

低钙水泥熟料矿物水化活性、性能及其制备熟料的发展

张文生, 曹立学, 郅 晓, 刘 垒, 任雪红, 叶家元

(中国建筑材料科学研究总院有限公司, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

摘 要:与硅酸三钙相比, 硫铝酸钙、硅酸二钙和硫硅酸钙等具有钙含量低、烧成温度低和 CO_2 排放量少的特点, 属于低钙水泥熟料矿物。发展以低钙矿物为主要组成的水泥熟料是水泥低碳发展的重要方向。本文在分析硫铝酸钙、硅酸二钙和硫硅酸钙 3 种低钙矿物的活性、水化和性能发展的基础上, 分别对以低钙矿物为主要矿物的硫铝酸盐水泥熟料、高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的水化和性能发展, 硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料的制备、水化和性能优化进行了综合评述。同时, 鉴于石膏在低钙水泥熟料水化方面具有重要影响, 综述了石膏在几种低钙水泥中的作用。文章以期运用硫铝酸钙、硅酸二钙和硫硅酸钙等矿物制备低钙水泥熟料提供参考。

关键词: 硫铝酸钙; 硅酸二钙; 硫硅酸钙; 石膏; 低钙水泥熟料

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2465-13

网络出版时间: 2023-06-25



Development on Hydration Activity, Properties of Low-Calcium Minerals and Its Clinkers

ZHANG Wensheng, CAO Lixue, ZHI Xiao, LIU Lei, REN Xuehong, YE Jiayuan

(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024)

Abstract: Low-calcium clinker minerals (*i.e.*, ye'elimite, belite and ternesite) have lower calcium content, reduced firing temperature, and decreased CO_2 emission, compared to alite. The development of clinkers primarily composed of these low-calcium minerals represents a significant direction for the sustainable, low-carbon evolution of cementitious materials. This review represented the hydration and performance development of ye'elimite, belite and ternesite, the hydration and performance development of calcium sulfoaluminate cement and belite-ye'elimite-ferrite cement, as well as the preparation, hydration and performance optimization of belite-ye'elimite-ternesite, respectively, with both low-calcium minerals as major minerals. Meanwhile, the effect of gypsum on the low-calcium cement was discussed due to its crucial influence in the hydration of cement clinker. This review could provide a reference for the synthesis of low-calcium clinkers primarily using ye'elimite, belite and ternesite.

Keywords: ye'elimite; belite; ternesite; gypsum; low-calcium clinkers

硅酸盐水泥因其原材料易得、生产工艺成熟、性能稳定等优点, 在水泥工业中一直占据主导地位。硅酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S)是硅酸盐水泥熟料中的主要矿物, 一般占熟料矿物组成的 50%~70%。而 C_3S 的烧成温度约为 1450°C , 其 CaO 含量占 73.7%, 烧成时所排放的 CO_2 量约为 $0.86\text{ t/t}^{[1]}$ 。显然, 高 C_3S 含量是硅酸盐水泥高能耗和高碳排放的根本原因。

与 C_3S 相比, 硫铝酸钙($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)、硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S)和硫硅酸钙($4\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaSO}_4$, $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$)等矿物具有烧成温度低、 CaO 含量及其单位质量 CO_2 排放量低的特点(如表 1)。近年来, 降低 C_3S 含量, 增加 C_2S 和 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 等矿物含量, 制备低钙水泥熟料得到了重视。以这 3 种矿物为主要的熟料有硫铝酸盐水泥熟料、

收稿日期: 2023-04-07。 修订日期: 2023-05-10。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51832006); 中国建材集团攻关专项资助项目(2021HX0304)。

第一作者: 张文生(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-07. Revised date: 2023-05-10.

First author: ZHANG Wensheng (1969—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: wensheng_zhang01@163.com

高贝利特–硫铝酸盐水泥熟料和硅酸二钙–硫铝酸钙–硫硅酸钙水泥熟料。硫铝酸盐水泥熟料的主要矿物为 C_4A_3S ，具有石灰石用量少、烧成温度低、早期性能高等特点^[2]。而高贝利特–硫铝酸盐水泥熟料中 C_2S 含量占 45%~60%、 C_4A_3S 含量占 30%~47%。与硫铝酸盐水泥熟料相比，高贝利特–硫铝酸盐水泥熟料适当降低了 C_4A_3S 的含量，增加了 C_2S 的含量。硅酸二钙–硫铝酸钙–硫硅酸钙水泥熟料则将低钙矿物 C_5S_2 引入到高贝利特–硫铝酸盐水泥熟料中，熟料矿物组成包括 C_4A_3S 、 C_2S 和 C_5S_2 等。 C_5S_2 的潜在水化活性某种条件下优于 C_2S ^[3–4]，有望使硅酸二钙–硫铝酸钙–硫硅酸钙水泥不仅早期性能快速发

展，同时使中后期性能稳定增长。

本文总结了 C_4A_3S 、 C_2S 和 C_5S_2 等低钙熟料矿物的水化活性和性能特点，在此基础上根据几种低钙水泥熟料的发展情况，分别综述了硫铝酸盐水泥熟料、高贝利特硫铝酸盐熟料的水化和性能发展。而针对近年研究较多的硅酸二钙–硫铝酸钙–硫硅酸钙水泥熟料，则综述了其制备、水化和性能优化等研究进展。同时，鉴于石膏在调控这几种熟料性能方面的重要作用，也单独分析了其应用概况或进展。最后对低钙水泥熟料的发展进行了展望，以期对运用 C_4A_3S 、 C_2S 和 C_5S_2 等矿物制备低钙水泥熟料提供参考。

表 1 几种熟料矿物的烧成温度、CaO 含量及 CO_2 排放量^[5]

Table 1 Formation temperature, CaO content and CO_2 emission of some clinker minerals^[5]

Mineral	Formation temperature/°C	CaO content/%	CO_2 of fuel emission/($kg \cdot t^{-1}$)	CO_2 of raw material emission/($kg \cdot t^{-1}$)	Total CO_2 emission/($kg \cdot t^{-1}$)
C_3S	1 350–1 450	73.7	282	578	861
C_2S	1 000–1 200	65.1	204	511	715
C_4A_3S	1 100–1 350	36.8	122	217	339
C_5S_2	1 100–1 200	58.3	154	351	505

1 低钙熟料矿物的活性发挥及性能

1.1 硫铝酸钙活性及水化

C_4A_3S 早期水化活性高，强度发展较快。 C_4A_3S 具有 2 种晶型结构：正交晶型和立方晶型。其中，立方晶型 C_4A_3S 具有更高的早期水化活性^[6]。单独水化时， C_4A_3S 仅存在 1 个主水化放热峰，且立方晶型 C_4A_3S 的水化放热峰较正交晶型 C_4A_3S 提前约 20 h；2 种晶型 C_4A_3S 复合石膏(CSH_2)后，均出现 2 个水化放热峰，水化速率加快(如图 1)^[7]。

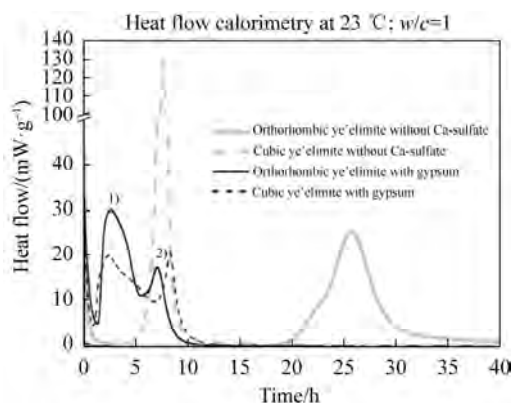
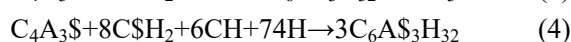
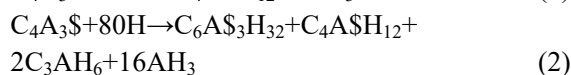
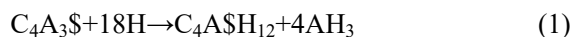


图 1 不同晶型 C_4A_3S 的水化放热曲线^[7]

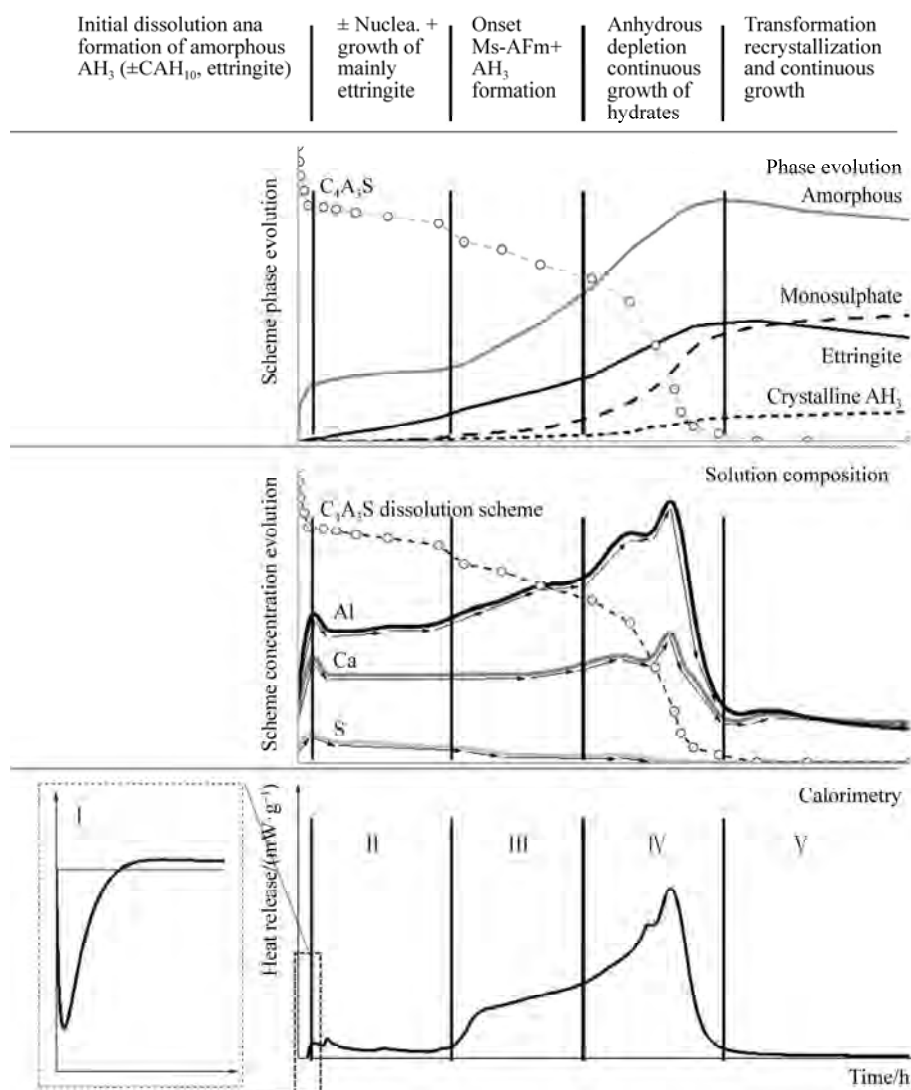
Fig. 1 Hydration heat release curve of C_4A_3S for different polymorphs^[7]

C_4A_3S 的早期水化历程可分为 5 个阶段(如图 2)：溶解阶段(I)、转化阶段(II)、自干燥阶段(III)、动态

平衡阶段(IV)和加速阶段(V)。其中：(I)和(II)2 个阶段主要发生矿物颗粒的溶解和钙矾石($C_6A_3H_{32}$, AFt)的形成，后 3 个阶段中主要是水化产物 AFt 向单硫型水化硫铝酸钙($C_4A_3H_{12}$, AFm)的转换^[8–11]。 C_4A_3S 单独水化形成的产物有 AFm、AFt、水化铝酸钙(C_3AH_6)和氢氧化铝(AH_3)等[如式(1)、式(2)]^[12]。外掺石膏时， C_4A_3S 水化产物以 AFt 和 AH_3 为主[如式(3)]。 CSH_2 和氢氧化钙(CH)同时存在时， C_4A_3S 可发生如式(4)中的水化反应形成 AFt^[13]。



液相环境显著影响 C_4A_3S 的水化速率、水化产物的种类和形貌。高水灰比(w/c)能促进 C_4A_3S 单矿的水化速率，加快 AFt 的形成^[14]。液相环境加入 CH 能促进 C_4A_3S 的水化，并形成更多 AFm 相^[13]； $C_{12}A_7$ 增加了溶液中的钙、铝离子浓度，加速正交晶型 C_4A_3S 的水化，但会延缓立方晶型 C_4A_3S 的水化速率^[14]。当液相环境 pH 值在 10.0~11.5 范围时， C_4A_3S 的水化产物主要为 AFt^[15–18]；当 pH 值大于 13.0 时，AFt 会向 AFm 转变^[8–11]。适量碱金属离子提高了 C_4A_3S 的早期水化放热速率，影响 AFt 的生成及形貌，并形成 U 相($4CaO \cdot 0.9Al_2O_3 \cdot 1.1SO_3 \cdot 0.5Na_2O \cdot 16H_2O$)^[19]。

图 2 C_4A_3S 早期水化的相演变、离子浓度和相应的水化阶段^[14]Fig. 2 Phase evolution, ion concentration and corresponding hydration stages of early hydration of C_4A_3S ^[14]

1.2 硅酸二钙的活性激发及性能

C_2S 有 α 型、 α'_H 型、 α'_L 型、 β 型和 γ 型等 5 种晶型。除 γ - C_2S 无水硬性外, 其余几种晶型均具有水化活性, 但水化较慢, 水化放热较低。其水化反应活性大小顺序依次为 α - C_2S 、 α'_H - C_2S 、 β - C_2S 、 α'_L - C_2S 、 γ - C_2S ^[20]。因此, 如何激发 C_2S 活性一直是其研究重点。

激发 C_2S 活性方法主要包括: 低温烧成、离子掺杂和改善液相环境。低温烧成制备的 C_2S 具有较多晶格缺陷, 具有较高的水化活性^[21-26]。离子掺杂活化是指通过引入掺杂 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 Fe_2O_3 、 SO_3 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 和 NaF 等氧化物, 使外来离子固溶进入 C_2S 晶体结构中, 改变 Ca 的不规则配位数^[27]、M—O 键离子/共价构成及 O 周围化学环境变化等关键结构参数, 提升其水化活性^[28-31]。其

中, B_2O_3 、 Al_2O_3 掺杂活化 C_2S 的效果最佳, 且随掺杂含量的增加, 水化活性增大^[32]。 C_2S 掺杂 1.5% Al_2O_3 (质量分数)后, 28 d 抗压强度提高约 270%^[33-34]。 B^{3+} 在 C_2S 熟料矿物结构中的固溶受碱金属离子影响。不含碱时, B^{3+} 通过取代 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 形成 $Ca_{2-x}B_x(SiO_4)_{1-x}(BO_4)_x$ 固溶体。存在 Na 时, 四面体硼酸盐阴离子团 BO_4^{5-} 转变为三角形平面的 BO_3^{3-} 阴离子团, 形成 $Ca_{2-x}Na_x(SiO_4)_{1-x}(BO_3)_x$ ^[35]。 P 、 S 除了引起晶格畸变外, 还会导致位错密度的增加和晶界形貌的转变, 这些离子的修饰作用会降低 β 晶型的吉布斯自由能, 使其在室温下稳定^[36]。 Mg 掺杂也能引起 α'_L 和 β - C_2S 的晶格畸变, 但会减少 α'_L 和 β - C_2S 活性位点数量和完全局域化的有效电荷, 降低 α'_L 和 β - C_2S 的水化活性^[20]。

改善液相环境是指在 C_2S 水化溶液中引入 Li^+ 、

Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等离子,提高 C_2S 溶解速率^[33–34,37–42],使 C_2S 水化活性于早期释放,促进 C-S-H 凝胶成核、沉淀和结构改变^[43]。其中,碳酸盐溶液可同时发挥碱金属离子和碳酸根离子的双重激发作用:一方面,碱金属离子可通过键合取代的方式进入 C-S-H 凝胶产物结构中,形成聚合度较高的 C-(R)-S-H 凝胶;

另一方面,碳酸根离子可以促进 C_2S 发生碳化反应。两方面共同作用提高了 C_2S 的早期抗压强度(如图3)^[33]。水化溶液中含有 NaAlO_2 时,溶液中 Na^+ 的正电荷与 C-(A)-S-H 凝胶中负电荷之间的静电吸引作用,提高了水化产物的弹性模量和纳米力学性能。水化28 d后,掺有 NaAlO_2 浆体的抗压强度较水溶液养护样品的提高了约30%^[34]。

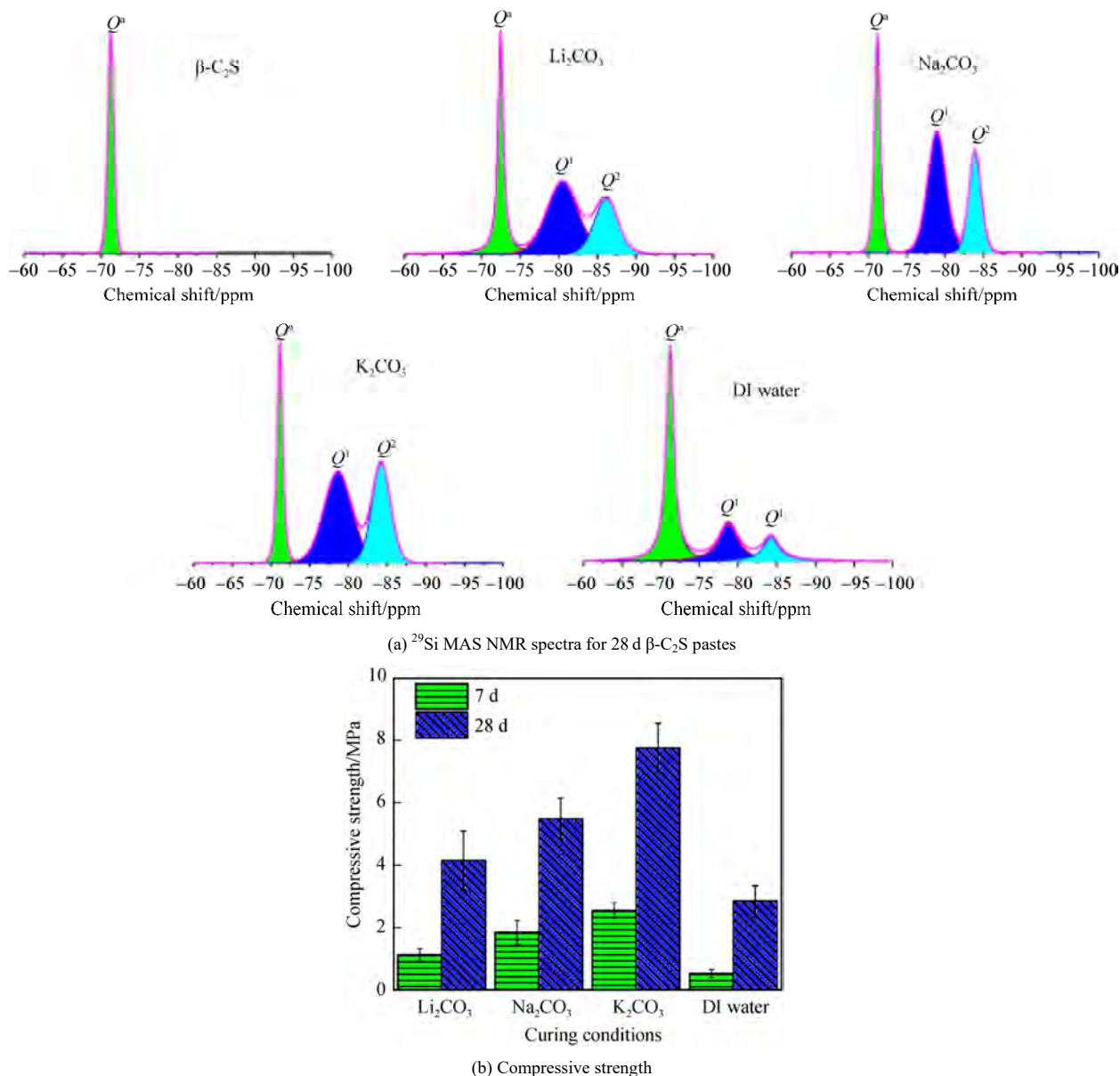


图3 碳酸盐溶液对 C_2S 水化产物结构及抗压强度的影响^[33]

Fig. 3 Effect of carbonate solutions on the structure and compressive strength of C_2S hydration products^[33]

1.3 硫硅酸钙的活性激发及性能

C_5S_2 曾被视为惰性矿物而避免其在硫铝酸盐水泥熟料中存在^[44]。近年研究发现, C_5S_2 不仅具有一定的水化潜能,而且在含铝的液相环境中具有更高的水化活性,其水化活性高于 C_2S ^[3,45–46]。

C_5S_2 单矿水化产生 C-S-H 凝胶、 C_2SH_2 和 CH (如图4)^[4]。1次煅烧且急冷制得的 C_5S_2 单矿具有较高的早期水化活性(如图5)。各龄期内水化程度和抗压强度均明显高于1次煅烧并随炉冷却和2次煅烧并鼓风急冷等2种制度制备的样品^[4]。高养护

湿度, 能够促进 C_5S_2 的水化^[47]; 饱和湿度下, 高养护温度促进了 C_5S_2 的水化: 养护温度从 20 °C 提

高至 50 °C 后, C_5S_2 的 180 d 净浆抗压强度提高约 70 MPa^[48]。

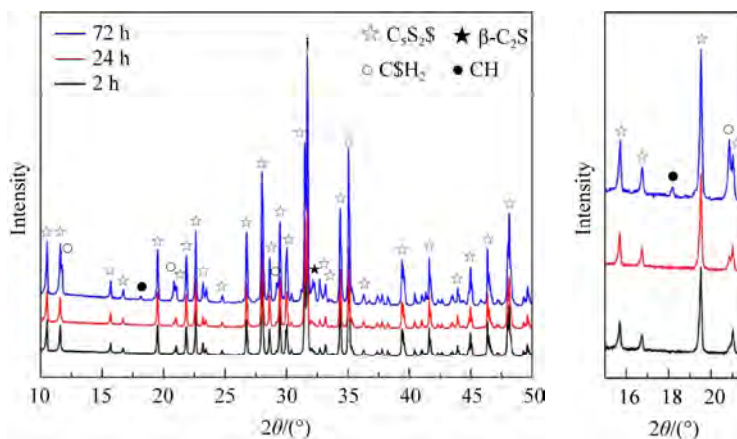
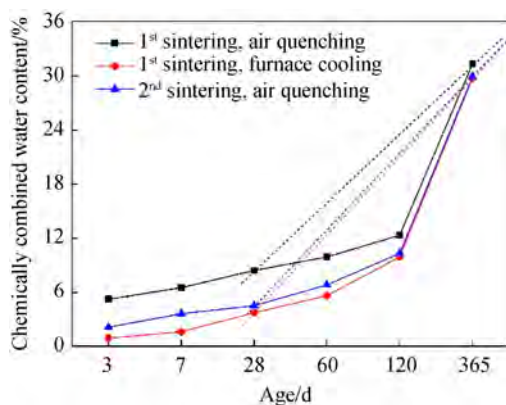
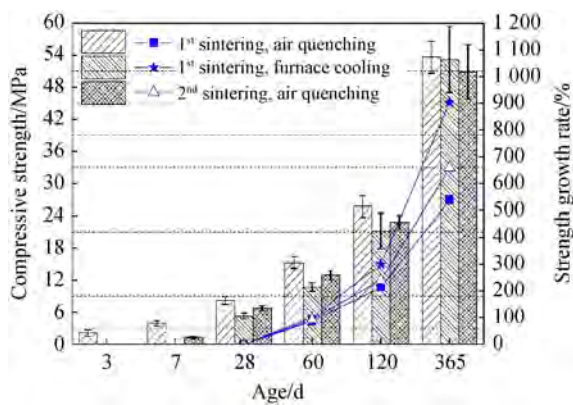


图 4 C_5S_2 水化不同龄期的产物^[4]

Fig. 4 Hydration products at different ages of C_5S_2 pastes^[4]



(a) Chemically combined water content



(b) Compressive strength

图 5 煅烧制度对硫硅酸钙水化产物、化学结合水含量及抗压强度的影响^[4]

Fig. 5 The influence of sintering procedure on the chemically combined water content and compressive strength of ternesite pastes^[4]

P^{5+} 、碱金属离子单掺均能加速 C_5S_2 的水化^[49], 其中碱金属离子掺杂增加了 C_5S_2 水化产物 C-S-H

凝胶的聚合度, 延长硅链长度^[50]; 0.2% K_2O 和 0.1%~0.2% Na_2O 的掺杂对 C_5S_2 早期水化活性的影响小, 但复掺 MgO 、 MnO_2 后提高了 C_5S_2 的水化程度^[51]。 C_3A 、 CA 、 $C_{12}A_7$ 和 C_4A_3 四种含铝矿物均能促进 C_5S_2 的早期水化放热, 但其对 C_5S_2 的水化促进作用不同, 协同水化产物也存在差异(如表 2)。4 种含铝矿物促进 C_5S_2 水化的效果从高到低依次为 $C_{12}A_7 \approx CA > C_3A > C_4A_3$ ^[45-46]。

表 2 浆体水化 7 d 的产物及累积放热^[45-46]

Table 2 Products and cumulative exothermic heat in 7 d pastes hydration (25 °C)^[45-46]

Sample	Hydration products	7 d cumulative exothermic heat/(J·g ⁻¹)
C_5S_2	C-S-H, C $\bar{S}$, C_2S , CH	43
$C_5S_2 + CA$	AFm, C_2ASH_8 , C_2S	1 076
$C_5S_2 + C_3A$	AFm, C_3AH_6 , CH, C_2S	885
$C_5S_2 + C_{12}A_7$	AFm, C_2ASH_8 , C_2S	1 043
$C_5S_2 + C_4A_3$	AFm, C_2S	630

此外, 液相环境中的 $Al(OH)_4^-$ 改变了 C_5S_2 颗粒的表面活化能, 加速其溶解产生 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 和 SO_4^{2-} , 促进 AFt、AFm、水化钙铝黄长石(C_2ASH_8)和 C-S-H 凝胶的形成^[46], 这表明含铝矿物与含铝液相均可促进 C_5S_2 的早期水化进程。

2 低钙水泥熟料的水化及性能

2.1 硫铝酸盐水泥熟料的水化及性能

硫铝酸盐(CSA)水泥以 C_4A_3 、 C_2S 和铁相为主要矿物组成的 CSA 熟料与石膏、混合材等粉磨而成。按照熟料铁相含量一般分为: 普通硫铝酸盐水

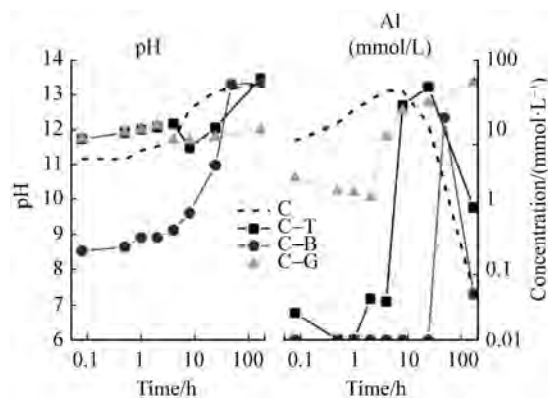
泥和高铁硫铝酸盐(铁铝酸盐)水泥两种系列, 统称“第三系列水泥”^[52]。相对于硅酸盐水泥(PC), 硫铝酸盐水泥熟料制备过程中石灰石用量减少约 50%, 熟料烧成温度降低 100~200 °C, 二氧化碳排放量减少 0.25~0.35 t/t 熟料^[1,53–55], 也可利用某些工业废弃物^[56–58]。

CSA 水泥的水化和性能主要受 C_4A_3S 水化影响。未掺石膏时, C_4A_3S 水化形成 C_4AH_x 、 C_2AH_8 、 CAH_{10} 或 AFm 等产物; 二水石膏加速 C_4A_3S 的水化, 促进 AFt 的快速成核和生长。只要体系中存在硫酸根, AFt 和 AH_3 的形成就会持续。在硫酸根耗尽后, AFm 的形成才成为主导反应^[59]。受缓凝剂种类和孔溶液离子种类等因素影响, CSA 会在水化不同阶段形成不同稳定性的水化产物, 影响水泥力学性能发展^[59–63]。酒石酸盐和葡萄糖酸盐通过抑制钙矾石的沉淀和生长来延缓水泥水化。硼砂通过抑制 C_4A_3S 的溶解, 降低孔溶液的 pH 来延缓 C_4A_3S 的水化。缓凝效果的大小顺序依次为硼砂、葡萄糖酸钠、酒石酸(如图 6)^[14]。 C_4A_3S 水化初始阶段产生的 CAH 凝胶相, 会逐渐转变为与 AH_3 结合更稳定的其它微晶相, 如 C_2AH_8 或 C_3AH_6 。这种转变会引起试块中自由水和化学结合水含量的变化, 影响水泥的宏观性能^[64–65]。

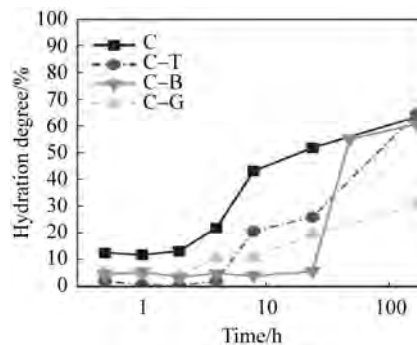
CSA 水泥硬化浆体的孔结构由有限体积的凝胶孔和小的毛细管孔(< 10 nm)组成, 相较于 PC, 它的整体孔隙结构更细^[66]。因此, CSA 浆体的吸水能力(4.30% vs 7.42%)和氧气扩散系数($1.39 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ vs. $3.95 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$)都低于 PC 浆体^[66]。CSA 混凝土在冻融环境下的相对动态模量和重量损失也都优于相同水灰比的 PC 混凝土^[67–68]。并且, 相对 PC, CSA 水泥的水化产物中 CH 的含量低, 其主要水化产物 AFt 不会与硫酸盐反应, 因此 CSA 水泥在硫酸盐化学环境中的稳定性更强^[69]。CSA 浆体中有限的 CH 以及孔溶液中高浓度的铝含量(约 26 mmol/L, PC 为 0.133 mmol/L)会降低浆体中 Ca^{2+} 浓度, 促进 C-A-S-H 的形成, 弱化 CSA 的碱骨料反应^[70], 对含有活性骨料砂浆试件的加速碱骨料反应研究表明, CSA 水泥砂浆的膨胀比 PC 低 7 倍(如图 7)^[71]。

CSA 混凝土系统的碳化程度受水灰比、石膏类型及掺量、掺合料类型及掺量、 CO_2 含量等多种因素影响^[66,72–75]。相同条件下 CSA 混凝土的碳化程度高于 PC 混凝土^[66,76], 但也有部分研究获得了相反结论^[77–78]。氯盐在 CSA 混凝土中的传输受水灰比、石膏系数(M 值)和辅助胶凝材料(SCM)的影响^[79–83]。

氯离子的传输能力随着水灰比和 M 值的减小而减小; 矿物掺合料的掺入可以提高 CSA 的抗氯离子渗透性能(如图 8)。



(a) Pore solution pH, Al^{3+} concentration



(b) Hydration degree of CSA

G—Sodium gluconate; T—Tartrate; B—Borax.

图 6 缓凝剂对孔溶液 pH 值、 Al^{3+} 浓度及 CSA 水化程度的影响^[2,60]

Fig. 6 Effect of retarders on pH and Al concentration in pore solution and hydration degree of CSA^[2,60]

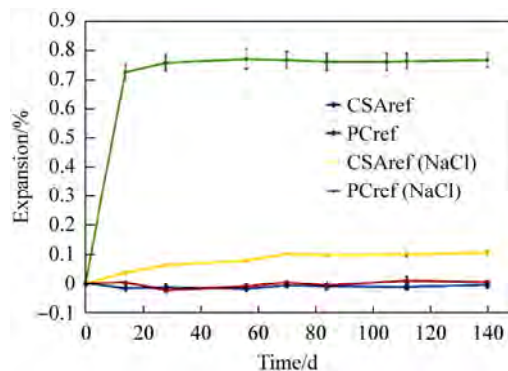


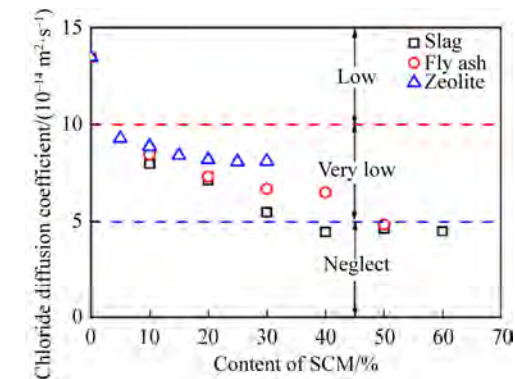
图 7 NaCl 对 PC 和 CSA 水泥砂浆膨胀的影响^[71]

Fig. 7 Effect of NaCl on the expansion of PC and CSA cement mortars^[71]

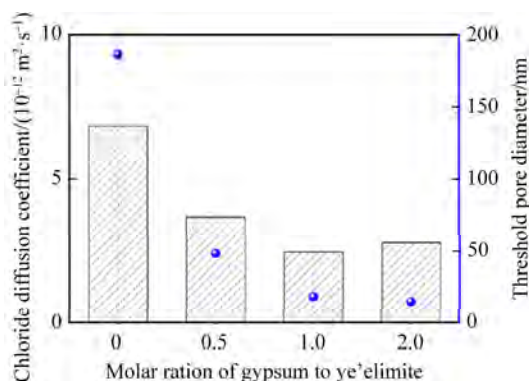
2.2 高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的水化及性能

由于 CSA 水泥存在后期强度发展不足、易倒缩等问题。近年来, 高贝利特-硫铝酸盐(BYF)水泥得到了发展^[85–86]。相较于 CSA 水泥, BYF 水泥降低

了 C_4A_3S 的含量, 增加了 C_2S 的含量。这一方面可以降低对铝矾土品位的要求, 加大对石油焦脱硫渣、粉煤灰、电石渣等固体废弃物的利用^[87]; 另一方面在性能上也能缓解早期水化过快而后期强度不增长的问题。



(a) SCM



(b) M-value

图 8 辅助胶凝材料、 M 值对氯离子扩散系数的影响^[79-84]
Fig. 8 Effect of supplementary cementitious materials, M -value on the chloride diffusion coefficient^[79-84]

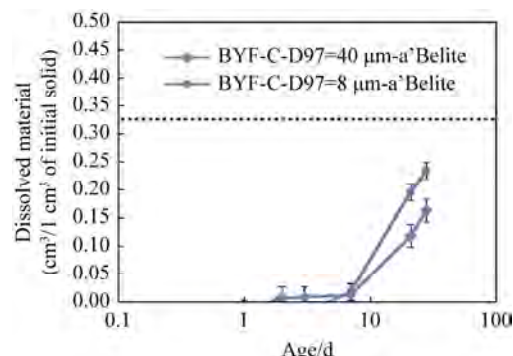
BYF 水泥力学性能发展可分为 2 个阶段: 第 1 阶段, C_4A_3S 快速水化, 一般在 1~2 d 内完成, 其水化程度约为 91%, 而 C_2S 几乎未水化。水泥水化产物以 AFt 、 $Al(OH)_3$ 和 AFm 为主^[88]; 第 2 阶段主要是 C_2S 的水化反应, 通常开始于 7 d 龄期以后, 水化速度较慢。2 个阶段之间存在较长时间的水化平缓期^[89]。因此, C_2S 矿物在 BYF 水泥中的水化反应历程对于水泥力学性能的发展至关重要, 其涉及的主要水化反应如表 3。

BYF 水泥水化浆体中高浓度的 Al^{3+} 会抑制 C_2S 的溶解与反应, 提高 pH 值可促进 $Al(OH)_3$ 结晶, 降低孔溶液中 Al^{3+} 浓度, 加速 C_2S 水化^[60]。提高水泥细度和水灰比也能促进 C_2S 水化(如图 9), 缩短 BYF 水泥上述 2 个阶段之间的水化平缓期^[88,90-92]。高养护温度提高了 BYF 水泥的水化反应速率及其 3~28 d 抗压强度^[93]。粉煤灰会影响 BYF 水泥 60 d

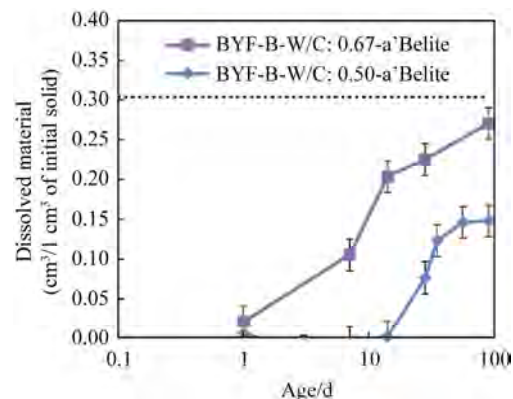
后的水化进程。与普通 BYF 水泥浆体相比, 粉煤灰促进了 C_2ASH_8 和 AFt 的形成, 并细化了微观结构^[90]。与相同水胶比的普通 BYF 水泥浆体相比, 加入 25% 粉煤灰不会造成龄期抗压强度的损失^[90]。BYF 水泥与 PC 具有同等水平的抗氯离子侵蚀性能。相同水灰比时, PC 和 BYF 水泥砂浆中埋设的钢筋, 经历相同的含氯溶液干湿循环和浸泡处理, 均未出现腐蚀迹象^[91,94]。

表 3 C_2S 在 BYF 水泥中的水化反应历程^[86,88-89]Table 3 Chemical reactions of C_2S in BYF cement^[86,88-89]

Number	Chemical reaction equation
1	$2C_2S + 4H = C_3S_2H_3 + CH$
2	$C_2S + AH_3 + 5H \rightarrow C_2ASH_8$
3	$C_2ASH_8 + C_2S + 2.2H \rightarrow C_3AS_{1.3}H_{3.4} + 1.7C_{1.7}SH_4$
4	$C_2ASH_8 + CH \rightarrow C_3ASH_4$
5	$6C_2S + 2AH_3 + 10H + C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32} \rightarrow 6CSH_2 + 3C_3A \cdot CS \cdot H_{12}$



(a) Cement fineness



(b) w/c

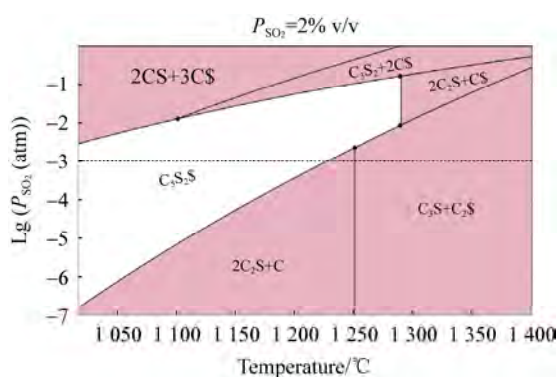
图 9 水泥细度、水灰比对 BYF 水泥中 C_2S 水化的影响^[88,90-92]Fig. 9 Effect of cement fineness, water to cement ratio on the hydration of C_2S in BYF cement^[88,90-92]

2.3 硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙水泥熟料的制备与水化

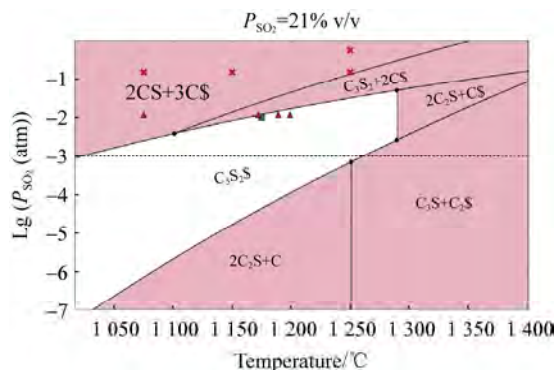
硅酸二钙-硫铝酸钙-硫硅酸钙(BYT)水泥熟料是基于 BYF 熟料基本矿物组成, 以 C_5S_2S 取代部分 C_2S 所制得的。 C_5S_2S 的热分解特性决定了 BYT 熟

料的烧成温度通常较 PC 熟料低 250 °C 左右, 较 CSA 熟料低 100 °C 以上。此外, 由于 BYT 熟料中 CaO 的含量较低, 仅为 PC 熟料的 56%~72%, BYF 熟料的 82%~90%, 使其烧成时 CO₂ 排放量通常较 PC 熟料降低约 63%, 较 BYF 熟料降低约 46%, 展现出优异的低碳特性^[95]。

BYT 熟料的制备因 C₅S₂\$ 与 C₄A₃\$ 之间热稳定性的差异, 需要采取多次煅烧、矿化掺杂和煅烧氛围调控等特殊处理手段。多次煅烧主要是通过在不同烧成温度分别烧成 C₄A₃\$ 和 C₅S₂\$。其具体方法为: 先在 1 250~1 300 °C 煅烧 30~60 min 后急冷至室温, 保证 C₄A₃\$ 的生成; 再将其重新置于 1 000~1 200 °C 温度下煅烧 60 min, 生成 C₅S₂\$, 制得 BYT 熟料^[96-97]。而 1 次煅烧则主要通过矿化掺杂, 同时控制煅烧气氛来实现: 矿化掺杂主要通过是在生料中添加 CaF、Ca₃(PO₄)₂、Na₂CO₃、CuO、Fe₂O₃ 等组分, 降低 C₄A₃\$ 的形成温度, 或提高 C₅S₂\$ 的热稳定性, 促进 C₄A₃\$ 和 C₅S₂\$ 的高温共存^[48,98]; 煅烧气氛调控是指建立 C₅S₂\$ 形成、分解与温度、SO₂ 和 O₂ 分压的关系(如图 10), 通过添加硫粉、通入 O₂ 控制窑炉气氛, 实现 C₄A₃\$ 和 C₅S₂\$ 的共存^[99-100]。



(a) Oxygen partial pressure: 2% v/v



(b) Oxygen partial pressure: 21% v/v

图 10 温度和 SO₂ 分压对硫硅酸钙稳定性的影响^[99]

Fig. 10 Effect of temperature and SO₂ partial pressure on the stability of ternesite^[99]

水泥水化研究方面, BYT 熟料矿物间水化协同效应以及水化产物演变成成为目前研究的焦点。熟料中 C₄A₃\$ 矿物预先水化生成 AFm 和 Al(OH)₄⁻, Al(OH)₄⁻ 促进 C₅S₂\$ 矿物溶解并反应生成 AFt 和 C₂ASH₈^[47], C₂S 随之发生水化反应生成 C-S-H 凝胶等(如图 11)。石灰石的引入可促使水化产物中部分 AFm 向 AFm-CO₃ 发生转化^[101]。BYT 水泥中 C₅S₂\$ 含量过高时, C₅S₂\$ 的溶解会使得孔隙溶液中的硅离子达到饱和状态, 抑制 C₂S 在 28 d 前的水化, 影响后期 BYT 熟料的强度发展^[97,101]。

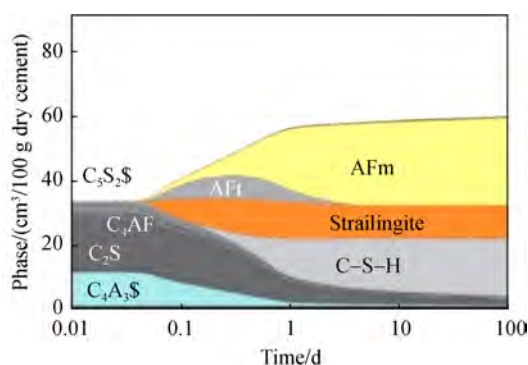


图 11 BYT 水泥水化产物演变图^[101]

Fig. 11 Evolution diagram of hydrates assemblage of BYT cement^[101]

BYT 熟料由于烧成温度较低, 所形成 C₄A₃\$ 矿物颗粒尺寸较小, 其水化活性更高, 导致水泥浆体流动度较低和凝结时间较短^[102]。萘系减水剂复配柠檬酸或聚羧酸系高效减水剂复配 β-环糊精都可延长 BYT 水泥凝结时间和改善流动性^[103]。高温养护条件下, BYT 水泥的水化速率及抗压强度得到显著提高^[104]。BYT 水泥中后期强度能持续发展, 且具有良好的体积稳定性和抗冻性能^[103,105]。

3 石膏在低钙水泥中的作用

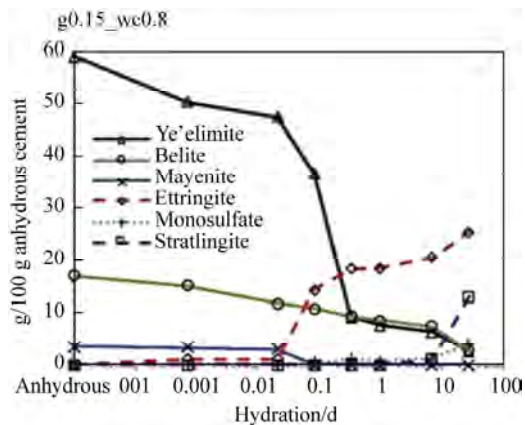
石膏在硅酸盐水泥水化硬化过程中发挥着重要作用, 而对于低钙水泥则更为重要。石膏在低钙水泥中的作用包括: 作为原材料用于熟料烧成和作为混合材掺到水泥中。熟料烧成通常使用天然硬石膏作为硫质原料, 化学石膏如脱硫石膏、磷石膏、氟石膏等, 也可替代天然石膏用于水泥生产^[106-108]。水泥中掺入的天然石膏包括硬石膏和二水石膏。不同石膏的溶解速率有较大差异, 从高到低的溶解速率大小依次为: 半水石膏、二水石膏、天然硬石膏^[109]。而且不同石膏的溶解度也存在显著差别, 石膏的溶解速率和溶解度显著影响低钙水泥熟料的

性能。

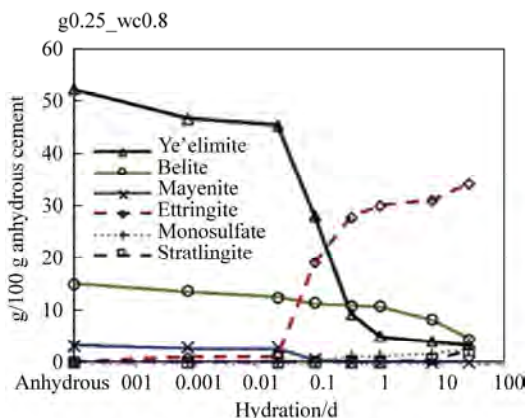
CSA 熟料烧成时石膏的量是依据率值铝硫比 (P) 进行设计, 通常控制在 $P \leq 3.82$ 。 $P=3.82$ 时, 表示熟料中的 $C\$$ 能满足与 Al_2O_3 反应形成 $C_4A_3\$$ 的需要; $P < 3.82$ 时, 表示 $C\$$ 有富余, 富余的石膏称为游离 $C\$$ [110]。游离 $C\$$ 有利于 BYF 熟料中 $\beta-C_2S$ 的稳定和 $C_4A_3\$$ 的形成 [111]; 随着熟料中 $C\$$ 含量增加, 熟料中立方晶型 $C_4A_3\$$ 含量增多, 立方晶型 $C_4A_3\$$ 中 Fe_2O_3 的固溶量增大 [111], 熟料中非晶固溶体增多 [112]; 此外, 还有利于 BYT 熟料中 $C_5S_2\$$ 的形成与稳定 [48]。游离石膏加快了 BYF 水泥早期水化速度, 4 h–1 d 内 $C_4A_3\$$ 即完全水化 [113]。

石膏决定了 CSA 水泥水化产物 AFt 与 AFm 的形成时间。根据石膏系数 M 值调整石膏掺量, 可配制出早期强度高、补偿收缩或自应力大的 CSA 水泥 [110, 114–115]。由于硬石膏的溶解速率低于二水石膏, 掺入硬石膏时, 会导致 CSA 水泥早期水化期间钙和硫酸根离子的供应不足, AFt 的形成受到阻碍, 体系中以 C_4AH_x 、 CAH_{10} 和 AFm 等水化产物为主。因此掺硬石膏的 CSA 水泥 1 d 强度低于掺二水石膏的 CSA 水泥; 随着硬石膏的继续溶解, 水化产物向 AFt 转变, 水泥强度增长加速, 3 d 强度达到甚至超过掺二水石膏的 CSA 水泥 [116–117]。增加石膏掺量提高了 CSA 水泥砂浆中 AFt 的含量, 其产生的膨胀自应力最高可达 8 MPa [114]。当 CSA 水泥中掺入了石灰石, 白云石等混合材后, 会形成水化碳铝酸钙, 起到稳定钙矾石的作用。但未反应的石膏会抑制白云石在 CSA 水化体系中的反应, 使白云石仅能发挥填充材料的作用, 降低水泥强度 [118]。

石膏在 BYF 水泥中的作用更为复杂。一方面, 石膏促进 BYF 水泥中 $C_4A_3\$$ 反应形成 AFt; 另一方面, 贝利特水化一般在硫酸钙耗尽后被促进, 并生成结晶态的钙铝硅酸盐水合物 C_2ASH_8 [88, 90–92]。 $C_4A_3\$$ 与石膏反应形成的 AFt 使浆体致密化, 并包裹住未水化的颗粒, 限制离子的扩散, 抑制 C_2ASH_8 的形成 (如图 12), 延缓 BYF 水泥 14~28 d 的强度增长 [119]。同时, 由于 C_2ASH_8 在 $C\$$ 的环境下不稳定, 此时 C_2S 的水化产物主要为 CH 、 $C-S-H$ 或 $C-A-S-H$ [119]。BYT 水泥在石膏作用下, 水泥水化早期依然由 $C_4A_3\$$ 矿物水化反应所主导, 生成 AFt 和 $Al(OH)_4^-$ [101]。过量的石膏会抑制 $C_5S_2\$$ 矿物的水化, 影响 BYT 水泥中后期强度的发展, 只有当体系中石膏完全反应后, $C_5S_2\$$ 才与 $Al(OH)_4^-$ 反应生成 AFt 和 C_2ASH_8 (如图 13) [103–104]。



(a) Quantity of gypsum: 15%



(b) Quantity of gypsum: 25%

图 12 石膏掺量对 BYF 水泥水化产物的影响 [119]

Fig. 12 Effect of quantity of gypsum on hydration products of BYF cement [119]

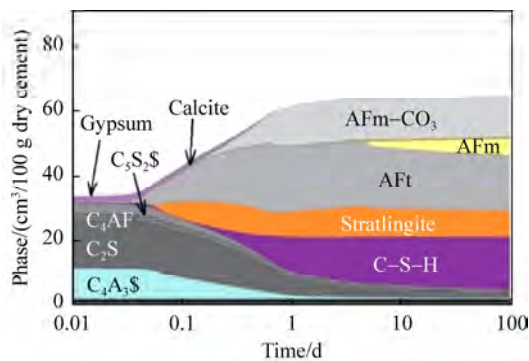


图 13 石膏对 BYT 水泥水化产物的影响 [101]

Fig. 13 Effect of gypsum on the hydration products of BYT cement [101]

4 结论与展望

水泥熟料的性能决定于熟料矿物组成种类、比例及水化硬化性能。推动水泥行业的低碳发展阶段仍然要着眼于以 $C_4A_3\$$ 、 C_2S 等低钙熟料矿物为主要组成, 在此基础上增加中后期性能发展更好的矿物, 如 $C_5S_2\$$ 。但是, 低钙熟料矿物中 C_2S 、 $C_5S_2\$$ 水

化活性低早期强度低、中后期水化活性发挥缓慢导致强度发展慢，仍然需要进一步系统研究其烧成制备、离子掺杂调控、活性激发等与其性能发挥的关系。

就水泥熟料的发展，BYF 水泥熟料是在发挥硫铝酸盐水泥熟料性能优势上进一步发展的低钙水泥熟料。其中， C_2S 和铁相占熟料总质量的 70%，然而 C_2S 的水化速率远不及 C_4A_3S ，且两者相差较大，如何协同 C_2S 与 C_4A_3S 的水化速率，使 BYF 水泥早后期强度协调发展，是高贝利特硫铝酸盐水泥熟料的发展方向之一。根据在一定条件下 C_5S_2 的性能可能优于 C_2S 的发现，在 BYF 水泥熟料组成中通过引入 C_5S_2 制备 BYT 水泥熟料，有可能获得性能发展均衡的低钙水泥。目前，BYT 水泥熟料及其制备水泥的性能得到了初步研究，许多工作仍然需要进一步深入开展。如熟料工业化制备、水泥水化硬化、水泥性能、适用混合材、混凝土耐久性等。

石膏种类和掺量显著影响低钙水泥熟料的烧成及其制备水泥的性能。鉴于石膏的种类、性质及其作用，石膏在 BYF 及 BYT 熟料及水泥中的应用需要更深入系统的研究，以便充分发挥低钙熟料本身的胶凝作用和石膏调节性能作用。

铁相在低钙水泥熟料中的作用同样需要从新的角度开展研究。铁相不仅影响熟料烧成，而且铁相本身的水化影响着熟料的性能，近年也有新的发现^[120–121]。本文限于篇幅未进行综述分析铁相的研究概况，但是需要在此特别指出。

参考文献:

- [1] BARCELO L, KLINE J, WALENTA G, et al. Cement and carbon emissions[J]. *Mater Struct*, 2014, 47(6): 1055–1065.
- [2] BEN HAHM M, WINNEFELD F, PISCH A. Advances in understanding ye'elimite-rich cements[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 123: 105778.
- [3] BULLERJAHN F, MACIEJ Z, BEN HAHM M. On the reactivity of ternesite[C]//Conference Record of 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, 2015: 281.
- [4] 张文生, 刘垒, 任雪红, 等. 煅烧制度对硫硅酸钙结构及水化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(10): 2712–2721.
ZHANG Wensheng, LIU Lei, REN Xuehong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(10): 2712–2721.
- [5] SKALAMPRINOS S, GALAN I, HANEIN T, et al. Enthalpy of formation of ye'elimite and ternesite[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 131: 2345–2359.
- [6] CUESTA A, DE LA TORRE A G, LOSILLA E R, et al. Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric ye'elimite[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(9): 1680–1687.
- [7] JANSSEN D, SPIES A, NEUBAUER J, et al. Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimite with gypsum[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 91: 106–116.
- [8] WANG R, WANG P M. Formation of hydrates of calcium aluminates in cement pastes with different dosages of SBR powder[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(2): 736–741.
- [9] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: a chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 472–506.
- [10] DAMIDOT D, LOTHENBACH B, HERFORT D, et al. Thermodynamics and cement science[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(7): 679–695.
- [11] TANG S W, ZHU H G, LI Z J, et al. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 75: 11–18.
- [12] DOVAL M, PALOU M, KOVAR V. Heat evolution and mechanism of hydration in $CaO-Al_2O_3-SO_3$ system[J]. *CERAM-SILIKATY*, 2005: 104–108.
- [13] HARGIS C W, KIRCHHEIM A P, MONTEIRO P J M, et al. Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite,) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 48: 105–115.
- [14] BULLERJAHN F. Characterisation and hydration of ye'elimite containing cements[D]. Lausanne: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2018.
- [15] ZHANG Y F, LI N, YAN W. Effect of sulfur on the ion concentration of pore solution and the hydration of calcium aluminate cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 62: 76–81.
- [16] ZHANG Y Y, CHANG J, ZHAO J Y, et al. Nanostructural characterization of $Al(OH)_3$ formed during the hydration of calcium sulfoaluminate cement[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 4262–4274.
- [17] HARGIS C W, LOTHENBACH B, MÜLLER C J, et al. Further insights into calcium sulfoaluminate cement expansion[J]. *Adv Cem Res*, 2019, 31(4): 160–177.
- [18] BERGER S, AOUAD G, CAU DIT COUMES C, et al. Leaching of calcium sulfoaluminate cement pastes by water at regulated pH and temperature: experimental investigation and modeling[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 53: 211–220.
- [19] SÁNCHEZ-HERRERO M J, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. C_4A_3S hydration in different alkaline media[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 46: 41–49.
- [20] ZHANG L, ZHAO R Q, WANG N, et al. Effect of Mg-doping on the hydration reactivity of polycrystalline dicalcium silicate: a study explored by DFT simulation[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 366: 130122.
- [21] WANG Q Q, LI F, SHEN X D, et al. Relation between reactivity and electronic structure for α' -, β - and γ -dicalcium silicate: a first-principles study[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 57: 28–32.
- [22] CHRYSAFI R, PERRAKI T, KAKALI G. Sol-gel preparation of $2CaO \cdot SiO_2$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(2–3): 1707–1710.
- [23] KACIMI L, CYR M, CLASTRES P. Synthesis of α' - C_2S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 181(1–3): 593–601.
- [24] 郭伟, 王春, 孙佳胜, 等. 硫铝酸钙-贝利特水泥熟料的低温制备及其水化性能研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(24): 35–39.
GUO Wei, WANG Chun, SUN Jiasheng, et al. *Mater Rev(in Chinese)*, 2017, 31(24): 35–39.
- [25] 郭伟, 王春, 俞平胜, 等. 水热合成-低温煅烧硫铝酸钙水泥熟料矿物的形成过程[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 206–211.
GUO Wei, WANG Chun, YU Pingsheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(2): 206–211.
- [26] 钟白茜, 杨南如. 用 ^{29}Si -NMR和TMS-GC研究由水热合成CSH脱

- 水形成 β - C_2S [J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(6): 566–572.
- ZHONG Baiqian, YANG Nanru. J Chin Ceram Soc, 1994, 22(6): 566–572.
- [27] JOST K H, ZIEMER B. Relations between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water[J]. Cem Concr Res, 1984, 14(2): 177–184.
- [28] LOPATIN D V, CHIZHIKOVA V M. Crystal-chemical stabilization of dicalcium silicate[J]. Steel Transl, 2007, 37(3): 191–195.
- [29] FENG X J, LONG S Z. Investigation of the effect of minor ions on the stability of β - C_2S and the mechanism of stabilization[J]. Cem Concr Res, 1986, 16(4): 587–601.
- [30] 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): 1663–1669.
- ZHANG Wensheng, ZHANG Jiangtao, YE Jiayuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1663–1669.
- [31] 汪智勇, 王敏, 文寨军, 等. 硅酸二钙及以其为主要矿物的低钙水泥的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(1): 73–78.
- WANG Zhiyong, WANG Min, WEN Zhaijun, et al. Mater Rev(in Chinese), 2016, 30(1): 73–78.
- [32] KIM Y M, HONG S H. Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(5): 900–905.
- [33] ZHANG J T, ZHANG W S, YE J Y, et al. Influence of alkaline carbonates on the hydration characteristics of β - C_2S [J]. Constr Build Mater, 2021, 296: 123661.
- [34] ZHANG W S, ZHANG J T, YE J Y, et al. Hydration kinetics and microstructure development of normal and $NaAlO_2$ -activated Al-doped β - C_2S pastes[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(3): 2221–2233.
- [35] CUESTA A, LOSILLA E R, ARANDA M A G, et al. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(4): 598–606.
- [36] SAIDANI S, SMITH A, EL HAFIANE Y, et al. Role of dopants (B, P and S) on the stabilization of β - Ca_2SiO_4 [J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 880–891.
- [37] PETERSON V K, JUENGER M C G. Hydration of tricalcium silicate: effects of $CaCl_2$ and sucrose on reaction kinetics and product formation[J]. Chem Mater, 2006, 18(24): 5798–5804.
- [38] EL-DIDAMONY H, SHARARA A M, HELMY I M, et al. Hydration characteristics of β - C_2S in the presence of some accelerators[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(8): 1179–1187.
- [39] SÁNCHEZ-HERRERO M J, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO Á. Alkaline hydration of C_2S and C_3S [J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(2): 604–611.
- [40] EL FAMI N, EZ-ZAKI H, DIOURI A, et al. Improvement of hydraulic and mechanical properties of dicalcium silicate by alkaline activation[J]. Constr Build Mater, 2020, 247: 118589.
- [41] PARK C K. Effects of alkalis on hydration of β -dicalcium silicate and its resultant hydrates[J]. J Ceram Soc Japan, 2000, 108(1254): 113–117.
- [42] KUMAR A, SANT G, PATAPY C, et al. The influence of sodium and potassium hydroxide on alite hydration: experiments and simulations[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(11): 1513–1523.
- [43] GHOSH S N, RAO P B, PAUL A K, et al. The chemistry of dicalcium silicate mineral[J]. J Mater Sci, 1979, 14(7): 1554–1566.
- [44] 邓君安. 硫铝酸盐水泥的研究[J]. 硅酸盐学报, 1982, 10(1): 56–63.
- DENG Junan. J Chin Ceram Soc, 1982, 10(1): 56–63.
- [45] SHEN Y, WANG P F, CHEN X, et al. Synthesis, characterisation and hydration of ternesite[J]. Constr Build Mater, 2021, 270: 121392.
- [46] MONTES M, PATO E, CARMONA-QUIROGA P M, et al. Can calcium aluminates activate ternesite hydration?[J]. Cem Concr Res, 2018, 103: 204–215.
- [47] 陈玺. 硫硅酸钙-硫铝酸钙水泥的制备研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
- CHEN Xi. Study on preparation of calcium sulfoasilicate-calcium sulfoaluminate cement (in Chinese, dissertation). Yangzhou: Yangzhou University, 2020.
- [48] 黄永波. 磷石膏制备硫硅酸钙-硫铝酸盐水泥[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- HUANG Yongbo. Preparation of calcium sulfoasilicate-sulphoaluminate cement from phosphogypsum (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [49] 彭诗卉. 硫硅酸钙的制备与水化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- PENG Shihui. Study on preparation and hydration of calcium sulfoasilicate (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [50] 张文生, 刘垒, 任雪红, 等. 碱金属掺杂对硫硅酸钙水化性能的影响机理[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(2): 290–302.
- ZHANG Wensheng, LIU Lei, REN Xuehong, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(2): 290–302.
- [51] SKALAMPRIOS S, JEN G, GALAN I, et al. The synthesis and hydration of ternesite, $Ca_5(SiO_4)_2SO_4$ [J]. Cem Concr Res, 2018, 113: 27–40.
- [52] 王燕谋, 苏慕珍. 中国的第三系列水泥[J]. 中国建材科技, 1993, 2(6): 1–5.
- WANG Yanmou, SU Muzhen. Chin Build Mater Sci Technol (in Chinese), 1993, 2(6): 1–5.
- [53] GARTNER E, QUILLIN K. Low- CO_2 cements based on calcium sulfoaluminates[C]//International Conference on Sustainability in the Cement and Concrete Industry, Lillehammer Norway, 2007: 16–19.
- [54] HANEIN T, GALVEZ-MARTOS J L, BANNERMAN M N. Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production[J]. J Clean Prod, 2018, 172: 2278–2287.
- [55] UKRAINCZYK N, MIHELJ N F, ŠIPUŠIĆ J. Calcium sulfoaluminate eco-cement from industrial waste[J]. Chem Biochem Eng Q, 2013, 27: 83–93.
- [56] DUVALLET T, ROBL T L. Production of alite-calcium sulfoaluminate-ferrite cements from coal and other industrial by-products[C]//2013 World of Coal Ash (WOCA) Conference. Lexington, KY, USA. 2013.
- [57] XU L L, WU K, LI N, et al. Utilization of flue gas desulfurization gypsum for producing calcium sulfoaluminate cement[J]. J Clean Prod, 2017, 161: 803–811.
- [58] 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.
- [59] WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Phase equilibria in the system $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ - Ca_2SiO_4 - $CaSO_4$ - H_2O referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements[J]. RILEM Tech Lett, 2016, 1: 10–16.
- [60] ZAJAC M, SKOCEK J, BULLERJAHN F, et al. Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 62–75.
- [61] CHAMPENOIS J B, DHOURY M, CAU DIT COUMES C, et al. Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement[J]. Cem Concr Res, 2015, 70: 83–93.
- [62] CHAMPENOIS J B, MESBAH A, CAU DIT COUMES C, et al. Crystal structures of Boro-AFm and sBoro-AFt phases[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(10): 1362–1370.
- [63] CAU DIT COUMES C, DHOURY M, CHAMPENOIS J B, et al.

- Combined effects of lithium and borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 97: 50–60.
- [64] BULLERJAHN F, SKOCEK J, BEN HAHM M, et al. Chemical shrinkage of ye'elimite with and without gypsum addition[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 200: 770–780.
- [65] ANTONOVIČ V, KERIENÉ J, BORIS R, et al. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure[J]. *Proced Eng*, 2013, 57: 99–106.
- [66] HARGIS C W, LOTHENBACH B, MÜLLER C J, et al. Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 80: 123–134.
- [67] DE BRUYN K, BESCHER E, RAMSEYER C, et al. Pore structure of calcium sulfoaluminate paste and durability of concrete in freeze–thaw environment[J]. *Int J Concr Struct Mater*, 2017, 11(1): 59–68.
- [68] MOFFATT E G, THOMAS M D A. Durability of rapid-strength concrete produced with ettringite-based binders[J]. *ACI Mater J*, 2018, 115(1): 105–115.
- [69] GUO X L, SHI H S, HU W P, et al. Durability and microstructure of CSA cement-based materials from MSWI fly ash[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 46: 26–31.
- [70] HONG S Y, GLASSER F P. Alkali sorption by C–S–H and C–A–S–H gels[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(7): 1101–1111.
- [71] KLEIB J, AOUAD G, LOUIS G, et al. The use of calcium sulfoaluminate cement to mitigate the alkali silica reaction in mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 184: 295–303.
- [72] BRIEN J V, HENKE K R, MAHBOUB K C. Observations of peak strength behavior in csa cement mortars[J]. *J Green Build*, 2013, 8(3): 97–115.
- [73] IOANNOU S, REIG L, PAINE K, et al. Properties of a ternary calcium sulfoaluminate–calcium sulfate–fly ash cement[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 56: 75–83.
- [74] IOANNOU S, PAINE K, REIG L, et al. Performance characteristics of concrete based on a ternary calcium sulfoaluminate–anhydrite–fly ash cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 55: 196–204.
- [75] MECHLING J M, LECOMTE A, ROUX A, et al. Sulfoaluminate cement behaviours in carbon dioxide, warm and moist environments[J]. *Adv Cem Res*, 2014, 26(1): 52–61.
- [76] MOFFATT E. Durability of rapid-set (ettringite-based) concrete[D]. New Brunswick: University of New Brunswick, 2011.
- [77] DUAN P, CHEN W, MA J T, et al. Influence of layered double hydroxides on microstructure and carbonation resistance of sulfoaluminate cement concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 48: 601–609.
- [78] GENG H N, DUAN P, CHEN W, et al. Carbonation of sulfoaluminate cement with layered double hydroxides[J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2014, 29(1): 97–101.
- [79] JEN G, STOMPINIS N, JONES R. Chloride ingress in a belite–calcium sulfoaluminate cement matrix[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 98: 130–135.
- [80] 赵军, 蔡高创, 高丹盈. 硫铝酸盐水泥混凝土抗氯离子侵蚀机理分析[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(3): 357–361.
- ZHAO Jun, CAI Gaochuang, GAO Danying. *J Build Mater (in Chinese)*, 2011, 14(3): 357–361.
- [81] WANG S D, LU L C, CHEN C. Effects of fly ash and slag on the hydration process of alite–Barium calcium sulfoaluminate cement[J]. *Procedia Eng*, 2012, 27: 261–268.
- [82] GARCÍA-MATÉ M, DE LA TORRE A G, LEÓN-REINA L, et al. Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 54: 12–20.
- [83] MA J, YU Z Q, NI C X, et al. Effects of limestone powder on the hydration and microstructure development of calcium sulfoaluminate cement under long-term curing[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 199: 688–695.
- [84] MA J, WANG H N, YU Z Q, et al. A systematic review on durability of calcium sulfoaluminate cement-based materials in chloride environment[J]. *J Sustain Cem Based Mater*, 2023, 12(6): 687–698.
- [85] GARTNER E M, MACPHEE D E. A physico–chemical basis for novel cementitious binders[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(7): 736–749.
- [86] DUNSTER A, QUILLIN K, TIPPLE C, et al. Performance and durability of concrete made using lower carbon belite–ye'elimite–ferrite cement[M]. IHS BRE Press, London, UK, 2016.
- [87] WANG X L, GUO M Z, YUE G B, et al. Synthesis of high belite sulfoaluminate cement with high volume of mixed solid wastes[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 158: 106845.
- [88] MORIN V, TERMKHAJORNKIT P, HUET B, et al. Impact of quantity of anhydrite, water to binder ratio, fineness on kinetics and phase assemblage of belite–ye'elimite–ferrite cement[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 99: 8–17.
- [89] WANG J. Hydration mechanism of cements based on low-CO₂ clinkers containing belite, ye'elimite and calcium aluminoferrite[D]. Lille: Universités Sciences Et Technologie De Lille, 2010.
- [90] KOGA G Y, ALBERT B, NOGUEIRA R P. On the hydration of Belite–Ye'elimite–Ferrite (BYF) cement pastes: effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 137: 106215.
- [91] KOGA G Y, COMPERAT P, ALBERT B, et al. Effect of endogenous chloride contamination on the electrochemical and hydration responses of reinforced Belite–Ye'elimite–Ferrite (BYF) cement mortars[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 122: 212–226.
- [92] BURRIS L E, KURTIS K E. Water-to-cement ratio of calcium sulfoaluminate belite cements: Hydration, setting time, and strength development[J]. *Cement*, 2022, 8: 100032.
- [93] BORŠTNAR M, DANEU N, DOLENEC S. Phase development and hydration kinetics of belite–calcium sulfoaluminate cements at different curing temperatures[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(18): 29421–29428.
- [94] KOGA G Y, COMPERAT P, ALBERT B, et al. Electrochemical responses and chloride ingress in reinforced Belite–Ye'elimite–Ferrite (BYF) cement matrix exposed to exogenous salt sources[J]. *Corros Sci*, 2020, 166: 108469.
- [95] 钱觉时. 新一代水泥–硫硅酸钙硫铝酸钙水泥[C]. 第一届先进胶凝材料研究与应用学术会议. 重庆, 中国, 2017.
- QIAN Jueshi. New generation cement ternesite–calcium sulfoaluminate cement[C]//1st Conference on Research and Application of Advanced Cementitious Materials. Chongqing, China, 2017.
- [96] SHEN Y, QIAN J S, HUANG Y B, et al. Synthesis of belite sulfoaluminate–ternesite cements with phosphogypsum[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 63: 67–75.
- [97] BULLERJAHN F, SCHMITT D, BEN HAHM M. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulfoaluminate ferrite clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 59: 87–95.
- [98] 李正阳. 新型贝利特硫铝酸钙熟料低温制备原理及其工艺优化[D]. 盐城: 盐城工学院, 2022.
- LI Zhengyang. Low temperature preparation principle and process optimization of new belite calcium sulfoaluminate clinker (in

- Chinese, dissertation). Yancheng: Yancheng Institute of Technology, 2022.
- [99] HANEIN T, GALAN I, GLASSER F P, et al. Stability of ternesite and the production at scale of ternesite-based clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 98: 91–100.
- [100] HANEIN T, GALAN I, ELHOWERIS A, et al. Production of belite calcium sulfoaluminate cement using sulfur as a fuel and as a source of clinker sulfur trioxide: pilot kiln trial[J]. *Adv Cem Res*, 2016, 28(10): 643–653.
- [101] DIENEMANN W, SCHMITT D, BULLERJAHN F, et al. Belite-Calciumsulfoaluminate-Ternesite(BCT) a new low-carbon clinker technology[J]. *Cem Int*, 2013, 11(4): 1–10.
- [102] KAMITSOU M D, KOSTAKOPOULOS E, KANELLOPOULOU D G, et al. Formation, characterization and SEM microanalysis of ye'elimite[C]//International Conference on Raw Materials and Circular Economy. Basel Switzerland: MDPI, 2022: 1–6.
- [103] 仇佳琳. 缓凝剂与减水剂对低温型硫硅酸钙-硫铝酸钙水泥性能的影响[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2021.
- QIU Jialin. Effect of retarder and water reducer on properties of low temperature calcium sulfosilicate-calcium sulfoaluminate cement (in Chinese, dissertation). Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2021.
- [104] 王培芳. 硫硅酸钙-硫铝酸钙水泥的性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- WANG Peifang. Study on properties of calcium sulfosilicate-calcium sulfoaluminate cement (in Chinese, dissertation). Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [105] 杨雅伦. 低品位原材料制备硫硅酸钙-硫铝酸钙水泥[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
- YANG Yalun. Preparation of calcium sulfosilicate-calcium sulfoaluminate cement from low-grade raw materials (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [106] RASHAD A M. Phosphogypsum as a construction material[J]. *J Clean Prod*, 2017, 166: 732–743.
- [107] ZHANG Y J, YU P, PAN F, et al. The synergistic effect of Aft enhancement and expansion in Portland cement-aluminate cement-FGD gypsum composite cementitious system[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 190: 985–994.
- [108] 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.
- [109] TANG F J, GARTNER E M. Influence of sulphate source on Portland cement hydration[J]. *Adv Cem Res*, 1988, 1(2): 67–74.
- [110] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999: 77–78.
- [111] SABBABH A, ZHUTOVSKY S. Effect of sulfate content and synthesis conditions on phase composition of belite-ye'elimite-ferrite (BYF) clinker[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 155: 106745.
- [112] 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.
- [113] 兰明章, 项斌峰, 周健, 等. 快凝快硬高贝利特硫铝酸盐水泥熟料水化机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(8): 2720–2724.
- LAN Mingzhang, XIANG Binfeng, ZHOU Jian, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2017, 36(8): 2720–2724.
- [114] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVIS J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1232–1243.
- [115] CHEN I A, HARGIS C W, JUENGER M C G. Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 51–60.
- [116] GARCÍA-MATÉ M, DE LA TORRE A G, LEÓN-REINA L, et al. Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 55: 53–61.
- [117] ALLEVI S, MARCHI M, SCOTTI F, et al. Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(1-2): 453–466.
- [118] HARGIS C W, TELESKA A, MONTEIRO P J M. Calcium sulfoaluminate (ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 65: 15–20.
- [119] JEONG Y, HARGIS C W, CHUN S C, et al. The effect of water and gypsum content on strätlingite formation in calcium sulfoaluminate-belite cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 166: 712–722.
- [120] HERTEL T, BULCK A V D, ONISEI S, et al. Boosting the use of bauxite residue (red mud) in cement-Production of an Fe-rich calciumsulfoaluminate-ferrite clinker and characterisation of the hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 145: 106463.
- [121] PEYS A, ISTERI V, YLINIEMI J, et al. Sustainable iron-rich cements: raw material sources and binder types[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 157: 106834.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张文生, 男, 博士, 博士生导师, 教授级高工, 中国建筑材料科学研究总院学会副主任, 国家“十四五”重点研发计划项目负责人。兼任中国硅酸盐学会理事及其水泥分会副理事长兼秘书长、《硅酸盐学报》和《建筑材料学报》编委。主要从事水泥熟料、固废资源化利用及低碳排放胶凝材料应用基础研究及技术开发工作。负责国家基金重点项目、国家重点研发计划课题等 20 余项国家级项目。荣获中国硅酸盐学会青年科技奖。获得省部级科技奖励 5 项, 发表学术论文 100 余篇。