

低钙熟料体系中 γ -C₂S 与 β -C₂S 的共生调控及碳化机理张云子¹, 王亚丽¹, 裴天蕊¹, 郑永超², 赵思雪²

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 北京建筑材料科学研究总院有限公司固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041)

摘 要:为解决普通硅酸盐水泥在生产中存在的高能耗、高排放等问题, 利用具有碳化活性的低钙型硅酸钙矿物(CS、C₂S 与 C₃S₂)替代钙含量高的 C₃S 矿物, 不仅能够减少水泥生产中的碳排放, 还能够封存 CO₂。研究发现, 在 γ -C₂S 低钙体系中掺入 β -C₂S 能够大幅度提升体系的力学性能。但如何一步烧成最优晶型比例的 C₂S 矿物, 实现 γ -C₂S 和 β -C₂S 在体系内的共生成为难点。本工作使用石灰石和砂岩, 通过调控煅烧温度, 得到了不同比例的 γ -C₂S 和 β -C₂S 的低钙水泥熟料, 采用热重、X 射线衍射、pH 值、电导率等测试手段对低钙水泥熟料碳化硬化机理进行了分析。结果表明: γ -C₂S/ β -C₂S 摩尔比例在 0.19~2.63 之间, 随着 γ -C₂S/ β -C₂S 比例的降低, 低钙水泥熟料碳化 24 h 的抗压强度逐渐增加, 当煅烧温度为 1340 °C, γ -C₂S/ β -C₂S 为 0.19 时, 体系抗压强度可达 163.32 MPa。 γ -C₂S 和 β -C₂S 存在协同碳化作用, γ -C₂S 在碳化过程中放出的热量, 促使 β -C₂S 更易溶解出 Ca²⁺, 促进 β -C₂S 碳化反应的进行, β -C₂S 矿物含量较高, 体系碳化后可以观察到结晶良好的方解石型碳酸钙, 呈现堆叠致密的形貌。

关键词: 碳排放; 低钙熟料; 硅酸二钙; 碳化反应

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1225-11

网络出版时间: 2025-03-26



硅酸盐水泥熟料通常以硅酸三钙(3CaO·SiO₂, C₃S)、硅酸二钙(2CaO·SiO₂, C₂S)、铝酸三钙(3CaO·Al₂O₃, C₃A)和铁铝酸四钙(4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, C₄AF) 4 种矿物组成。其中 C₃S 含钙量高, 烧成温度较高、热损耗大, 导致水泥在生产过程中释放大量的 CO₂。为减少水泥工业上的碳排放, 研究人员基于水泥熟料矿物组成进行了大量研究。研究发现, 硅灰石(CS)、C₂S 与硅钙石(C₃S₂)矿物钙含量低, 并且能在较低的温度下生成, 能够使水泥在生产过程中的碳排放降低^[1]。早在 20 世纪 70 年代, 美国伊利诺伊大学的 Berger 教授首次发现低钙硅酸钙在 CO₂ 加速养护下能快速形成强度, 并提出 CO₂ 激发水泥的设计思想^[2]。低钙型硅酸钙矿物(CS、C₂S 与 C₃S₂)具有良好的碳化活性^[3], 以低钙矿物制备的水泥基材料能在养护过程中通过吸收 CO₂ 形成碳酸钙与凝胶相, 从而得到一定的力学强度。以低钙矿物

为主要成分的固碳水泥^[4], 不仅能够减少水泥生产中的碳排放, 并且在养护过程中可以封存 CO₂, 受到了研究者的广泛关注。Sahu 等^[5]烧制了以 CS 和 C₃S₂ 为主要矿物的低钙固碳水泥熟料, 烧成温度相较于硅酸盐水泥熟料降低了约 250 °C; Hou 等^[6]主要研究了以 C₃S₂ 为主要矿物的固碳水泥熟料, 在经 CO₂ 碳化后, 7 d 的抗压强度提高到了 57.4 MPa; 管学茂等^[7]制备出以 γ -C₂S 为主要矿物的低钙水泥熟料, 8 h 的抗压强度能够达到 90 MPa 以上。

现有研究主要集中于 γ -C₂S、C₃S₂ 和 CS 3 种主要矿物。研究发现, 以 γ -C₂S 为主要矿物的低钙水泥具有较高的碳化程度, 但抗压强度略低于 β -C₂S 矿物。Chang 等^[8]分别合成了 β -C₂S 与 γ -C₂S 矿物进行碳化, 发现 γ -C₂S 的 CO₂ 吸收量更高, β -C₂S 则表现出更优异的力学性能。朱明等^[9]认为二者的碳化机理不同, β -C₂S 反应生成的碳酸钙是 β -C₂S 水化

收稿日期: 2024-10-30。 修订日期: 2024-12-30。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB4204302); 北京金隅“低钙固碳胶凝材料技术开发”项目。

第一作者: 张云子(1998), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王亚丽(1978), 女, 博士, 教授;

郑永超(1978), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2024-10-30. Revised date: 2024-12-30.

First author: ZHANG Yunzi (1998-), female, Master candidate.

E-mail: 18741708103@163.com

Correspondent author: WANG Yali (1978-), female, Ph.D., Professor.

ZHENG Yongchao (1978-), male, Ph.D., Professorate Senior Engineer.

E-mail: wangyali1978@bjut.edu.cn; anton@163.com

生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 反应而成的, 而 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 在碳化过程中会先溶出 Ca^{2+} , Ca^{2+} 再与 CO_2 溶于水后所生成的 CO_3^{2-} 反应生成碳酸钙。Jiang 等^[10]将 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 单矿进行复掺后碳化。实验结果表明块体的抗压强度与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的含量呈正相关。他认为碳化反应中 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 碳化放出的热量会加快 Ca^{2+} 的溶出, 促进了 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的碳化及水化反应。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 溶出较多的 Ca^{2+} 为碳酸钙的形成提供了更多的成核点位, 使得产物中方解石含量增多, 晶粒尺寸逐渐变小, 导致 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 含量多的试块抗压强度低。Guan 等^[11]得出了类似的结论, 他认为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 经碳化后生成了方解石和无定形硅胶相, 并发现 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 复合物的碳化动力学过程与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 单矿物类似。而 Saito 等^[12]则认为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 碳化更易生成球霏石, 因为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 与球霏石中的 Ca^{2+} 与 O^{2-} 为 6 配位, 具有相似的 Ca^{2+} 和 O^{2-} 的排列方式和 $\text{Ca}-\text{O}$ 键长。Tan 等^[13]进一步解释了 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 生成不同晶型产物的现象, 他的研究表明, 在低温下, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 更容易生成方解石, 而在高温下会更多地生成文石和球霏石。在高温下的试块会使试块加快反应放热的同时, 使试块表面过早致密化、孔隙中的水分也因为高温消耗过快, 从而导致生成更多的文石或球霏石。低温下的试块相对于高温下的试块来说, 反应并不剧烈, 延长了碳化时间, 强度发展得更好。Zhao 等^[14]的研究也印证了这一点, 更高浓度的 Ca^{2+} 会有利于方解石的形成, 碳化反应需要有水作为媒介, 高温下水的快速蒸发使 Ca^{2+} 溶出量降低, 进而使碳化反应提前结束。

综合考虑 2 种矿物的碳化性能, 二者的复合碳化有望提高试块的抗压强度和固碳量。然而以往的研究大多集中于 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 单矿的碳化反应, 对于二者存在的协同碳化机制研究较少, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在碳化过程中的相互作用机制尚不清晰。此外, 如何一步烧成最优晶型比例的 C_2S 矿物, 实现 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在体系内的共生调控为另一难点。大多数研究者通过掺入 B_2O_3 ^[15]、 BaO ^[16]、 CaF_2 ^[17] 等少量稳定剂来稳定 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 晶型。Wang 等^[18]等利用原料中少量的 Fe_3O_4 , 制备出了以 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$

为主的低钙熟料体系, 但 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的含量低于 5%(质量分数)。冯修吉等^[19]认为 C_2S 的稳定机理是由于煅烧产物的晶体结构不同导致的。他认为通过固相反应生成 C_2S 相对于 C_2S 的多晶转变来说, 生成更加困难, 所需能量也较大。同时, 通过固相反应最初生成的 C_2S 具有严重的晶格畸变。不同晶型 C_2S 矿物的转变均为位移型转变, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 向 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 转变时, 伴随着 C_2S 晶体结构的微小剪切变形^[20]。煅烧温度的升高能够矫正晶格缺陷, 降低 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的自由能。在冷却过程中, 由于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 之间的自由能相差较小, 不能在 500 °C 左右的转变温度内迅速完成转化, 导致晶格转变所产生的体积膨胀放缓, 阻碍了产物的粉化。Chan 等^[21]的研究结果显示, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 向 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的转变可逆, 在冷却过程中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 为中间相, 容易吸收相变产生的应变能。由此来看, 在熟料自然冷却过程中, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 并不会全部转化为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 即使冷却速度再慢, 也会有 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 矿物保留下来, 同济大学张雄等^[22]在研究 C_2S 矿物转晶反应时也验证了这一点, 即在冷却速率 500 °C/min 时仍存在一部分的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 矿物, 也就是 C_2S 的 γ 化转晶反应在一定的快冷条件下亦能顺利进行。

因此, 为了增强固碳材料的性能, 本工作以 C_2S 矿物为主, 通过改变煅烧温度, 一步烧成不同晶型比例的 C_2S 矿物, 调控 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在低钙水泥熟料中的相对含量, 研究二者的共生机制及不同 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的矿物含量对于材料碳化性能的影响, 对其碳化产物和碳化机理进行了探讨。该研究实现了最优碳化性能比例的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的一步烧成, 有利于指导低钙固碳水泥煅烧工艺。并为低钙固碳水泥在碳化应用中提供理论基础, 为 C_2S 矿物的碳化研究提供新思路, 对水泥行业节能减排具有一定的指导意义。

1 实验

1.1 熟料制备

所用原材料为石灰石与砂岩, 分别由唐山北极熊建材有限公司和北京金隅北水环保科技有限公司提供, 原料的化学成分如表 1 所示。

表 1 原料的化学组成
Table 1 Chemical composition of the raw material

Material	Loss	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	SO_3	TiO_2	Na_2O	Others
Limestone	41.81	54.42	1.17	1.17	0.48	0.47	0.08	0.11	0	0.30
Sandstone	4.88	5.56	5.22	76.77	1.27	4.78	0.78	0	0.51	0.23

w is mass fraction.

基于 C₂S 低钙熟料体系, 设定钙硅的摩尔比 Ca/Si 比=2.0, 称量 72.5 份石灰石和 27.5 份砂岩。将生料均匀混合后加入 5%(质量分数)的水, 压制成型直径 $\phi = 10$ cm 的圆饼, 放入 105 °C 的烘箱内干燥 2 h 以上。将试样在预设温度(1260、1280、1300、1320 °C 和 1340 °C)下进行煅烧, 升温速率为 10 °C/min, 保温时间为 180 min。为保留 β -C₂S 矿物, 煅烧后取出自然冷却, 磨细至过 200 目筛, 密封保存。

1.2 碳化养护

取 30 g 熟料与 3 g 去离子水在研钵中混合均匀后, 再取 10 g 混合均匀的物料用 $\phi 20$ mm 的不锈钢模具对其压制成型, 成型压力为 30 MPa、保压 20 s, 制备尺寸为 $\phi 20$ mm $\times$ 20 mm 的圆柱体试块, 将制备好的圆柱体试样放入不锈钢制的压力容器内进行碳化养护。由于低钙熟料的碳化养护制度还未有明确的标准指导, 参照文献[23–24]以及实验室的前期实验选择碳化养护制度。碳化养护的参数为 CO₂ 浓度 100%, 相对湿度 RH $\geq$ 75%, 容器内相对压强为 0.3 MPa, 初始温度为 25 °C。其中, 为保证养护条件下的湿度在相对稳定的状态下, 在试块下方放置饱和 NaCl 溶液控制试块周围的相对湿度为 75%。

1.3 测试方法

1.3.1 游离氧化钙(f-CaO) 烧成后的熟料经磨细过筛后, 按照 GB/T 176—2008《水泥化学分析方法》中的乙醇—乙二醇法测定熟料中游离氧化钙的含量。

1.3.2 碳化放热 低钙熟料的碳化反应是一个放热过程, 试块内部的温度变化使用温度监测仪进行记录。在压制成型后的试块表面中心位置钻一个深度为 10 mm, 直径为 2 mm 的小孔, 并放入一个热电偶来检测试块在碳化过程中的温度变化。从试块放入压力容器后通入 CO₂ 开始计时, 同时保持 0.3 MPa 的分压, 每 1 s 记录 1 个数据点, 连续记录 60 min 内试块的温度变化。

1.3.3 抗压强度 采用万能压力机(CDT 1305-2 型)测试碳化样品的抗压强度, 加载速率为 1.0 mm/min。测试 3 次取平均值, 若有强度超过平均值的 $\pm 10\%$ 时的试样, 便重新进行试验。测试完成后将破碎的试块置入 40 °C 的真空干燥 24 h 后, 研磨至过 200 目筛, 真空保存备用。

1.3.4 CO₂ 吸收量 碳化后样品的 CO₂ 吸收量可以通过灼烧法确定。将 3 组破碎后的试块收集并一起研磨过筛, 过筛后的粉料进行 CO₂ 吸收量的测定。

将空坩埚放入高温炉中, 在 1000 °C 煅烧 2 h 至质量恒定, 称其质量记为 m_0 , 再取 10 g 左右的粉料置于坩埚中, 分别在 300 °C 和 850 °C 烧结 1.5 h, 记为 m_1 和 m_2 。碳酸钙的分解温度一般在 500~850 °C 之间, 但考虑到样品中存在碳酸镁等其它不稳定碳酸盐产物, 并根据热重分析结果将 CO₂ 分解温度设定为 300~850 °C 之间。CO₂ 吸收量($M(\text{CO}_2)$)根据公式(1)计算:

$$M(\text{CO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

1.3.5 X 射线衍射分析 通过对熟料和碳化养护不同龄期的碳化样品用 X 射线衍射仪(D/Max-RB)分析碳化产物的物相组成, 速率 2 (°)/min, 步长 0.02°, 2θ 范围为 10°~60°, Cu(K α)靶。使用 Rietveld 全谱拟合法对 XRD 结果进行半定量分析, 测试采用外标法, 精修结果以 $R_{wp} \leq 10$ 为标准。

1.3.6 热重分析 采用热重分析仪(NETZSCH STA 449C)对样品进行 TG 分析。取 15~20 mg 样品, 在温度为 40~1000 °C 的范围内以 10 °C/min 的升温速率升温, 实验保护气氛为氮气。

1.3.7 Fourier 变换红外光谱 采用 Fourier 变换红外光谱仪(TENSOR27)对熟料以及碳化后的样品进行分析。光谱波数范围为中红外区(4000~400 cm⁻¹), 扫描速率为 1 次/s。

1.3.8 pH 值和电导率 通过测试熟料悬浮液的 pH 值和电导率变化, 来表征熟料的碳化活性。取 100 mL 去离子水置于烧杯中, 并以 300 r/min 的速率搅拌。待水溶液的 pH 值和电导率示数稳定后, 将 1 g 熟料粉末加入去离子水中, 并将加入样品这一刻记为时间起点。10 min 后, 缓慢通入 CO₂ 气体, 每隔 30 s 记录 1 次 pH 值, 每 5 s 记录 1 次电导率。

1.3.9 微观形貌分析 对碳化 24 h 后试块的断面进行干燥、喷金处理, 通过二次电子显微镜(ZEISS Sigma 360 型)进行表征, 加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 熟料煅烧

表 2 为熟料在不同煅烧温度下的形貌及烧成情况。首先, 根据熟料的 f-CaO 含量可以判断熟料是否烧成。随着煅烧温度的升高, 试样中 f-CaO 含量下降。当煅烧温度为 1260 °C 时, f-CaO 含量为 8.05%, 表明在该温度下熟料烧成并不完全。试块为浅灰色, 与生料颜色相近, 表面伴有一些褐色斑点, 应为试样烧成后只生成部分液相, 导致试样烧

成不均所致。当煅烧温度升高到 1280 ℃时，熟料的颜色由灰色变为土黄色，f-CaO 的含量急剧下降至 3.20%。熟料在 1300 ℃以上能够烧结完全，并且没有发生熔融变形、体积塌缩严重的现象。随着煅烧温度的进一步升高，试块的颜色加深，1320 ℃

烧成的熟料呈现为棕红色。此外，1260 ℃的试样 f-CaO 含量较高，加水压制成型后存在膨胀开裂的现象，无法进行后续实验，所以在低钙熟料煅烧过程中要严格控制 f-CaO 的含量。总体来看，低钙熟料的煅烧温度应≥1280 ℃。

表 2 熟料在不同煅烧温度下的烧成情况
Table 2 Sintering of clinker at different temperatures

Temperature/℃	1260	1280	1300	1320	1340
Molar ratio of γ -C ₂ S/ β -C ₂ S	1.62	2.63	1.25	0.75	0.19
w(f-CaO)/%	8.05	3.20	2.48	0.86	0.32
Sintering topography					

明显可以看出，不同温度下烧成的试样都出现了粉化现象，表明均有 γ -C₂S 矿物生成。随着温度的变化，熟料的粉化现象先加重后减轻。1260 ℃烧成的熟料粉化现象并不明显，部分粉化。而随着温度的升高，1280~1320 ℃烧成的熟料完全粉化，1280 ℃烧成的熟料粒度更细。当温度为 1340 ℃时，熟料只在表面粉化， γ -C₂S 矿物的生成量变少。如图 1 所示，为不同煅烧温度下烧成熟料的 XRD 谱，可以探究煅烧温度对目标矿物形成的影响。图 1 大部分为 γ -C₂S 和 β -C₂S 的衍射峰，同时伴有白硅钙石(Ca₇MgSi₄O₁₆, C₇MS₄)和钙铝黄长石(Akermanite)的衍射峰，这与砂岩中的组分有关。所有实验组的主导矿物均为 C₂S，在 XRD 谱中可以看出熟料在 1280 ℃有较为明显的 γ -C₂S 的衍射峰，并在该温度下 γ -C₂S 的含量是所有实验组中最高的。随着煅烧温度的升高， β -C₂S 的衍射峰更为明显，1340 ℃的时 β -C₂S 矿物最多。用 Highscore Plus 软件对 XRD 进行结构精修，结果如图 2 所示。从 QXRD 的结果来看，在 1280~1340 ℃的温度范围内，随着温度的升高， γ -C₂S 与 β -C₂S 矿物含量的比值逐渐降低，分别为 2.63、1.25、0.75 和 0.19。可以确定通过调控煅烧温度得到不同配比的 γ -C₂S 与 β -C₂S 矿物。在熟料的煅烧过程中，碳酸钙经过分解后生成 CaO 和 SiO₂，随着温度的升高固相反应开始进行。根据 C₂S 的多晶转变，高温段生成的 C₂S 矿物应为 α' -C₂S 晶型。随着煅烧温度的升高和保温时间的延长， α' -C₂S 逐渐矫正晶格缺陷，内部能量变少，进而使得转化而成的 β -C₂S 的自由能变低^[19]，向 γ -C₂S 晶型转变的趋势较小。在冷却过程中，由于 β -C₂S 和 γ -C₂S 之间的自由能相差较小，不能在 500 ℃左右

的转变温度内迅速完成转化，导致晶格转变所产生的体积膨胀放缓，阻碍产物的粉化，保留了更多的 β -C₂S 矿物。

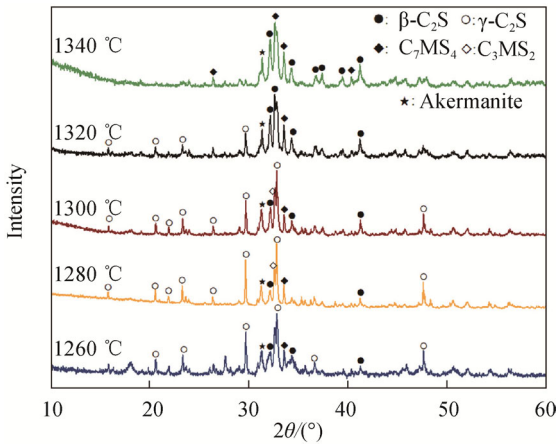


图 1 不同温度下烧成熟料的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of clinker calcined at different temperatures

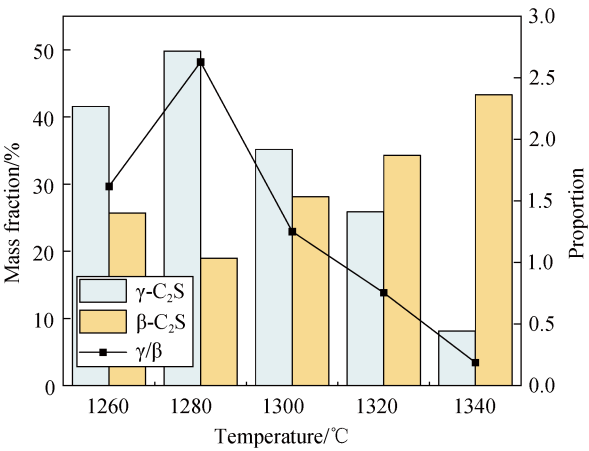


图 2 根据 XRD 谱精修得出矿物含量
Fig. 2 Phase assemblage calculated from XRD patterns

2.2 碳化性能

碳化制品区别于硅酸盐水泥的性能, 经压制成型的碳化制品性能主要分为 2 个方面, 试块的碳化强度以及试块对于 CO₂ 的吸收量。

如图 3 所示, 在碳化 24 h 后, 测试了不同试验组的 CO₂ 吸收量和抗压强度。在该温度范围内烧成的熟料, 1260 °C 的试验组由于游离氧化钙含量较高, 压制成型后未经碳化就发生膨胀开裂, 因此其碳化强度及 CO₂ 吸收量不具有参考价值。而其余试验组的结果表明, 随着煅烧温度的升高, CO₂ 吸收量先降低后升高。1340 °C 实验组的 CO₂ 吸收量最高, 为 14.98%, 而 1300 °C 实验组 CO₂ 的吸收量仅为 11.79%。除 1300 °C 实验组, 其余实验组的 CO₂ 吸收量相近。整体来看, 熟料力学性能变化规律与 CO₂ 吸收量变化规律相同。烧成的熟料经碳化 24 h 后, 熟料的力学性能相差较大。1320 °C 和 1340 °C 实验组, 其抗压强度都超过了 100 MPa, 其中, 1340 °C 实验组的 24 h 抗压强度最高, 为 163.32 MPa, 而 1300 °C 实验组的抗压强度仅为 48.56 MPa。

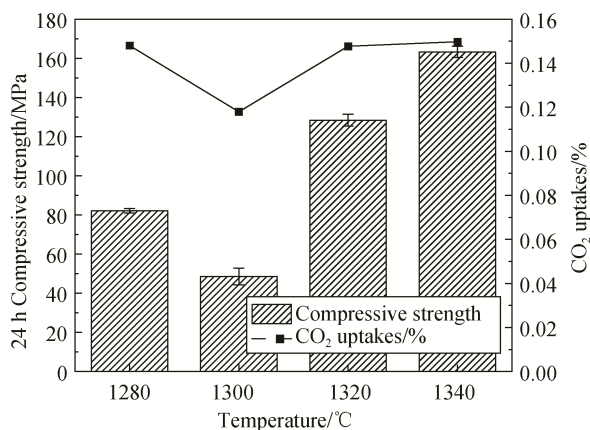


图 3 碳化 24 h 后材料对 CO₂ 的吸收量及碳化强度

Fig. 3 Compressive strength and CO₂ uptakes after 24 h of carbonation

值得注意的是, 1300 °C 煅烧温度下熟料强度明显更低, 在进行抗压强度试验时发现破碎后的试块的内部存在明显的颜色深浅变化, 如图 4 所示。针对该现象, 分别取该试块内外部的产物, 磨成细粉后进行 TG 测试, 结果如图 5 所示。可以看出外层产物在 800 °C 左右有明显的质量损失, 表明外层产物为大量的方解石型碳酸钙, 并在 150 °C 以下有少量的硅胶相的分解; 而内层产物只在 450 °C 和 750 °C 左右质量损失, 且质量损失微小, 应为结晶度较差的碳酸盐与文石型碳酸钙。推断该组在碳化过程中由于反应活性高, 试块迅速发生反应放出大

量的热量, 过度放热导致试样表面快速致密化, 同时孔隙内的水分在高温下蒸发直至耗尽。试块内部由于没有水作为碳化反应的媒介, 同时表面致密化壳层阻碍了 CO₂ 向试样内部渗流, 进而使得碳化反应快速结束, 最终得到外壳致密、内部疏松的力学性能较差的试块^[13]。

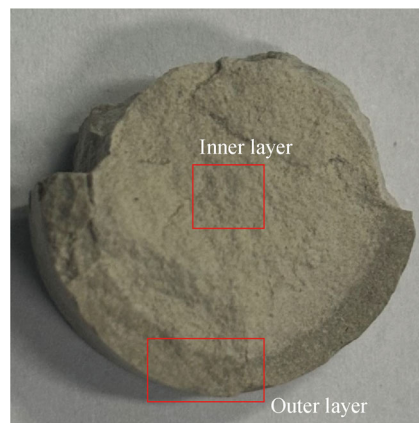


图 4 1300 °C 组碳化试块的横截面

Fig. 4 Cross-section of the 1300 °C carbonization block

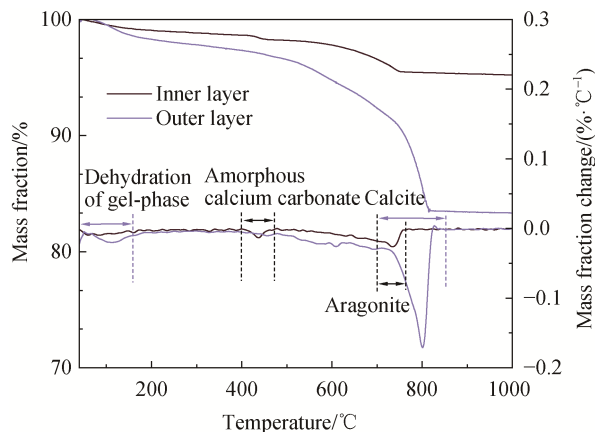


图 5 1300 °C 组碳化试块内外部颗粒的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of inner and outer layers in the 1300 °C group

2.3 碳化过程

众多研究者认为^[25-26], 在单矿物的碳化过程中, γ -C₂S 的碳化活性要高于 β -C₂S, 但由 2.2 可知, 在低钙熟料体系中, 以 β -C₂S 矿物为主的样品其 CO₂ 的吸收量与抗压强度均高于以 γ -C₂S 为主要矿物的样品。以此可以推断, γ -C₂S 与 β -C₂S 矿物之间存在碳化协同作用。低钙熟料碳化强度和 CO₂ 吸收量不同的原因可能与熟料的碳化反应过程有关。硅酸钙矿物的碳化是一个需要水参与的过程, 因此通过熟料悬浮液的 pH 值和电导率来研究熟料在碳化反应中的溶解和沉淀过程。并测试熟料的碳化反应热, 以此表征熟料碳化的反应活性。

图 6 为在不同煅烧温度下烧成熟料在碳化过程中的温度变化情况。可以看出, 在碳化反应的前 40 min, 熟料均存在温度变化。其中 1300 °C 组碳化放热最大, 最高温度可达 77.0 °C, 表明在 1300 °C 烧成的熟料碳化反应活性最好。1340 °C 实验组不仅碳化反应热较高, 反应持续时间也较长, 碳化进行的更加完全。整体而言, 以 γ -C₂S 矿物为主的实验组早期碳化反应剧烈, 存在试块反应不完全的现象; 以 β -C₂S 矿物为主的实验组放热持续时间较长, 更有利于碳化反应的进行。 γ -C₂S 在碳化过程中放出的热量促进了 β -C₂S 的溶解, 导致 β -C₂S 更易溶解出 Ca²⁺, 延长了碳化反应的时间, 使得碳化反应更加完全。

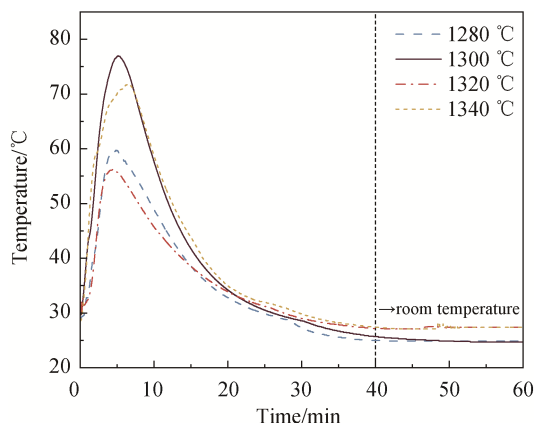
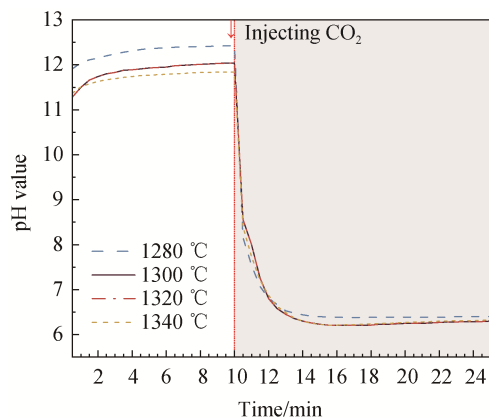


图 6 不同煅烧温度烧成熟料的碳化反应热

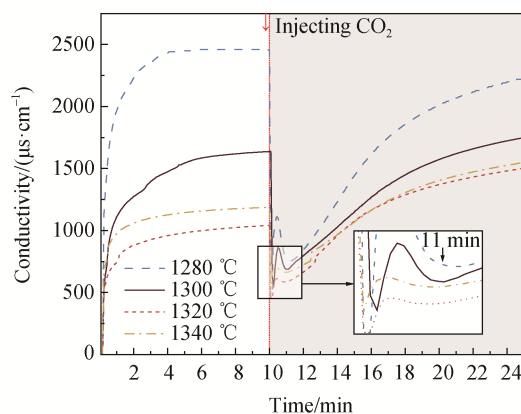
Fig. 6 Carbonization reaction heat of clinker fired at different calcination temperatures

γ -C₂S 相较于 β -C₂S 具有更好的碳化活性可能与硅酸钙矿物的溶解过程有关。图 7 所示为熟料溶于水后的电导率和 pH 值的变化。由图 7a 可见, 通入 CO₂ 之前, 随着钙组分的溶解, 悬浮液的 pH 值逐渐升高。其中, 1340 °C 组的 pH 值最低, 1280 °C

组的 pH 值最高。图 7b 电导率值反映了熟料的溶解速率, 由图 7b 可见, 1280 °C 烧成熟料的电导率大, 峰值为 2460 μ S/cm, 溶解速率最快, Ca²⁺ 的溶出最多; 其次为 1300 °C 烧成熟料, 峰值为 1638 μ S/cm; 1340、1320 °C 烧成熟料的溶解速率相对来说较为缓慢, 峰值分别为 1187 μ S/cm 和 1041 μ S/cm。理论上, γ -C₂S 矿物在水中不易溶解, 随着 γ -C₂S 含量的降低, 1340 °C 实验组电导率应最高。但如果在 C₂S 的液相环境中引入外来离子, 可以提高 C₂S 的活性^[27]。由于 β -C₂S 的溶解导致悬浮液的 pH 值逐渐升高, 改变了液相环境, 在碱性条件下 γ -C₂S 在水中的溶解速率加快。而 γ -C₂S 与 β -C₂S 矿物含量比值小于 1 的实验组, 即 1320、1340 °C 实验组, 其溶解速率与 β -C₂S 的含量有关。 β -C₂S 的含量越多, 溶解速率越快。通入 CO₂ 之后, 悬浮液的 pH 值开始下降, 在 15 min 之后的 pH 值趋于稳定; 熟料悬浮液电导率也迅速下降, 1340 °C 实验组最先完成沉淀。当未通入 CO₂ 之前悬浮液中溶解出的 Ca²⁺ 消耗完时, 电导率开始出现微小的回升。其中, 1280 °C 实验组电导率回升速率最为明显, 表明该组试样的溶解速率远高于沉淀速率, C₂S 矿物总量高达 68.74%, CO₂ 吸收量也居于较高水平, 整体碳化程度较好。1340 °C 熟料悬浮液电导率值回升速率最慢, 试样 CO₂ 吸收率为 14.98%, 具有良好的碳化程度。 γ -C₂S 虽然具有更快的碳化反应速率, 但在反应中生成的碳酸钙等产物会迅速包裹反应物, 阻碍反应的持续发生。因此在长期碳化养护下, β -C₂S 的碳化程度能够与 γ -C₂S 持平。随着 CO₂ 的继续通入, 试样溶解和沉淀过程持续发生, 溶解过程从 11 min 开始快于沉淀过程, 因此各组电导率开始二次回升, 随后稳定增长。



(a) pH value



(b) Conductivity

图 7 熟料悬浮液的 pH 值和电导率随时间的变化

Fig. 7 pH value and conductivity curves of clinker suspensions

2.4 产物组成

图 8、图 9 分别为碳化 24 h 后不同样品的 XRD 谱及矿物含量。经碳化 24 h 后, 碳化产物主要为方解石型碳酸钙。如图 8 所示, 1320 °C 和 1340 °C 实验组的 XRD 峰主要为方解石, 而 1280 °C 以及 1300 °C 实验组主要为 γ -C₂S 衍射峰, 表明 1280 °C 以及 1300 °C 实验组的试块碳化反应并不完全。除了方解石型碳酸钙之外, 反应还生成了极少量文石型碳酸钙。而硅质产物并没有在 XRD 谱上反映出来, 表明硅质产物为高度无序的无定形相, 在之后的 TG 和 FT-IR 光谱分析中进一步说明。图 9 准确的反映了试样中各矿物的含量, 根据定量结果, 可以计算各实验组 C₂S 矿物(γ -C₂S 和 β -C₂S) 的反应程度, 分别为 38.97%、20.15%、46.69% 和 50.69%。由此可以看出, 1340 °C 实验组的碳化反应程度最好, 生成了更多的方解石, 因此该组力学性能最好。值得注意的是, 1340 °C 组(γ -C₂S/ β -C₂S 比 = 0.19) 实验的 24 h 固碳量与 1280 °C 组(γ -C₂S/ β -C₂S 比 = 2.63) 的固碳量相当, 但是 1280 °C 所煅烧出的熟料在碳化 24 h 后, β -C₂S 反应率为 0, γ -C₂S 反应率为 58.22%, 而 1340 °C 实验组 β -C₂S 消耗 50.16%, γ -C₂S 几乎没有反应。反映出在以 β -C₂S 为主的熟料体系中, β -C₂S 的碳化反应优先级高于 γ -C₂S。从单矿角度而言, β -C₂S 的碳化活性要低于 γ -C₂S, 即按 γ -C₂S 越多, 碳化反应越剧烈^[26], 这与本实验结果不同。再从熟料碳化反应速率角度看, 1340 °C 组的碳化反应热高, 碳化反应速率明显更快, 由此可以看出少量的 γ -C₂S 对 β -C₂S 的碳化起促进作用。

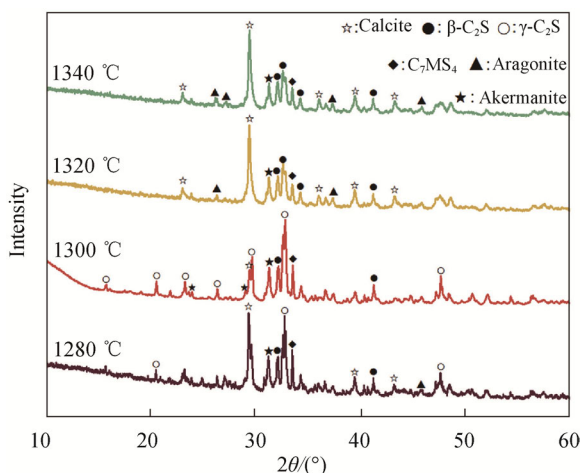


图 8 碳化 24 h 后样品的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of carbonation products

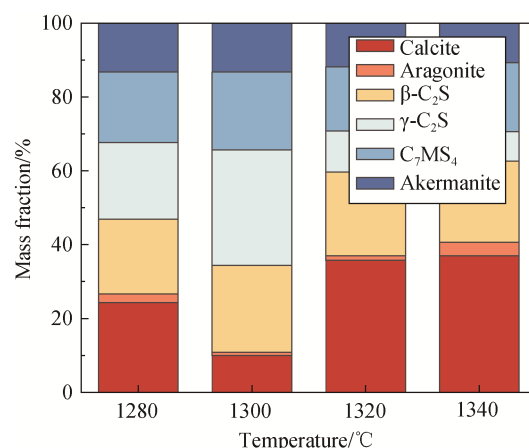


图 9 碳化 24 h 后不同样品的矿物含量

Fig. 9 Phase assemblage calculated from XRD patterns

图 10 为试样碳化前后的 FT-IR 光谱。图 10a 为碳化前的红外光谱, β -C₂S 和 γ -C₂S 的红外光谱相似, 4 组实验结果具有一致性。563 cm⁻¹ 与 497~513 cm⁻¹ 处的吸收峰为 γ -C₂S。848 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 β -C₂S 矿物^[28]。试块经碳化后在 1414~1450 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 如图 10b 所示, 表明生成了大量文石型或球霏石型碳酸钙。而 874 cm⁻¹ 处的吸收峰对应着方解石中 C—O 键的面外弯曲振动^[29], 这与 XRD 的测试结果相对应。此外, 样品碳化后, 在 984~1056 cm⁻¹ 附近出现了一个较宽的吸收峰, 对应着 Si—O—Si 键的不对称拉伸振动(ν^3), 并随煅烧温度的升高, 即 β -C₂S 矿物含量的增多, 向着高波数方向移动。1056 cm⁻¹ 处的吸收峰对应为 Si 的 Q⁴ 结构, 表明生成了高聚合度的无定形硅胶, 这也是在 XRD 谱中无法检测到的原因。

对 1280、1300、1320 °C 和 1340 °C 4 组熟料经碳化 24 h 的样品进行了 TG 分析, 如图 11 所示。从 40~1000 °C 的温度范围内, 样品有 3 个质量损失区间。第 1 个是 40~150 °C, 该温度范围内的质量损失主要与自由水的蒸发和凝胶相的脱水有关。400~500 °C 之间质量损失峰与结晶度差的碳酸盐分解有关^[30-31], 比如文石或球霏石, 及一些含镁碳酸盐。也有部分研究认为该段温度的质量损失为无定型碳酸钙的分解。700~850 °C 为具有良好结晶形态的方解石型碳酸钙的质量损失峰。其中, 1300 °C 实验组的样品相较于其他实验组来说, 碳酸钙的分解提前了 20~50 °C, 且质量损失较少。表明该实验组中生成的碳酸钙较不稳定且含量少。而 1340 °C 实验组在该温度段的质量损失最大, 1320 °C 实验组次之。

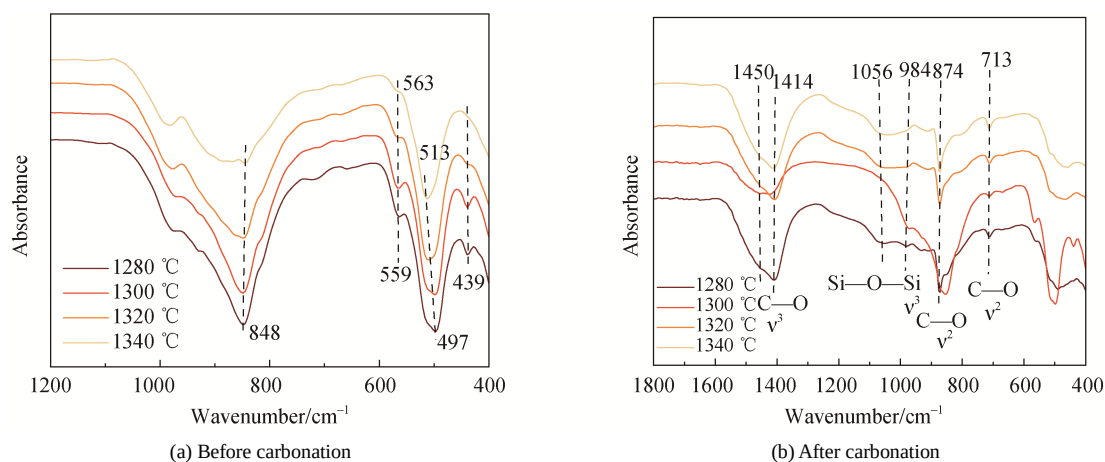


图 10 碳化前后不同样品的 FT-IR 光谱

Fig. 10 FT-IR spectra of samples

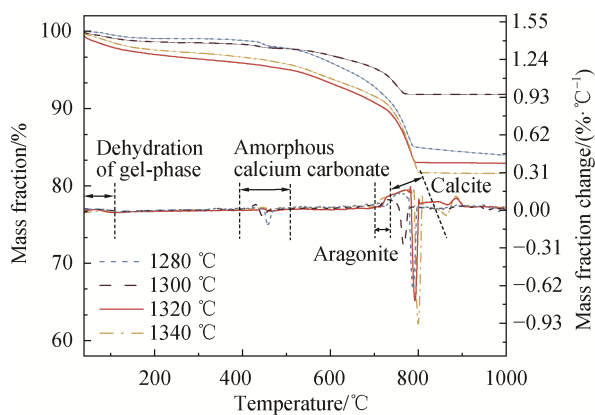
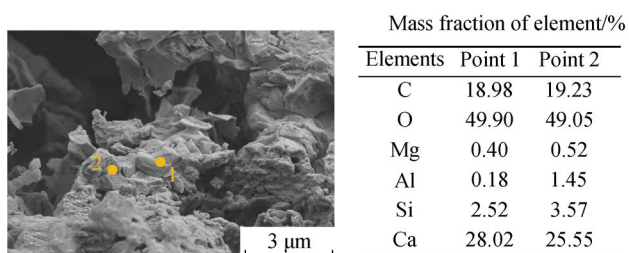


图 11 不同实验组经碳化 24 h 后样品的 TG 曲线

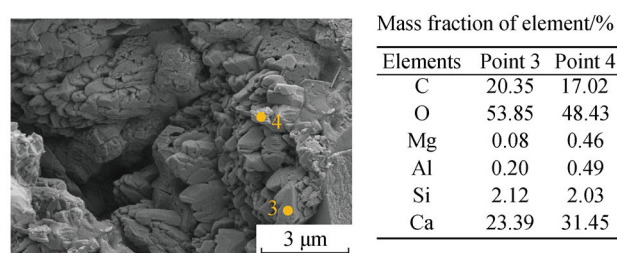
Fig. 11 TG curves of samples after carbonation for 24 h

对于碳化 24 h 后试块的形貌结构分析,如图 12

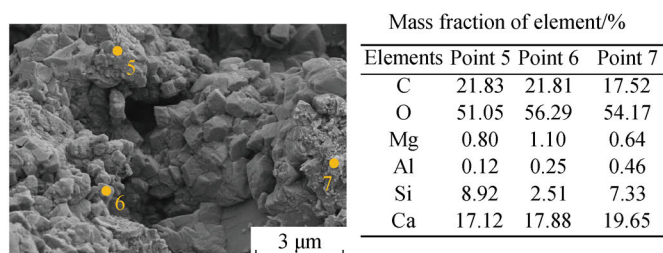
和表 3 所示。图 12a 为 1280 °C 烧成熟料经碳化后的扫描电子显微镜照片,碳化后的试块颗粒间的结合较弱、结构松散,多为无定形的碳酸钙,孔隙较多。图 12b 为 1300 °C 实验组的扫描电镜照片,根据 EDS 结果分析,第 5、7 点分别检测到了 Ca 改性硅胶和结晶度较差的碳酸钙。图 12d 为 1340 °C 烧成熟料经碳化后的扫描电子显微镜照片,相较于其他实验组来说,可以观察到结晶良好的碳酸钙呈致密堆叠分布。总体分析,随着煅烧温度的升高,即 β -C₂S 矿物含量的增多,碳化产物颗粒间聚集更为紧密,这与碳化性能结果相对应。致密的堆叠效应和结晶良好的颗粒之间的强机械结合作用,在微观尺度上存在比较大的结合力,从而导致其碳化产物具有良好的力学性能^[31]。



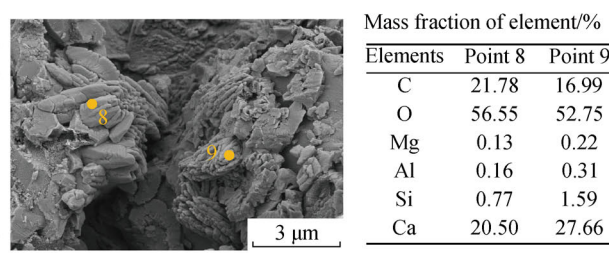
(a) 1280 °C



(b) 1300 °C



(c) 1320 °C



(d) 1340 °C

图 12 试块经碳化 24 h 后坯体的 SEM 照片

Fig. 12 SEM images of samples after carbonation for 24 h

表 3 各点的 EDS 结果
Table 3 EDS result of each point

Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ca/Si ratio	7.78	5.01	7.23	10.84	1.34	4.99	1.88	18.70	12.18

2.5 γ -C₂S 与 β -C₂S 的协同碳化机理

结合以上结果可知, γ -C₂S 和 β -C₂S 的协同碳化主要存在于 2 个过程。一是未通入 CO₂ 时的溶解过程; 二是通入 CO₂ 后的碳化反应过程, 如图 13 所示。在溶解过程中(见图 13 a), 由于水的作用, β -C₂S 优先溶解出 Ca²⁺, 改变了 γ -C₂S 颗粒周围的液相环境。随着 Ca²⁺ 的溶解, OH⁻ 的浓度逐渐增加, pH 值升高。在碱性环境中, γ -C₂S 缓慢溶解出 Ca²⁺。无 CO₂ 作用时, γ -C₂S 的溶解主要依赖 β -C₂S 提供的碱性环境, 这一环境为 γ -C₂S 的溶解提供了必要的条件。通入 CO₂ 后(见图 13b), 在 CO₂ 的作用下, γ -C₂S

的碳化速率大于 β -C₂S 的溶解速率。此时 H₂O 在体系中作为催化剂更多地参与碳化反应, 促进碳化反应的进行。由于 γ -C₂S 的碳化反应较为剧烈, 这一过程释放出了大量的热量。这些热量不仅加速了 β -C₂S 矿物的溶解, 还进一步促进了其碳化反应的进行。当 β -C₂S 的含量较多时(γ -C₂S/ β -C₂S 比=0.19), β -C₂S 的碳化反应优先级高于 γ -C₂S, 少量的 γ -C₂S 对 β -C₂S 的碳化起促进作用。最终碳化后的产物以堆叠的方解石为主, 少量高聚合硅胶穿插其中, 对方解石进行胶结, 因此高含量的 β -C₂S 碳化产物颗粒间聚集更为紧密, 性能更为优异。

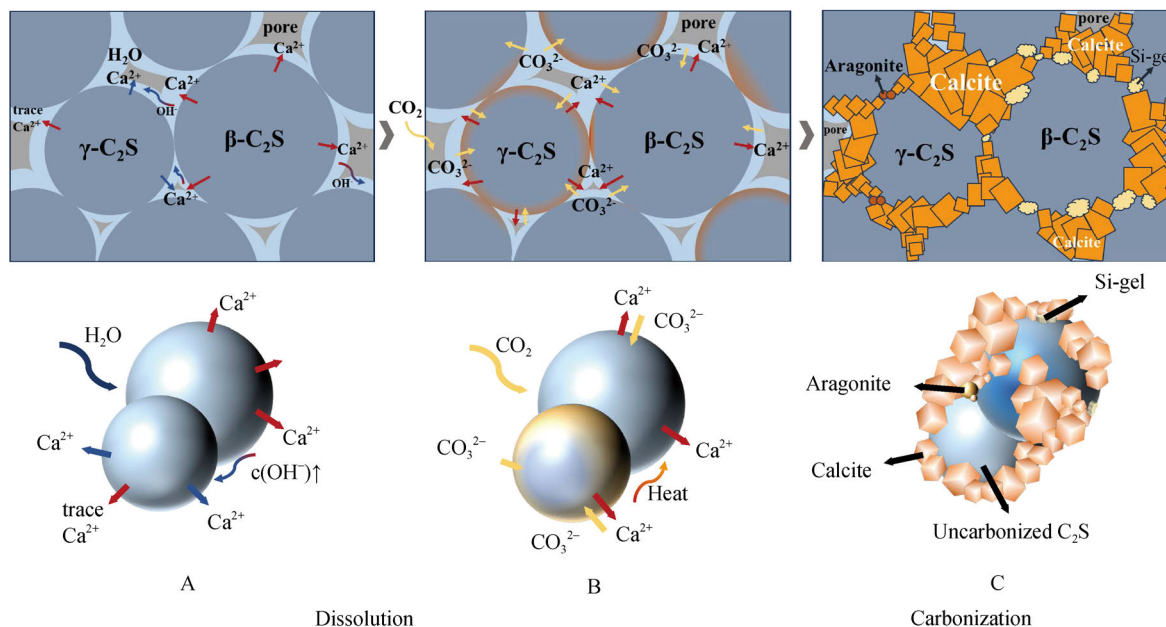


图 13 γ -C₂S 和 β -C₂S 的协同碳化机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the synergistic carbonization mechanism of γ -C₂S and β -C₂S

3 结论

通过调控煅烧温度, 一步烧成不同比例的 γ -C₂S 和 β -C₂S, 实现了 γ -C₂S 和 β -C₂S 的共生调控。测定各试样的 CO₂ 吸收量以及抗压强度, 通过测试碳化反应热和熟料悬浮液的 pH 值和电导率变化、碳化产物组成和微观结构方面对 γ -C₂S 和 β -C₂S 之间的协同碳化机制进行了探究。结论如下:

1) 通过调控熟料煅烧温度(1280、1300、1320、1340 °C), 分别制备出不同比例的 γ -C₂S 和 β -C₂S 熟

料(γ -C₂S/ β -C₂S 比=2.63、1.25、0.75、0.19)。随着 γ -C₂S/ β -C₂S 比例的减小, 试块的 24 h 抗压强度增加, 1320 °C 和 1340 °C 实验组, 抗压强度都超过了 100 MPa, 1340 °C 实验组的 24 h 抗压强度最高, 为 163.32 MPa。

2) 试样 CO₂ 吸收量的变化与硅酸钙的碳化活性有关。以 β -C₂S 矿物为主的实验组碳化反应热要低于 γ -C₂S 实验组, 但 γ -C₂S 在碳化过程中放出的热量促使 β -C₂S 更易溶解出 Ca²⁺, 促进碳化反应的进行。少量 γ -C₂S(即 8.13%) 的加入对 β -C₂S 的碳化

程度和碳化强度具有积极作用。

3) 试样优异的抗压强度归因于其较高的碳化程度与密实的微观结构。 β - C_2S 矿物含量越多(γ - C_2S/β - C_2S 比=0.19), 碳化后可以观察到结晶良好的方解石型碳酸钙, 呈现堆叠致密的形貌; 以 γ - C_2S 矿物为主的试样碳化后颗粒间的结合较弱、结构松散, 多为无定形的碳酸钙, 孔隙较多。

参考文献:

- [1] 张程, 刘松辉, 畅祥祥, 等. 固碳低钙胶凝材料碳化硬化性能的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(12): 12036–12042.
ZHANG Cheng, LIU Songhui, CHANG Xiangxiang, et al. J Funct Mater, 2021, 52(12): 12036–12042.
- [2] YOUNG J F, BERGER R L, BREESE J. Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1974, 57(9): 394–397.
- [3] ASHRAF W, OLEK J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: Potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials[J]. J Mater Sci, 2016, 51(13): 6173–6191.
- [4] 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.
- [5] SAHU S D, MEININGER R C. Sustainability and durability of solidia cement concrete[J]. Concr Int, 2020, 42(8): 29–34.
- [6] HOU G H, CHEN J N, LU B, et al. Composition design and pilot study of an advanced energy-saving and low-carbon rankinite clinker[J]. Cem Concr Res, 2020, 127: 105926.
- [7] 管学茂, 邱满, 刘松辉, 等. 自粉化低碳水泥的制备及其碳化硬化性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1558–1562.
GUAN Xuemao, QIU Man, LIU Songhui, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11): 1558–1562.
- [8] CHANG J, FANG Y F, SHANG X P. The role of β - C_2S and γ - C_2S in carbon capture and strength development[J]. Mater Struct, 2016, 49(10): 4417–4424.
- [9] 朱明, 雪高端, 穆元冬. γ - C_2S 和 β - C_2S 的碳化与水化活性研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3036–3040.
ZHU Ming, XUE Gaorui, MU Yuandong. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(9): 3036–3040.
- [10] JIANG T, CUI K, CHANG J. Development of low-carbon cement: Carbonation of compounded C_2S by β - C_2S and γ - C_2S [J]. Cem Concr Compos, 2023, 139: 105071.
- [11] GUAN X M, LIU S H, FENG C H, et al. The hardening behavior of γ - C_2S binder using accelerated carbonation[J]. Constr Build Mater, 2016, 114: 204–207.
- [12] SAITO T, SAKAI E, MORIOKA M, et al. Carbonation of γ - Ca_2SiO_4 and the mechanism of vaterite formation[J]. J Adv Concr Technol, 2010, 8(3): 273–280.
- [13] TAN Y C, LIU Z C, WANG F Z. Effect of temperature on the carbonation behavior of γ - C_2S compacts[J]. Cem Concr Compos, 2022, 133: 104652.
- [14] ZHAO S X, LIU Z C, MU Y D, et al. Effect of chitosan on the carbonation behavior of γ - C_2S [J]. Cem Concr Compos, 2020, 111: 103637.
- [15] FANG Y F, LIU Z C, WANG Q H, et al. Strength development and products evolution of β - C_2S and γ - C_3S induced by accelerated carbonation curing[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2020, 35(6): 1053–1060.
- [16] LIU S H, WANG J J, ZHANG H B, et al. Microstructure of β -dicalcium silicate after accelerated carbonation[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2019, 34(1): 122–126.
- [17] 郝帅, 罗果萍, 卢元元, 等. 氟铝掺杂对 C_2S 晶型转变及平衡物相组成的影响[J]. 功能材料, 2023, 54(5): 5230–5236.
HAO Shuai, LUO Guoping, LU Yuanyuan, et al. J Funct Mater, 2023, 54(5): 5230–5236.
- [18] WANG X G, LUO H Y, ZOU F B, et al. High-performance CO_2 sequestration solid materials consist of β - C_2S and γ - C_2S binary clinkers synthesized from carbide slag and sandstone: Sintering, carbonation, and microstructure[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2024, 12(18): 6840–6855.
- [19] 冯修吉, 陶景飏. β - C_2S 的稳定性及其在水泥生产中的应用[J]. 武汉建材学院学报, 1980, 2(1): 15–27.
FENG Xiujie, TAO Jingyang. J Wuhan Univ Technol, 1980, 2(1): 15–27.
- [20] BARBIER J, HYDE B G. The structures of the polymorphs of dicalcium silicate, Ca_2SiO_4 [J]. Acta Crystallogr B Struct Sci, 1985, 41(6): 383–390.
- [21] CHAN C J, KRIVEN W M, YOUNG J F. Physical stabilization of the $\beta \rightarrow \gamma$ transformation in dicalcium silicate[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(6): 1621–1627.
- [22] 张雄. C_2S 转晶反应定量调控[J]. 硅酸盐学报, 1995(6): 680–684.
ZHANG Xiong. J Chin Ceram Soc, 1995(6): 680–684.
- [23] 赵思雪, 刘志超, 王发洲. 超高强碳矿化材料的设计与制备[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2128–2137.
ZHAO Sixue, LIU Zhichao, WANG Fazhou. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2128–2137.
- [24] LEI M, MU Y D, LIU Z C, et al. Structural evolution and characterization of γ - C_2S (γ - C_2S) compacts during carbonation[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2023, 11(1): 444–457.
- [25] 许扬帆, 钱春香, 裴嘉伟. 颗粒态 γ - C_2S 、 β - C_2S 、 C_3S 矿物固碳速率的差异及微观机理[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(02): 326–338.
XU Yangfan, QIAN Chunxiang, PEI Jiawei. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(02): 326–338.
- [26] MU Y D, LIU Z C, WANG F Z. Comparative study on the carbonation-activated calcium silicates as sustainable binders: Reactivity, mechanical performance, and microstructure[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(7): 7058–7070.
- [27] 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.
- [28] GHOSH S N, HANDOO S K. Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete (review)[J]. Cem Concr Res, 1980, 10(6): 771–782.
- [29] YLMÉN R, JÄGLID U. Carbonation of Portland cement studied by diffuse reflection Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Int J Concr Struct Mater, 2013, 7(2): 119–125.
- [30] ZAJAC M, SKIBSTED J, LOTHENBACH B, et al. Effect of sulfate on CO_2 binding efficiency of recycled alkaline materials[J]. Cem Concr Res, 2022, 157: 106804.
- [31] WANG D, FANG Y F, ZHANG Y Y, et al. Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β - C_2S [J]. J CO_2 Util, 2019, 34: 149–162.

Symbiotic Regulation and Carbonization Mechanism of γ -C₂S and β -C₂S in Low-calcium Clinker System

ZHANG Yunzi¹, WANG Yali¹, PEI Tianrui¹, ZHENG Yongchao², ZHAO Sixue²

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing Building Materials Academy of Science Research, Beijing 100041, China)

Extended Abstract

Introduction Carbon emissions in the construction industry are increasing now. Against the backdrop of environmental factors and low-carbon economy, the research on reducing carbon emission in cement industry has garnered widespread attention. During the cement production procedure, the decomposition of carbonates during the calcination of raw materials is the main source of CO₂ emissions. Therefore, reducing the calcium content in cement clinker is expected to significantly reduce the carbon emissions, thereby achieving energy conservation and emission reduction in the industry. Unlike the C₃S mineral in ordinary Portland cement clinker, CS, C₃S₂, and γ -C₂S are three types of low calcium silicate minerals, but they are all non hydraulic minerals that cannot obtain a certain mechanical strength through traditional cement hydration. Former research revealed that the carbonation activity is higher than the hydration activity of above three low calcium minerals, and cement products can be prepared through carbonation curing.

Methods To solve the problems of high energy consumption and high CO₂ emissions in the production of ordinary Portland cement, low calcium silicate minerals (CS, C₂S, and C₃S₂) with carbonation activity are used to replace C₃S minerals. The strategy could not only reduce carbon emissions in cement production, but also enhance utilization of carbon. Research has found that incorporating β -C₂S into the low calcium system of γ -C₂S can significantly enhance the mechanical properties of the system. In most reported research work, the single minerals are often blended after firing, and then the carbonization properties of the mixed minerals are studied. How to burn the C₂S minerals with the optimal crystal ratio in one step and to achieve the symbiosis of γ -C₂S and β -C₂S in the system remains a challenge. This work focuses on C₂S minerals. By changing the calcination temperature, C₂S minerals with different crystal ratios are treated in one step, and the relative content of γ -C₂S and β -C₂S in low calcium cement clinker is regulated. The symbiotic mechanism of the two and the influence of different mineral contents of β -C₂S and γ -C₂S on the carbonization performance of the material are studied. The carbonization products and mechanisms are explored, providing a theoretical basis for the application of low calcium fixed carbon cement in carbonization and new ideas for the carbonization research of C₂S minerals, which has certain guiding significance for energy conservation and emission reduction in the cement industry.

Results and discussion This work used limestone and sandstone to obtain low calcium cement clinker with different proportions of γ -C₂S and β -C₂S by adjusting the calcination temperature. The carbonization and hardening mechanism of low calcium cement clinker was analyzed using thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, pH value, conductivity and other testing methods. The results showed that the molar ratio of γ -C₂S/ β -C₂S was between 0.19 and 2.63. As the ratio of γ -C₂S/ β -C₂S decreased, the compressive strength of low calcium cement clinker after 24 hours of carbonization gradually increased. When the calcination temperature was 1340 °C and the ratio of γ -C₂S/ β -C₂S was 0.19, the compressive strength of the system reached 163.32 MPa. The change in CO₂ absorption of the sample is related to the carbonation activity of calcium silicate. The early carbonization reaction of the experimental group, mainly composed of γ -C₂S minerals, is severe. There is a phenomenon of incomplete reaction in the test block. The experimental group mainly composed of β -C₂S minerals has a longer duration of exothermic reaction, which is more conducive to the progress of carbonization reaction. Among them, the heat released by γ -C₂S during the carbonization process promotes the easier dissolution of Ca²⁺ from β -C₂S, facilitating the carbonization reaction of β -C₂S. The addition of a small amount of γ -C₂S (i.e. 8.13%) has a positive effect on the carbonization degree and strength of β -C₂S. In addition, the dissolution of β -C₂S leads to a gradual increase in the pH value of the suspension, changing the liquid phase environment and accelerating the dissolution rate of γ -C₂S in water under alkaline conditions. The excellent compressive strength of the sample is attributed to its high degree of carbonization and dense microstructure. The higher the content of β -C₂S minerals (γ -C₂S/ β -C₂S ratio=0.19), the better crystallized calcite type calcium carbonate can be observed after carbonization, presenting a stacked and dense morphology. The samples mainly composed of γ -C₂S minerals have weak particle bonding and loose structure after carbonization, showing amorphous calcium carbonate with many pores.

Conclusions Therefore, it can be concluded that the synergistic carbonization of γ -C₂S and β -C₂S mainly exists in two processes: the dissolution process before CO₂ is introduced, and the carbonization reaction process after CO₂ is introduced. Due to the action of water, β -C₂S preferentially dissolves Ca²⁺, changing the liquid-phase environment around γ -C₂S particles and promoting Ca²⁺ dissolution. After the introduction of CO₂, the carbonization reaction of γ -C₂S becomes more intense, releasing a large amount of heat that accelerates the dissolution of β -C₂S minerals and promotes their carbonization reaction. The final carbonized product is mainly composed of stacked calcite, with a small amount of high polymer silica gel interspersed to bond the calcite. Therefore, the high content of β -C₂S carbonized product shows a more tightly aggregation of particles and thus better performance.

Keywords carbon emission; low-calcium clinker; dicalcium silicate; carbonization reaction