

煅烧条件对硅灰石晶相和碳化活性的影响

刘松辉, 李东林, 张欣雨, 李根深, 朱建平, 管学茂

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘 要: 水泥行业 CO₂ 排放量居高不下, 开发低钙固碳胶凝材料已成为全球研究热点之一。以天然硅灰石(CS)为原材料, 通过煅烧活化制备了一种以纤维状介稳态硅灰石(α -CS)为主的高碳化活性固碳胶凝材料。系统研究了煅烧温度、煅烧时间、冷却制度对该材料的物相组成、微观结构、碳化硬化性能、CO₂ 封存能力等的影响。研究发现, 1200 °C 的煅烧温度能够使得天然硅灰石中的 Para-CS 和 β -CS 转变为具有更高碳化活性的 α -CS, α -CS 的含量可达 68.58%, 60 min 的煅烧时间确保了天然硅灰石发生充分转变且保留其独特的纤维状结构特征, 而淬水冷却则保留了更多的晶体缺陷, 进一步提升碳化活性。煅烧活化后, 固碳胶凝材料的抗压强度、抗折强度以及 CO₂ 吸收量分别提升 1333%、680%和 92%, 达到 80.11、9.13 MPa 和 14.15%。通过优化煅烧活化工艺可显著提升天然硅灰石的碳化活性, 为开发高性能固碳胶凝材料提供了新思路, 对降低水泥行业 CO₂ 排放具有重要意义。

关键词: 天然硅灰石; 煅烧活化; 固碳胶凝材料; 碳化活性; 微观结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0816-12

网络出版时间: 2025-02-19



随着全球工业化和城市化进度的加快, 建筑材料需求量居高不下^[1]。水泥作为世界第二大的消耗材料, 其生产过程中原料碳酸盐分解和化石燃料燃烧会导致大量的 CO₂ 排放^[2]。这些人为 CO₂ 排放引发了一系列气候问题, 如冰川融化、海平面上升和臭氧层空洞等^[3-4]。因此, 大规模减少水泥行业 CO₂ 排放已成为全球研究热点之一^[5-6]。

近年来, 固碳胶凝材料和碳化养护技术的发展为水泥行业降低 CO₂ 排放提供了显著潜力^[7]。王发洲等系统研究了不同硅酸钙矿相的碳化活性^[8], 创制了以 γ -C₂S 为主要矿物组成的固碳胶凝材料^[9], 并开发了其在涂层^[10]、轻质保温^[11]、3D 打印^[12]等新领域的应用。肖建庄等通过对再生骨料的碳化强化^[13], 实现再生混凝土高性能的制备。常钧等人揭示了不同晶型 C₂S 的碳化活性及硬化性能差异的原因^[14], 并开发了一系列固碳钢渣建筑材料制品^[15]。史才军等研究了硅酸钙矿物碳化养护后的强度发展和微观结构^[16], 通过离子掺杂^[17]、组分调控^[18]、外

加剂改性^[19]等手段实现固碳胶凝材料的高性能发展。这些研究表明固碳胶凝材料和碳化养护技术能够有效减少水泥行业的 CO₂ 排放。

目前, 固碳胶凝材料主要通过钙质石灰石和硅质原料煅烧制备低钙硅酸钙, 与传统普通硅酸盐水泥相比, 该工艺虽显著降低了煅烧温度和钙质石灰石需求量, 减少生产过程中的 CO₂ 排放, 然而, 这种方法已接近极限, 如何进一步降低固碳胶凝材料的 CO₂ 排放已成为新的研究方向。

天然硅灰石是以硅酸一钙(CS)为主的硅酸盐矿物, 具有储量巨大, 易开采等优点^[20-21]。此外, CS 作为链状硅酸盐矿物, 由于链内 Si—O 键强于链间 Ca—O 键, 天然硅灰石易沿链间弱结合处断裂, 呈片状或纤维状, 可作纤维增强材料使用^[22]。利用天然硅灰石制备固碳胶凝材料可避免化石燃料燃烧, 并省去现有工艺中钙质原料需求和碳酸盐分解步骤^[23]。但由于其碳化活性较低, 难以大规模利用^[24]。

收稿日期: 2024-09-30。 修订日期: 2024-12-25。

基金项目: 国家自然科学基金(52108208); 河南省科技攻关项目(242102231063); 河南理工大学项目(J2023-6, T2023-5, B2020-11)。

第一作者: 刘松辉(1991), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 李根深(1993), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-09-30. Revised date: 2024-12-25.

First author: LIU Songhui (1991-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liusonghui@hpu.edu.cn

Correspondent author: LI Genshen (1993-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: ligenshen@hpu.edu.cn

CS 具有 3 种晶体结构, 分别为 Para-CS、 β -CS 和 α -CS^[25]。天然硅灰石中主要为 Para-CS 和 β -CS^[26-27], 结合煅烧转化, 将天然硅灰石经过煅烧转化为介稳态 α -CS 并保留纤维状对制备高性能固碳凝胶材料具有重要意义。

本工作以天然硅灰石为原料, 探讨了制备高碳化活性固碳凝胶材料的可行性。分析了煅烧制度对固碳凝胶材料物相组成、微观结构及形貌的影响机理。采用 X 射线衍射仪(XRD)、热重分析仪(TG-DTG)、Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)和扫描电子显微镜-背散射电子(SEM-BSE)等手段研究了固碳凝胶材料碳化后物相组成、CO₂ 吸收量、微观结构等的变化规律。研究为实现天然硅灰石的大规

模利用提供了全新的思路。

1 实验

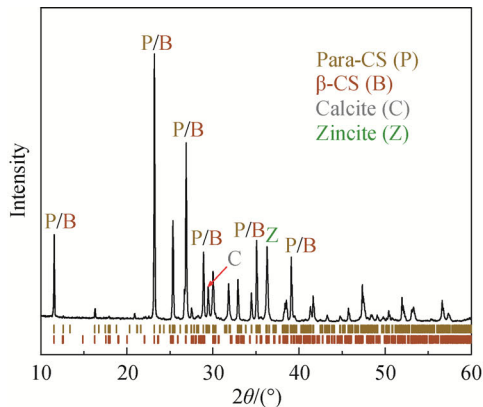
1.1 原材料

天然硅灰石购自深圳海扬粉体有限公司, 其化学成分见表 1, 其 XRD 谱和微观形貌见图 1 所示。天然硅灰石的粒度分布和热重曲线如图 2 所示。对天然硅灰石进行 XRD 分析可知, 天然硅灰石中主要以 Para-CS 和 β -CS 为主, 呈现出明显的纤维状。对天然硅灰石进行热重分析可知, 天然硅灰石可能与石灰石共生, 在硅灰石中有少量方解石。天然硅灰石的平均粒径(D_{50})为 9.13 μm , 比表面积为 4.16 m^2/g 。

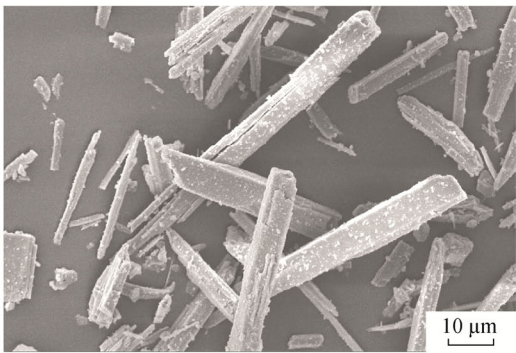
表 1 天然硅灰石的化学组成

Table 1 Chemical compositions of natural wollastonite						w/%
CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	Loss
44.60	51.70	0.71	0.18	0.08	0.02	2.60

w is mass fraction.



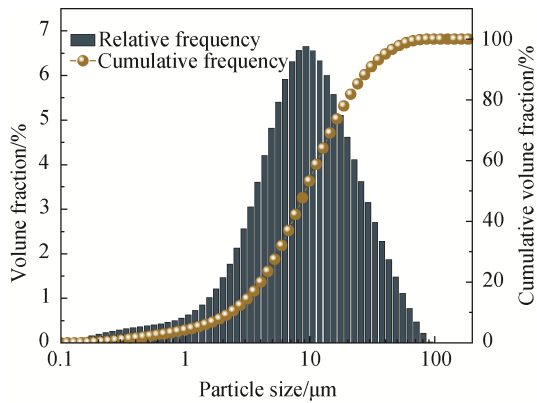
(a) XRD patterns



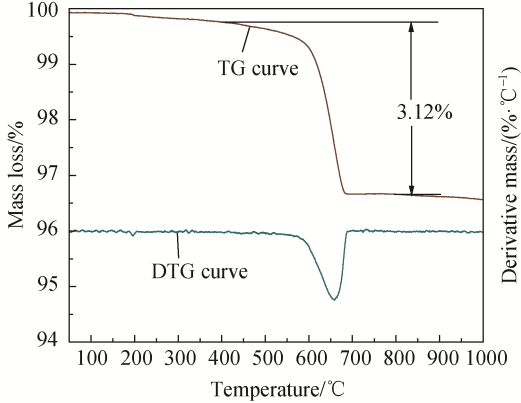
(b) SEM image

图 1 天然硅灰石的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig. 1 XRD patterns and SEM image of natural wollastonite



(a) Particle size distribution



(b) TG-DTG curves

图 2 天然硅灰石的粒度分布和热重曲线

Fig. 2 Particle size distribution and TG-DTG curves of natural wollastonite

1.2 固碳胶凝材料制备

称取 100 g 的天然硅灰石粉末自然均匀平铺在 160 mm×160 mm×40 mm 的方形坩埚中,以减少硅灰石粉末之间的接触。将坩埚置于马弗炉中按照不同设计的煅烧活化制度进行活化处理(见表 2),活化处理结束后将硅灰石粉末冷却至室温。冷却后的硅灰石粉末置于球磨机中球磨 20 min,得到固碳胶凝材料。

表 2 固碳胶凝材料的煅烧活化制度

Table 2 Calcination activation regime of carbonatable binder

Group	Calcination temperature/°C	Calcination time/min	Cooling regimes
Group A	A0		
	A1	1100	Forced-air cooling
	A2	1150	
	A3	1200	
	A4	1250	
Group B	B1	1200	Forced-air cooling
	B2		
	B3		
	B4		
Group C	C1	1200	Furnace cooling Natural cooling Forced-air cooling Water quenching cooling
	C2		
	C3		
	C4		

1.3 试样的制备

将得到的固碳胶凝材料与去离子水混合 10 min,其中水固比为 0.1,之后将混合物转移至 20 mm×20 mm×50 mm 和 20 mm×80 mm×50 mm 模具中,在 4 MPa 的成型压力保持 1 min,得到 20 mm×20 mm×20 mm 和 20 mm×80 mm×20 mm 的试样。将试样置于碳化釜中,采用真空泵将碳化釜中的空气抽出,将体积分数≥99%的 CO₂ 注入碳化养护釜中进行碳化养护 24 h,碳化釜中的 CO₂ 压力为 0.3 MPa^[17]。为了进一步对比说明硅灰石在碳化过程中的胶凝性能,将压制成型后不进行碳化养护的试样作为对照组。

1.4 样品表征

1) 力学性能

采用中国长春机械科学研究院有限公司生产的 YNS-Y1000 型电机伺服压力试验机对试样的力学性能进行测试,测定试样碳化后的抗压强度和抗折强度,其中测试时的加载速率为 1 mm/min。测试结果

由 6 个试样的测试平均值确定。

2) XRD

将整个 20 mm×20 mm×20 mm 试块置于真空干燥箱中 40 °C 真空干燥至质量不变,破碎并研磨至所有粉末能够通过 74 μm 筛,另外添加 10%(质量分数)的 ZnO 作为内标物,对样品进行 XRD 分析。采用日本 Rigaku 公司 Smart Lab 型 XRD 进行测试,其中测试范围为 5°~80°,扫描速率为 5 (°)/min,测试步长为 0.02°。采用 HighScore 软件进行物相识别,GSAS 软件进行定量分析,所有的样品的加权拟合因子(R_{wp})和优度因子(χ^2)均分别小于 10 和 5 以保证精修质量。

3) FT-IR

采用与 XRD 相同的样品,对碳化前后的样品粉末采用压片法进行压片。采用德国 Bruker 公司 V70 型全自动切换 Fourier 变换红外光谱仪,对碳化前后的样品进行测试。其中测试范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 16 次。

4) SEM

采用德国 Zeiss 公司 Merlin Compact 型 SEM 进行形貌分析,其中二次电子在 15 kV 测试,背散射电子在 20 kV 测试。

5) 热重分析

采用与 XRD 相同的样品,利用日本 Rigaku 公司 STA8122/H 型综合热分析仪对碳化后的样品粉末进行热重分析。其中温度测试范围为 25~1000 °C,升温速率为 10 °C/min,测试在 N₂ 气氛下进行,气体流速为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 煅烧活化制度对硅灰石晶相组成的影响

1) 煅烧温度

图 3 为不同煅烧温度下硅灰石的 XRD 谱。结果表明,随着煅烧温度的提高,硅灰石中的物相组成发生变化,由 Para-CS 和 β -CS 向 α -CS 转变。硅灰石经过 1150 °C 煅烧处理后,硅灰石中的 Para-CS 和 β -CS 含量轻微降低,但仍以 Para-CS 和 β -CS 为主。XRD 定量分析(QXRD)的结果表明,Para-CS 和 β -CS 的含量分别为 53.56%和 30.96%。相较于天然硅灰石,硅灰石中的物相种类和含量未发生改变。当煅烧温度达到 1200 °C 后,硅灰石中的物相种类发生转变,Para-CS 和 β -CS 开始向 α -CS 转变。QXRD 的结果表明, α -CS 的含量达到了 68.58%,并且相较于 Para-CS 来说, β -CS 更容易向 α -CS 转变。当

煅烧温度达到 1250 °C 时, α -CS 的含量进一步提高, 达到 78.55%。以上结果说明, 通过煅烧硅灰石能够使硅灰石的物相组成发生转变, 但硅灰石的转变需要足够的煅烧温度。

2) 煅烧时间

图 4 为不同煅烧时间下硅灰石的 XRD 谱。结果表明, 煅烧时间在制备高碳化活性固碳胶凝材料中起着重要作用。随着煅烧时间的延长, 硅灰石从 Para-CS 和 β -CS 逐渐向 α -CS 转变。当煅烧时间为 15 min 时, 其中 Para-CS、 β -CS 和 α -CS 的含量(质量分数)分别为 46.28%、27.64%和 10.52%, 说明硅灰石中开始发生晶相转变。当煅烧时间为 60 min 时, 大部分硅灰石完成转变。而当煅烧时间延长至 120 min, α -CS 的转变速率降低。

3) 冷却制度

图 5 为不同冷却制度下硅灰石的 XRD 谱。结

果表明, 冷却制度的改变并未对硅灰石的矿物组成产生明显影响。之前的研究结果^[25]表明, α -CS 具有向 Para-CS 或 β -CS 自发转变的趋势。在淬水冷却条件下, 硅灰石中 α -CS 的含量约为 71.26%。而在随炉冷却条件下, 硅灰石中仍保持以 α -CS 为主的矿物组成, α -CS 的含量约为 69.51%。推测形成这一现象的原因在于杂质元素的固溶抑制了 α -CS 向低温型 CS 的自发转变。相较于标准谱^[28-30], 1150 °C 煅烧处理后的硅灰石粉末中, Para-CS 中的(400)和($\bar{2}$ 02)晶面处的衍射峰以及 β -CS 中的(200)和($\bar{1}$ 02)晶面处的衍射峰均出现轻微的向左偏移, 而当硅灰石中发生转变后, 这一现象依旧存在。

2.2 煅烧活化对硅灰石结构及形貌的影响

图 6 为不同煅烧温度条件下硅灰石粉末的 FT-IR 谱。结果表明, 在天然硅灰石中, 566 cm^{-1} 处和 1010 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由 Si-O 弯曲振动

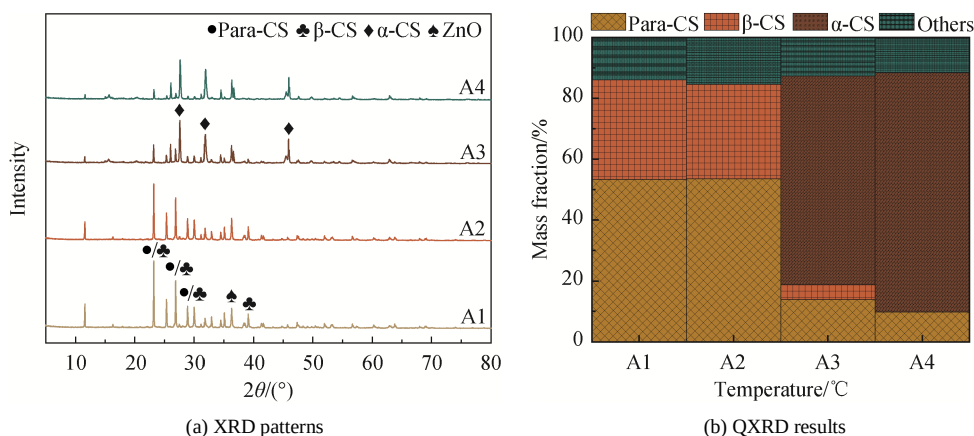


图 3 不同煅烧温度条件下硅灰石的 XRD 谱和 QXRD 结果

Fig. 3 XRD patterns and quantitative X-ray diffraction (QXRD) results of wollastonite with different calcination temperatures

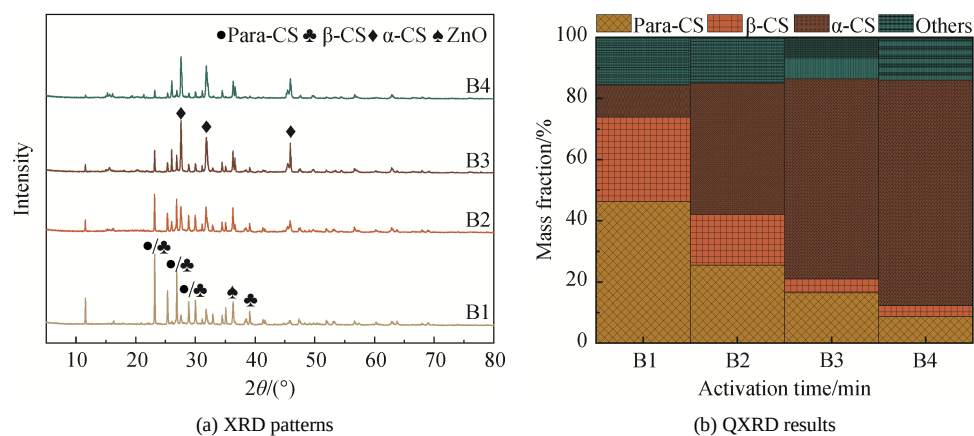


图 4 不同煅烧时间条件下硅灰石的 XRD 谱和 QXRD 结果

Fig. 4 XRD patterns and QXRD results of wollastonite with different calcination time

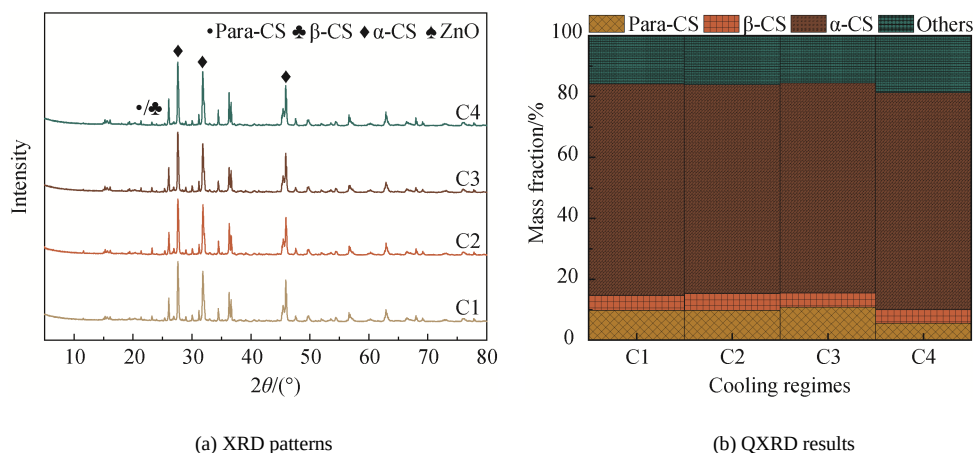


图 5 不同冷却制度条件下硅灰石的 XRD 谱和 QXRD 结果

Fig. 5 XRD patterns and QXRD results of wollastonite with different cooling regimes

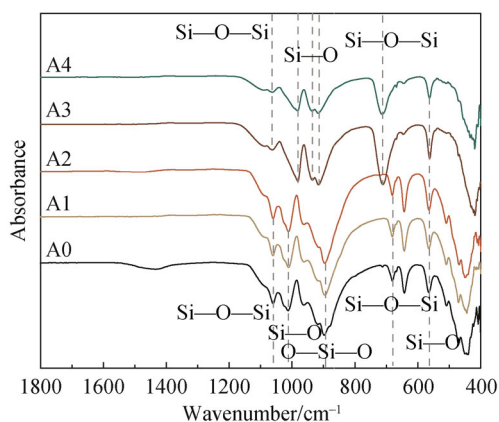


图 6 不同煅烧温度条件下硅灰石的 FT-IR 谱

Fig. 6 FT-IR spectra of wollastonite with different calcination temperatures

和拉伸振动导致的^[31], Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰和不对称伸缩振动吸收峰分别位于 680 cm^{-1} 处和 1059 cm^{-1} 处^[32]。899 cm^{-1} 处的吸收峰对应硅灰石中的 O—Si—O 的不对称拉伸振动。当煅烧温度升高至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 硅灰石的 FT-IR 谱发生明显变化, 这是由于硅灰石中的 Para-CS 和 β -CS 转变为 α -CS, 这一结果与 XRD 中的结果一致。其中位于 680 、 899 cm^{-1} 和 1010 cm^{-1} 处的吸收峰完全消失^[33], 645 cm^{-1} 和 1059 cm^{-1} 处的吸收峰强度显著减弱^[26], 711 、 915 、 934 cm^{-1} 和 982 cm^{-1} 处出现新的吸收峰^[34], 其中 711 cm^{-1} 处的吸收峰属于 α -CS 的 Si—O—Si 振动吸收峰, 915 、 934 cm^{-1} 和 982 cm^{-1} 处的吸收峰属于 α -CS 的 Si—O 振动吸收峰。这一现象的出现说明了硅灰石的晶体结构发生转变, 硅灰石由链状硅酸盐转变为三元环状硅酸盐^[35–36]。介稳态 α -CS 与 Para-CS 和 β -CS 相比, 介稳态 α -CS 中的三元环结

构具有更大的畸变程度^[37]。

图 7 为在不同煅烧温度条件下的硅灰石粉末。天然硅灰石粉末呈现出明显的纤维状, 并且具有高长径比的特点。(100)晶面作为硅灰石的完全解理面, 因此硅灰石易沿着(100)晶面发生解理, 这也是硅灰石内部存在大量裂缝的原因。由图 7 可见, 经过煅烧处理后, 硅灰石的长径比发生明显下降, 同时硅灰石内部的裂缝逐渐消失, 但依旧保持明显的纤维状。

图 8 为不同煅烧温度条件下硅灰石粉末的粒度分布。由图 8 可见, 经过煅烧活化处理后的硅灰石表现出相近的粒度分布, 其中 A1 组、A2 组、A3 组、A4 组的 D_{50} 分别为 8.40 、 7.06 、 $6.44\text{ }\mu\text{m}$ 和 $6.29\text{ }\mu\text{m}$ 。伴随着煅烧温度的提高, 硅灰石的 D_{50} 逐渐下降, 说明煅烧温度的升高有助于改善硅灰石的易磨性。

2.3 煅烧活化制度对硅灰石碳化硬化性能的影响

1) 活化温度

图 9 为不同煅烧温度处理后固碳胶凝材料的力学性能。由图 9 可见, 在未碳化的条件下, 试样未展现出力学性能, 说明硅灰石通过碳化养护来获得力学性能。将天然硅灰石直接进行碳化, 试样展现出较差的力学性能, 其抗压强度和抗折强度分别为 5.59 MPa 和 1.17 MPa 。经过 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧活化后, 硅灰石的力学性能提升, 其抗压强度和抗折强度分别达到 30.16 MPa 和 3.19 MPa 。相较于 C-A0 组, 抗压强度和抗折强度分别提高 440% 和 173% 。继续提高煅烧温度至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试样的力学性能发生显著提升, 抗压强度和抗折强度分别达到 80.11 MPa 和 9.13 MPa 。相较于 C-A0 组, 抗压强度和抗折强

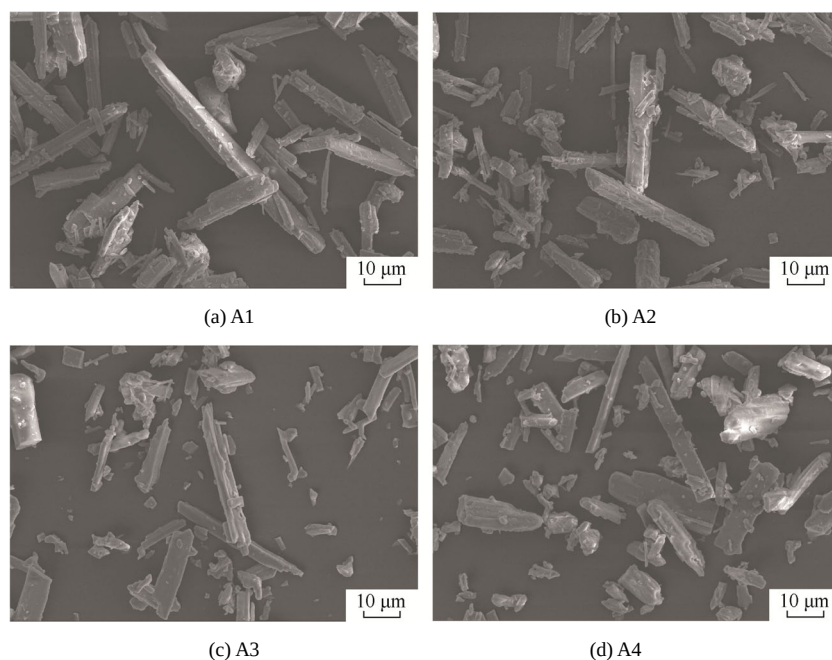


图 7 不同煅烧温度条件下硅灰石的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of wollastonite with different calcination temperatures

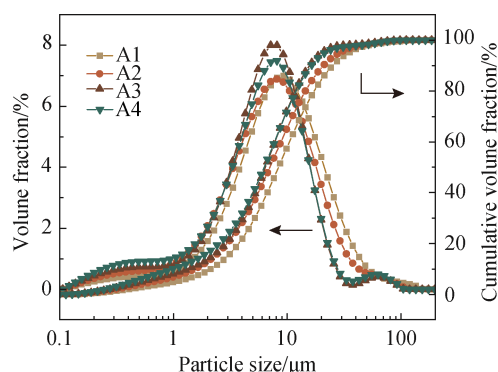


图 8 不同煅烧温度条件下硅灰石的粒度分布

Fig. 8 Particle size distribution of wollastonite with different calcination temperatures

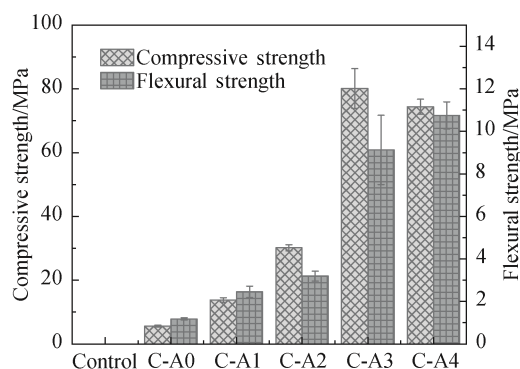


图 9 不同煅烧温度条件下试样的抗压强度和抗折强度

Fig. 9 Compressive strength and flexural strength of samples after carbonation with different calcination temperatures

度分别提高 1333%和 680%。继续提升煅烧温度至 1250 °C, 试样的力学性能出现轻微下降。以上的结果表明: 伴随着硅灰石中 Para-CS 和 β -CS 向 α -CS 的转变, 硅灰石的碳化硬化性能明显提升, 说明 α -CS 表现出更好的碳化活性。

2) 煅烧时间

图 10 为不同煅烧时间处理后的固碳胶凝材料的力学性能。由图 10 可见, 试样的力学性能展现出先升高后降低的趋势。经过 15 min 煅烧后, 试样展现出明显的力学性能提升, 试样的抗压强度和抗折强度分别达到 56.19 MPa 和 7.96 MPa。相较于天然硅灰石, 抗压强度和抗折强度分别提升 905%和 580%。延长煅烧时间至 60 min, 试样的抗压强度和抗折强度分别达到 87.08 MPa 和 10.99 MPa。相较于 C-B1 组, 试样的抗压强度和抗折强度分别提升 55%和 38%。继续延长煅烧时间至 120 min, 试样的抗压强度和抗折强度分别为 80.11 MPa 和 10.77 MPa, 试样的力学性能出现轻微的下降, 相较于 C-B3 组, 试样的抗压强度和抗折强度分别下降 8%和 2%。

3) 冷却制度

图 11 为不同冷却制度条件下固碳胶凝材料的力学性能。由图 11 可见, 试样的力学性能伴随着冷却速度的增加展现逐渐升高的趋势。在随炉冷却的条件下, 试样的抗压强度和抗折强度分别为 76.81 MPa 和 9.40 MPa, 略低于 C-C3 组的力学性能。

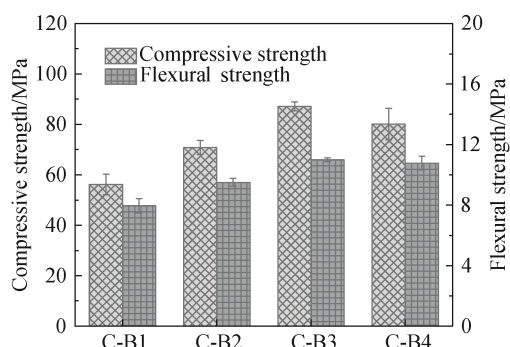


图 10 不同煅烧时间条件下试样的抗压强度和抗折强度
Fig. 10 Compressive strength and flexural strength of samples after carbonation with different calcination time

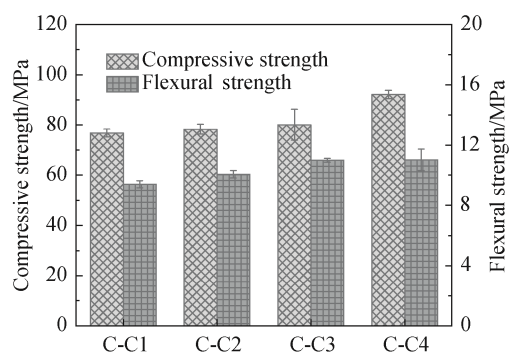
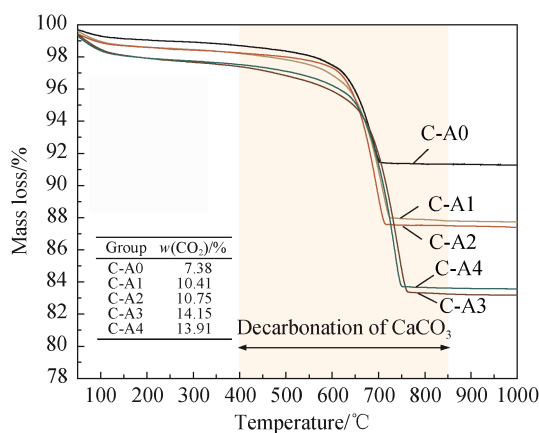


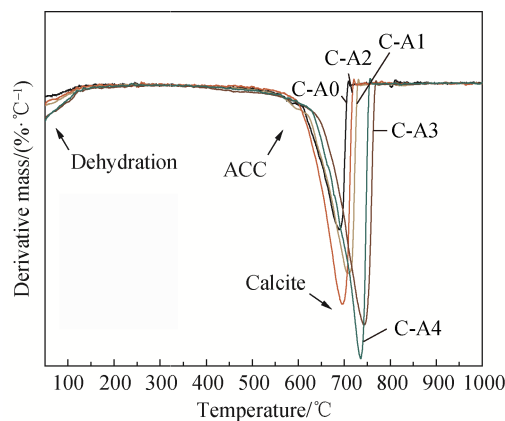
图 11 不同冷却制度条件下试样的抗压强度和抗折强度
Fig. 11 Compressive strength and flexural strength of samples after carbonation with different cooling regimes

而在淬水冷却的条件下, 试样的抗压强度和抗折强度分别为 92.18 MPa 和 11.02 MPa。抗压强度和抗折强度出现轻微提升。形成这一现象的原因在于较高的冷却为硅灰石保留了更多的晶体缺陷, 提高了硅灰石的碳化硬化性能。



w is mass fraction; ACC is amorphous calcium carbonate.

(a) TG curves



(b) DTG curves

图 12 不同煅烧温度条件下碳化后试样的 TG-DTG 曲线

Fig. 12 TG-DTG curves of samples after carbonation with different calcination temperatures

以上的结果表明, 通过煅烧活化使得天然硅灰石中的 Para-CS 和 β -CS 转变为 α -CS 后, 硅灰石的碳化硬化性能发生明显提升。其中煅烧温度表现出了最显著的影响程度, 其次是煅烧时间, 最后是冷却制度。但 CS 晶体结构的转变如何影响硅灰石的碳化硬化性能, 仍需进一步研究。

2.4 煅烧活化对硅灰石固碳能力的影响

图 12 为不同煅烧温度条件下碳化后试样的 TG-DTG 曲线。结果表明, 随着煅烧温度的上升, 试样中的碳化产物生成量呈现出先增加后降低的趋势。质量损失曲线主要分为 2 个部分, 第 1 部分为 50~400 °C 之间的质量损失, 通常被认为是试样内部自由水的蒸发与化学结合水的脱水^[38–39]。第 2 部分为 400~850 °C 之间的质量损失, 通常被认为是碳酸钙的分解^[40–41]。从热力学的角度来说, 方解石是碳酸钙的不同晶型中热力学最稳定的物相, 因此方解石具有最高的分解温度, 而碳酸钙的其他晶型包括文石、球霏石以及无定型碳酸钙的分解温度较低。C-A0 组、C-A1 组、C-A2 组、C-A3 组和 C-A4 组在 400~850 °C 之间的质量损失分别为 7.38%、10.41%、10.75%、14.15% 和 13.91%。结合图 2 中的结果能够看出, 未经过煅烧活化的天然硅灰石通过碳化养护固定的 CO_2 量只有约 4.26%, 说明天然硅灰石表现出较差的固碳能力。天然硅灰石经过煅烧活化后, 碳化产物生成量明显增加, 固碳能力得到明显提升。此外, 煅烧温度的改变也影响了碳酸钙的分解温度。随着煅烧温度的升高, 碳酸钙的分解温度呈现出先升高后降低的趋势, 这一现象侧面说明了煅烧温度的改变影响碳酸钙的热稳定性。

2.5 煅烧活化对硅灰石碳化产物组成及结构的影响

图 13 为不同煅烧温度条件下碳化后试样的物相组成。结果表明, 经过碳化后, Para-CS、 β -CS 和 α -CS 的衍射峰的强度降低, 所有的试样中均出现了方解石的衍射峰, 表明碳化后试样内部形成了大量的方解石^[42]。QXRD 的结果表明, C-A0 组中表现最低的碳化程度, 其中 Para-CS、 β -CS 和方解

石的含量分别约为 43.23%、22.54% 和 15.24%。C-A3 组中表现最高的碳化程度, 其中 Para-CS、 β -CS、 α -CS 和方解石的含量分别约为 8.75%、1.44%、37.85% 和 31.11%。这一结果进一步表明, 天然硅灰石经过 1200 °C 煅烧活化后, 表现出最好的碳化活性。此外, 在碳化产物中未检测到含硅相, 因此需要进一步测试含硅相碳化产物。

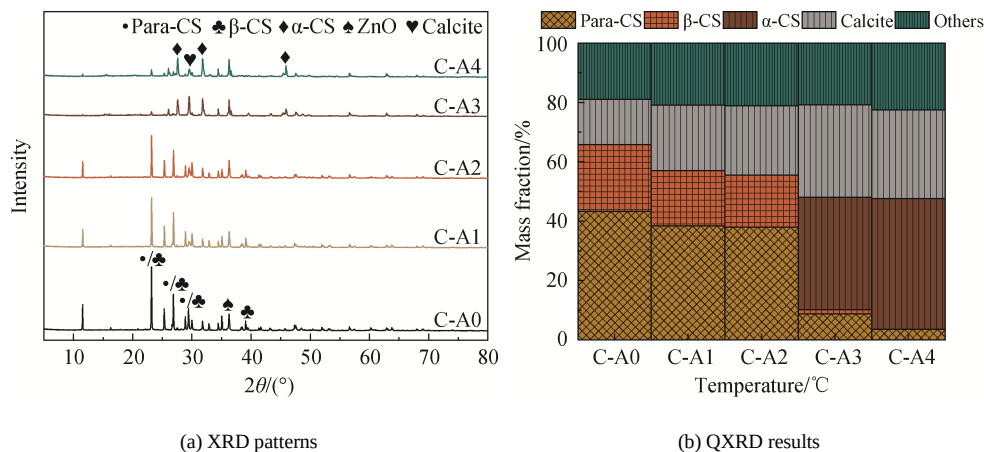


图 13 不同煅烧温度条件下碳化后试样的 XRD 谱和 QXRD 结果

Fig. 13 XRD patterns and QXRD results of samples after carbonation with different calcination temperatures

图 14 为不同煅烧温度条件下碳化后试样的 FT-IR 谱。结果表明, 经过碳化后, 所有试样在 714、875、1014~1261 cm^{-1} 和 1420~1490 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。其中 714 cm^{-1} 处和 875 cm^{-1} 处分别归因于方解石的面内弯曲振动(ν_4)和面外弯曲振动(ν_2)。试样中 1420~1490 cm^{-1} 附近的宽峰证明了试样内部存在无定形碳酸钙。1014~1261 cm^{-1} 处的宽峰说明了在经过碳化后, 试样中的 Si—O—Si 键向更高波数发生了迁移, 表明试样内部形成了高聚合度的硅胶^[43]。

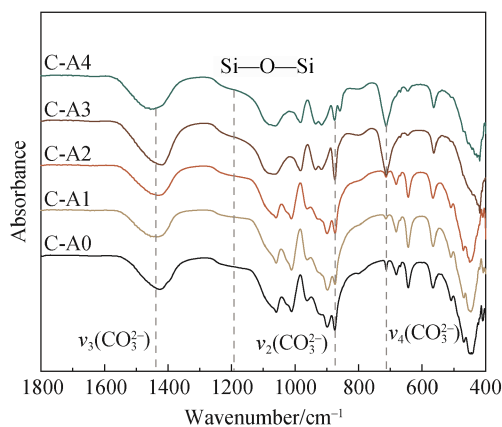


图 14 不同煅烧温度条件下碳化后试样的 FT-IR 谱

Fig. 14 FT-IR spectra of samples after carbonation with different calcination temperatures

2.6 煅烧活化对硅灰石碳化产物形貌及分布的影响

图 15 为不同煅烧温度条件下碳化后试样内部的微观形貌。结果表明, 经过碳化后, 试样内部形成了大量的碳化产物。随着煅烧温度的提高, 试样内部的碳化产物生成量逐渐增加。天然硅灰石经过碳化后, 硅灰石表面只生成了少量的碳化产物, 但硅灰石仍能保持纤维状结构。经过活化处理后, 试样内部的碳化产物生成量增加。当活化温度达到 1200 °C, 硅灰石纤维表面形成大量的碳化产物, 同时这些碳化产物之间相互连接, 形成了致密的碳化硬化体^[44]。

图 16 为煅烧温度为 1200 °C 条件下碳化后试样内部的背散射照片。依据不同的原子序数, 不同的部分呈现出不同的颜色。其中未反应的 CS 纤维呈现出灰白色, 碳酸钙和硅胶分别呈现出浅灰色和深灰色。孔隙由环氧树脂填充, 表现为黑色。由图 16 可见, 经过碳化养护后, 试样内部形成了致密的微观结构^[45]。CS 纤维在碳化后在纤维表面形成碳酸钙和硅胶, 硅灰石碳化后形成的碳酸钙之间相互连接形成一个整体。而对于未反应的硅灰石纤维来说, 由于其在碳化反应后依旧保留纤维状结构, 因此其在碳化硬化体中能够以纤

维填料的形式存在, 起到填充效应, 进一步提高试样的力学性能。此外, 对于传统的颗粒状固碳胶凝材料, 较细的颗粒会填充较大颗粒之间的孔

隙中, 而对于纤维状的固碳胶凝材料, 纤维的自由堆积带来了更多 CO_2 传输通道, 提高了试样的碳化程度。

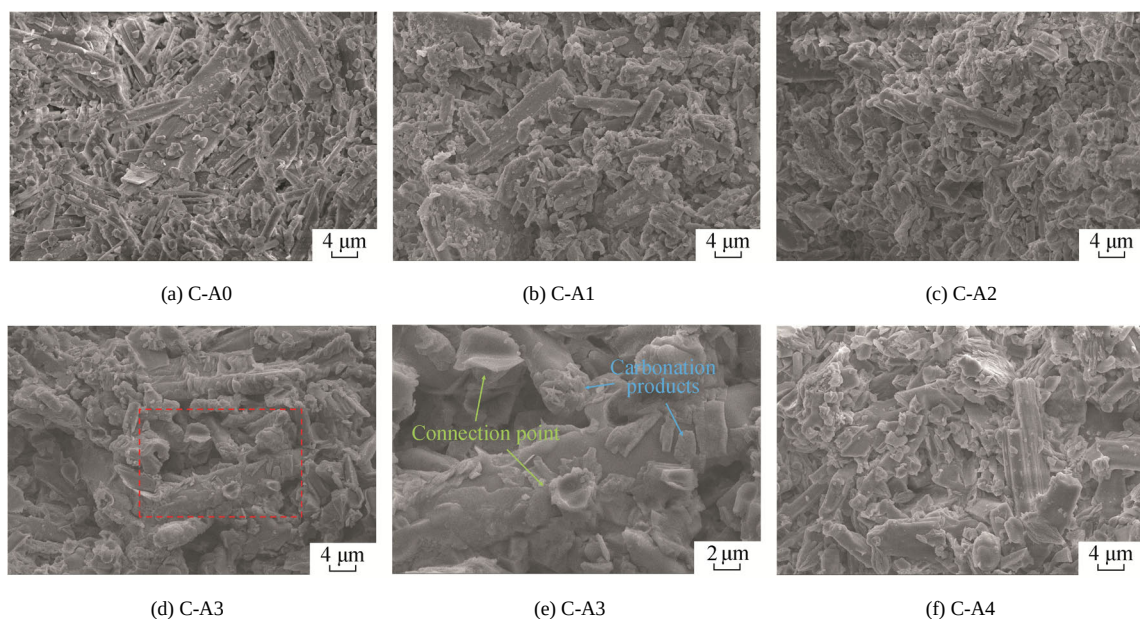


图 15 不同煅烧温度条件下碳化后试样的 SEM 照片

Fig. 15 SEM images of sample after carbonation with different calcination temperatures

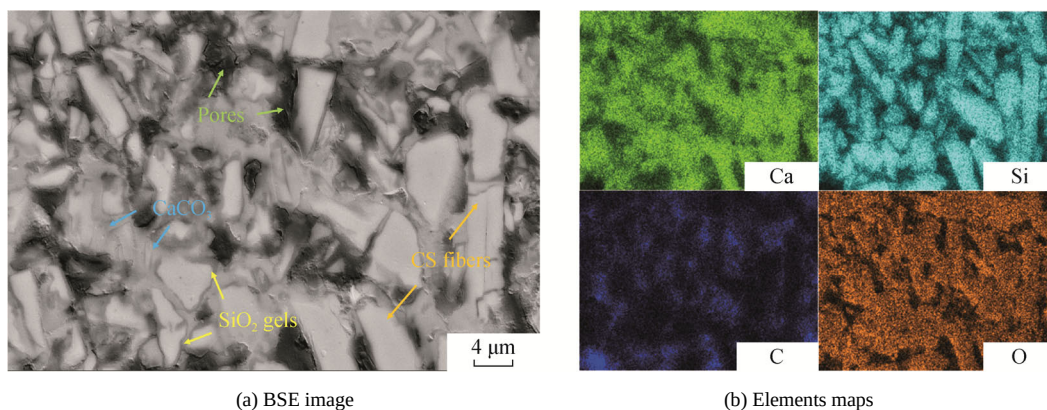


图 16 煅烧温度为 1200 °C 条件下碳化后试样的 BSE 照片和元素分布

Fig. 16 BSE image and elements maps of sample after carbonation with calcination activation at 1200 °C

3 结论

1) 煅烧条件对硅灰石晶相和碳化活性的影响大小依次为: 煅烧温度 > 煅烧时间 > 冷却制度。最佳的煅烧活化制度为煅烧温度 1200 °C, 煅烧时间为 60 min, 冷却制度为淬水冷却。

2) 1200 °C 的煅烧温度能够保证天然硅灰石中的 Para-CS 和 β -CS 转变为高碳化活性的介稳态 α -CS, 温度过低时则不会发生转变; 60 min 的煅烧时间确保硅灰石发生充分转变并且能够保留其独特的纤维状结构, 煅烧时间较短时 α -CS 的转变不充

分; 淬水冷却保留了硅灰石中更多的晶体缺陷, 从而进一步提高硅灰石的碳化活性。

3) 当煅烧温度达到 1200 °C, 碳化养护后试样的抗压强度、抗折强度以及 CO_2 吸收量分别达到 80.11 MPa 和 9.13 MPa 和 14.15%。

4) 固碳胶凝材料经过碳化后, 会形成致密的碳化硬化体, 其中碳化硬化体由大量的碳酸钙和高聚合度的硅胶组成, 并且未反应的硅灰石纤维能够以增强纤维填料的形式存在于碳化硬化体中, 这种独特的微观结构是材料获得优异性能的重要原因。

参考文献:

- [1] BOLTE G, ZAJAC M, SKOCEK J, et al. Development of composite cements characterized by low environmental footprint[J]. *J Clean Prod*, 2019, 226: 503–514.
- [2] CELIK K, JACKSON M D, MANCIO M, et al. High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for Portland cement in self-compacting and sustainable concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 45: 136–147.
- [3] LIU S H, SHEN P L, XUAN D X, et al. A comparison of liquid-solid and gas-solid accelerated carbonation for enhancement of recycled concrete aggregate[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 118: 103988.
- [4] LIU Z C, LV C Y, WANG F Z, et al. Recent advances in carbonatable binders[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 173: 107286.
- [5] PAN C Y, SONG Y F, WANG J Z, et al. Unlocking the role of recycled aggregates in the performance enhancement and CO₂ capture of reactive magnesia cement formulations[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 107148.
- [6] DUNG N T, LESIMPLE A, HAY R, et al. Formation of carbonate phases and their effect on the performance of reactive MgO cement formulations[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 125: 105894.
- [7] LI W Z, CAO M L, WANG D, et al. Improving the hydration activity and volume stability of the RO phases in steel slag by combining alkali and wet carbonation treatments[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 172: 107236.
- [8] 刘志超, 王发洲, 胡曙光. 固碳胶凝材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(5): 1234–1245.
LIU Zhichao, WANG Fazhou, HU Shuguang. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(5): 1234–1245.
- [9] LV C Y, LIU Z C, WANG F Z, et al. Understanding the role of different phases in γ -C₂S based carbonatable clinkers[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 185: 107642.
- [10] LI X, FANG Y L, XU X G, et al. Study on photocatalytic performance of carbonated coating supported TiO₂@SiO₂[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 411: 134574.
- [11] HUANG H H, REN X, LIU Z C, et al. Development of low-carbon and cost-effective ultra-high performance concrete using carbonated recycled fine aggregate[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 399: 132575.
- [12] ZHONG K N, HUANG S, LIU Z C, et al. CO₂ absorbing 3D printable mixtures for magnesium slag valorization[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 436: 136894.
- [13] 赵增丰, 姚磊, 肖建庄, 等. 再生骨料 CO₂ 碳化强化技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(8): 2296–2304.
ZHAO Zengfeng, YAO Lei, XIAO Jianzhuang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(8): 2296–2304.
- [14] JIANG T, CUI K, CHANG J. Development of low-carbon cement: Carbonation of compounded C₂S by β -C₂S and γ -C₂S[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 139: 105071.
- [15] 房延凤, 王丹, 王晴, 等. 碳酸化钢渣及其在建筑材料中的应用现状[J]. *材料导报*, 2020, 34(3): 132–138.
FANG Yanfeng, WANG Dan, WANG Qing, et al. *Mater Rep*, 2020, 34(3): 132–138.
- [16] 肖智强, 张健, 胡翔, 等. CO₂ 养护硅酸钙矿物的强度和微观结构[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(2): 380–395.
XIAO Zhiqiang, ZHANG Jian, HU Xiang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(2): 380–395.
- [17] RONG P J, LIU S H, LI R Q, et al. Enhancing the carbonation of γ -C₂S through MgCl₂ incorporation[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 409: 134138.
- [18] LI G S, LIU S H, HU X, et al. Tailoring self-pulverized low-calcium clinker for CO₂ sequestration[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 409: 134051.
- [19] LIU J H, RUAN H, LU B, et al. A new enhanced carbonation curing method using monoethanolamine (MEA) solution: Their effects on hydration and microstructure of cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 396: 132172.
- [20] KHAN R I, SIDDIQUE S, ASHRAF W. Effects of magnesia in semi-hydraulic and non-hydraulic calcium silicate binders during carbonation curing[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 338: 127628.
- [21] ASHRAF W, OLEK J, TIAN N N. Multiscale characterization of carbonated wollastonite paste and application of homogenization schemes to predict its effective elastic modulus[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 72: 284–298.
- [22] PAE J, KIM W K, MOON J. Mineral carbonation performance of wollastonite-blended cementitious composites through *in situ* CO₂ mixing[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 438: 137160.
- [23] ZHANG L, SUN L Y, GUAN X M, et al. Insight into carbonation reactivity of polycrystalline CS by DFT simulation[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 401: 133008.
- [24] YADAV S, MEHRA A. Mathematical modelling and experimental study of carbonation of wollastonite in the aqueous media[J]. *J CO₂ Util*, 2019, 31: 181–191.
- [25] LIU S H, ZHANG L, XUAN D X, et al. Enhanced carbonation reactivity of wollastonite by rapid cooling process: Towards an ultra-low calcium CO₂ sequestration binder[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 299: 124336.
- [26] ZHANG C, LIU S H, LUO S Q, et al. Effects of sodium doping on carbonation behavior of α -CS[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 131: 104607.
- [27] PLATTENBERGER D A, LING F T, TAO Z Y, et al. Calcium silicate crystal structure impacts reactivity with CO₂ and precipitate chemistry[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5(9): 558–563.
- [28] YANG H X, PREWITT C T. Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO₃)[J]. *Am Mineral*, 1999, 84(11–12): 1902–1905.
- [29] OHASHI Y. Polysynthetically-twinning structures of enstatite and wollastonite[J]. *Phys Chem Miner*, 1984, 10(5): 217–229.
- [30] BUERGER M J, PREWITT C T. The crystal structures of wollastonite and pectolite[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1961, 47(12): 1884–1888.
- [31] KSHETRI Y K, CHAUDHARY B, DHAKAL D R, et al. Ultraviolet and visible upconversion in Yb/Er-CaSiO₃ β -wollastonite phosphors[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(5): 7489–7499.
- [32] ZHENG Y, WANG C, ZHOU S, et al. The self-gelation properties of calcined wollastonite powder[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 290: 123061.
- [33] BOUATROUS M, BOUZERARA F, BHAKTA A K, et al. A modified wet chemical synthesis of Wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 12618–12625.
- [34] ROKITA M, MOZGAWA W, ADAMCZYK A. Transformation of silicate gels during heat treatment in air and in argon—spectroscopic studies[J]. *J Mol Struct*, 2014, 1070: 125–130.
- [35] SITARZ M, HANDKE M, MOZGAWA W. Calculations of silicoxygen ring vibration frequencies[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*, 1999, 55(14): 2831–2837.
- [36] PALUSZKIEWICZ C, BŁĄŻEWICZ M, PODPORSKA J, et al.

- Nucleation of hydroxyapatite layer on wollastonite material surface: FTIR studies[J]. *Vib Spectrosc*, 2008, 48(2): 263–268.
- [37] HANSEN M R, JAKOBSEN H J, SKIBSTED J. ^{29}Si chemical shift anisotropies in calcium silicates from high-field ^{29}Si MAS NMR spectroscopy[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(7): 2368–2377.
- [38] SHEN Y Y, JIANG L, SHEN P L, et al. Development of photocatalytic carbonation coating for concrete: Enhancement of air quality and sequestration of CO_2 [J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 145: 105308.
- [39] CHENG L L, CHEN Y X, LIU T, et al. Understanding the CaCO_3 phase transition of carbonated wollastonite composites caused by sodium tripolyphosphate: From amorphous to crystalline[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 148: 105477.
- [40] SHEN Y Y, LIU S H, WANG Y L, et al. Hydration-hardening properties of low-clinker composite cement incorporating carbonated waste sintering red mud and metakaolin[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 354: 129171.
- [41] LYU H X, HAO L C, ZHANG S P, et al. High-performance belite rich eco-cement synthesized from solid wastes: Raw feed design, sintering temperature optimization, and property analysis[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2023, 199: 107211.
- [42] MO L W, PANESAR D K. Accelerated carbonation—A potential approach to sequester CO_2 in cement paste containing slag and reactive MgO [J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 43: 69–77.
- [43] 管学茂, 刘松辉, 张海波, 等. 低钙硅酸盐矿物碳化硬化性能研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 263–267.
GUAN Xuemao, LIU Songhui, ZHANG Haibo, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(2): 263–267.
- [44] 刘松辉, 张程, 管学茂. CO_2 协同镁渣基固废制备纤维板及其性能与微结构[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2166–2178.
LIU Songhui, ZHANG Cheng, GUAN Xuemao. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(9): 2166–2178.
- [45] ROSTAMI V, SHAO Y X, BOYD A J, et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 186–193.

Impact of Calcination Condition on Phase Composition and Carbonation Reactivity of Wollastonite

LIU Songhui, LI Donglin, ZHANG Xinyu, LI Genshen, ZHU Jianping, GUAN Xuemao

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction Cement industry continues to face significant environmental challenges due to its substantial CO_2 emissions, primarily stemming from carbonate decomposition in raw materials and fossil fuel combustion during production. Carbonatable binders and carbonation curing technologies have a promising potential for CO_2 reduction in cement production, and the existing methods involve the calcination of calcareous and siliceous raw materials to produce low-lime silicates for their emission reduction limits. Natural wollastonite, primarily composed of calcium silicate (CS), has an attractive alternative due to its abundant reserves and ease of extraction. Utilizing natural wollastonite as a carbonatable binder can eliminate both fossil fuel combustion and the need for calcareous raw materials, thereby avoiding the carbonate decomposition entirely. However, its application is currently limited due to its low carbonation reactivity. This study was to investigate the enhancement of carbonation reactivity of natural wollastonite *via* optimizing calcination activation to develop a high-performance carbonatable binder.

Methods Natural wollastonite was calcinated under various calcination activation conditions (*i.e.*, temperature, time, and cooling regimes). The activated wollastonite powder was mixed with water and compressed at 4 MPa to form the samples with different two dimensions (*i.e.*, 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 20 mm and 20 mm $\times$ 80 mm $\times$ 20 mm). These samples underwent carbonation curing for 24 h before characterization. The mechanical properties were evaluated through compressive and flexural strength tests. The phase composition was characterized by X-ray diffraction (XRD) on both the wollastonite powder and carbonated samples before and after calcination activation. The structure of the samples was determined by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) to analyze both the calcination activation effects and the resulting carbonation products. The microstructural evolution was determined by scanning electron microscopy (SEM). CO_2 uptakes were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA).

Results and discussion This study reveals that calcination activation significantly enhances the carbonation hardening performance of natural wollastonite *via* increasing carbonation reactivity. Optimal conditions are identified at a calcination temperature of 1200 $^\circ\text{C}$, effectively transforming Para-CS and β -CS into metastable α -CS. The effective calcination time for the complete transformation is 60 min, while preserving the material valuable fibrous structure. Water quenching is found to be the most effective cooling method, retaining higher concentrations of crystal defects in the metastable α -CS. The transformation from a chain structure to a ternary ring structure at 1200 $^\circ\text{C}$ results in an increased structural distortion, thus leading to an enhanced carbonation reactivity of α -CS. The carbonation analysis reveals the extensive formation of carbonation products, primarily calcium carbonate and highly polymerized silica gel, resulting in a dense microstructure. Note that the preservation of the fibrous structure through calcination activation allows unreacted wollastonite to serve as a fibrous reinforcement within the carbonation hardening system, contributing to enhanced mechanical properties.

Conclusions The results showed that calcination temperature exhibited a dominant effect, followed by calcination time and cooling regime. The optimal calcination temperature of 1200 °C led to the improvements in compressive strength, flexural strength, and CO₂ uptakes of the carbonated samples. The calcination time was critical in ensuring a complete phase transformation, while maintaining structural integrity, and a rapid cooling could preserve crystal defects that enhanced carbonation reactivity. The resulting carbonatable binder developed a carbonation hardening system comprising calcium carbonate, highly polymerized silica gel, and unreacted wollastonite fibers that could serve as an effective reinforcement within the carbonation hardening system. These findings could provide a promising pathway for the large-scale utilization of natural wollastonite in sustainable construction materials, having a potential for reducing the environmental impact of cement industry.

Keywords natural wollastonite; calcination activation; carbonatable binder; carbonation reactivity; microstructure