

新型胶凝材料：石灰石煅烧黏土水泥研究进展

董焯民¹, 钱 雄¹, 胡传林¹, 侯鹏坤², 程 新², 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. 济南大学, 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022)

摘 要: 石灰石煅烧黏土水泥(LC³)是一备受关注的新型、低碳胶凝材料体系, 通过将煅烧黏土、石灰石粉与石膏复合并替代部分水泥熟料有效提高了胶凝材料的经济和生态效益。本工作分别从 LC³ 体系水化、微观结构及性能、原材料生产及替代、应用前景及碳排放几个方面总结了该领域最新研究进展, 并针对制约 LC³ 体系在中国应用及发展的关键问题, 如黏土质原材料地区性差异、去杂/煅烧工艺、可替代硅铝质原材料可用性等以及该领域研究中存在的不足, 如水化热动力学模型的完善、LC³ 基水泥混凝土材料/结构长期性能研究等进行了讨论和展望。

关键词: 石灰石煅烧黏土水泥; 水化机理; 碳排放

中图分类号: TU 525 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2446-19

网络出版时间: 2023-06-27



New Cementitious Material: Advances in Limestone Calcined Clay Cement

DONG Yemin¹, QIAN Xiong¹, HU Chuanlin¹, HOU Pengkun², CHENG Xin², HU Shuguang¹

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

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

Abstract: Limestone calcined clay cement (LC³) has attracted much attention as a low-carbon cementitious material. The economic and ecological benefits of cementitious materials are greatly improved by partially replacing Portland cement with calcined clay, limestone powder and gypsum. This review summarized the latest research progress in this field from the aspects of hydration, microstructure and properties, production and substitution of raw materials, application prospects, and carbon emissions, and explored the key issues restricting the application and development of LC³ system in China (*i.e.*, regional differences in clay-based raw materials, bleaching/calcination process, availability of alternative silica-alumina raw materials, *etc.*). The improvement of the hydrothermal kinetic model and the long-term performance of LC³-based concrete materials/structures were discussed.

Keywords: limestone calcined clay cement; hydration mechanism; carbon emission

水泥及混凝土材料是现代社会的物质基础, 同时也是全球 CO₂ 排放的主要来源之一。统计

数据表明: 全球 70% 工业 CO₂ 排放来源于 10 个主要工业国家(图 1)^[1], 电力、钢铁、水泥、化工等

收稿日期: 2023-04-12。 修订日期: 2023-05-12。

基金项目: 政府间国际科技合作重点专项(2018YFE0106300)。

第一作者: 董焯民(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 胡传林(1985—), 男, 博士, 研究员;

侯鹏坤(1983—), 男, 博士, 教授;

程 新(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-12. **Revised date:** 2023-05-12.**First author:** DONG Yemin (1995—), male, Doctoral candidate.**E-mail:** Dong_yemin@outlook.com**Correspondent author:** HU Chuanlin (1985—), male, Ph.D., Professor;

HOU Pengkun (1983—), male, Ph.D., Professor;

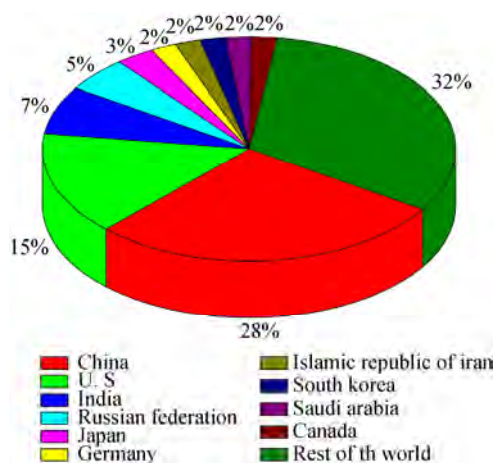
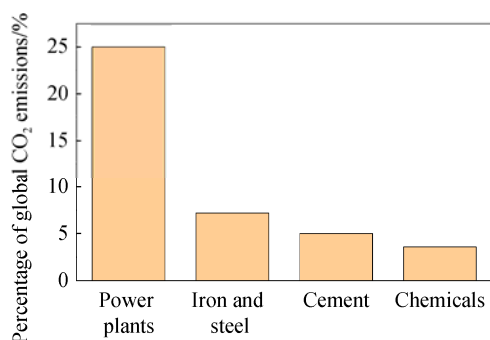
CHENG Xin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chuanlin@whut.edu.cn;

pkhou@163.com;

chengxin@ujn.edu.cn

4 个行业的 CO_2 排放约占全球工业碳排放的 40% (图 2)^[2], 水泥行业 CO_2 排放常年占据全球碳排放前 3。因此, 降低水泥行业的 CO_2 排放量, 实现水泥行业绿色可持续发展, 对全球节能减排具有重要意义。然而, 由于生产原料和生产流程的特点, 水泥行业的节能减排相对其他产业具有特殊的难度和挑战性。工业生产数据表明, 生产 1 t 水泥熟料需消耗 113.5 kg 标准煤, 并产生约 0.8 t CO_2 排放^[3]。水泥生产所产生的 CO_2 排放可分为间接排放和直接排放, 间接排放产生于发电及运输过程中, 而直接排放源自生产过程中碳酸钙的分解以及化石燃料的燃烧。其中, 碳酸钙分解产生的 CO_2 排放是水泥行业最大的碳排放来源^[4]。

图 1 全球 CO_2 排放份额^[1]Fig. 1 Proportion of global CO_2 emissions^[1]图 2 全球四大产业 CO_2 排放份额^[2]Fig. 2 Proportion of CO_2 emissions from four major industries in the world^[2]

近几十年来, 辅助胶凝材料(SCMs)在水泥混凝土中的应用研究得到广泛关注^[5,6], 采用 SCMs 部分替代水泥被认为是减少水泥行业碳排放的有效手段^[7]。SCMs 通常包括工业固废、天然火山灰材料以及具有水硬性或火山灰活性的活性矿物等, 单独

与水混合通常不会表现出明显的反应活性, 但在适量碱性条件下, 尤其是在水泥水化形成的氢氧化钙环境下, SCMs 将发生反应并形成与普通硅酸盐水泥(OPC)相似的水化产物, 从而促进水泥基胶凝材料体系的强度和耐久性发展。传统的 SCMs 包括粉煤灰、高炉矿渣等, 主要为钢铁、燃煤电力行业生产过程中产生的工业副产物, 其可用性及品质极易受到地域限制, 尤其在工业欠发达国家, 该类 SCMs 储量极为有限。此外, 一些国家出于环境保护、资源节约的目的, 正逐步取缔燃煤发电厂及钢铁等重工业产业, 这导致了传统 SCMs 产量的锐减。因此, 亟需寻找与粉煤灰、矿渣等性能相当且具有巨大存量和开发前景的 SCMs。

石灰石煅烧黏土水泥(LC^3)的提出可追溯到 2004 年, 瑞士洛桑联邦理工学院 Scrivener 教授和古巴拉斯维亚斯中央大学 Martirena 教授共同探讨了煅烧黏土在水泥基材料中的应用潜力, 此后, Scrivener 教授及其研究团队在偏高岭土及石灰石替代水泥熟料的研究基础上^[8], 提出将煅烧黏土、石灰石、石膏及水泥熟料按比例组合形成新型胶凝材料体系, 即 $\text{LC}^3\text{-X}$, 其中: X 表示体系中水泥的质量占比^[9]。最常用的 LC^3 体系组成为 $\text{LC}^3\text{-50}$, 包括 50%水泥、30%煅烧黏土、15%石灰石以及 5%石膏, 如图 3 所示^[10]。由于其广泛的原材料分布以及成本优势, LC^3 的开发和应用已成为建筑材料领域的研究热点之一, 目前, 在古巴、印度、尼日利亚、巴基斯坦、尼泊尔等发展中国家已有石灰石煅烧黏土水泥的工业化生产和工程应用报道^[11-14]。

石灰石及黏土在中国广泛分布, 储量极为丰富。中国是世界上重要的石灰岩资源生产国, 石灰岩资源在全国各地均有分布, 总分布面积达 43.8 万平方公里, 其中华东地区最多, 中南地区次之, 西南地区第 3^[15]。高岭土质黏土, 根据其用途和成因可以分为煤系高岭土及非煤系高岭土, 其中煤系高岭土是作为尾矿排放的主要固废, 主要含有高岭石及碳质物。非煤系高岭土主要为天然形成, 主要含有片状、管状以及叠片状高岭石^[16]。中国拥有丰富的高岭土质黏土资源, 主要分布在江西、广东、广西、福建、江苏等地^[17]。因此, 中国丰富的石灰石及高岭土质黏土资源能够为 LC^3 体系的生产和应用提供了重要的原料基础。

基于国内外现有研究, 本文从 LC^3 水化、微观结构及性能、原材料生产及可替代性、应用前景及碳排放几个方面对 LC^3 的研究工作进行了归纳和评

述, 此外对现有研究中尚未解决问题以及未来的发展方向进行了探讨和展望。

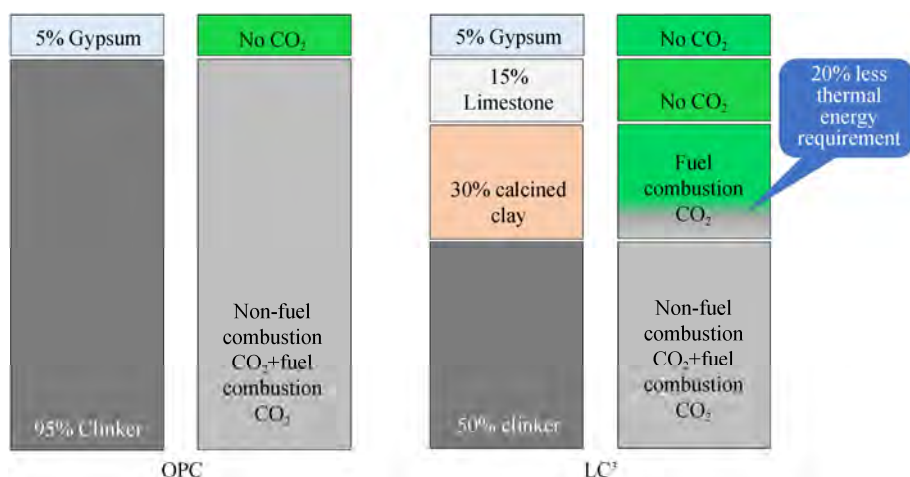


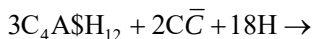
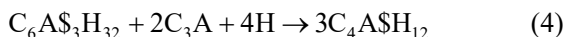
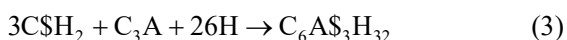
图3 LC³与OPC组成差异^[10]

Fig. 3 Composition difference between LC³ and ordinary Portland cement^[10]

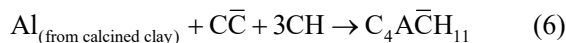
1 LC³水化、微观结构及性能

1.1 水化反应

1.1.1 水化产物组成 在 OPC 中, 水化产物主要包括氢氧化钙(CH)以及水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等, 其中 C-S-H 凝胶是体系的重要强度来源。在富含活性铝相的 LC³ 体系中, 铝将进入 C-S-H 凝胶形成水化铝硅酸钙(C-A-S-H)凝胶。此外, 水泥中的石膏将同铝相反应生成钙矾石($C_6A_3H_{32}$), 见式(3)。当石膏反应消耗完后, 钙矾石将同 C_3A 反应生成低硫型水化硫铝酸钙($C_4A\$H_{12}$), 见式(4)。



体系中存在碳酸钙时, 低硫型水化硫铝酸钙将与之反应生成碳铝酸盐, 即 CO_3 -AFm 相^[18], 见式(5)。LC³ 中 CO_3 -AFm 相最常见的 2 种存在形式为半碳型水化铝酸钙($C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$, Hc)和单碳型水化铝酸钙($C_4A\bar{C}H_{11}$, Mc), 半碳铝酸钙是一种亚稳相, 将向单碳铝酸钙转化。 CO_3 -AFm 相的稳定性受碳酸盐、硫酸盐以及活性铝相含量的影响^[19-20]。在 OPC 中, 参与生成碳铝酸盐的铝相主要来源于水泥熟料中的 C_3A 以及少量来源于 C_4AF ^[21-22]。相较之下, LC³ 体系由于使用煅烧黏土及石灰石替代部分水泥引入了大量活性铝相以及碳酸钙, 使 CO_3 -AFm 相能够快速形成并稳定存在, 进而稳定钙矾石相, 见式(5)和式(6)^[23]。



1.1.2 水化历程 水化放热曲线能够直观地反映水泥基材料的水化反应历程, 典型的 LC³ 体系水化放热曲线如图 4 所示^[24]。LC³ 体系的水化放热曲线可能存在 3 个水化放热峰, 按出现的时间先后分别对应于水泥中硅酸盐的水化、体系中铝酸盐的水化以及 CO_3 -AFm 相的形成^[25-26]。煅烧黏土及石灰石对水泥的替代率导致体系水化诱导期缩短且加速期斜率增加, 这归因于石灰石及煅烧黏土对水泥水化的加速作用。在较高的替代率下, 铝酸盐反应放热峰强度提升并在更早的时间出现, 同硅酸盐放热峰趋于重叠。减速期阶段放热曲线斜率减小, 归因于煅烧黏土火山灰反应。

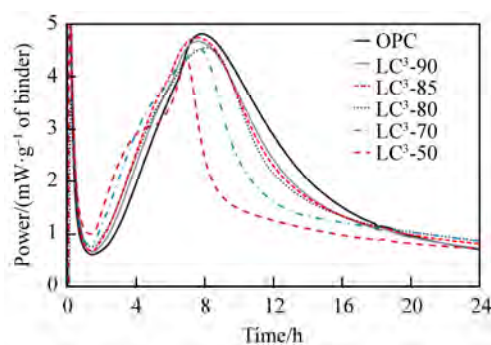


图4 不同水泥替代率 LC³ 体系水化放热曲线^[24]

Fig. 4 Hydration exothermic curves of LC³ with different cement substitution rates^[24]

与 OPC 相比, LC³ 在水化反应早期更加显著的铝酸盐反应以及煅烧黏土缓慢的火山灰反应导致了同龄期下较低的累积水化放热。图 5 为不同偏高

岭土含量下 LC^3-50 在长达 3 年的水化过程中的 CH 含量变化^[27]。由图 5 可见, 通过对体系中 CH 含量进行定量分析, 能够有效揭示煅烧黏土的火山灰反应进程, 在 10 d 至 3 年的长龄期养护过程中, CH 含量呈现持续下降的演变规律, 表明煅烧黏土的火山灰反应是一个缓慢、长期的过程。在 90 d 后, 各曲线呈现平行下降的趋势, 表明在水化反应后期, 煅烧黏土的火山灰反应程度将不再受原材料中初始偏高岭土含量的影响, 而与体系中可用 CH 含量、孔隙结构以及孔隙溶液中 Al 浓度等因素有关^[28-30]。

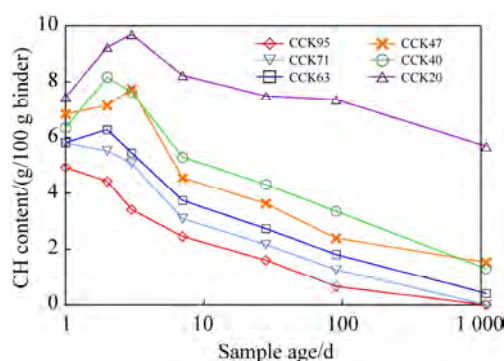


图 5 含不同偏高岭土含量煅烧黏土的 LC^3-50 中 CH 含量变化^[27]

Fig. 5 Change of CH content in LC^3-50 with different metakaolin content^[27]

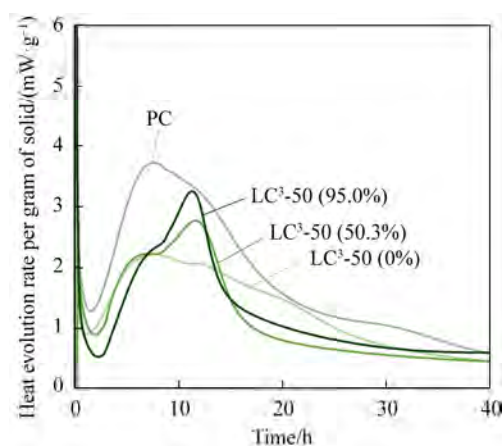
1.1.3 影响因素 1) 煅烧黏土品位

基于黏土原料中高岭土含量, 煅烧黏土被划分为低、中及高品位。煅烧黏土中偏高岭土含量差异将导致体系在水化反应早期呈现不同的水化反应活性。图 6 展示了煅烧黏土品位差异对 LC^3-50 水化的影响, 通过水化放热曲线可以发现, 随着煅烧黏土品位的提高, 铝酸盐放热峰显著增强。同时, 不同的煅烧黏土品位导致了水泥的水化程度差异, 随煅烧黏土品位提高, 额外形成的水化产物导致体系缺乏临界尺寸以上的孔隙, 从而限制了水化产物的沉淀, 导致水泥的水化进程放缓^[30]。

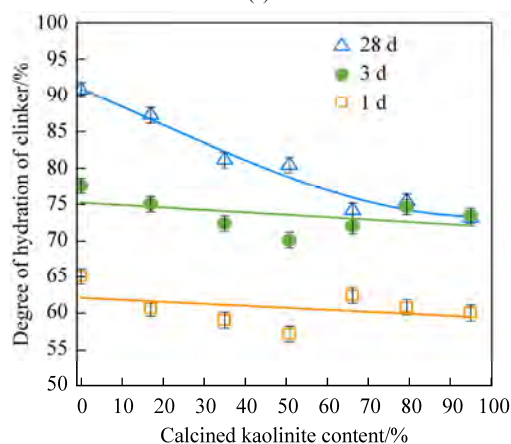
2) 石膏

石膏的含量影响了铝酸盐水化放热峰出现的时间(图 7), 并导致了最终体系内 AFt/AFm 比例的差异^[31]。由于煅烧黏土引入了大量活性相, LC^3 的水化放热曲线中出现明显的铝酸盐水化放热峰, 随着石膏含量的增加, 铝酸盐放热峰出现的时间呈现出后移的演变规律。添加适量额外的石膏能改善硅酸盐及铝酸盐水化放热峰的重叠, 从而导致更高的

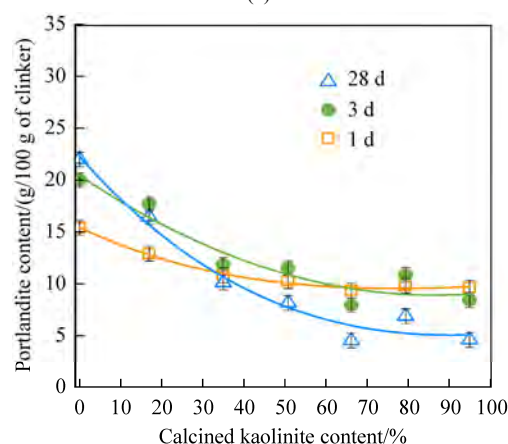
累积水化放热, 表现为反应性及性能表现的提升。



(a)



(b)



(c)

图 6 不同高岭石含量 LC^3-50 : (a) 水化放热曲线, (b) 水泥水化程度随煅烧高岭土含量变化, (c) CH 含量随煅烧高岭土含量变化^[30]

Fig. 6 LC^3-50 with different kaolinite content: (a) hydration exothermic curve, (b) cement hydration degree changes with calcined kaolin content, (c) CH content changes with calcined kaolin content^[30]

3) 反应温度

提高养护温度是提升混凝土材料早期性能的

重要手段。蒸汽养护对 LC^3 的作用是多方面的, 在高温作用下, 水泥、煅烧黏土的反应活性均得到显著提升^[33], 煅烧黏土快速消耗 CH 形成额外的 C-S-H 和 C-A-S-H, 有效实现了早期性能的发展^[34]。

1.1.4 水化热动力学模型 热力学模型可以揭示 LC^3 体系水化过程中产物组成的演变规律, 对研究体系水化反应机理具有重要意义。根据原材料的氧化物(如 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , CO_2 以及 MgO)组成, Avet 等^[35]建立了 LC^3 -50 的水化热力学模型, 如图 8 所示。与基于 SEM-EDX 及 XRD 定量分析结果的质量平衡模型相比, 热力学模型表现出水化产物演变规律的一致性, 并且仅需使用 XRD 定量分析结果作为输入参数, 有效简化了实验流程。但在热力学模型中, 大部分铝被直接用于形成具有固定 Al/Si 的 C-A-S-H, 导致了体系中可反应铝相的缺失, 使模型输出的水化产物组成中 AFt 及 AFm 生成量低于真实反应, 因此低估了煅烧黏土的反应程度。

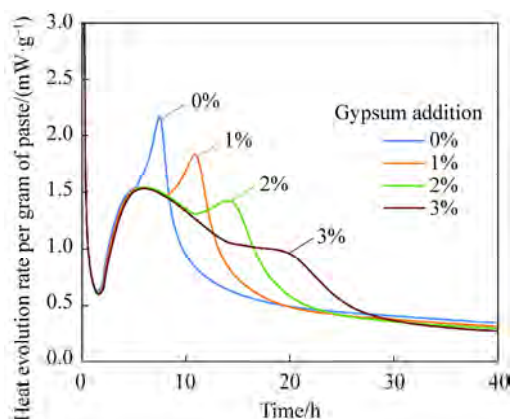


图 7 不同石膏含量下 LC^3 -50 的水化放热曲线^[32]

Fig. 7 Hydration heat release curves of LC^3 -50 under different gypsum contents^[32]

现有的热力学模型仍然局限于体系水化产物的相组成, 并未涉及各组成部分的具体动力学过程。同时, 水化反应过程受到诸多因素影响, 如反应条件、水胶比等, 因此热力学模型的建立仍需要庞大的实验数据作为支撑。

Wang 等^[36]在水泥、煅烧黏土以及石灰石各自水化动力学模型的基础上^[37-40], 根据反应过程中毛细管水及氢氧化钙含量变化揭示了水泥、煅烧黏土以及石灰石水化反应间的相互作用, 提出了适用于 LC^3 体系的水化动力学模型。模型实现了对 LC^3 体系水化放热及强度发展的可靠预测, 对具有不同原材料比例的 LC^3 体系的适应性强, 为 LC^3 体系水化

机理及性能研究提供了重要手段, 但仍存在一些局限性, 有待进一步改进和完善: 1) 该模型仅针对 LC^3 体系在 20 °C 的水化反应过程进行讨论, 未考虑养护温度对水化反应的影响; 2) 石膏通常被加入 LC^3 体系中以促进煅烧黏土反应的充分进行, 但该模型未就石膏添加造成的水化反应差异进行讨论; 3) 该模型对采用不同品位煅烧黏土的 LC^3 体系的适用性仍需进行验证。

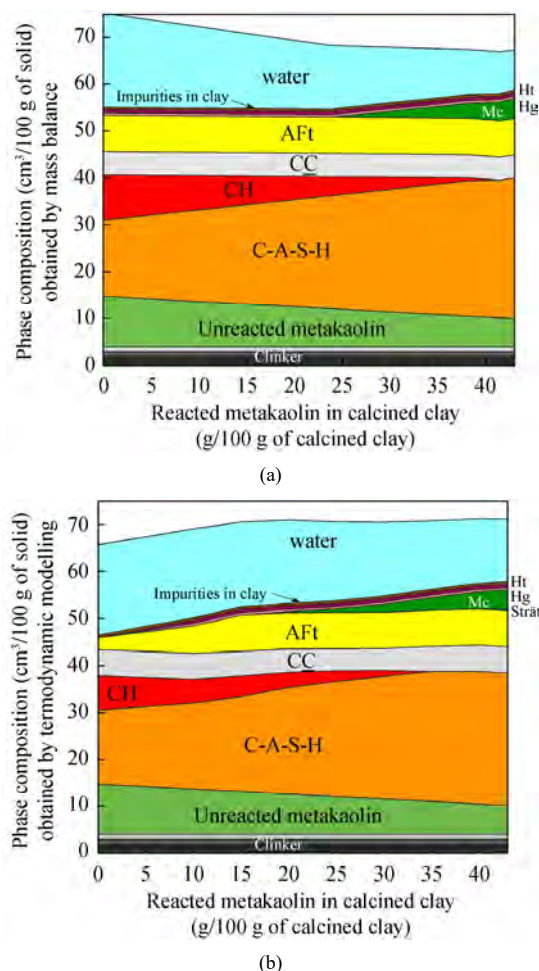


图 8 采用(a)质量平衡以及(b)热力学建模方法形成的 LC^3 水化热力学模型^[35]

Fig. 8 LC^3 hydration thermodynamic model formed by (a) mass balance and (b) thermodynamic modeling method^[35]

1.2 微观结构

孔隙率及孔隙结构的演化是影响混凝土机械性能和耐久性发展的重要因素。相较于 OPC, LC^3 体系在水化过程中形成额外的低密度水化产物(如 C-A-S-H、Stratlingite、Mc 及 Hc 等), 因此 LC^3 体系具有比 OPC 更高的孔隙填充效率。同时, 在相同掺量下, 石灰石-煅烧黏土组合表现出较其他辅助性胶凝材料更好的孔隙致密作用^[41-42]。图 9 展

示了 OPC 与 LC^3 -50 的孔结构演化规律^[41], 与 OPC 相比, LC^3 -50 在早期表现出更低的阈值孔径和临界孔径(分别指孔结构中最易通过的最大连通孔径以及孔径微分曲线中峰值对应的孔径), 造成该差异的重要原因是 LC^3 体系中 CO_3 -AFm 相的形成^[28]。反应沉淀的 Hc 及 Mc 在填充水泥水化后形成孔隙并呈簇状与 C-A-S-H 凝胶结合, 实现了体系早期微观结构的致密化。

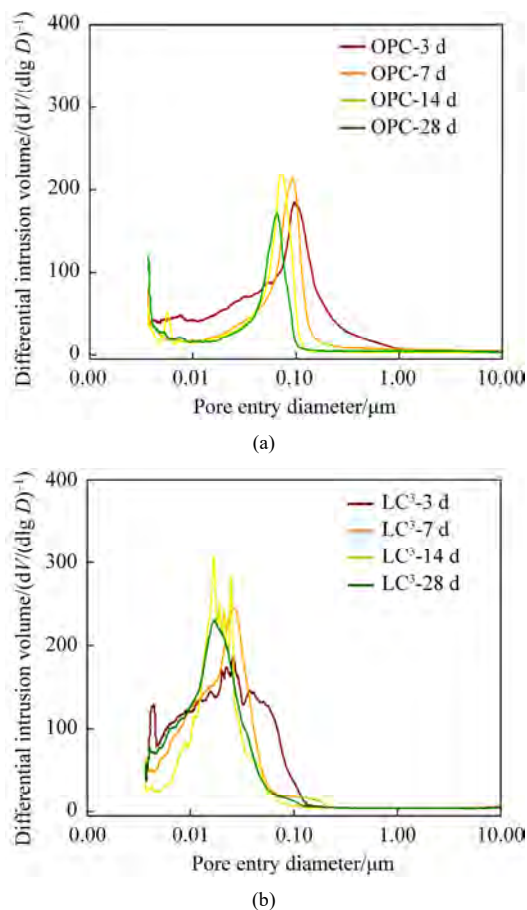


图 9 (a) OPC 及(b) LC^3 -50 的孔径微分曲线^[41]
Fig. 9 Differential intrusion curves of (a) OPC and (b) LC^3 -50^[41]

C-A-S-H 凝胶作为 LC^3 的重要水化产物之一, 其形态及密度受到研究人员的关注。以 LC^3 -50 为例, 随着煅烧黏土中偏高岭土含量的增加, 孔溶液中 Al 浓度提升, 导致了 C-A-S-H 的 Al/Ca 呈现出上升的演变规律(图 11b)。但 C-A-S-H 形貌以及密度并未受煅烧黏土的加入及煅烧黏土中偏高岭土含量的影响, 在具有不同偏高岭土含量的 LC^3 -50 中均观察到与 OPC 相似的纤维状 C-A-S-H 凝胶[图 11 (a)]。由此可见, 煅烧黏土持续的火山灰反应更倾向于促进 C-A-S-H 的形成并减少微观结构中的

凝胶孔而非影响 C-A-S-H 自身的形貌及结构^[43]。

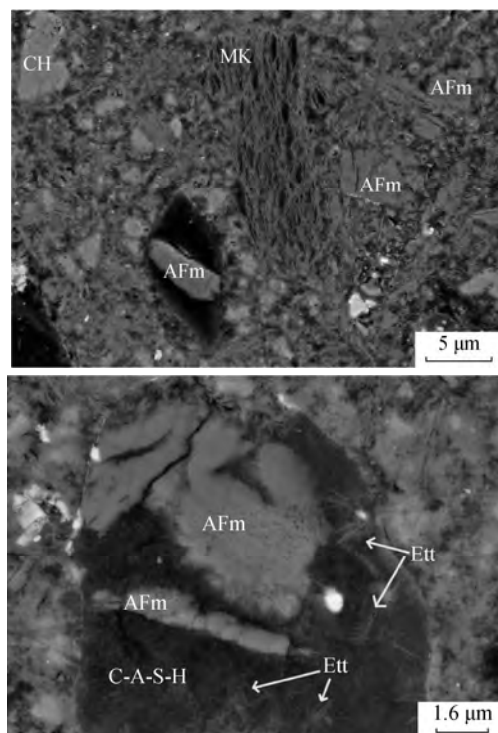


图 10 LC^3 水化 3 d 的 BSE 图像^[28]
Fig. 10 BSE micrographs of LC^3 hydrated for 3 d^[28]

1.3 性能发展

1.3.1 工作性能 研究表明: 与 OPC 相比 LC^3 表现出较差的工作性能^[44-46]。如水胶比为 0.5 时, 含有 10%煅烧黏土的新拌浆体较 OPC 坍落度降低了约 80%^[44]。以 LC^3 -50 新拌浆体中为例, 煅烧黏土趋于提升浆体的静/动态屈服应力、粘附力、内聚力, 而石灰石的作用相反, 二者的共同作用导致了 LC^3 与 OPC 触变性的显著差异^[47]。因此, LC^3 体系的触变性与水化反应无关, 而主要受体系中煅烧黏土含量及其造成的絮凝现象有关^[47-49]。

在浆体搅拌过程中, 黏土层状结构中发生离子流失并导致了双电层的形成, 显著增加了浆体中的颗粒间相互作用。煅烧黏土及石灰石分别具有较高的负电位值和正电位值, 在 LC^3 体系中, 煅烧黏土的电位特性占据主导地位, 因此, 体系整体呈现负电位特征, 如图 13 所示^[47]。在新拌浆体中, 表面电位较低的煅烧黏土颗粒趋向于吸引离子以降低表面斥力, 从而导致了絮凝现象的产生^[50]。理解 LC^3 新拌浆体中触变性及絮凝现象产生的原因也为利用黏土矿物调控拌合物流变特征, 特别是开发新型成型方式(如挤出成型、3D 打印), 以及流变控制技术提供了重要的理论基础。

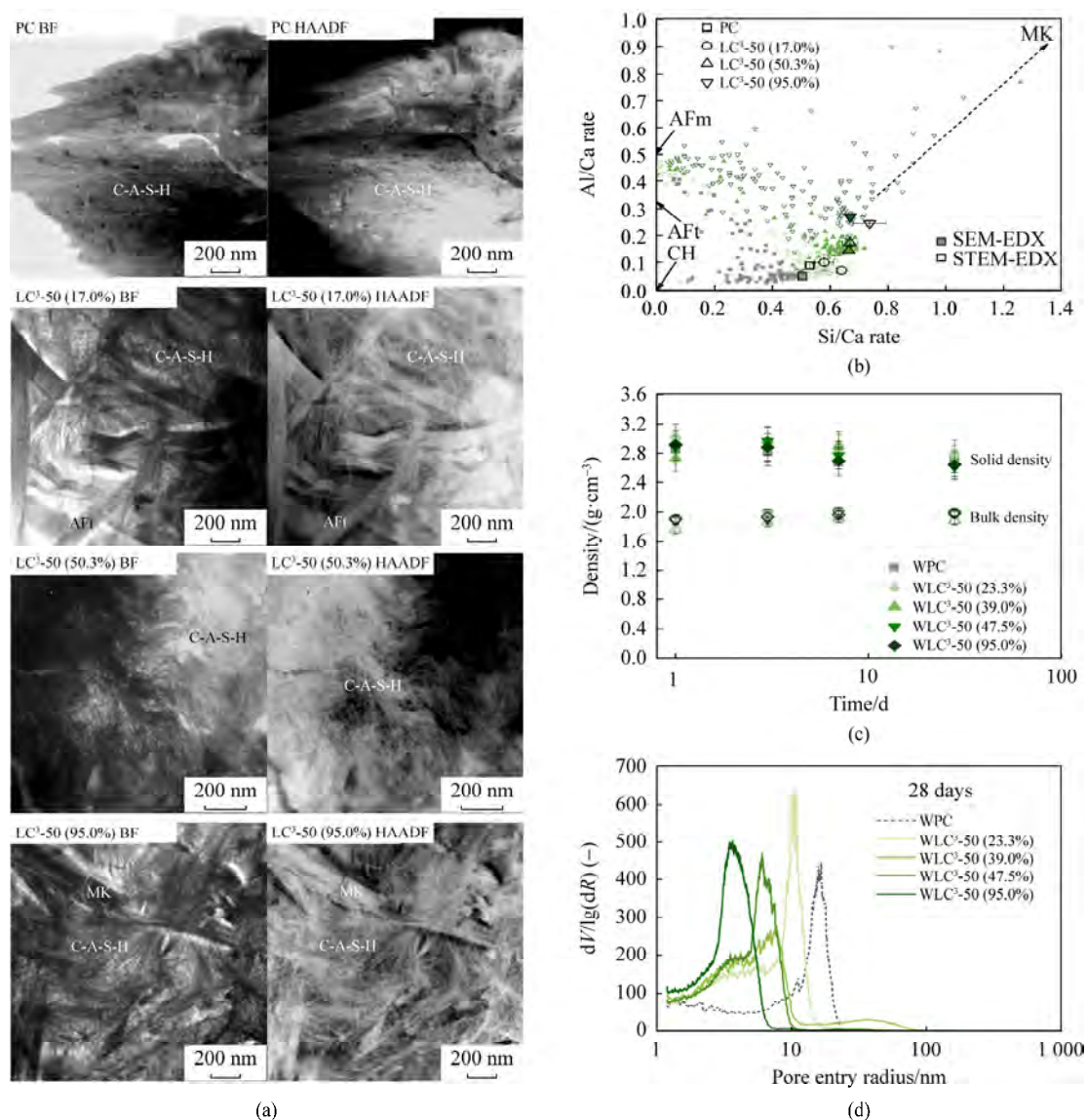


图 11 不同偏高岭土含量下 LC³-50 的(a)微观形貌, (b) C-A-S-H 组成, (c) C-A-S-H 密度, (d) 孔径分布^[43]

Fig. 11 (a) Micromorphology, (b) C-A-S-H composition, (c) C-A-S-H density, (d) pore size distribution of LC3-50 under different metakaolin content^[43]

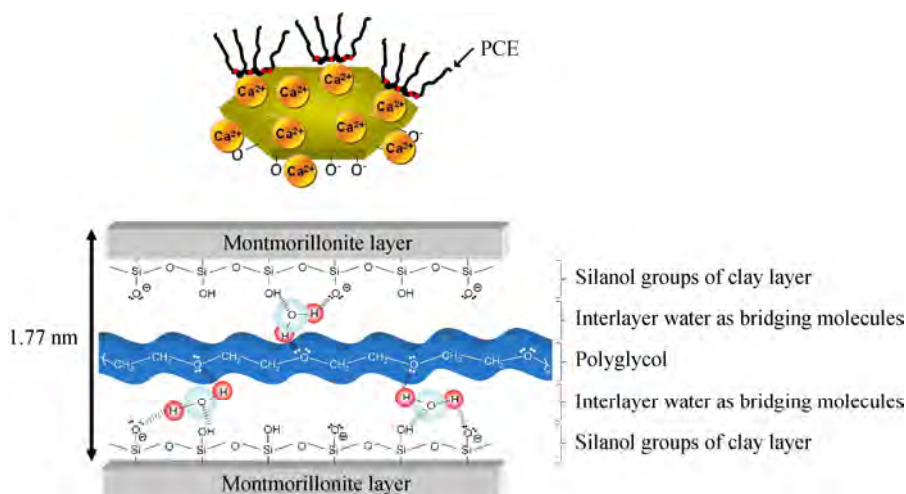
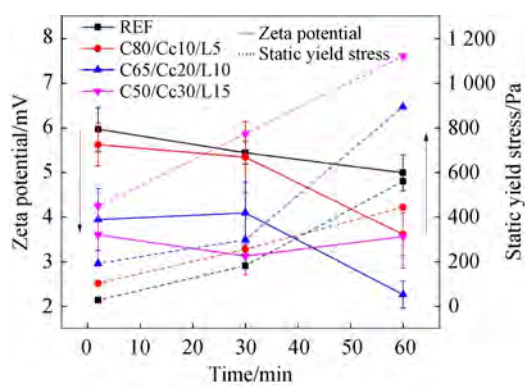
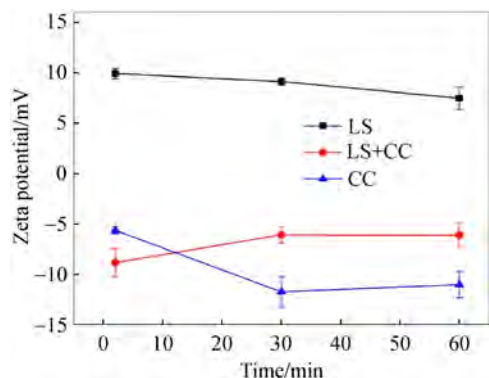


图 12 PCE 与黏土的表面吸附及插层作用机理^[73]

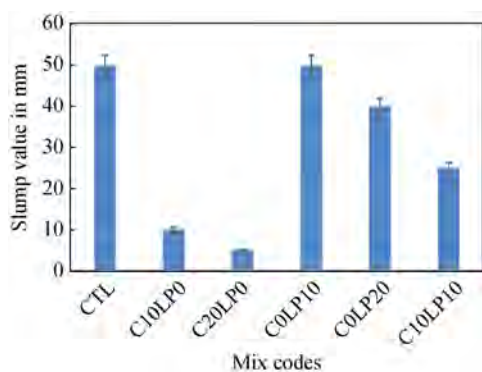
Fig. 12 Surface adsorption and intercalation mechanism of PCE and clay^[73]



(a)

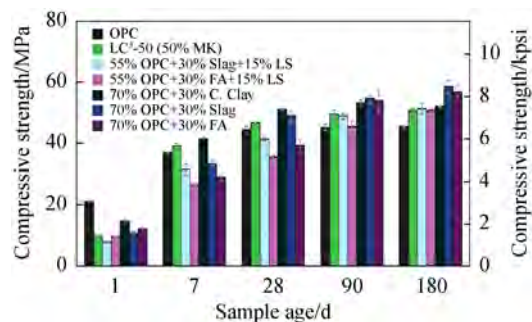


(b)

图 13 (a)新拌浆体以及(b)石灰石、煅烧黏土 zeta 电位随时间变化^[47]Fig. 13 Zeta potential of (a)freshly mixed slurry and (b) limestone and calcined clay changes with time^[47]图 14 不同煅烧黏土及石灰石替代水平下浆体坍落度^[44]Fig. 14 Slump of paste under different substitution levels of calcined clay and limestone^[44]

1.3.2 力学性能 研究表明: 即使水泥替代率达到 50%, LC^3 -50(w/c 比=0.5)也能够 7 d 龄期获得与 OPC 相似的抗压强度^[51], 在更早期龄期则具有比相同水泥含量的粉煤灰-水泥或矿渣-水泥体系更为优异的强度表现, 如图 15 所示^[52]。然而, 在 LC^3 -50 的基础上进一步提升水泥的替代率所表现出的抗压强度发展结果并不乐观。Ruan 等^[53]将煅烧黏土及石灰石对水泥的替代率提升至 50%~80%, 由于煅

烧黏土对氢氧化钙的快速消耗, 体系存在大量未反应煅烧黏土及石灰石, 相较于 OPC 以及 LC^3 -50 抗压强度出现明显损失。在此基础上, 研究人员通过降低水胶比至 0.4 实现了抗压强度的增长, 但仍低于相同水胶比下的 OPC, 其中 LC^3 -40 的 28 d 抗压强度仅达到 OPC 7 d 水平。以上结果表明, 可反应的氢氧化钙含量是影响体系水化反应进行和性能发展的重要因素, 而针对更高替代水平下如何提高 LC^3 体系的性能表现仍然需要进一步探究。

图 15 LC^3 与掺矿渣、粉煤灰的水泥基材料强度发展对比^[52]Fig. 15 Comparison of strength development between LC^3 and cement-based materials mixed with slag and fly ash^[52]

1.3.3 耐久性 电阻率可以反映混凝土中孔隙的连通性, 是耐腐蚀钢筋混凝土结构和性能评价的重要参数。研究表明^[54-55], 相较于 OPC, 相同水胶比下的 LC^3 -50 具有更高的电阻率, 其主要原因有以下 3 点: 一是额外水化产物的形成促进了体系微观结构趋于致密化; 二是煅烧黏土对 CH 的消耗导致孔溶液 pH 值降低; 三是 LC^3 体系中形成的 C-A-S-H 凝胶具有较强的碱金属离子结合能力。以上因素共同导致了 LC^3 -50 电阻率的提升^[56]。

由于更加致密的微观结构及更强的氯离子结合能力, LC^3 体系表现出优异的抗氯离子扩散能力。与 OPC 相比, 相同水胶比下采用含有 40%~80% 偏高岭土的煅烧黏土制备的 LC^3 -50 的 28 d 抗氯离子扩散能力提升可达 80%~90%, 相同强度等级下采用水泥-粉煤灰体系则需要 90 d 才能达到与 LC^3 -50 在 28 d 相当的抗氯离子扩散能力^[57]。此外, 黏土品位也是影响 LC^3 体系抗氯离子扩散能力的重要因素, 如图 17 所示。随煅烧黏土品位提升, LC^3 -50 可探测的氯离子扩散深度最高降低 50% 以上, 相同扩散深度下氯离子浓度随煅烧黏土品位呈现降低的演变规律。基于其良好的抗氯离子扩散能力, 研究人员开发出海水拌合 LC^3 胶凝材料, 通过化学结合机制, 海水中 70% 左右的氯离子被有效固化^[58]。

以上研究成果为 LC^3 在海工等特殊服役环境下的应用提供了重要的理论基础。

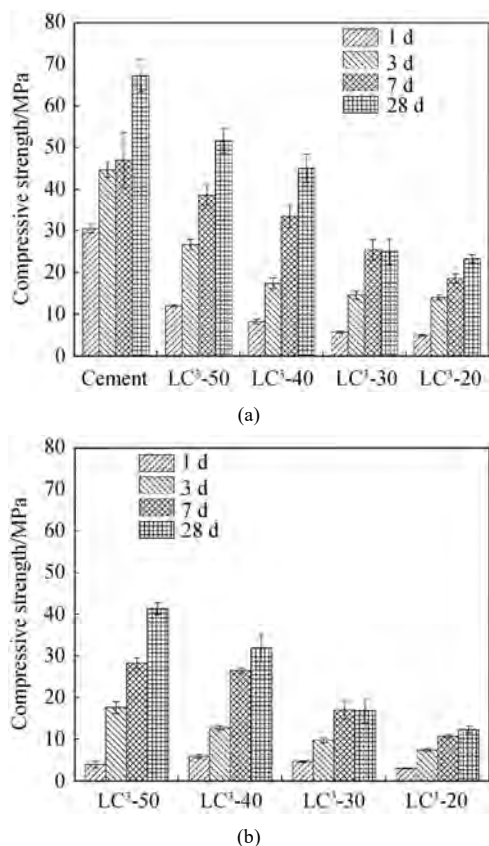


图 16 LC^3 -50、 LC^3 -40、 LC^3 -30、 LC^3 -20 和水泥浆体在不同水胶比下 1、3、7 和 28 d 时的抗压强度：(a) w/b 比=0.4，(b) w/b 比=0.5^[53]

Fig. 16 Compressive strengths of LC^3 -50, LC^3 -40, LC^3 -30, LC^3 -20 and cement paste at the age of 1, 3, 7, and 28 d and different w/b: (a) w/b rate=0.4, (b) w/b rate=0.5^[53]

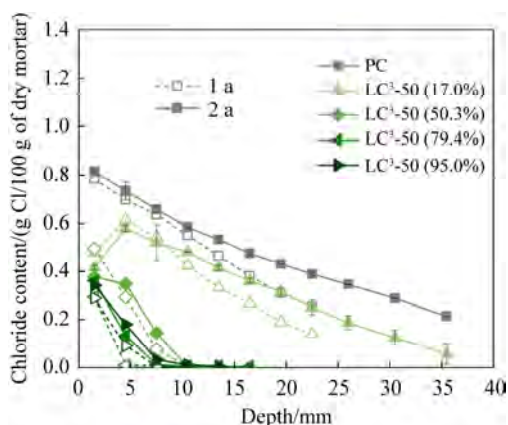


图 17 不同高岭石含量下 LC^3 混合料在 3% NaCl 浸泡溶液中的氯化物剖面浓度比较^[57]

Fig. 17 Chloride profile comparison of LC^3 mixes, consisting clays of different kaolinite content (17.0%, 50.3%, 79.4%, 95.0%), subjected to 3% NaCl ponding solution^[57]

同时, LC^3 体系表现出良好的抗硫酸盐侵蚀能力。此前的研究认为抗硫酸盐侵蚀能力的提升主要归因于 SCMs 细化了体系的孔隙结构^[59-60]。然而, 在类似的孔径分布下, 具有相同水泥含量的 LC^3 体系表现出比矿渣-水泥体系更加优异的抗硫酸盐侵蚀能力, 对此 Shi 等^[61]提出了不同的见解。煅烧黏土对氢氧化钙的消耗降低了体系中钙与硫酸盐的结合程度, 即硫酸钙或钙矾石的生成缺少足够的钙离子来源, 因此硫酸盐结晶产物不足以对结构产生破坏性影响, 导致 LC^3 体系在硫酸盐侵蚀作用下仍能保证良好的结构完整性。

1.3.4 体积稳定性 收缩引起的体积变化是影响混凝土结构性能的关键因素, 由于收缩引起的混凝土开裂和破坏将严重损害其力学性能及耐久性发展。收缩的影响因素包括水胶比、试件尺寸、相对湿度等。此外, SCMs 的使用同样会对混凝土的收缩产生影响, 如粉煤灰、高炉矿渣等由于较慢的火山灰反应速率将导致在水化反应后期出现严重的体积收缩^[62]。煅烧黏土的高需水量以及早期较低的火山灰反应活性无疑增加了 LC^3 体系收缩开裂风险, Nguyen 等^[63]的研究证实了这一点。在相同强度等级下, 含有 25%~45%水泥的 LC^3 体系均具有比 OPC 更高的自收缩率以及总收缩率, 但干燥收缩率低于 OPC, 如图 18 所示。

1) 自收缩

缓慢的煅烧黏土火山灰反应速率是导致 LC^3 高自收缩率的主要原因。多项研究表明自收缩以及火山灰反应程度具有相关性, 在长达 90 d 的水化过程中, 体系中氢氧化钙含量的降低以及 CO_3 -AFm 含量的增加表现出同自收缩率增加之间的相关性^[63-64]。与相同水胶比的 OPC 相比, LC^3 的孔径更加集中分布于 2.5~10 nm 以及 10~50 nm 之间, 即凝胶孔及中等毛细管孔^[65]。基于毛细管理论, 更加精细的孔隙结构导致了较低的内部相对湿度和较高的孔隙毛细管压力, 从而导致了 LC^3 较高的自收缩率^[63,66]。

2) 干燥收缩

以偏高岭土为主要活性成分的煅烧黏土则对于试件的干燥收缩具有与粉煤灰、矿粉等相似的改善作用^[67-68], 多项研究观察到相同水胶比下 LC^3 较 OPC 更低的干燥收缩表现^[55,63,67]。这是由于在水化反应早期形成的 CO_3 -AFm 对孔隙的快速填充以及随煅烧黏土的火山灰反应形成的凝胶产物对微观结构的密实使得 LC^3 具有更加精细的孔隙结

构,有效减少了孔隙结构中的水分损失。干燥收缩的改善也在一定程度上缓解了由于自收缩引起的总体积收缩,对试块的体积稳定性的改善产生了积极作用。

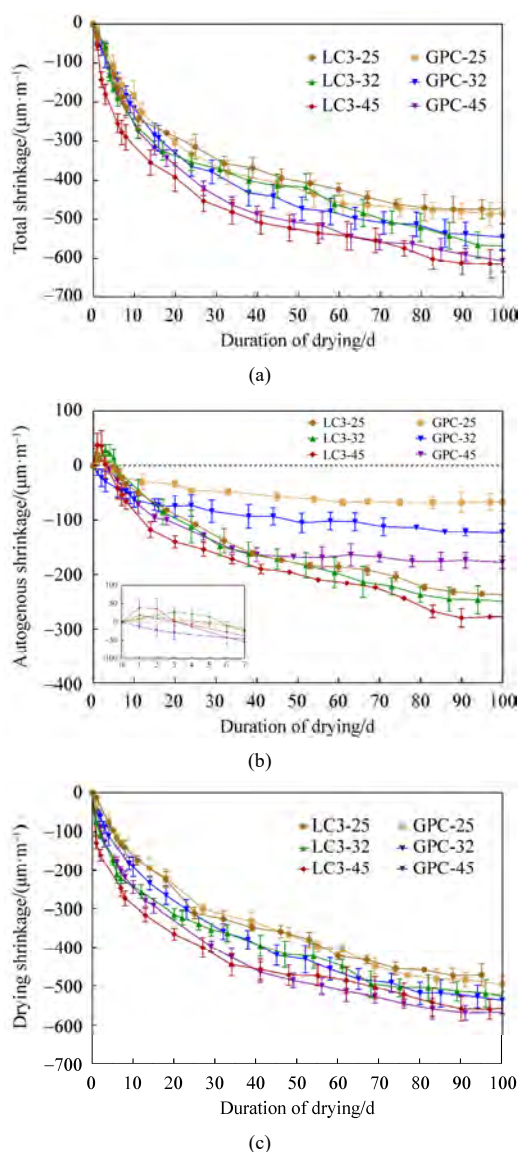


图 18 不同掺量下 LC^3 的(a)总收缩, (b)自收缩, (c)干燥收缩^[63]

Fig. 18 (a) Total shrinkage, (b) Autogenous shrinkage, (c) Dry shrinkage of LC^3 with different

1.4 外加剂相容性

黏土由于其层状结构以及表面电性导致了 LC^3 体系较差的工作性能^[69-71], 尽管通过添加减水剂能够改善新拌浆体的工作性能, 但实际减水效果仍受到黏土颗粒形态、表面电荷差异等因素的影响^[10]。基于聚羧酸醚(PCE)的高效减水剂被认为与黏土具有更高的相容性^[72], 但 PCE 侧链易插入黏土层状结构中使得其分散性下降, 导致 PCE 减水剂实际减

水效果不佳。同时, 黏土矿物的表面吸附导致了带负电荷的 PCE 聚合物在黏土矿物表面锚定, 也对 PCE 减水剂的实际减水效果产生不利影响, 如图 25 所示^[73]。以上问题均导致了 LC^3 体系制备过程中的高 PCE 减水剂需求量(可高达 10 倍), 且仅通过提高用量难以达到理想的减水效果。

阻碍 PCE 聚合物在黏土结构中的吸附和插层是提高 PCE 减水剂在 LC^3 体系中减水效果的有效手段, 可通过添加具有不同功能的化学外加剂实现。如具有明显疏水功能的水溶性有机大分子或具有疏水阳离子的聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮和丙烯酸酯共聚物^[74]、咪唑基离子液体^[75]、木质素磺酸盐^[76]等能够通过抑制黏土结晶膨胀及渗透溶胀阻碍 PCE 的插层。聚乙二醇^[77]、聚乙烯醇^[78]等能够作为插层阻碍剂阻止 PCE 插层。聚甲基丙烯酸、三聚磷酸钠^[79]等能够在黏土表面形成带负电的表面环境从而阻碍 PCE 的吸附和插层。此外, 更适用于 LC^3 体系的高效减水剂及组合方式被开发, 如甲基烯丙基醚(HPEG)高效减水剂^[80]、3-甲基丙烯酰氧氨基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)-甲基丙烯酸酯(MPEG)高效减水剂^[81]、丙烯酸(AA)-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)-聚乙二醇(PEG)高效减水剂等^[82], 均表现出对含偏高岭土水泥浆体良好的适用性及减水效果。

2 原材料生产及可替代性

作为世界上最早发现并利用高岭土质黏土的国家, 高岭土在中国常用于建筑、造纸、陶瓷、涂料等领域^[83]。中国的黏土科学研究始于上世纪 40 年代, 随着现代测试技术的发展和引入, 黏土科学研究工作从 20 世纪 80 年代开始全面发展。在此期间, 以黏土为主要原料的砖瓦生产行业同建材行业一道迅速发展, 仅 1979 年全国县以上砖瓦厂生产砖达 440 亿块^[84], 反映出黏土用作建筑材料在中国城市及农村建设中的重要作用。进入 21 世纪, 中国提出了“18 亿亩农用地红线”, 耕地保护、粮食安全问题同建筑领域的发展产生严重分歧, 大量高品质黏土资源无法被开采并应用于建筑材料领域。因此, 亟需寻找稳定、可替代黏土的硅铝质原材料, 以实现 LC^3 技术在中国的推广和实施。

与高品质黏土原料相比, 低品位黏土、硅铝质固废如高岭土开采废料、红土等未得到广泛应用, 若对此类原材料进行利用和消纳将进一步提高 LC^3 经济性和可持续性。然而, 活性硅铝质组分含量的

降低和杂质含量的增加会对体系工作性能、力学性能及耐久性能产生显著影响。因此,以 LC^3 体系为基础,通过原材料生产工艺优化及组成性能调控拓展石灰石-煅烧黏土组合在水泥基材料中的应用仍需要进一步的探究。

2.1 黏土质矿物去杂/煅烧工艺

白度是评价高岭土工艺性能的主要参数,能够直接反映高岭土的纯度及利用价值^[85]。高岭土中的有害物质包括有机质、铁、含钛矿物、暗色矿物,其中铁是影响高岭土白度的主要因素^[86]。现有的高岭土除铁手段主要包括物理法、化学法及微生物法,其中物理法包括磁选、浮选以及絮凝法^[87–88],物理法成本较高且工艺复杂,但对于高岭土晶体结构影响较小;化学法包括酸浸、氧化法浸出、还原法浸出及氧化-还原联合漂白^[89–90],化学法技术成熟,提纯效果高,但污染严重;微生物法则通过微生物发酵形成的有机酸实现高岭土中难溶铁的溶出^[91],环境影响低,但对于铁杂质赋存状态有较高的要求。此外,有研究报道了高岭土的煅烧增白技术^[92],通过将高岭土置于 700~900 °C 的氯气氛围中煅烧,使原料中的铁杂质与氯气反应并以气态氯化铁盐的形式挥发,实现了高岭土煅烧产物的制备及杂质去除的工艺协同。

高岭土质黏土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, AS_2H_2)在 500~800 °C 煅烧过程中会脱去羟基形成具有火山灰反应活性的偏高岭土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, AS_2)。然而,煅烧温度的继续上升将导致尖晶石型相及非晶态二氧化硅的形成,并在随后形成对材料反应活性造成不利影响的莫来石及方石英结晶相^[93]。因此,优选煅烧工艺对提高偏高岭土的品质具有重要意义。

在工业化生产中,采用基于回转窑的常规煅烧是生产中低品位煅烧黏土的常用手段^[94]。为应对生产过程中可能出现的意外情况,水泥生产线中通常会设置额外的熟料窑,因此可以基于现有窑炉进行改造以生产煅烧黏土。常规煅烧无需重大投资,且黏土煅烧所需能耗低于水泥熟料,因此具有较高的经济效益。但煅烧过程中由于黏土在窑内堆积滞留,导致颗粒发生团聚^[95],因此生产得到的煅烧黏土品质较低。悬浮煅烧工艺是一种借鉴水泥煅烧工艺中悬浮煅烧炉的新型工艺^[96]。与常规煅烧相比,悬浮煅烧工艺通过流体介质作用使原料呈流态化后进行加热,有效提高了原料颗粒分散性及气固接触效果,具有反应速率快、热耗低等优势^[97]。截至目前,中国已建成悬浮煅烧示范生产线一条并成功

投入生产^[98]。

2.2 可替代材料

研究人员对其他可替代硅铝质材料在 LC^3 体系中的应用进行了研究以试图进一步提高 LC^3 体系的经济性和可持续性,如低品位煅烧黏土、高岭土废料、红土、陶瓷废料等。

对于新拌浆体的工作性能,采用低品位替代材料往往具有更良好的表现。Dasilva 等^[99]对比了相同水胶比下采用高岭石废料及高品位煅烧黏土所制备的 LC^3 浆体的工作性能表现,相对较低的偏高岭土含量降低了混合物中颗粒团聚程度,使 LC^3 拌合过程中的需水量降低 9.2%,相同水胶比下流动性提高 46.4%。对于水化过程,Chen 等^[100]研究了高岭石和伊利石复合的低品位煅烧黏土在 LC^3 体系中的水化特性,在水化反应早期,较低的偏高岭土含量展现出更加明显的水泥水化加速作用,进而促进了水化后期火山灰反应的进行。此外,具有更低偏高岭土含量的硅铝质固废如废弃陶瓷粉被应用于制备 LC^3 ^[101],通过消耗体系中的氢氧化钙并生成更加稳定的水化产物组成,碱-硅酸盐反应及其带来的膨胀破坏现象被有效缓解,对耐久性的提升具有积极作用。Liu 等^[102]研究了低高岭土含量煅烧煤矸石与石灰石复合替代水泥对体系强度及水化的影响。含有较高掺量(45%)煅烧煤矸石的水泥砂浆中被观察到大量未反应氢氧化钙的存在,表明煅烧煤矸石较低的反应活性。而煅烧煤矸石同石灰石之间的反应以及碳铝酸盐的生成被认为是高替代水平下的重要强度来源之一。

现阶段被应用与 LC^3 体系的高纯度碳酸钙的替代材料主要包括白云石^[103]、废弃大理石^[104]、废弃石粉^[105]等。Krishnan 等^[103]利用白云石替代石灰石设计制备了 LC^3 材料,与高纯度碳酸钙相比,采用白云石-煅烧黏土复合替代水泥形成了相似的水化产物组成,尤其是 CO_3 -AFm 相的形成促进了孔隙结构的细化以及力学性能的发展。此外由于体系中大量活性铝相的存在,额外引入镁离子趋向于形成水滑石而非水镁石,缓解了体系开裂风险。尽管有研究表明废弃碳酸钙原料中的晶型不同会导致反应活性差异^[20],但无疑拓展了 LC^3 体系的原材料范围及其可持续性。

3 LC^3 应用前景

LC^3 作为一种新型、低碳胶凝材料体系,其可行性和经济性已经在多国得到研究和论证,如古

巴、印度、尼日利亚、肯尼亚、巴西等^[106-109], 尤其是工业生产水平相对落后的发展中国家, LC^3 无疑为其建筑材料的发展提供了一种新的思路。一方面, LC^3 体系具有显著的经济效益。印度工业生产与应用评估表明, 尽管开采高岭土原料需要开设新的生产设施并产生相应的运输成本, 但通过生产技术优化以及对熟料系数的降低可以实现经济成本减少约 30%~40%^[110]。另一方面, 对于 LC^3 的生产性评估表明, 基于现有水泥窑炉设施进行改造实现水泥-煅烧黏土并行生产可以有效降低生产设施建设成本及工艺难度, 具有较高的生产可行性, 如古巴 Siguaney 水泥厂于 2013 年开展了 LC^3 工业化

试生产, 成功生产出强度等级为 25 MPa 预制混凝土的替代产品^[111]。

截至目前, LC^3 已在多个地区的不同规模建筑设施中投入使用。最新数据表明, 已经有超过 25 项工程建设中使用了 LC^3 作为主要的建筑材料^[112]。如印度占西地区采用 LC^3 作为主要建筑材料设计建造了房屋模型, 通过使用 26.6 t 工业废料, 有效减少了 15.5 t 的 CO_2 排放。此外, 如瑞士驻德里大使馆的瑞士开发与合作署的办公室、印度奥尔恰地区的河坝以及古巴 UCLV 内的人行道等均采用 LC^3 作为建筑材料进行设计建造, 体现出 LC^3 体系在不同工程建设中良好的适用性。



图 19 LC^3 作为建筑材料的工程应用示例: (a)印度占西地区房屋模型, (b)瑞士驻德里大使馆, (c)印度奥尔恰地区河坝, (d)古巴 UCLV 人行道路面^[112]

Fig. 19 Examples of engineering applications using LC^3 as a building material: (a) the Jhansi housing model in India, (b) the Swiss Embassy's offices in Delhi, (c) a river dam in Orcha, India, and (d) a pedestrian pavement at the UCLV in Cuba^[112]

此外, 基于 LC^3 体系显著的经济效益和环境效益, 研究人员开发出以 LC^3 体系为主要胶凝组分的工程水泥基复合材料(ECC)、应变硬化水泥基复合材料(HCC)、轻质混凝土、以及具有更高性能要求的超高性能混凝土(UHPC)等混凝土材料, 拓展了 LC^3 体系在不同工程建设中的应用潜力。

工程水泥基复合材料(ECC)又称应变硬化水

泥基复合材料(SHCC), 是一种先进的纤维增强水泥基复合材料, 具有优异的拉伸应变和应变硬化性能^[113-114], 被用于混凝土结构的修复加强、桥面板材、路面等。然而, 原材料中较高的水泥用量及聚合物纤维的使用导致了 ECC 的高成本及高碳排放。Liu 等^[115]采用 LC^3 体系及聚丙烯纤维开发了基于 LC^3 -50 的 ECC 材料, 由于 LC^3 体系中额外水化

产物的形成, 该 ECC 材料具有明显的强度优势, 28 d 强度最高可达 58.3 MPa。Zhou 等^[116]在 PC-FAC 基 ECC 材料基础上利用 LC³ 体系取代不同比例水泥开发出轻质 ECC 材料, 水泥替代率为 35% 及 50% 时获得了超过 PC-FAC 基 ECC 的 7 d 抗压强度 (31.8 MPa 及 31.5 MPa)。随着替代率增加, LC³-ECC 平均应变能显著增加 (275 kJ/m³), 表现出更加优异的拉伸应变能力。而拉伸破坏过程中 LC³-ECC 具有更小的裂缝宽度 (小于 100 μm), 为构件在严酷环境中的服役提供了的耐久性保障。

轻质混凝土又称轻集料混凝土, 具有重量轻、保温、隔热等特点, 通常用作建筑围护结构以减少建筑物及设施的能源消耗^[117]。Alghamdi 等^[118]基于 LC³ 体系, 采用蒸压加气混凝土砌块废弃物 (AACW) 作为轻集料开发出符合密度标准的轻质绿色砂浆 (密度小于 1 300 kg/m³), 具有 25% AACW 的 LC³ 砂浆的导热系数低至 0.37 W/(m·K), 较常用的水泥基轻质混凝土砂浆降低 52%。Shi 等^[119]以页岩陶粒作为轻集料开发出基于 LC³ 体系的轻质高强混凝土, 较水泥基轻质混凝土 28 d 强度实现显著提升 (33.6 MPa)。同时, 该轻质高强混凝土的导热系数低至 0.144 W/(m·K), 有效提高了建筑物的热舒适性并降低了相关能源成本。

超高性能混凝土 (UHPC) 是新一代高性能混凝土, 具有极高的强度、韧性和耐久性^[120], 常应用于桥梁、高层建筑等工程建设中, 但高原材料成本、维护要求等问题限制了其发展与应用。Sun 等^[121]提出了一种基于石灰石-煅烧粘土尾矿-水泥的 UHPC 设计方法, 通过配合比优化设计开发出具有更加优异抗氯离子侵蚀能力的 UHPC 材料, 相较于 OPC-UHPC 其环境影响降低 37.1%。Dong 等^[122–123]采用 LC³ 体系以不同替代率替代水泥设计制备了低碳 UHPC, 通过原材料组合调控及蒸汽养护手段有效提升水泥替代率至 60%, 并获得了优异的强度发展 (120~130 MPa), 为 UHPC 材料的低成本、低碳发展提供了重要基础。

4 碳排放

生命周期评估 (LCA) 可用于研究水泥行业的环境影响^[124–126], 对于评价 LC³ 体系的能耗及环境效益具有重要的指导意义。水泥生产过程产生的碳排放包括原料煅烧过程中产生的碳排放 (RM-CO₂)、水泥窑生产产生的直接能源碳排放 (DEB-CO₂) 以及水泥生产过程中电力以其他能源消耗产生的间接碳

排放 (IEB-CO₂), 总结得到水泥生产过程中不同来源碳排放数据如下表所示^[127]。值得注意的是, 原材料生产以配套能源设施产生的碳排放数据受不同地区与生产技术影响, 涉及固废原材料的使用应根据当地有关政策对其碳排放及成本因素进行额外的评估。Hu 等^[31]对相同强度等级下 OPC、LC³ 以及 LCC 体系 (22.3% OPC、35.6% 煅烧黏土、17.8% 石灰石、13.6% 氢氧化钙以及 10.7% 石膏) 进行了生命周期评估, 如图 20 所示。相较于 OPC, LC³ 体

表 1 水泥生产碳排放数据^[127]

Table 1 Carbon emission data of cement production^[127]

RM-CO ₂	DEB-CO ₂	IEB-CO ₂	Total	References
—	—	—	870 g/kg	[128]
530 g/kg	310–600 g/kg	840–1150 g/kg		[129]
50%	50%	810 g/kg		[130]
59%	6%	35%	800 g/kg	[131]
50%	0–10%	40–50%	—	[132]
—	80 g/kg	—	—	[133]
—	—	—	820 g/kg	[134]
—	—	—	690 g/kg	[135]
425 g/kg	80 g/kg	390 g/kg	815 + 80 g/kg	[136]

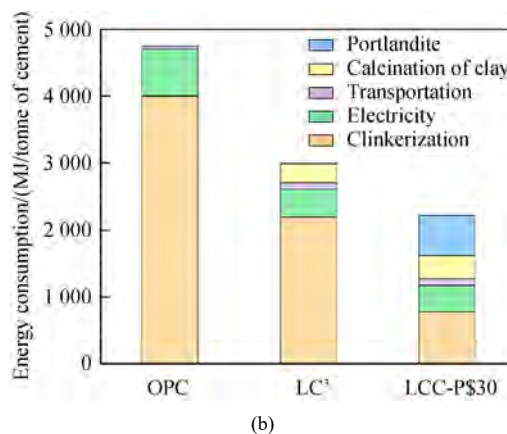
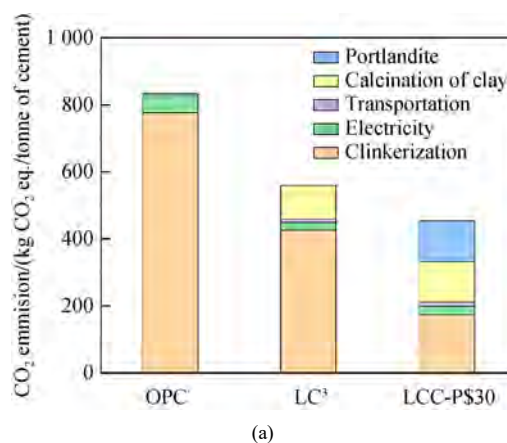


图 20 石灰石煅烧黏土水泥与 OPC 碳排放及能耗差异^[31]
Fig. 20 Carbon emission and energy consumption difference between limestone calcined clay cement and OPC^[31]

系在降低 CO_2 排放以及能源消耗方面表现出明显的优势, 在降低水泥用量以及调整原材料组成的同时碳排放及能耗将进一步降低。尽管如石灰石开采以及黏土煅烧也会造成相应的环境影响, 但研究表明这种影响远低于相同强度等级的 OPC。

5 研究展望

尽管近年来对于 LC^3 体系的研究工作取得了诸多进展, 但仍存在一些问题有待进一步研究, 这些问题的解决有利于推动 LC^3 在中国的发展及应用:

1) 中国黏土资源地域性差异研究。中国高岭土质黏土具有明显的地域性差异, 如广东地区主要为长石砂岩风化沉积型高岭土, 福建地区主要为白云母、锂云母钠长石花岗岩风化残积型高岭土, 江苏地区主要为热液蚀变型高岭土等^[19]。由于成因导致的组成、结构差异将对高岭土质黏土在 LC^3 体系中的应用及 LC^3 体系水化及性能发展造成显著影响。因此, 需要开展高岭土地域性差异及反应活性的相关性研究, 探明中国不同地区高岭土质黏土理化特性及其在水泥混凝土中的反应活性差异。

2) 黏土去杂/煅烧工艺研究。黏土质矿物由于复杂的组成、结构导致了工业化应用仍面临诸多挑战。一方面, 尽管现有去杂手段丰富多样, 但去杂效果受到黏土自身化学组成及杂质相赋存状态影响。另一方面, 黏土煅烧工艺对煅烧黏土品质、反应活性有直接影响, 现有工业化生产中仍以常规煅烧为主, 所生产的煅烧黏土品质较低、活性较差。因此, 需要结合现有先进技术, 开发适合工业生产的新型、高效黏土质矿物去杂/煅烧工艺。

3) LC^3 体系水化热、动力学模型的完善。 LC^3 体系中包含多项反应过程, 且各反应间存在相互作用。对于 LC^3 体系的水化热、动力学模型, 已有研究人员开展了系列的研究工作, 如文中所述。然而, 现有模型针对具有不同理化特性的原材料尤其是煅烧黏土是否适用仍需要进一步的验证。此外, LC^3 体系的原材料反应活性、反应温度、配合比以及外加剂等因素对热、动力学模型准确性的影响尚未探明。因此, 进一步研究需要从以上角度入手对 LC^3 体系的水化热动力学模型进行优化和完善。

4) LC^3 体系工作性能及流变学调控(外加剂相容性)研究。PCE 高效减水剂能改善 LC^3 体系的工作性能, 但 PCE 减水剂表现出与 LC^3 体系不匹配的发展程度。仅通过提高 PCE 用量难以获得理想的工作性能, 同时会造成体系早期的水化反应活性下

降, 不利于 LC^3 体系早期强度及耐久性的发展。因此, 需要结合煅烧黏土结构特性, 对具有不同化学官能团的减水剂的减水机理及其对 LC^3 体系水化反应的影响开展进一步研究, 并开发与 LC^3 体系更加匹配的化学外加剂。

5) 可替代铝硅质原料制备 LC^3 的可行性。可替代铝、硅质原材料组成、结构复杂, 在 LC^3 体系基础上采用铝硅质原料对中、高品位煅烧黏土及石灰石进行替代能够进一步提高 LC^3 体系的经济性和可持续性, 但活性组分尤其是高岭土含量的降低将导致反应程度下降, 影响强度及耐久性等关键性能的发展。同时, 杂质组分尤其是碱金属离子对 LC^3 体系水化反应及水化产物组成的影响规律尚不明确。因此, 需要建立可替代铝硅质原材料反应活性表征方法, 并针对杂质组分对 LC^3 体系水化反应、微结构及性能发展的影响机理开展系统性研究。

6) LC^3 基水泥混凝土材料/结构长期性能研究。现阶段研究人员针对 LC^3 体系在建筑材料及工程领域开展了系列研究, 形成了如 LC^3 基工程水泥基复合材料、轻质混凝土、超高性能混凝土等新一代混凝土材料及制品, 但目前主要处于实验室阶段, 缺乏长周期实际应用条件下的材料/结构性能研究。因此, 需要从耐久性、结构稳定性及其关键影响因素等方面入手, 对 LC^3 基混凝土及制品的长期性能开展进一步的研究。

7) LC^3 体系标准制定。 LC^3 作为一种新型、低碳胶凝材料体系, 具有极大的开发前景及应用价值。然而, LC^3 体系在中国缺乏相应的标准体系, 影响了相关技术在科研院所、生产企业与监管企业的有效传播。因此, 亟需开展 LC^3 体系生产、监测及应用标准的制定, 从而推动 LC^3 体系的规模化生产及应用。

6 结论

石灰石煅烧黏土水泥(LC^3)是由石灰石、煅烧黏土及石膏复合替代水泥形成的一种新型、低碳胶凝材料体系, 通过水化反应形成额外的水化产物优化了 LC^3 体系的产物组成以及微观结构, 使其在高达 50% 的水泥替代率下仍表现出优异的强度及耐久性, 具有极大的发展及应用价值。通过使用化学外加剂以及可替代材料(如低品位黏土、红土、废弃陶瓷粉、废弃石粉等)并对体系进行性能调控可以进一步提升 LC^3 体系的经济性与可持续性, 对于拓展 LC^3 体系尤其是在发展中国家的应用具有重要的意

义。此外, LC^3 体系表现出良好的应用前景, 基于 LC^3 体系设计制备的混凝土材料/构建如工程水泥基复合材料(ECC)、应变硬化水泥基复合材料(HCC)以及具有更高性能要求的超高性能混凝土(UHPC)均展现良好的性能表现。同时作为一种新型胶凝材料体系, LC^3 体系有效降低了原材料生产过程中产生的能耗以及碳排放, 促进了水泥行业的可持续发展。

丰富的原材料资源及庞大的工程建设需求使 LC^3 体系在中国拥有良好的发展前景和应用空间。但针对黏土质矿物地域化差异、去杂/煅烧工艺以及可替代原材料可行性等问题仍需要全面的探讨。同时, 针对该领域研究工作中存在的不足, 如 LC^3 体系水化模型构建、外加剂相容性、 LC^3 基水泥混凝土材料/结构长期性能发展等研究工作仍需要研究人员的深入探索, 从而为 LC^3 体系在中国的发展和应用提供重要的原材料基础和科学理论支撑。

参考文献:

- [1] Global CO₂ emissions in 2019 – Analysis[OL]. IEA. 2023. <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>.
- [2] DAHLMANN P, LÖNGEN H B, GHENDA J T, et al. Steel's contribution to a low-carbon Europe 2050: Technical and economic analysis of the steel sector's CO₂ abatement potential[J]. *Iron and Steel Technology*, 2015, 12: 62–72.
- [3] 庞翠娟. 水泥工业碳排放影响因素分析及数学建模[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
PANG Cuijuan. Analysis of influence factors and mathematical modeling for the carbon emission of cement industry(in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [4] 郭晓璐, 李寅雪, 袁淑婷. 水泥生命周期评价及其低环境负荷研究进展[J]. *建筑材料学报*, 2023: 1–13.
GUO Xiaolu, LI Y X, YUAN S T. *J Build Mater* (in Chinese), 2023: 1–13.
- [5] KOCAK Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement[J]. *J Build Eng*, 2020, 31: 101419.
- [6] YANG K H, MOON G D, JEON Y S. Implementing ternary supplementary cementing binder for reduction of the heat of hydration of concrete[J]. *J Clean Prod*, 2016, 112: 845–852.
- [7] SKIBSTED J, SNELLINGS R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 124: 105799.
- [8] ANTONI M, ROSSEN J, MARTIRENA F, et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(12): 1579–1589.
- [9] SCRIVENER K. Options for the future of cement[J]. *Indian Concr J*, 2014, 88: 11–21.
- [10] SHARMA M, BISHNOI S, MARTIRENA F, et al. Limestone calcined clay cement and concrete: a state-of-the-art review[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 149: 106564.
- [11] MARTIRENA-HERNÁNDEZ J F, VIZCAÍNO-ANDRÉS L M, SÁNCHEZ-BERRIEL S, et al. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement[J]. *Mater Construcc*, 2015, 65(317): e045.
- [12] MAITY S, MALLIK A. Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience[J]. *Indian Concr J*, 2014, 7: 22–28.
- [13] AKINDAHUNSI A A, AVET F, SCRIVENER K. The Influence of some calcined clays from Nigeria as clinker substitute in cementitious systems[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2020, 13: e00443.
- [14] TAO Y Z, GAUTAM B P, PRADHAN P M, et al. Characterization and reactivity of Nepali clays as supplementary cementitious material[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 16: e00947.
- [15] 周浔. 我国水泥用石灰石资源与水泥工艺碳排放趋势研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
ZHOU Xun. Research on trends of China's cement limestone resources and process carbon emissions of cement(in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- [16] 汤升亮, 王彬, 潘立群, 等. 粘土质矿物在 LC^3 新型低碳水泥中的应用及资源分析[J]. *水泥工程*, 2022(2): 1–4.
TANG Shengliang, WANG Bin, PAN Liqun, et al. *Cem Eng*(in Chinese), 2022(2): 1–4.
- [17] 王雪静, 周继红, 黄浪, 等. 不同产地高岭土的组成和结构研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006(1): 27–29.
WANG Xuejing, ZHOU Jihong, HUANG Lang, et al. *China Non Met Min Ind Her*(in Chinese), 2006(1): 27–29.
- [18] MSINJILI N S, GLUTH G J G, STURM P, et al. Comparison of calcined illitic clays (brick clays) and low-grade kaolinitic clays as supplementary cementitious materials[J]. *Mater Struct*, 2019, 52(5): 94.
- [19] ZAJAC M, ROSSBERG A, LE SAOUT G, et al. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 46: 99–108.
- [20] MATSCHEI T, LOTHENBACH B, GLASSER F P. The role of calcium carbonate in cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(4): 551–558.
- [21] RADWAN M M, S A S E H. Hydration characteristics of tetracalcium Alumino-Ferrite phase in the presence calcium carbonate[J]. *Ceramics-Silikáty*, 2019, 55(4): 337–342.
- [22] BLACK L, BREEN C, YARWOOD J, et al. *In situ* Raman analysis of hydrating C₃A and C₄AF pastes in presence and absence of sulphate[J]. *Adv Appl Ceram*, 2006, 105(4): 209–216.
- [23] CAO Y B, WANG Y R, ZHANG Z H, et al. Thermal stability of limestone calcined clay cement (LC^3) at moderate temperatures 100–400°C[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 135: 104832.
- [24] SHAH V, PARASHAR A, MISHRA G, et al. Influence of cement replacement by limestone calcined clay pozzolan on the engineering properties of mortar and concrete[J]. *Adv Cem Res*, 2020, 32(3): 101–111.
- [25] SCRIVENER K, MARTIRENA F, BISHNOI S, et al. Calcined clay limestone cements (LC^3)[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 114: 49–56.
- [26] PARASHAR A, BISHNOI S. Hydration behaviour of limestone-calcined clay and limestone–slag blends in ternary cement[J]. *RILEM Tech Lett*, 2021, 6: 17–24.

- [27] ZUNINO F, SCRIVENER K. Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC³) pastes after long-term (3years) hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 153: 106693.
- [28] ZUNINO F, SCRIVENER K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106307.
- [29] BRIKI Y, AVET F, ZAJAC M, et al. Understanding of the factors slowing down metakaolin reaction in limestone calcined clay cement (LC³) at late ages[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 146: 106477.
- [30] AVET F, SCRIVENER K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of limestone calcined clay cement (LC³)[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 107: 124–135.
- [31] HU C L, TAO Y Z, GAUTAM B P, et al. Performance enhancement of sustainable cementitious material with ultrahigh content limestone and calcined clay[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(32): 10733–10742.
- [32] SCRIVENER K, AVET F, MARAGHECHI H, et al. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC³)[J]. *Green Mater*, 2019, 7(1): 3–14.
- [33] VAASUDEVA B V, DHANDAPANI Y, SANTHANAM M. Performance evaluation of limestone-calcined clay (LC²) combination as a cement substitute in concrete systems subjected to short-term heat curing[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 302: 124121.
- [34] CASSAGNABÈRE F, ESCADEILLAS G, MOURET M. Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2009, 23(2): 775–784.
- [35] AVET F, LI X R, SCRIVENER K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 106: 40–48.
- [36] WANG X Y. Evaluation of the properties of cement–calcined Hwangtoh clay–limestone ternary blends using a kinetic hydration model[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 303: 124596.
- [37] WANG X Y. Modeling of hydration, compressive strength, and carbonation of Portland-limestone cement (PLC) concrete[J]. *Materials (Basel)*, 2017, 10(2): 115.
- [38] LEE H S, WANG X Y. Hydration model and evaluation of the properties of calcined hwangtoh binary blends[J]. *Int J Concr Struct Mater*, 2021, 15(1): 1–15.
- [39] WANG X Y, LUAN Y. Modeling of hydration, strength development, and optimum combinations of cement–slag–limestone ternary concrete[J]. *Int J Concr Struct Mater*, 2018, 12(1): 1–13.
- [40] WANG X Y. Analysis of hydration and strength optimization of cement–fly ash–limestone ternary blended concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 166: 130–140.
- [41] DHANDAPANI Y, SANTHANAM M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 84: 36–47.
- [42] DHANDAPANI Y, SANTHANAM M, GETTU R, et al. Perspectives on blended cementitious systems with calcined clay-limestone combination for sustainable low carbon cement transition[J]. *Indian Concr J*, 2020, 94: 31–45.
- [43] AVET F, BOEHM-COURJAULT E, SCRIVENER K. Investigation of C–A–S–H composition, morphology and density in limestone calcined clay cement (LC³)[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 70–79.
- [44] SALMAN A M, AKINPELU M A, YAHAYA I T, et al. Workability and strengths of ternary cementitious concrete incorporating calcined clay and limestone powder[J]. *Mater Today Proc*, 2023.
- [45] SALAU M, OSEMEKE O. Effects of temperature on the pozzolanic characteristics of metakaolin-concrete[J]. *Phys Sci Int J*, 2015, 6(3): 131–143.
- [46] JASKULSKI R, JÓŹWIĄK-NIEDŹWIEDZKA D, YAKYMECHKO Y. Calcined clay as supplementary cementitious material[J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13(21): 4734.
- [47] HOU P K, MUZENDA T R, LI Q F, et al. Mechanisms dominating thixotropy in limestone calcined clay cement (LC³)[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106316.
- [48] KAWASHIMA S, CHAOUICHE M, CORR D J, et al. Rate of thixotropic rebuilding of cement pastes modified with highly purified attapulgite clays[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 53: 112–118.
- [49] QIAN Y, DE SCHUTTER G. Enhancing thixotropy of fresh cement pastes with nanoclay in presence of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE)[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 111: 15–22.
- [50] LORENTZ B, ZHU H, MAPA D, et al. Effect of Clay Mineralogy, Particle Size, and Chemical Admixtures on the Rheological Properties of CCIL and CCI/II Systems[C]//BISHNOI S. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Singapore: Springer, 2020: 211–218.
- [51] AVET F, SNELLINGS R, ALUJAS DIAZ A, et al. Development of a new rapid, relevant and reliable (R³) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 85: 1–11.
- [52] ZUNINO F. Limestone calcined clay cements (LC³): raw material processing, sulfate balance and hydration kinetics[D]. Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2020.
- [53] RUAN Y X, JAMIL T, HU C L, et al. Microstructure and mechanical properties of sustainable cementitious materials with ultra-high substitution level of calcined clay and limestone powder[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 314: 125416.
- [54] LIN R S, LEE H S, HAN Y, et al. Experimental studies on hydration–strength–durability of limestone–cement–calcined Hwangtoh clay ternary composite[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 269: 121290.
- [55] DHANDAPANI Y, SAKTHIVEL T, SANTHANAM M, et al. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC³)[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 107: 136–151.
- [56] BENTZ D P. A virtual rapid chloride permeability test[J]. *Cem Concr Compos*, 2007, 29(10): 723–731.
- [57] MARAGHECHI H, AVET F, WONG H, et al. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC³) with various kaolinite contents with respect to chloride transport[J]. *Mater Struct*, 2018, 51(5): 1–17.
- [58] SHI C, YIN J, HU C L. Microstructure, hydration and chloride binding behavior of limestone calcined clay cement (LC³) prepared using seawater[J]. *J Mater Civil Eng*, 2023, 10.1061.
- [59] MEDJIGBODO G, ROZIÈRE E, CHARRIER K, et al. Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 183: 114–126.

- [60] NAJIMI M, SOBHANI J, POURKHORSHIDI A R. Durability of copper slag contained concrete exposed to sulfate attack[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(4): 1895–1905.
- [61] SHI Z G, FERREIRO S, LOTHENBACH B, et al. Sulfate resistance of calcined clay–limestone–portland cements[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 238–251.
- [62] AKKAYA Y, OUYANG C S, SHAH S P. Effect of supplementary cementitious materials on shrinkage and crack development in concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2007, 29(2): 117–123.
- [63] NGUYEN Q D, AFROZ S, ZHANG Y D, et al. Autogenous and total shrinkage of limestone calcined clay cement (LC3) concretes[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 314: 125720.
- [64] TIRONI A, SCIAN A N, IRASSAR E F. Blended cements with limestone filler and kaolinitic calcined clay: filler and pozzolanic effects[J]. *J Mater Civ Eng*, 2017, 29(9): 04017116.
- [65] SIDNEY M, FRANCIS A J, DAVID D. *Concrete*[M]. New Jersey, Prentice Hall, 2003.
- [66] SEO J, PARK S, YOON H N, et al. Effect of CaO incorporation on the microstructure and autogenous shrinkage of ternary blend Portland cement-slag-silica fume[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 249: 118691.
- [67] GÜNEYISI E, GESOĞLU M, ÖZBAY E. Strength and drying shrinkage properties of self-compacting concretes incorporating multi-system blended mineral admixtures[J]. *Constr Build Mater*, 2010, 24(10): 1878–1887.
- [68] LI Z Q. Drying shrinkage prediction of paste containing meta-Kaolin and ultrafine fly ash for developing ultra-high performance concrete[J]. *Mater Today Commun*, 2016, 6: 74–80.
- [69] NAIR N, MOHAMMED HANEEFA K, SANTHANAM M, et al. A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 254: 119326.
- [70] LEI L, PALACIOS M, PLANK J, et al. Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: a review[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 154: 106717.
- [71] MUZENDA T R, HOU P K, KAWASHIMA S, et al. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 107: 103516.
- [72] NEHDI M L. Clay in cement-based materials: critical overview of state-of-the-art[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 51: 372–382.
- [73] MA Y H, SHI C J, LEI L, et al. Research progress on polycarboxylate based superplasticizers with tolerance to clays - A review[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 255: 119386.
- [74] ANDERSON R L, RATCLIFFE I, GREENWELL H C, et al. Clay swelling—a challenge in the oilfield[J]. *Earth Sci Rev*, 2010, 98(3–4): 201–216.
- [75] YANJUN R, WANG H N, ZECHEN R, et al. Adsorption of imidazolium-based ionic liquid on sodium bentonite and its effects on rheological and swelling behaviors[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 182: 105248.
- [76] 陈友治, 张迈, 董瑀. 磺化木质素对蒙脱土吸附聚羧酸减水剂的抑制作用及机理[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 212–217.
CHEN Youzhi, ZHANG Mai, DONG Yu. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46: 212–217.
- [77] NG S, PLANK J. Study on the interaction of Na-montmorillonite clay with polycarboxylates[C]//Tenth International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures. New York, America, 2012: 407–421.
- [78] ZINGG A, WINNEFELD F, HOLZER L, et al. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amounts[J]. *Cem Concr Compos*, 2009, 31(3): 153–162.
- [79] NG S, PLANK J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(6): 847–854.
- [80] SCHMID M, PLANK J. Dispersing performance of different kinds of polycarboxylate (PCE) superplasticizers in cement blended with a calcined clay[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 258: 119576.
- [81] LI R, LEI L, SUI T B, et al. Effectiveness of PCE superplasticizers in calcined clay blended cements[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 141: 106334.
- [82] AKHLAGHI O, AYTAS T, TATLI B, et al. Modified poly(carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 101: 114–122.
- [83] 冯雪茹, 邓建, 严伟平, 等. 我国高岭土开发现状及综合利用进展[J]. *矿产综合利用*, 2022(6): 1–10.
FENG Xueru, DENG Jian, YAN Weiping, et al. *Multipurp Util Miner Resour(in Chinese)*, 2022(6): 1–10.
- [84] 孙继颖. 我国粘土砖的发展前途[J]. *中国建材*, 1981(3): 50–52.
SUN Jiying. *Chin Build Mater(in Chinese)*, 1981(3): 50–52.
- [85] 王振宇, 刘滢. 高岭土选矿除铁工艺研究现状[J]. *南方金属*, 2012(3): 8–11.
WANG Zhenyu, LIU Ying. *South Met(in Chinese)*, 2012(3): 8–11.
- [86] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990.
ZHAO Xingyuan, ZHANG Youyu. Beijing: China Ocean Press(in Chinese), 1990.
- [87] 任盼力, 赵世永, 聂鑫. 煤矸石矿物学性质及磁种法磁选除铁钛研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(1): 172–176.
REN Panli, ZHAO Shiyong, NIE Xin. *Multipurp Util Miner Resour(in Chinese)*, 2023(1): 172–176.
- [88] 王思捷. 浮选尾煤提纯高岭土试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
WANG Sijie. Experimental study on purification of Kaolin from flotation tail coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [89] 刁润丽, 张晓丽. 高岭土的化学除铁增白方法研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(8): 2648–2652.
DIAO Runli, ZHANG Xiaoli. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2017, 36(8): 2648–2652.
- [90] 刁会鹏. 高岭土增白工艺及综合利用探究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.
DIAO Huipeng. Study on whitening technology and comprehensive utilization of Kaolin(in Chinese, dissertation). Hohhot: Inner Mongolia University, 2021.
- [91] 丁铸, 张洋, 洪成雨, 等. 黏土矿物增白技术的研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2019, 25(6): 62–67.
DING Zhu, ZHANG Yang, HONG Chengyu, et al. *China Powder Sci Technol(in Chinese)*, 2019, 25(6): 62–67.
- [92] GONZÁLEZ J A, DEL C RUIZ M. Bleaching of kaolins and clays by

- chlorination of iron and titanium[J]. *Appl Clay Sci*, 2006, 33(3–4): 219–229.
- [93] SABIR B B, WILD S, BAI J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review[J]. *Cem Concr Compos*, 2001, 23(6): 441–454.
- [94] ALMENARES R S, VIZCAÍNO L M, DAMAS S, et al. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2017, 6: 225–232.
- [95] TOKYAY M. *Cement and concrete mineral admixtures*[M]. London: CRC Press, 2016.
- [96] 徐帅, 谢峻林, 梅书霞, 等. 高岭土悬浮煅烧炉中气固二相流场的数值模拟[J]. *新世纪水泥导报*, 2023, 29(2): 51–56.
- XU Shuai, XIE Junlin, MEI Shuxia, et al. *Cem Guide New Epoch*(in Chinese), 2023, 29(2): 51–56.
- [97] 袁帅. 煤矸石悬浮煅烧活化制备煅烧高岭土基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- YUAN Shuai. *Basic research on suspension calcination activation of coal gangue for preparation of calcined kaolin*(in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [98] TANG S L, WU J J, SONG H T, et al. Research and Design of Suspension Calcining Technology and Equipment for Kaolin[C]// BISHNOI S. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Singapore: Springer, 2020: 179–189.
- [99] DA SILVA M R C, MALACARNE C S, LONGHI M A, et al. Valorization of Kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2021, 15: e00756.
- [100] CHEN W H, DANG J T, DU H J. Using low-grade calcined clay to develop low-carbon and lightweight strain-hardening cement composites[J]. *J Build Eng*, 2022, 58: 105023.
- [101] MOHIT M, HAFTBARADARAN H, RIAHI H T. Investigating the ternary cement containing Portland cement, ceramic waste powder, and limestone[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 369: 130596.
- [102] LIU Y X, LING T, WANG M, et al. Synergic performance of low-kaolinite calcined coal gangue blended with limestone in cement mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 300: 124012.
- [103] KRISHNAN S, BISHNOI S. Understanding the hydration of dolomite in cementitious systems with reactive aluminosilicates such as calcined clay[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 108: 116–128.
- [104] MASCARIN L, EZ-ZAKI H, GARBIN E, et al. Mitigating the ecological footprint of alkali-activated calcined clays by waste marble addition[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 127: 104382.
- [105] KRISHNAN S, KANAUIA S K, MITHIA S, et al. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 164: 265–274.
- [106] SALVI MALACARNE C, RUBENS CARDOSO DA SILVA M, DANIELI S, et al. Environmental and technical assessment to support sustainable strategies for limestone calcined clay cement production in Brazil[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 310: 125261.
- [107] MARANGU J M. Physico-chemical properties of kenyan made calcined clay-limestone cement (LC3)[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2020, 12: e00333.
- [108] CANCIO DÍAZ Y, SÁNCHEZ BERRIEL S, HEIERLI U, et al. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies[J]. *Dev Eng*, 2017, 2: 82–91.
- [109] BISHNOI S, MAITY S. Limestone Calcined Clay Cement: The Experience in India This Far[C]//MARTIRENA F, FAVIER A, SCRIVENER K. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, 2018: 64–68.
- [110] Joseph S, Bishnoi S, Maity S. An economic analysis of the production of limestone calcined clay cement in India[J]. *Indian Concr J*, 2016, 90: 22–27.
- [111] MARTIRENA F, SCRIVENER K. Low Carbon Cement LC3 in Cuba: Ways to Achieve a Sustainable Growth of Cement Production in Emerging Economies[C]//MARTIRENA F, FAVIER A, SCRIVENER K. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, 2018: 318–321.
- [112] LC3 in use: Applications[OL]. <https://lc3.ch/lc3-in-use-applications/>
- [113] YANG E H, SAHMARAN M, YANG Y, et al. Rheological control in production of engineered cementitious composites[J]. *ACI Mater J*, 2009, 106(4): 357–366.
- [114] LI V, WU C, WANG S, et al. Interface tailoring for strain-hardening polyvinyl alcohol-engineered cementitious composite (PVA-ECC)[J]. *ACI Mater J*, 2002, 99(5): 463–472.
- [115] LIU J, ZHANG W Z, LI Z L, et al. Investigation of using limestone calcined clay cement (LC3) in engineered cementitious composites: the effect of propylene fibers and the curing system[J]. *J Mater Res Technol*, 2021, 15: 2117–2144.
- [116] ZHOU Y W, GONG G Q, XI B, et al. Sustainable lightweight engineered cementitious composites using limestone calcined clay cement (LC³)[J]. *Compos B Eng*, 2022, 243: 110183.
- [117] LALRINMAWII E, SAHU S, SARKAR P, et al. Feasible use of recycled foam concrete in cement mortar[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2020, 936(1): 012011.
- [118] ALGHAMDI H, SHOUKRY H, ABADEL A A, et al. Performance assessment of limestone calcined clay cement (LC3)-Based lightweight green mortars incorporating recycled waste aggregate[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 23: 2065–2074.
- [119] SHI C, HU C L. Mechanical and thermal insulation properties of clay-based lightweight concrete[C]//International Conference on Durability of Concrete Structures. Jinan, China, 2022.
- [120] RICHARD P, CHEYREZY M. Composition of reactive powder concretes[J]. *Cem Concr Res*, 1995, 25(7): 1501–1511.
- [121] SUN Y, YU R, WANG S Y, et al. Development of a novel eco-efficient LC² conceptual cement based ultra-high performance concrete (UHPC) incorporating limestone powder and calcined clay tailings: design and performances[J]. *J Clean Prod*, 2021, 315: 128236.
- [122] DONG Y M, LIU Y, HU C L. Towards greener ultra-high performance concrete based on highly-efficient utilization of calcined clay and limestone powder[J]. *J Build Eng*, 2023, 66: 105836.
- [123] 董焯民, 胡传林. 不同养护制度下大掺量石灰石煅烧黏土UHPC早期水化及力学性能发展[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(6): 1879–1887.
- DONG Yemin, HU Chuanlin. *Bull Chin Ceram Soc*(in Chinese), 2022, 41(6): 1879–1887.
- [124] CHEN C, HABERT G, BOUZIDI Y, et al. LCA allocation procedure used as an incitative method for waste recycling: an application to mineral additions in concrete[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2010, 54(12): 1231–1240.
- [125] ORTIZ O, CASTELLS F, SONNEMANN G. Sustainability in the

- construction industry: a review of recent developments based on LCA[J]. *Constr Build Mater*, 2009, 23(1): 28–39.
- [126] LU H Y, MASANET E, PRICE L. Evaluation of life-cycle assessment studies of Chinese cement production: challenges and opportunities[C]//ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry. California, America, 2009
- [127] VAN DEN HEEDE P, DE BELIE N. Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and ‘green’ concretes: literature review and theoretical calculations[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(4): 431–442.
- [128] HUMPHREYS K. Toward a sustainable cement industry, Substudy 8: Climate change[J]. http://www.wbcsdcement.org/pdf/final_report8.pdf, 2002.
- [129] DAMTOFT J S, LUKASIK J, HERFORT D, et al. Sustainable development and climate change initiatives[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(2): 115–127.
- [130] HENDRIKS C A, WORRELL E, PRICE L, et al. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry[M]*Greenhouse Gas Control Technologies* 4. Amsterdam: Elsevier, 1999: 939–944.
- [131] JOSA A, AGUADO A, HEINO A, et al. Comparative analysis of available life cycle inventories of cement in the EU[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(8): 1313–1320.
- [132] GJORV O E, SAKAI K. *Concrete Technology for a Sustainable Development in the 21st Century* [M]. London: CRC Press, 2000.
- [133] PRICE L, WORRELL E, PHYLIPSEN D. Energy use and carbon dioxide emissions in energy-intensive industries in key developing countries[C]//Earth Technologies Forum, Washington DC, America, 1999.
- [134] FLOWER D J M, SANJAYAN J G. Green house gas emissions due to concrete manufacture[J]. *Int J Life Cycle Assess*, 2007, 12(5): 282–288.
- [135] CHEN C, HABERT G, BOUZIDI Y, et al. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation[J]. *J Clean Prod*, 2010, 18(5): 478–485.
- [136] GARTNER E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1489–1498.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



董焯民，武汉理工大学材料科学与工程学院在读博士研究生，主要从事绿色建筑材料研究，包括钙硅铝质固废在水泥基材料中的应用等。



胡传林，武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室研究员、博士生导师，兼任中国硅酸盐学会测试技术分会理事、中国硅酸盐学会青年工作委员会委员，长期围绕低碳胶凝材料基础理论和应用基础开展研究，主持国家重点研发计划政府间合作重点项目等重要科研项目，研究成果在领域重要学术期刊发表论文六十余篇，授权发明专利十余项，获省部级一等奖 3 项、二等奖 1 项。



侯鹏坤，济南大学教授，博士生导师，欧盟居里学者，兼任中国硅酸盐学会青年工作委员会委员、3 种中外期刊副主编/编委等职。长期从事高性能、低碳水泥基胶凝材料基础理论和工程应用研究。主持国家 863 项目课题、国家重点研发计划课题、国家自然科学基金、欧盟地平线 2020 等重要科研项目，研究成果在领域重要学术期刊发表论文一百余篇，授权发明专利十余项，以排名第一/第二获省部级科技奖 2 项。



程新，俄罗斯工程院外籍院士，国务院政府特殊津贴专家，济南大学教授，博士生导师，中国硅酸盐学会副理事长、教育部高等学校材料类专业教学指导委员会委员、中国建筑材料联合会专家委员会委员，长期从事先进水泥基材料科学研究及工程应用，主持国家“863”计划、国家重点研发计划课题、国家自然科学基金重点基金等项目 20 余项，出版著作 5 部，获授权国内外发明专利 90 余件，发表 SCI 收录学术论文 200 余篇。