苛条件下通过多步反应促进钙/镁离子的溶出和碳化(如表 1 所示),导致制备工艺异常复杂、制备成本高昂,显然不适用于建筑材料规模化和经济性的制备特性。

判据二:碳化反应产物的高胶凝性。固碳胶凝材料与 CO₂ 反应后需要产生足够多的胶凝物质,能将其他物料胶结为具有一定机械强度的整体。如图 2 所示为压制成型氢氧化钙样品的碳化程度、抗

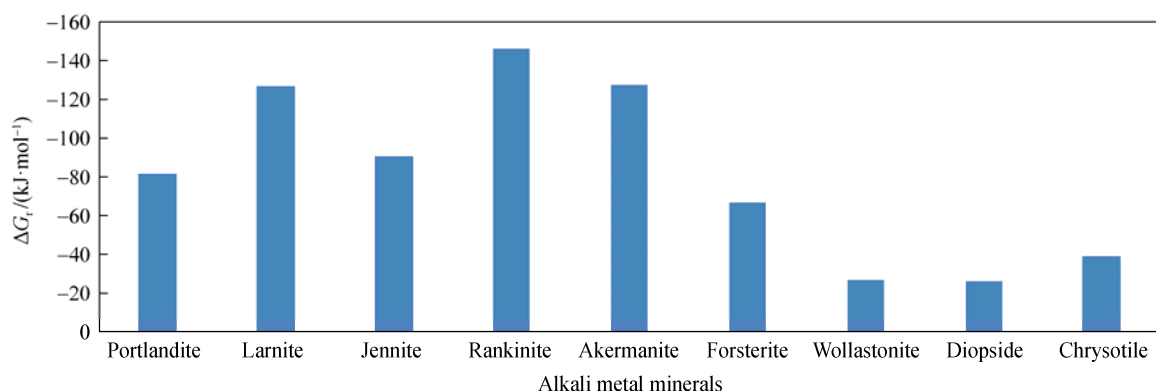


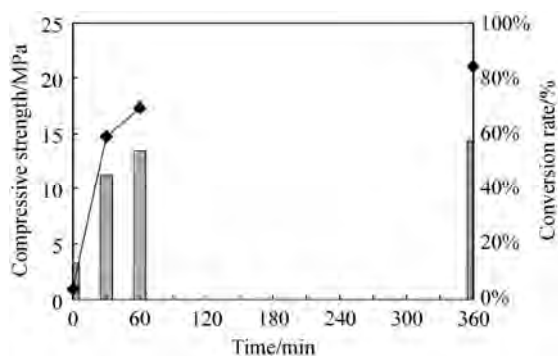
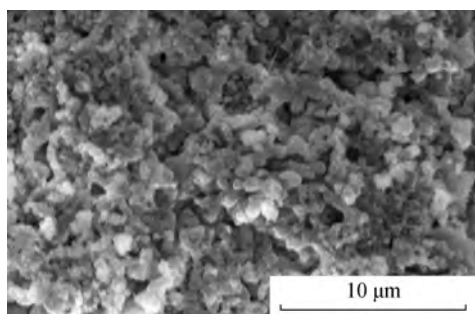
图 1 不同碱性金属矿物的碳化反应 Gibbs 自由能(ΔG_r)^[12]

Fig. 1 Gibbs free energy (ΔG_r) of carbonation reaction for different alkali metal minerals^[12]

表 1 典型天然钙(镁)质矿物在不同碳化反应条件下的转化率

Table 1 Conversion rate of typical natural calcium (magnesium)-based minerals under different carbonation conditions

Minerals	Temperature/°C	Pressure/MPa	Particle size/ μm	Reaction time/h	Conversion rate/%	Reference
Forsterite	185	15.0	<38	1.00	49.5	[24]
Forsterite	80	9.7		20.00	8.0	[25]
Serpentine	155	12.6	<37	1.00	60.0	[26]
Serpentine	325	0.1	~50	26.00	26.0	[27]
Wollastonite	200	2.0	<38	0.25	75.0	[28]
Wollastonite	80	3.0		1.00	90.0	[29]

(a) Carbonation degree and compressive strength^[17]

(b) Microstructure

图 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 样品压制成型后的碳化程度、抗压强度^[17]以及碳化后的微观结构Fig. 2 Carbonation degree, compressive strength and microstructure of compacted $\text{Ca}(\text{OH})_2$ samples after carbonation

压强度和微观结构, 氧化钙和氢氧化钙虽然常规条件下具有极高的碳化反应活性, 6 h 后转化率即达到 80%, 但抗压强度仅有不到 15 MPa^[17]。这是由于氢氧化钙碳化反应生成方解石晶体的同时产生大量的水分, 导致晶体之间没有形成强胶凝作用, 机械强度较低。因此, 氧化钙和氢氧化钙的碳化反应产物胶凝性较低, 一般不建议作为固碳胶凝材料单独使用, 但可以作为掺合料。

判据三: 制备过程低碳。固碳胶凝材料的最基本也是最重要的功能是可大量吸收固结烟气中的 CO_2 。从这一角度来讲, 固碳胶凝材料本身必须是低碳的。 C_3S 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 作为硅酸盐水泥体系的主要水硬性矿相, 也具有优异的碳化活性, 且反应产物

胶凝性高^[18], 能同时满足判据一和判据二。但是, 硅酸盐水泥煅烧温度高、矿相含钙量高, 不具备低碳属性。事实上, 发展固碳胶凝材料的一个重要目的便是在某些建材应用领域通过取代硅酸盐水泥体系以降低水泥总体用量和碳排放。因此, 含 C_3S 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的硅酸盐水泥体系也不适合于作为固碳胶凝材料使用。活性(轻烧)氧化镁是另一种被广为研究的固碳物相, 利用 MgO 水化形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后与 CO_2 的碳化反应生成水碳镁石($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)水菱镁石($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和球碳镁石($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)等系列水化碳酸镁产物(hydrated magnesium carbonate, HMC)^[19–21]。活性氧化镁通过在 700~1 000 °C 的温度下煅烧菱镁矿(MgCO_3)或白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 等天然矿石或利用富含镁离子的海水、卤水人工合成得到^[22]。虽然活性氧化镁的煅烧温度远低于硅酸盐水泥, 但单位质量排放的二氧化碳却要更高(~1.1 vs. 0.65), 人工合成也面临工艺复杂和经济性差的问题。另外, 我国镁资源储量高, 可以转化为金属镁产生更高的使用价值, 用镁来生产水泥这种量大、低廉的建筑材料是一种资源的不合理利用^[23]。

基于以上分析, 本文认为固碳胶凝材料是指 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3S_2 和 CS 等低钙非水硬性硅酸钙矿相经粉磨与水混合后, 在常温常压下能与 CO_2 气体快速自发反应并能将其他物料胶结为整体且具有一定机械强度的物质。

2 固碳胶凝材料矿相的组成

如前所述, 固碳胶凝材料主要包括 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3S_2 和 CS 等 3 种非水硬性硅酸钙矿相。

$\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 是 C_2S 5 种晶型(γ 、 β 、 α'_L 、 α'_H 和 α 型)中最稳定的一种。图 3 展示了 C_2S 的多晶转变关系和相应晶系, 其中 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\alpha_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\alpha_\text{L}\text{-C}_2\text{S}$ 及 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 为高温晶型, 常温下不能稳定存在, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 为唯一常温下的稳定晶型。不同于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 结构中 Ca^{2+} 的不规则配位, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 结构具有规则的 Ca^{2+} 配位, 因而

水化活性低^[30,31]。 β - C_2S 向 γ - C_2S 的转化过程中由于两相密度的差异会产生约 10% 的体积膨胀而出现熟料的自粉化现象^[32], 从而能极大降低粉磨能耗。

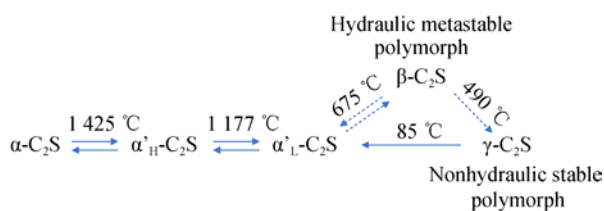


图 3 C_2S 的多晶转变图

Fig. 3 Crystal transformation of C_2S

CS 有两种主要晶型, 分别为 α -CS 和 β -CS, 其中 β -CS 又分为硅灰石和副硅灰石 2 种多型体, 在自然界中大量共生存在; α -CS 又称为假硅灰石, 是一种在常压高温(1 125 °C 以上)下形成的晶型, 主要存在于冶金渣、水泥、陶瓷等高温相中^[33]。因此, α -CS (后文中 CS 均特指 α -CS) 的碳化活性要远高于 β -CS, 也是固碳胶凝材料的主要矿相组成。

C_3S_2 目前已报道的晶型有斜方晶系的斜方硅钙

石和单斜晶系的硅钙石^[34-35], 自然界的斜方硅钙石通常被认为是在硅质石灰石的高温变质过程中形成的^[25]。天然形成的斜方硅钙石和硅钙石基本都没有碳化活性。现有报道固碳胶凝材料体系中的 C_3S_2 都是通过将钙硅摩尔比控制在 1.5 左右, 在 1 260~1 400 °C 的高温烧成得到的硅钙石^[36-38], 具有良好的碳化活性。

下面将重点介绍这几种低钙非水硬性硅酸钙矿相的碳化反应特性。

3 固碳胶凝材料矿相的碳化反应特性

3.1 固碳胶凝材料矿相的反应活性

碳化反应是一个典型的放热过程, 因此碳化过程中试样的反应放热及其引起的温度变化是评价碳化反应活性的有效指标^[18,39-40]。穆元冬等研究了 3 种硅酸钙矿相经压制成型后在碳化反应过程中试块表面的温度变化^[18], 同时利用粒径相近的石英粉为参比样, 以扣除二氧化碳气体注入过程中做功引发的放热效应(图 4a 和图 4b)。3 种硅酸钙矿相达到的

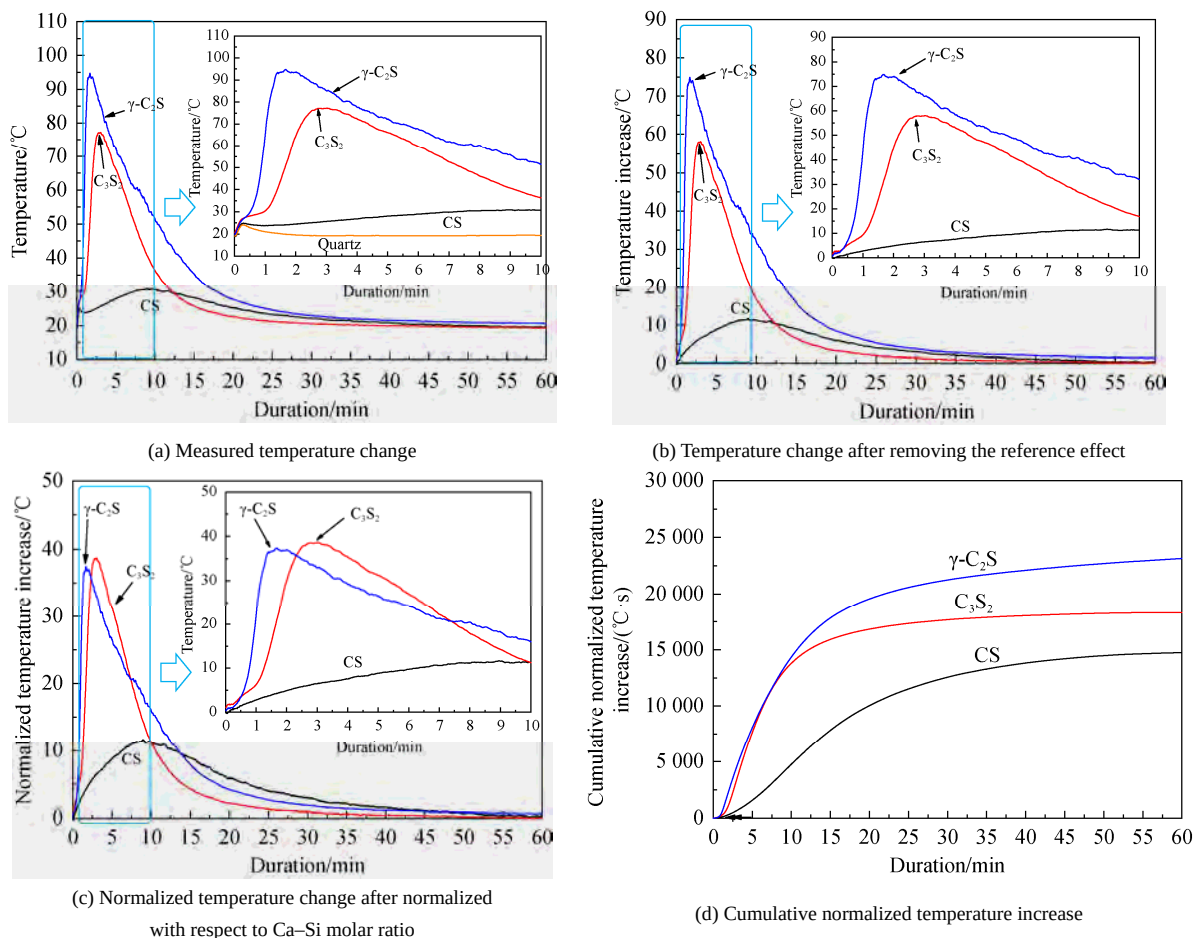


图 4 3 种硅酸钙矿相在碳化养护过程中的温度变化^[18]

Fig. 4 Temperature evolution of the three calcium silicate compacts subjected to carbonation curing^[18]

最高温度分别为 95 °C(γ -C₂S)、78 °C(C₃S₂)和 31 °C(CS)。通过比较试块表面温度达到峰值的时间和升温阶段曲线的斜率可知, 它们的先后顺序为 γ -C₂S、C₃S₂、CS。同时, 针对钙含量的差异, 根据 Ca/Si 比对各矿物的温度变化曲线归一化处理, 并进一步通过积分得到累计升温曲线以表征各矿物在碳化反应过程中的总放热量(图 4c 和图 4d), 经比较可知 3 种硅酸钙矿相的碳化反应活性为 γ -C₂S、C₃S₂、CS。

碳化程度(η)是表征硅酸钙矿物反应活性的另一个重要指标。目前文献中对 η 主要存在几种不同的定义: 1) 反应的硅酸钙矿物质量与初始硅酸钙矿物质量的比值, 也称为转化率^[41]; 2) 反应生成的碳酸钙含量与理论能生成的最高碳酸钙含量的比值^[42]; 3) 硅酸钙矿物反应后实际吸收的 CO₂ 质量 $[m(\text{CO}_2)]$ 占其理论上能够吸收的最大 CO₂ 质量 $[m(\text{CO}_2)_{\text{max}}]$ 的比值^[43]。第 3 种定义由于测试方法直接、简便, 在应用上更为广泛, 如式 1 所示^[43]。

$$\eta = \frac{M(\text{C}_i\text{S})}{i \times M(\text{CO}_2)} \times \frac{w(\text{LOI})}{1 - w(\text{LOI})} \quad (1)$$

$M(\text{CO}_2)$ (g/mol)为 CO₂ 的摩尔质量, $M(\text{C}_i\text{S})$ (g/mol)为硅酸钙矿物的摩尔质量, i 为硅酸钙矿物的钙硅摩尔比, $w(\text{LOI})$ 为硅酸钙矿物碳化体中碳酸钙分解引起的烧失质量, 一般在 300 °C 至 800 °C 之间^[18]。

图 5 为利用第 3 种方法测得的不同硅酸钙矿相在不同碳化养护时间后的碳化程度^[18]。各硅酸钙矿相的碳化程度均呈现出早期增长快速、后期变化趋缓的演变规律。以 γ -C₂S 为例, 碳化养护 1 h 后反应程度即达到 40%以上, 进一步表明碳化反应是一个非常快速、剧烈的过程, 与碳化反应的温度变化趋势一致。此后, 随着养护时间的延长碳化程度增长缓慢, 碳化养护 24 h 后分别达到 49.9% (γ -C₂S)、

40.8% (C₃S₂)和 38.1% (CS), 总体趋势与文献[42]报道的一致。这是由于碳化反应是一个受制于二氧化碳气体由外至内扩散渗透的过程, 早期试块表面优先与二氧化碳气体接触而快速反应致密化, 阻碍了气体向试块内部的渗透, 导致整体反应程度偏低。这一反应特性也是目前制约固碳胶凝材料大尺寸制品应用的关键因素。

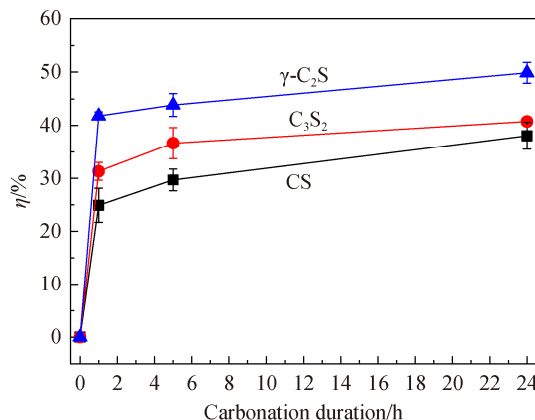


图 5 不同硅酸钙矿相的 24 h 碳化程度(η)^[44]

Fig. 5 DOC (η) of 24 h carbonated calcium silicates^[44]

3.2 固碳胶凝材料矿相反应产物组成与碳化体微结构

固碳胶凝材料矿相的碳化反应产物主要由结晶碳酸钙和无定型相组成。结晶碳酸钙根据晶体结构的不同又分为 3 种晶型, 即方解石、文石和球霏石^[45] (图 6)。方解石的稳定性最好, 文石和球霏石均为亚稳态晶型, 尤其是球霏石在加热、长期养护等条件下会逐渐转变为方解石^[47]。硅酸钙矿相碳化反应后的碳酸钙晶型种类和相对含量受配和比参数、成型方式以及养护制度等多重因素的影响^[44]。而不同碳酸钙晶型的密度、硬度、形貌等参数又各

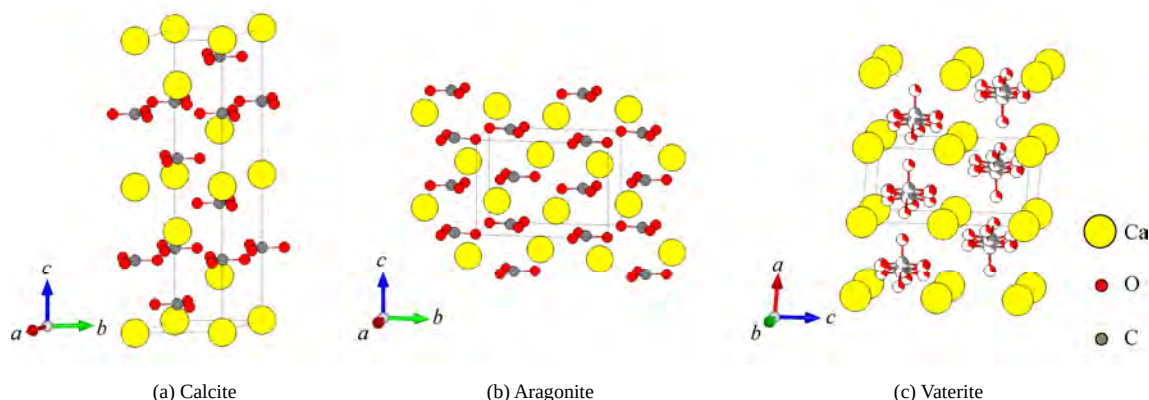


图 6 结晶碳酸钙的 3 种晶型^[45]

Fig. 6 Three polymorphs of calcium carbonates^[45]

有不同, 反过来会影响碳化硬化体的力学性能。通过分析比较 3 种硅酸钙矿相在相似条件下反应产物组成可知, 它们的碳化反应产物均主要由方解石和文石构成, 仅有 CS 碳化后存在少量球霰石。由于方解石是热力学最稳定的晶型, 因此 γ -C₂S 碳化产生的高温更有利于方解石的形成, 或者从文石转变为方解石。C₃S₂ 和 CS 的碳化放热要低于 γ -C₂S, 有利于更多文石的形成。CS 的碳化放热最低, 因此保留了少量球霰石。赵思雪等进一步研究了 γ -C₂S 碳化制品在长龄期的碳酸钙的晶型演变以及钙、硅、氧等示踪离子的分布特性, 如图 7 所示, 不同龄期的微结构发展表明早期的快速反应促进了方解石的形成, 后期更温和的反应条件则有利于文石相的形成^[18]。

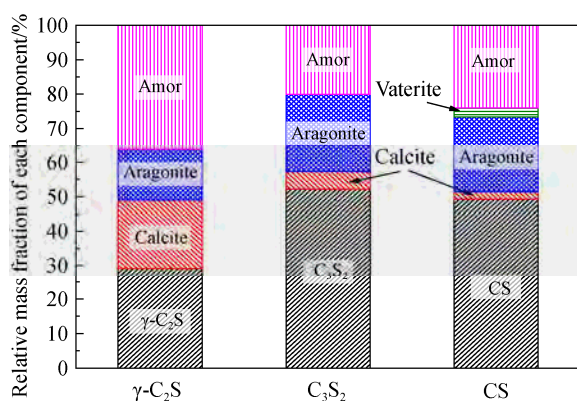
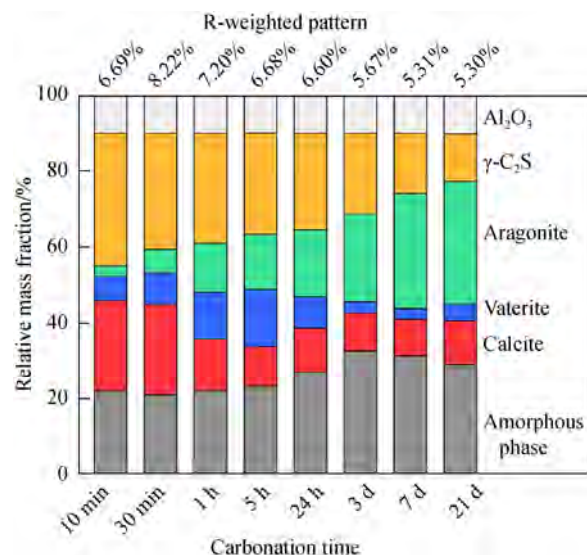


图 7 硅酸钙矿相的碳化反应产物组成^[44]

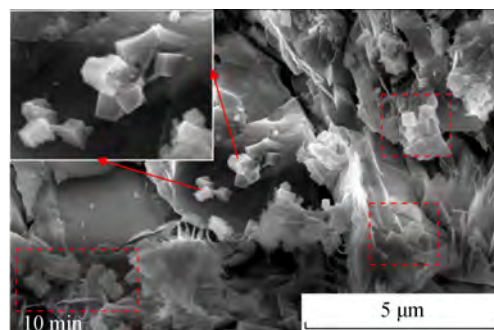
Fig. 7 Carbonation products of calcium silicate minerals^[44]

固碳胶凝材料矿相碳化后形成的无定型相主要以低钙硅胶为主, 含有少量无定型碳酸钙。低钙硅胶被认为是硅酸钙矿相在碳化反应过程中由于钙离子的不断溶出而形成的无定型产物, 其研究目前仍然存在许多争论^[52], 尤其文献报道的该产物的英文名称就包括 C-S-H gel^[37-38,43]、amorphous calcium silicate hydrocarbonate^[39]、polymerized silicate^[42]、Ca-modified silica gel 或 Ca-deficient silica gel^[40]等。通过 ²⁹Si-NMR 谱对碳化体内 Si 的化学环境进行表征可知, 不同于水泥水化产物 C-S-H 凝胶中的 Q¹ 和 Q² 结构, 碳化产物硅凝胶中的 Si 主要为 Q³ 和 Q⁴ 结构(分别代表表面和内部的硅氧四面体), 只有少量的 Q¹ 和 Q² 结构(图 6), 说明硅凝胶是硅氧四面体相互连接的三维网络结构^[44]。

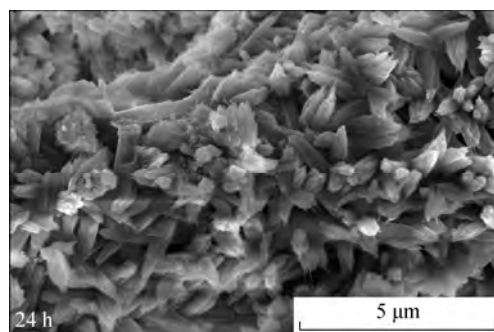
图 10 为固碳胶凝材料矿相碳化体的背散射电子图像。通过不同组成灰度上的差异可以分辨出碳化产物(碳酸钙、低钙硅凝胶)、未反应的硅酸钙颗



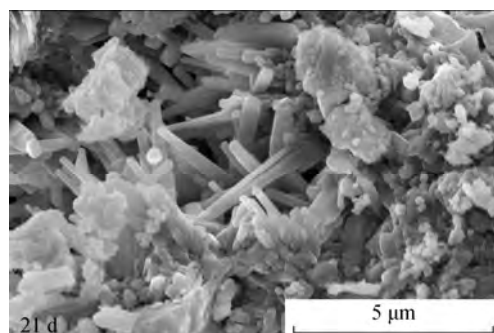
(a) Composition



(b) Morphology evolution



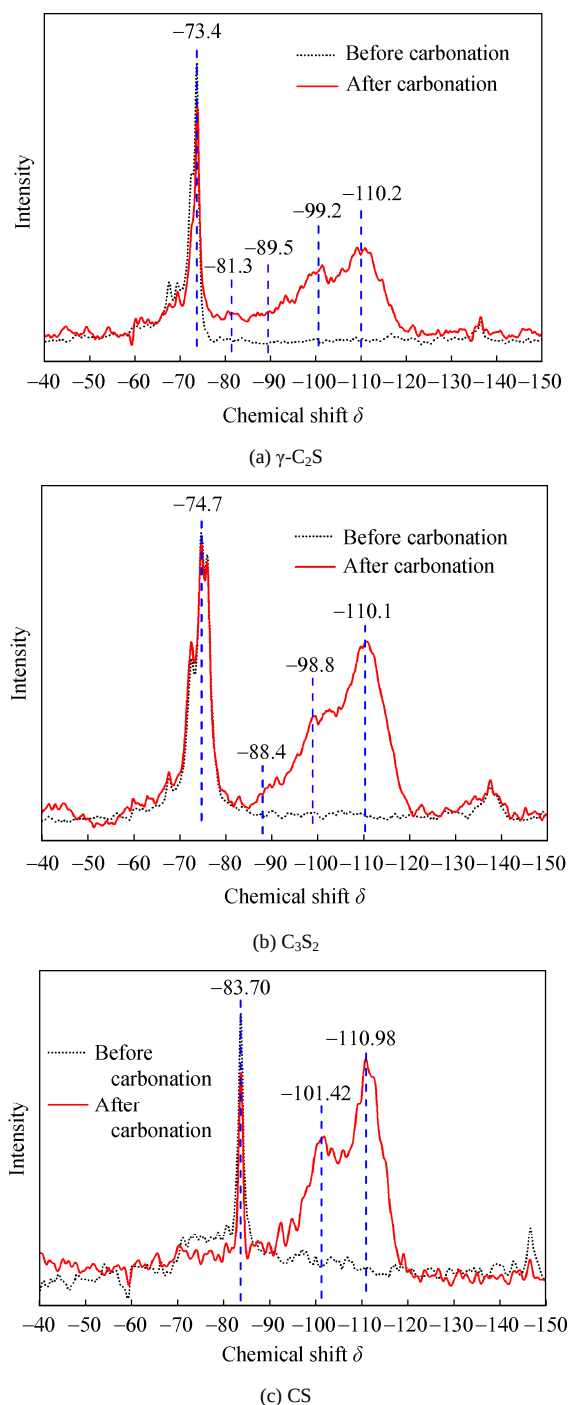
(c) Morphology evolution



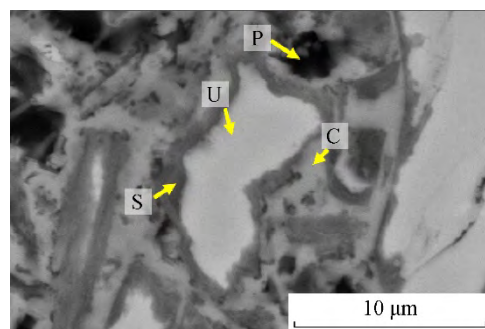
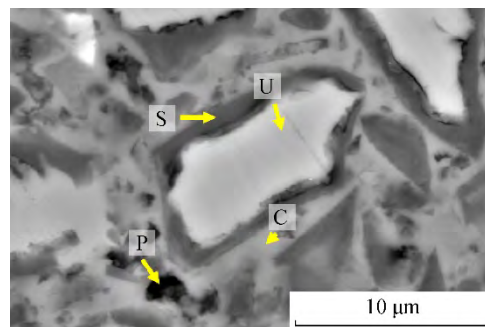
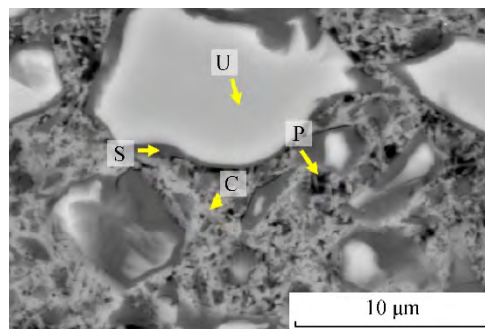
(d) Morphology evolution

图 8 γ -C₂S 在不同养护龄期微结构演变^[51]

Fig. 8 Microstructure development of γ -C₂S under different carbonation curing ages^[51]

图9 不同硅酸钙矿相碳化前后的²⁹Si-NMR谱^[44]Fig. 9 ²⁹Si-NMR spectra of different calcium silicate minerals after before and after carbonation^[44]

粒以及未被填充的孔隙。由此可知，固碳胶凝材料矿相碳化体的微结构以未反应的硅酸钙颗粒为孤岛，由结晶碳酸钙为连续相通过高度聚合的硅凝胶将硅酸钙孤岛胶结为整体^[42,44]。结晶碳酸钙构成碳化体的骨架，也是其力学强度的主要来源，高度聚合的硅凝胶则类似于混凝土中的界面过渡区，是两相连接的关键组分^[44]。

(a) γ -C₂S(b) C₃S₂

(c) CS

U, C, S and P represent the unreacted particles, calcium carbonate, silica gel and pores, respectively.

图10 碳化24 h的3种硅酸钙的典型背散射电子图像^[44]

Fig. 10 BSE images of three calcium silicate minerals after 24 h carbonation^[44]

3.3 固碳胶凝材料矿相碳化体的力学性能

固碳胶凝材料矿相碳化体的力学性能是表征其反应活性的另一个重要指标。由于目前还缺乏力学性能(尤其是抗压强度)的测试标准，文献中样品的成型方式、样品尺寸以及养护制度等参数各异，导致测试结果缺乏参比性。表2总结了3种固碳胶凝材料矿相在不同制备与养护条件下的抗压强度。总体而言， γ -C₂S的抗压强度最高，CS的抗压强度最低。图11中3种固碳胶凝材料矿相在相同条件下的抗压强度经时发展曲线也印证了这一点^[18]。在不同的碳化养护龄期， γ -C₂S均表现出更优异的力学性能，抗压强度在碳化养护1 h和24 h后分别达到60和100 MPa，CS的抗压强度在各个龄期均最低，

24 h 碳化养护后的抗压强度仅有 40 MPa。这也与它们的反应活性基本一致。近年来,研究者通过在制备过程中控制冷却制度^[39]和采用离子掺杂^[52],在碳化反应过程中引入不同有机质^[53-54]和晶核剂^[55]等方式进一步提升了固碳胶凝材料矿相的力学性能。穆元冬等在 γ -C₂S 的烧成过程中引入 Ba²⁺ 引发晶格畸变,改变矿相颗粒表面形貌,增加反应过程中对

碳酸根离子的吸附能力,24 h 碳化程度与抗压强度均有明显提升^[52]。刘松辉等研究了不同冷却制度对 CS 矿相活性的影响,发现冷却速率在 500 °C/min 以上的急冷制度能有效抑制 α -CS 向 β -CS 的转变,24 h 抗压强度超过 90 MPa^[39]。赵思雪等利用甲壳素与 Ca²⁺ 的络合效应促进 Ca²⁺ 溶出,在掺量为 0.04% 时,24 h 抗压强度超过 140 MPa^[53]。

表 2 固碳胶凝材料矿相在不同制备与养护条件下的抗压强度(温度 20 °C, 二氧化碳体积浓度 99.9%)

Table 2 Compressive strength of minerals comprising carbonatable binders under different preparation and curing conditions

Mineral phase	Moulding method	Sample size	Pressure/MPa	Time	Compressive strength/MPa	Reference
γ -C ₂ S	Pressure compaction at 30 MPa, 0.15 w/s	Φ 20 mm×20 mm	0.40	24 h	60	[18]
	Mixing and pouring, γ -C ₂ S:water:sand=4:1:10	40 mm×40 mm×160 mm	0.30	24 h	61.2	[56]
	Pressure compaction at 30 MPa, 0.15 w/s	Φ 20 mm×20 mm	0.30	24 h	105	[57]
	Pressure compaction at 4 MPa, 0.10 w/s	20 mm×20 mm×20 mm	0.30	8 h	90	[58]
	Pressure compaction at 8 MPa, 0.15 w/s	20 mm×20 mm×100 mm	0.20	2 h	30.4	[59]
C ₃ S ₂	Mixing and pouring, 0.5 w/s, sand/binder=3	40 mm×40 mm×160 mm	0.50	12 h	22	[60]
	Pressure compaction at 30 MPa, 0.15 w/s	Φ 20 mm×20 mm	0.40	24 h	73	[18]
	Pressure compaction at 12.5 MPa, 0.125 w/s	36 mm×36 mm×36 mm	1.50	24 h	104	[61]
	Pressure compaction at 5 MPa, 0.10 w/s	20 mm×20 mm×20 mm	0.30	24 h	64	[62]
	Pressure compaction at 4 MPa, 0.10 w/s	20 mm×0 mm×20 mm	0.45	24 h	74.8	[63]
CS	Pressure compaction at 5 MPa, 0.15 w/s	20 mm×20 mm×20 mm	0.30	24 h	92	[64]
	Pressure compaction at 4 MPa, 0.10 w/s	20 mm×20 mm×20 mm	0.30	24 h	42	[65]
	Pressure compaction at 30 MPa, 0.15 w/s	Φ 20 mm×20 mm	0.40	24 h	20	[18]
	Mixing and pouring, 0.42 w/s	25 mm×25 mm×25 mm	0.10	300 h (12.5 d)	22	[54]
	Mixing and pouring, 0.35 w/s	50 mm×50 mm×50 mm	0.10	96 h (4 d)	Paste: 35 Mortar: 48	[66]

w/s is water-sand mass ratio.

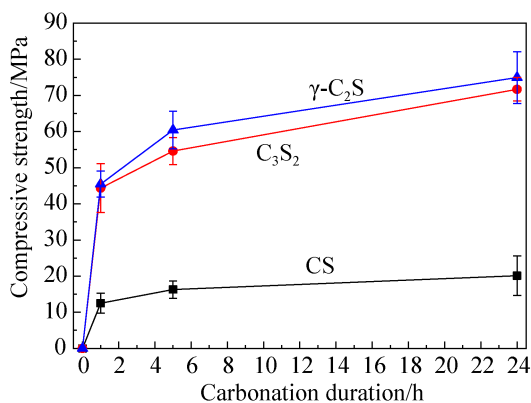


图 11 硅酸钙矿物的抗压强度发展曲线^[44]

Fig. 11 Compressive strength of calcium silicate minerals under different carbonation curing durations^[44]

3.4 固碳胶凝材料矿相的碳化反应过程与机理

碳化反应是一个 CO₂ 气体由外至内的扩散过程,同时伴随着 CO₂ 的解离和钙离子的溶出。普遍认为,硅酸钙矿相的碳化反应动力学可以由式 2 进行描述^[51,67]。式中: k 为速率常数; α 为反应程度; t 为反应时间; n 代表由速率决定的反应阶段指数^[68]。在颗粒高度分散状态下, $n=1$ 时,反应由相界面控

制; $n=2$ 时,即为 Jander 方程,此时反应由气体在产物层的扩散控制。

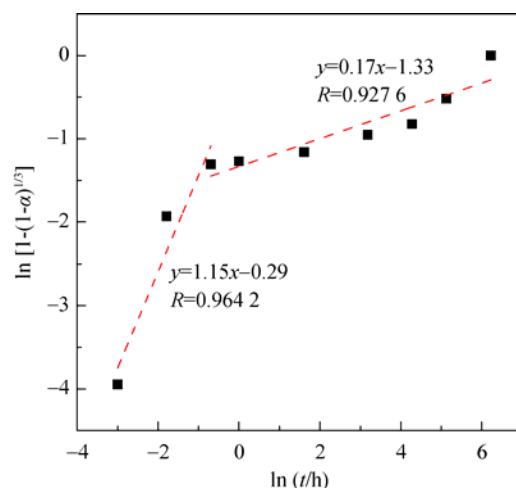


图 12 γ -C₂S 关于 $\ln\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$ 实际值(点)与模型预测值(线)的关系图^[51]

Fig. 12 Plots representing the actual (dots) and model-predicted (line) values of $\ln\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]$ of γ -C₂S^[51]

$$\ln \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = \left(\frac{1}{n} \right) \ln t + \left(\frac{1}{n} \right) \ln k \quad (2)$$

Ashraf 等和赵思雪等分别研究了固碳胶凝材料矿相在不同温度和不同养护龄期的碳化程度, 并通过式 2 进行模拟^[51,67], 发现固碳胶凝材料矿相经过浇筑成型和压制成型后, 在碳化反应过程中体现出的 n 值与理论值有不同程度的偏差。Ashraf 等研究了高水固比(0.40)的净浆体系在低 CO_2 浓度(15%)和不同温度(35 °C、45 °C 和 60 °C)的反应动力学, 在由相界面控制的第 1 阶段, n 值均低于理论值 1, 在 0.58~0.83 之间; 在气体扩散控制的第 2 阶段, n 值

普遍在 1.7~3.3 之间。赵思雪等研究了 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 在 21 d 长龄期碳化养护过程中反应动力学, 发现第二阶段的 n 值在 5.88, 远高于 2 的理论值。这可能是因为 Jander 模型虽然采用的是球体三维模型, 但本质上依然建立在抛物线定律的基础上(即由平面推导而来)。因此 Jander 方程仅适用于反应程度较低时, 与实验偏差过大, 尤其对于密实基体的碳矿化反应过程来说偏差可能会更大, 这也进一步体现出密实体扩散过程更为复杂。赵思雪等根据钙质产物层中的钙氧比以及硅质产物层中钙硅比的不同发展趋势, 揭示出 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的多级碳化反应控制机制, 如表 3 所示:

表 3 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 多阶段碳化反应机理^[51]
Table 3 Multi-step carbonation reaction mechanism of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ^[51]

Reaction stage	Rate-limiting step	Description
First stage	Phase-boundary controlled,	Less affected by CO_2 diffusion or its partial pressure. A higher ion concentration or the presence of seeding is conducive for the progression of reaction
Second stage	CO_2 diffusion through the product layer	A product layer is formed and will be densified by a high partial pressure. Thus gradual increase in partial pressure is beneficial for a more uniform reaction profile
Third stage	CO_2 diffusion and the dissolution of calcium ions	Matrix is gradually densified. CO_2 diffusion is restricted and Ca^{2+} is deficient, leading to the preferential formation of aragonite. The addition of polar groups can accelerate ion dissolution and more generation of calcite

4 固碳胶凝材料的种类与应用

基于组成固碳胶凝材料的 3 种主要矿相, 固碳胶凝材料可以分为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 体系、 C_3S_2 体系和 CS 体系, 表 4 为已完成中试的 3 种固碳胶凝材料体系的矿相组成与制备及应用碳足迹。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 体系以 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 为主要矿物相, 同时伴有少量的 C_2AS 和 C_3S_2 , 在

3 种体系中钙含量最高, 因此制备碳排放和应用固碳量均为最高, 综合碳排放大约为 483 kg/t。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 体系由于其主要矿相 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 在形成过程中产生自粉化效应, 熟料无需粉磨。 C_3S_2 体系以 C_3S_2 为主要矿物相, 部分该体系的固碳胶凝材料以 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 为次要矿物相, 在 3 种体系中理论固碳量处于中等水平。含有一定量 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的 C_3S_2 体系固碳胶凝材料同样能

表 4 固碳胶凝材料的矿相组成与碳足迹
Table 4 Mineral composition and CO_2 footprint of different carbonatable binders

Type	$\gamma\text{-C}_2\text{S}$ type		C_3S_2 type	CS type
Reference	[58]	[71]	[69]	[72]
Ca/Si ratio	2.4	1.9	1.5	1.2
Mineral composition	$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	57.9	85.1	12.8
	C_3S_2		9.5	50.0
	CS			3.0
	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	21.3	1.1	2.1
	C_2AS		2.8	24.7
	C_3A	4.2		
	C_4AF	14.5		0.6
	Amorphous		1.5	24.4
	f-CaO	<0.5	<0.5	<1.0
	SiO_2		1.0	1.9
Sintering heat consumption per ton of clinker/kJ	2694	2499	2281	2024
Carbon emission per ton of carbonatable binder during production/kg	773	725	679	522
Carbon sequestration per ton of carbonatable binder during application (based on 50% η)/kg	202	242	223	134
Actual carbon emission per ton of carbonatable binder/kg	571	483	456	388

在冷却过程中自然粉化成粉末,但相较于 γ -C₂S 体系其自粉化后的粉末颗粒更粗,往往仍然需要进行一定的粉磨。由于 C₃S₂ 通过高温烧成只能制备出一种晶型,所以该体系在工业化制备过程中受杂质元素影响较小,是最能稳定制备的固碳胶凝材料。CS 体系以 α -CS 为主要矿相,以 C₃S₂ 为次要矿相,在 3 种体系中理论固碳量最低(134 kg/t),同时生产过程中的钙质原材料消耗和烧成温度要低于另外两种体系,综合碳排放在 388 kg/t。但该体系的固碳胶凝材料由于低共熔点温度较低^[70],在烧成过程中一方面铝元素极易固溶进入硅酸钙生成大量无定形相导致硅酸钙失去碳化活性,另一方面在烧成过程轻微的温度波动就会生成大量液相导致窑内出现结皮结圈等问题。

γ -C₂S 体系的研究以河南理工大学管学茂团队和武汉理工大学王发洲团队为代表。武汉理工大学联合企业完成了基于电石渣的自粉化 γ -C₂S 固碳胶凝材料的中试,其中 γ -C₂S 的含量在 80% 以上,同时由于工业原料所含微量铁、铝元素的引入而生成少量 C₂AS 和 C₄AF 矿相,24 h 抗压强度超过 150 MPa。目前,该技术团队相继开发出固碳人造石材、固碳纤维板、固碳加气混凝土等系列固碳建材制品,并完成中试。盐城工学院的侯贵华团队开发出以 C₃S₂ 为主要矿相、含少量 γ -C₂S 和 CS 的自粉化熟料,并完成中试。CS 体系固碳胶凝材料由美国一家公司研发,并完成总计 5 000 t 的工业化生产,主要应用领域为预制板与砌块。

5 结论与展望

固碳胶凝材料是一种以 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS 等非水硬性硅酸钙为主要矿相组成的新型胶凝材料,具有低钙、高碳化活性与高胶凝性等特点,通过压制、浇筑等多种成型工艺制备得到制品坯体,继而在工业窑炉烟气 CO₂ 的碳化养护下快速形成以碳酸钙和硅凝胶为主要组成的基体结构,最终得到人造板材、加气混凝土等建材产品,实现工业窑炉烟气 CO₂ 的高效建材化利用,是推动中国“双碳”目标实现的重要技术途径之一。

固碳胶凝材料大致可分为 γ -C₂S 体系、C₃S₂ 体系和 CS 体系 3 种。目前 3 种体系均已完成中试,部分已实现产业化,但仍没有大规模推广应用。亟需开展以下工作以加快固碳胶凝材料在中国的建材化应用。

首先,固碳胶凝材料的反应模式不同于传统硅

酸盐水泥,是一个气体由外到内的多介质传输过程,这也导致固碳胶凝材料在建材化过程中面临产品做不大的窘境,限制了固碳胶凝材料的应用范围。需要在明晰碳化反应多步多介质传输机制的基础上,优化制品材料体系设计方法与碳化养护工艺,开发内养护等反应效能提升技术以突破现有 CO₂ 的单一传输路径限制。

其次,固碳胶凝材料的碳化反应导致制品内部碱度降低,对配筋制品的钢筋保护不够,由此可能导致钢筋锈蚀的耐久性劣化问题,降低其服役寿命;同时,碳化制品的收缩、徐变等长期体积稳定性问题也缺乏研究。需要系统研究碳化制品中氯离子等侵蚀介质传输过程与钢筋锈蚀失效机制,研究碳化制品在养护与服役期间的体积变形与开裂敏感性,开发配筋碳化制品的耐久性提升方法。

最后,固碳胶凝材料的标准体系缺乏,严重影响相关技术在科研院所、生产企业与监管企业的有效传播。亟需各界人士统一认识,尽快启动固碳胶凝材料生产、检测与应用标准的制订,在此基础上推动固碳胶凝材料的规模化制备与应用,以此反馈指导优化其矿相设计、性能检测与应用等关键技术,最终建成基于固碳胶凝材料的工业窑炉烟气 CO₂ 高效建材化利用技术体系并形成规模化固碳能力。

参考文献:

- [1] 高长明. 2050年世界及中国水泥工业发展预测与展望[J]. 新世纪水泥导报, 2019, 25(2): 1-3, 6.
GAO Changming. Cem Guide for New Epoch (in Chinese), 2019, 25(2): 1-3, 6.
- [2] 数字水泥2020[J]. 中国水泥, 2021(3): 14-15.
Digital Cement 2020[J]. China Cement, 2021(3): 14-15.
- [3] 李琛, 董诗婕. 碳达峰碳中和背景下水泥行业结构调整之路[J]. 中国水泥, 2021(9): 10-15.
LI Chen, DONG Shijie. China Cem(in Chinese), 2021(9): 10-15.
- [4] 中国建筑材料工业碳排放报告(2020年度)[J]. 中国建材, 2021, 7(4): 59-62.
Report on carbon emissions from China's construction materials industry (2020)[J]. China Build Mater(in Chinese), 2021, 7(4): 59-62.
- [5] Technology roadmap - Low-carbon transition in the cement industry[R]. International energy agency, April 2018, p66
- [6] 王栋. CO₂捕集与资源化利用技术研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(4): 481-484.
WANG Dong. Environ Prot Chem Ind(in Chinese), 2021, 41(4): 481-484.
- [7] PLAZA M G, MARTÍNEZ S, RUBIERA F. CO₂ capture, use, and storage in the cement industry: State of the art and expectations[J]. Energies, 2020, 13(21): 5692.

- [8] 张宾, 赵有强, 林永权, 等. 水泥工业二氧化碳循环利用现状[J]. 中国水泥, 2021(4): 75–81.
ZHANG Bin, ZHAO Youqiang, LIN Yongquan, et al. China Cem(in Chinese), 2021(4): 75–81.
- [9] YOUNG J F, BERGER R L, BREESE J. Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂[J]. J Am Ceram Soc, 1974, 57(9): 394–397.
- [10] BERGER R L, YOUNG J F, LEUNG K. Acceleration of hydration of calcium silicates by carbon dioxide treatment[J]. Nat Phys Sci, 1972, 240(97): 16–18.
- [11] BUKOWSKI J M, BERGER R L. Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates[J]. Cem Concr Res, 1979, 9(1): 57–68.
- [12] RENFORTH P, WASHBOURNE C L, TAYLDER J, et al. Silicate production and availability for mineral carbonation[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(6): 2035–2041.
- [13] KREVER S C M, LACKNER K S. Enhancing serpentine dissolution kinetics for mineral carbon dioxide sequestration[J]. Intl J Green Gas Control, 2011, 5(4): 1073–1080.
- [14] WANG T, YI Z W, GUO R N, et al. Particle carbonation kinetics models and activation methods under mild environment: The case of calcium silicate[J]. Chem Eng J, 2021, 423(23): 130157.
- [15] MIN Y J, JUN Y S. Wollastonite carbonation in water-bearing supercritical CO₂: Effects of water saturation conditions, temperature, and pressure[J]. Chem Geol, 2018, 483: 239–246.
- [16] OLAJIRE A A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂[J]. J Petrol Sci Eng, 2013, 109: 364–392.
- [17] SILVA P D, BUCEA L, MOOREHEAD D R, et al. Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure[J]. Cem Concr Compos, 2006, 28(7): 613–620.
- [18] MU Y, LIU Z, WANG F. Comparative study on the carbonation activated calcium silicates as sustainable binders: Reactivity, mechanical performance and microstructure[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(7): 7058–7070.
- [19] MO L, PANESAR D K. Accelerated carbonation—A potential approach to sequester CO₂ in cement paste containing slag and reactive MgO[J]. Cem Concr Compos, 2013, 43: 69–77.
- [20] DUNG N T, UNLUER C. Development of MgO concrete with enhanced hydration and carbonation mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2018, 103: 160–169.
- [21] UNLUER C, AL-TABBAA A. Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions[J]. Cem Concr Res, 2014, 59: 55–65.
- [22] RUAN S, UNLUER C. Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production[J]. J Clean Prod, 2016, 137(20): 258–273.
- [23] 丁卫青, 龚秀美, 沈卫国, 等. 低碳水泥与水泥工业低碳化的几个误区[J]. 新世纪水泥导报, 2015, 21(1): 7–12.
DING Weiqing, GONG Xiumei, SEHN Weiguo, et al. Cem Guide New Epoch(in Chinese), 2015, 21(1): 7–12.
- [24] GERDEMANN S J, O'CONNOR W K, DAHLIN D C, et al. *Ex situ* aqueous mineral carbonation[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(7): 2587–2593.
- [25] KWAK J H, HU J, HOYT D W, et al. Metal carbonation of forsterite in supercritical CO₂ and H₂O using solid state ²⁹Si, ¹³C NMR spectroscopy[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(9): 4126–4134.
- [26] MAROTO-VALER M M, FAUTH D J, KUCHTA M E, et al. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration[J]. Fuel Process Technol, 2005, 86(14/15): 1627–1645.
- [27] LIN P C, HUANG C W, HSIAO C T, et al. Magnesium hydroxide extracted from a magnesium-rich mineral for CO₂ sequestration in a gas-solid system[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(8): 2748–2752.
- [28] HUIJGEN W, RUIJG G J, COMANS R, et al. Energy consumption and net CO₂ sequestration of aqueous mineral carbonation[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(26): 9184–9194.
- [29] BALÁŽ P, TURIANICOVÁ E, FABIÁN M, et al. Structural changes in olivine (Mg, Fe) ₂SiO₄ mechanically activated in high-energy mills[J]. Int J Mineral Process, 2008, 88(1/2): 1–6.
- [30] 冯修吉, 闵新民, 陶从喜. 应用量子化学算法研究硅酸二钙的结构与性能[J]. 武汉工业大学学报, 1994, 16(2): 1–6.
FENG Xiuji, MIN Xinmin, TAO Congxi. J Wuhan Univ Technol(in Chinese), 1994, 16(2): 1–6.
- [31] 张文生, 张江涛, 叶家元, 等. 硅酸二钙的结构与活性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1663.
ZHANG Wensheng, ZHANG Jiangtao, YE Jiayuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1663.
- [32] GROVES G W. Phase transformations in dicalcium silicate[J]. J Mater Sci, 1983, 18(6): 1615–1624.
- [33] MILANI S, COMBONI D, LOTTI P, et al. Crystal structure evolution of CaSiO₃ polymorphs at earth's mantle pressures[J]. Minerals, 2021, 11(6): 652.
- [34] DAMBRAUSKAS T, BALTAKYS K, EISINAS A, et al. A study on the thermal stability of kilchoanite synthesized under hydrothermal conditions[J]. J Therm Anal Calorim, 2017, 127(1): 229–238.
- [35] AGRELL S O, GAY P. Kilchoanite, a polymorph of rankinite[J]. Nature, 1961, 189(4766): 743.
- [36] SMIGELSKYTE A, SIAUCIUNAS R, HILBIG H, et al. Carbonated rankinite binder: effect of curing parameters on microstructure, strength development and durability performance[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 14462.
- [37] WANG K, REN L, YANG L. Excellent carbonation behavior of rankinite prepared by calcining the C–S–H: Potential recycling of waste concrete powders for prefabricated building products[J]. Materials, 2018, 11(8): 1474.
- [38] ZHANG H, CHEN J, SHAO R, et al. The usage of rankinite for carbon capture and storage and carbonation kinetics[J]. Energ Source, Part A, 2018, 40(13): 1629–1646.
- [39] LIU S, ZHANG L, XUAN D, et al. Enhanced carbonation reactivity of wollastonite by rapid cooling process: Towards an ultra-low calcium CO₂ sequestration binder[J]. Constr Build Mater, 2021, 299: 124336.
- [40] LI Z, HE Z, SHAO Y. Early age carbonation heat and products of tricalcium silicate paste subject to carbon dioxide curing[J]. Materials, 2018, 11(5): 730.
- [41] WANG T, HUANG H, HU X, et al. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate[J]. Chem Eng J, 2017, 323: 320–329.
- [42] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials[J]. J Mater Sci, 2016, 51(13): 6173–6191.
- [43] MU Y, LIU Z, WANG F, et al. Carbonation characteristics of γ -dicalcium silicate for low-carbon building material[J]. Constr Build Mater, 2018, 177: 322–331.

- [44] 穆元冬. 硅酸钙矿物碳酸化固化机理及其材料性能提升机制研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
MU Yuandong. Carbonation-induced hardening mechanism of calcium silicate minerals and the performance-enhancing strategies of the carbonated materials(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [45] MORSE J W, ARVIDSON R S, LÜTTGE A. Calcium carbonate formation and dissolution[J]. *Chem Rev*, 2007, 107(2): 342–381.
- [46] CHANG R, CHOI D, KIM M H, et al. Tuning crystal polymorphisms and structural investigation of precipitated calcium carbonates for CO₂ mineralization[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(2): 1659–1667.
- [47] CHANG R, KIM S, LEE S, et al. Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: A review of the carbonate crystallization and polymorphism[J]. *Front Energy Res*, 2017, 5: 17.
- [48] ZHOU G T, YAO Q Z, FU S Q, et al. Controlled crystallization of unstable vaterite with distinct morphologies and their polymorphic transition to stable calcite[J]. *Eur J Mineral*, 2010, 22(2): 259–269.
- [49] GRUVER R M. Differential thermal-analysis studies of ceramic materials: I, characteristic heat effects of some carbonates[J]. *J Am Ceram Soc*, 1950, 33(3): 96–101.
- [50] SANTOS R M, CEULEMANS P, VAN GERVEN T. Synthesis of pure aragonite by sonochemical mineral carbonation[J]. *Chem Eng Res Design*, 2012, 90(6): 715–725.
- [51] ZHAO S, LIU Z, WANG F, et al. Effect of extended carbonation curing on the properties of γ -C₂S compacts and its implications on the multi-step reaction mechanism[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(19): 6673–6684.
- [52] MU Y, LIU Z, WANG F, et al. Effect of barium doping on carbonation behavior of γ -C₂S[J]. *J CO₂ Util*, 2018, 27: 405–413.
- [53] ZHAO S, LIU Z, MU Y, et al. Effect of chitosan on the carbonation behavior of γ -C₂S[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 111: 103637.
- [54] KHAN R I, ASHRAF W, OLEK J. Amino acids as performance-controlling additives in carbonation-activated cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 147: 106501.
- [55] ZHAO S, LIU Z, WANG F. Carbonation reactivity enhancement of γ -C₂S through biomineralization[J]. *J CO₂ Util*, 2020, 39: 101183.
- [56] GUAN X, LIU S, FENG C, et al. The hardening behavior of γ -C₂S binder using accelerated carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 114: 204–207.
- [57] 明心昭, 刘志超, 王发洲, 等. Al₂O₃掺杂对 γ -C₂S碳化性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(6): 2003–2010.
MING Xinzhaoh, LIU Zhichao, WANG Fazhou, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2021, 40(6): 2003–2010.
- [58] 管学茂, 邱满, 刘松辉, 等. 自粉化低碳水泥的制备及其碳化硬化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(11): 1558–1562.
GUAN Xuemao, QIU Man, LIU Songhui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(11): 1558–1562.
- [59] FANG Y, CHANG J, SHANG X. The role of β -C₂S and γ -C₂S in carbon capture and strength development[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(10): 4417–4424.
- [60] ZHANG H, CHEN J, SHAO R, et al. The usage of rankinite for carbon capture and storage and carbonation kinetics[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Util Environ Effects*, 2018, 40(13): 1629–1646.
- [61] SMIGELSKYTE A, SIAUCIUNAS R, HILBIG H, et al. Carbonated rankinite binder: effect of curing parameters on microstructure, strength development and durability performance[J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 14462.
- [62] WANG K, REN L, YANG L. Excellent carbonation behavior of rankinite prepared by calcining the CSH: Potential recycling of waste concrete powders for prefabricated building products[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1474.
- [63] 管学茂, 魏红珊, 马小娥, 等. C₃S₂矿物的加速碳化硬化过程[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(6): 900–905.
GUAN Xuemao, WEI Hongshan, MA Xiaoe, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2018, 21(6): 900–905.
- [64] LIU S, ZHANG L, XUAN D, et al. Enhanced carbonation reactivity of wollastonite by rapid cooling process: Towards an ultra-low calcium CO₂ sequestration binder[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 299: 124336.
- [65] ZHANG C, LIU S, LUO S, et al. Effects of sodium doping on carbonation behavior of α -CS[J]. *Cem Concr Compos*, 2022: 104607.
- [66] ASHRAF W, OLEK J, JAIN J. Microscopic features of non-hydraulic calcium silicate cement paste and mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 100: 361–372.
- [67] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 93: 85–98.
- [68] CAMERINI R, POGGI G, CHELAZZI D, et al. The carbonation kinetics of calcium hydroxide nanoparticles: A Boundary Nucleation and Growth description[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 547: 370–381.
- [69] HOU G, CHEN J, LU B, et al. Composition design and pilot study of an advanced energy-saving and low-carbon rankinite clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 127: 105926.
- [70] TAYLOR H F W. *Cement chemistry*[M]. London: Thomas Telford, 1997.
- [71] LV C, LIU Z, WANG F, et al. Phase evolution and pulverization mechanism of self-pulverizing carbonatable clinkers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 106(2): 1391–1412.
- [72] RIMAN R E, GUPTA S, ATAKAN V, et al. Bonding element, bonding matrix and composite material having the bonding element, and method of manufacturing thereof[P]. US20130122267A1. 2013.