

半干法碳化对硅酸盐水泥水化及微观结构的影响

周晓丰^{1,2}, 张苏辉^{1,2}, 於成龙^{1,2,3}, 谢 涛¹, 李雪双¹, 元 强^{1,2}

(1. 中南大学土木工程学院, 长沙 410075; 2. 高速铁路建造技术国家工程研究中心, 长沙 410075;
3. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004)

摘 要: 硅酸盐水泥(PC)的早期水化放热过快问题给大体积混凝土结构建设带来巨大挑战。本工作通过等温量热、抗压强度、热重、X 射线衍射、扫描电子显微镜等测试手段, 揭示了半干法碳化对 PC 水化及微观结构的影响机理, 为实际生产中应用碳捕获、利用与封存技术(半干法碳化)延缓早期水化放热提供了理论依据。结果表明: 半干法碳化可以改变 PC 的物相组成和微观形貌, 使熟料颗粒表面形成方解石层, 显著降低了水化反应接触面积, 抑制了熟料的水化并延长了水化诱导期; 碳化处理降低了硅酸三钙和铝酸三钙的水化速率, 减小了早期水化总放热量, 使得早期水化产物总量和抗压强度下降; 随着水化龄期延长, 方解石层的水化抑制作用逐渐减弱, 直至 28 d 时, PC 的水化程度、孔隙率、孔溶液碱度及抗压强度所受影响较小。

关键词: 半干法碳化; 硅酸盐水泥; 水化; 微观结构

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1501-11

网络出版时间: 2025-08-08



随着全球住宅与基础设施建设的持续推进, 水泥作为混凝土的关键组分, 其年需求量逐渐上升, 预计于 2050 年增至 46.8 亿 t, 约占全球 CO₂ 排放总量的 6%~7%^[1], 因此推动水泥与混凝土行业降碳减排是实现“双碳”目标的关键。与此同时, 中国中西部地区大型工程项目(如水库大坝、高原隧道和跨山大桥等)建设需求日益增加, 大体积混凝土内部水泥早期水化所释放的大量热量与水泥浆体较低的导热系数相耦合, 极易导致内部热量累积和内外温差增大, 显著增加了混凝土的开裂风险, 这将极大影响复杂及极端服役条件下混凝土的耐久性^[2-3]。因此, 亟须开发一种低碳且可靠的方法以有效抑制水泥的早期水化温升。

为调控硅酸盐水泥(PC)早期水化温升问题, 多种改善策略, 如使用中低热水泥^[4-5]、掺入粉煤灰等矿物掺合料^[6-7]以及添加缓凝剂^[8-9]等被相继提出, 但均存在一定的局限性。中低热水泥虽能有效减少热量释放, 但其生产对煅烧工艺及原材料要求较高, 且需要更快的冷却速率, 使得能源消耗增加, 生产

成本高昂^[10], 限制了其在工程中的应用; 掺加大量粉煤灰虽然可以降低 PC 水化放热, 但其活性较低, 过量替代对混凝土强度的发展极为不利^[11]; 缓凝剂通过延缓水泥水化反应, 从而实现降低累积放热, 但通常仅推迟了水化热主峰的出现, 未能显著降低主峰放热速率, 甚至可能加剧集中放热, 因此会加大混凝土开裂风险^[8]。

近年来, 碳捕获、利用与封存(CCUS)技术(如湿法碳化、干法碳化和半干法碳化等)对于水泥与混凝土行业的降碳减排极具优势, 尤其适用于高钙、高碱性的 PC 及某些固废材料^[12-14]。其中, 半干法碳化被广泛应用于碱性固废材料(如再生混凝土粉和钢渣)的处理^[15-17]。颗粒碳化后通常会呈现“三明治”结构, 由未反应核心、无定形硅胶层及碳酸钙层构成^[18-20], 这种结构可能对 PC 的早期水化造成影响。综上, 本工作提出将半干法碳化应用于 PC 预处理, 通过在 PC 熟料颗粒表面构筑碳酸钙层, 利用其物理阻隔效应抑制早期水化, 从而实现“水化放热调控”与“固碳”的双重目标。

收稿日期: 2025-01-16。 修订日期: 2025-03-05。

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFE0210400); 中国中铁股份有限公司科技研究开发计划项目(2023-重大-08); 中南大学研究生科研创新项目(1053320231007)。

第一作者: 周晓丰(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 元 强(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-16. Revised date: 2025-03-05.

First author: ZHOU Xiaofeng (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zhouxf@csu.edu.cn

Correspondent author: YUAN Qiang (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuanqiang@csu.edu.cn

本工作结合量热分析、热重分析(TGA)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、压汞法(MIP)及电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)等表征方法,系统分析了半干法碳化对 PC 水化及微观结构的影响,揭示了半干法碳化抑制 PC 早期水化的机理;同时阐明了半干法碳化对水泥浆体后期性能的影响;这为水泥厂应用 CCUS 技术(半干法碳化),延缓 PC 的早期水化放热提供了新思路 and 理论依据。

1 实验

1.1 原材料

本工作所用水泥为 P·I 42.5 硅酸盐水泥,由抚顺水泥股份有限公司生产,其化学组成和矿物组成分别见表 1 和图 3 所示。

1.2 半干法碳化过程

为向水泥生产厂提供 CCUS 技术,采用模拟窑烟气进行半干法碳化。将水泥以松散状态铺于盘中并置于耐尔得 NELD-CA070 碳化箱中,控制 CO_2 浓度 20%,湿度(70%±5%),温度(20±2) °C。碳化 2、4、8 h(每 30 min 均匀翻动 1 次)后,分别命名为 C2、C4、C8,未碳化水泥命名为 C0。碳化后,将各组水泥于 40 °C 干燥 24 h,碳化过程如图 1 所示。

1.3 样品制备与养护

将各组水泥制备成净浆试样,净浆水胶比均采用 0.4,所有试样在标准条件下[(20±1) °C, (95%±5%) 相对湿度]进行养护,具体制备方法如下:

1) 力学性能试样: 尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm,用于测试相应龄期试件的抗压强度。

2) 微观试样: 将水泥搅拌后倒入 60 mL 成型瓶中,20 °C 恒温密封养护 24 h,脱模后置于 90 mL 养护瓶中,加水至试样被完全覆盖,密封养护至相应测试龄期。终止水化采用溶剂置换法^[21],首先将试样切割为 2~3 mm 的薄片,立即置于异丙醇中浸泡 7 d,随后将其放入 20 °C 的真空干燥箱中干燥 7 d,最后在玛瑙研钵中将其研磨为粒径小于 80 μm 的粉末。

1.4 测试方法

1.4.1 水化热 采用 TAM-AIR 八通道微量热仪进行水化放热测试,将约 10 g 的新鲜水泥净浆(20 °C 搅拌制备)放入安瓿瓶中,立即密封后置于量热仪中进行测试。

1.4.2 抗压强度 对于每组试样,分别在 1、3、7 d 和 28 d 龄期进行抗压强度测试,每组测试 6 个样品,加载速率为(2.4±0.2) kN/s。

表 1 水泥化学组成

Table 1 Chemical composition of Portland cement

w/%

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Others	LOI
PC	18.8	4.1	63.2	3.2	3.4	1.6	0.6	0.2	0.3	0.3	0.3	0.30	2.7

w is mass fraction. PC is Portland cement. LOI is loss on ignition.



图 1 半干法碳化水泥过程示意图

Fig. 1 Preparation process of semi-dry carbonated Portland cement

1.4.3 物相组成 采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(Cu K α , 40 kV, 40 mA), 以 2 (°)/min 扫描 5°~65°(2 θ)范围内终止反应的粉末样品。用 Highscore plus 软件拟合 XRD 谱, 采用外标法(TiO $_2$ 为外标物)进行里特沃尔德(Rietveld)定量分析。

采用 STA 449C 型同步热分析仪在氮气气氛下测试已终止反应的粉末样品, 温度范围为 35~950 °C, 升温速率为 10 °C/min, 计算化学结合水和氢氧化钙(CH)的含量^[21]。

利用 Thermo-Scientific Nicolet IS10 光谱仪, 采用 KBr 压片法测试粉末样品的红外光谱, 采集范围为 4000~400 cm $^{-1}$, 分辨率为 4 cm $^{-1}$ 。

1.4.4 孔溶液碱度 采用挤压法在相应龄期压取净浆试样孔溶液, 加压速率 3 kN/s, 压力达 800 kN 后保载 10 min。将孔溶液经 0.45 μ m 针头过滤, 取 2 mL 测定 pH 值, 另取 2 mL 加 73 μ L 浓硝酸酸化, 稀释 50 倍后用 PS-6 型电感耦合等离子体发射光谱仪测试 Na、K 离子的浓度。

1.4.5 孔结构 将养护 28 d 后的净浆试样切割成约 5 mm×5 mm×5 mm 的颗粒, 采用异丙醇浸泡 7 d 后真空干燥至恒重, 采用麦克 Autopore IV 9500 型压汞仪测试硬化浆体孔结构。

1.4.6 微观形貌 采用 Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜观察各组水泥粉末颗粒和净浆样品的微观形貌, 制样过程同 1.4.5 节。

2 结果与讨论

2.1 半干法碳化对水泥物化特性的影响

2.1.1 物相组成 由图 2 可见, 微商热重分析(DTG)曲线上 100~150 °C 之间的峰值对应石膏的失水, 400~450 °C 的峰值对应 CH 的脱羟基作用, 而 500~750 °C 的峰值则对应碳酸钙的分解^[21]。图 2 中碳酸钙含量和水泥固碳率根据已有研究方法计算^[18, 21], 如式(1)、式(2)所示。

$$w_{\text{CaCO}_3} = (m_{500^\circ\text{C}} - m_{750^\circ\text{C}}) \times \frac{100}{44} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_{\text{CO}_2 \text{ sequestration}} = \frac{m_{500^\circ\text{C}} - m_{750^\circ\text{C}}}{m_{750^\circ\text{C}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: w_{CaCO_3} 为水泥中的碳酸钙含量, %, 质量分数; $m_{500^\circ\text{C}}$ 和 $m_{750^\circ\text{C}}$ 分别为水泥在 500 °C 和 750 °C 时的质量, g; $R_{\text{CO}_2 \text{ sequestration}}$ 为水泥的固碳率, %。结果表明, 碳化后水泥中石膏分解峰减弱, 碳酸钙分解峰增强, 这说明石膏参与了碳化反应; 所有水泥样品中均出现了 CH 的分解峰, 这是由于水泥在储存过程中发生了预水化^[22], 而轻度碳化增加了 CH 的含量(C2、C4), 进一步促进了预水化。此外, 水泥固碳率经半干法碳化 2、4、8 h 后可分别达到 1.60%、2.27%、3.62%, 并在其中生成 3.64%、5.16%、8.23% 的碳酸钙。

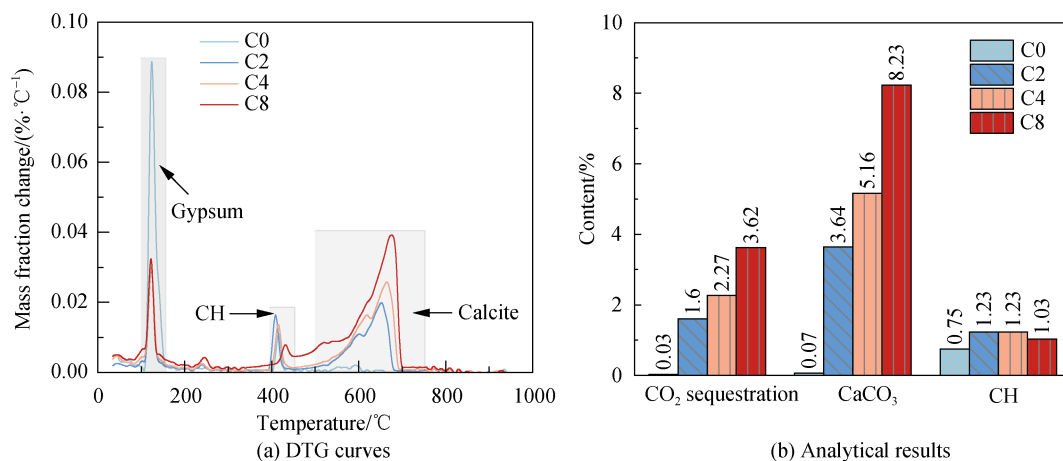


图2 水泥和碳化水泥的热重分析结果
Fig. 2 TGA results of untreated and carbonated Portland cement

由图 3 可见, 随着固碳率的提高, 水泥中的硅酸三钙(C $_3$ S)、硅酸二钙(C $_2$ S)、铝酸三钙(C $_3$ A)、铁铝酸四钙(C $_4$ AF)及石膏含量逐渐下降, 方解石和无定形含量随之上升, 这是由于含钙碱性矿物在 CO $_2$

和水分共同作用下生成了碳酸钙和无定形硅胶等产物^[23]。其中碳化 8 h 后, 水泥中石膏含量由 3.9%降至 2.9%, C $_3$ A 含量由 3.7%降至 3.2%, 无定形含量由 2.7%升至 8.5%。

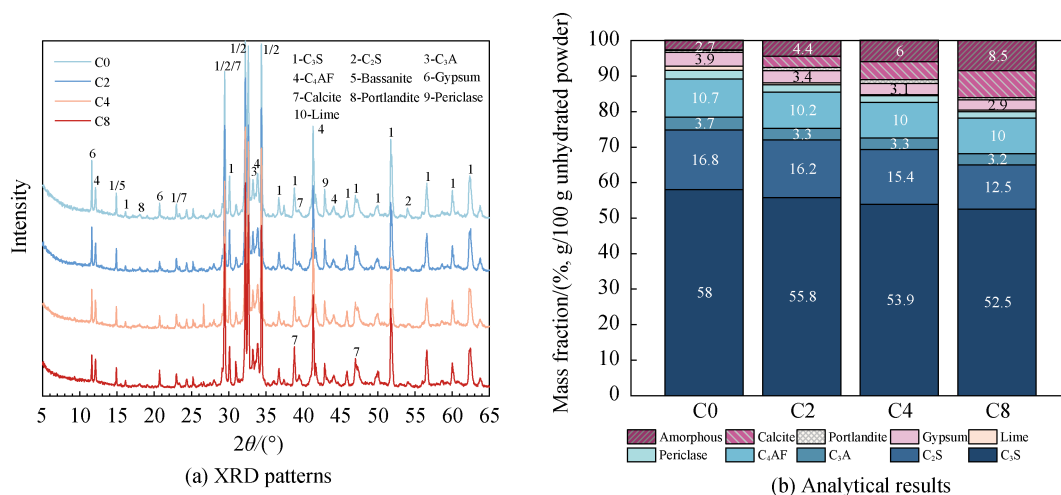
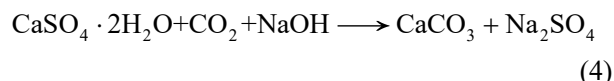
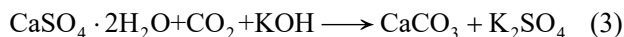


图3 水泥和碳化水泥的 XRD 结果

Fig. 3 XRD results of untreated and carbonated Portland cement

由图 4 可见,随着固碳率的升高, C—O 的对称伸缩振动峰(1410 cm^{-1})逐渐增强,石膏中 H_2O 的伸缩振动峰(3527 cm^{-1})逐渐减弱^[24],这与 DTG 和 XRD 结果一致,而 SO_4^{2-} 的对称伸缩振动峰(1124 cm^{-1} 和 1197 cm^{-1})持续增强^[25]。Pérez-Moreno 等^[26–27]研究表明石膏在碱性溶液中易与 CO_2 反应生成碳酸钙、硫酸钾(K_2SO_4)及硫酸钠(Na_2SO_4),如式(3)~式(4)所示。因此,本工作的碳化过程中,石膏可能与 CO_2 及赋存于熟料中的氧化钠(Na_2O)或氧化钾(K_2O)发生了如上反应。



2.1.2 微观形貌 由图 5 可见,未碳化的水泥熟料颗粒表面较为光滑,经过半干法碳化后,熟料颗粒表面变得粗糙。随着固碳率的提高,表面粗糙程度更为显著。Zhou 等^[18, 28–29]研究发现硅酸钙矿物在碳化后,其颗粒由内至外表现为多层结构,即未碳化核心—无定形硅胶层—碳酸钙层。结合水泥物相分析结果可知,这种粗糙形貌是由碳化反应产物(如碳酸钙、硅胶等)覆盖于水泥熟料颗粒表面所致。

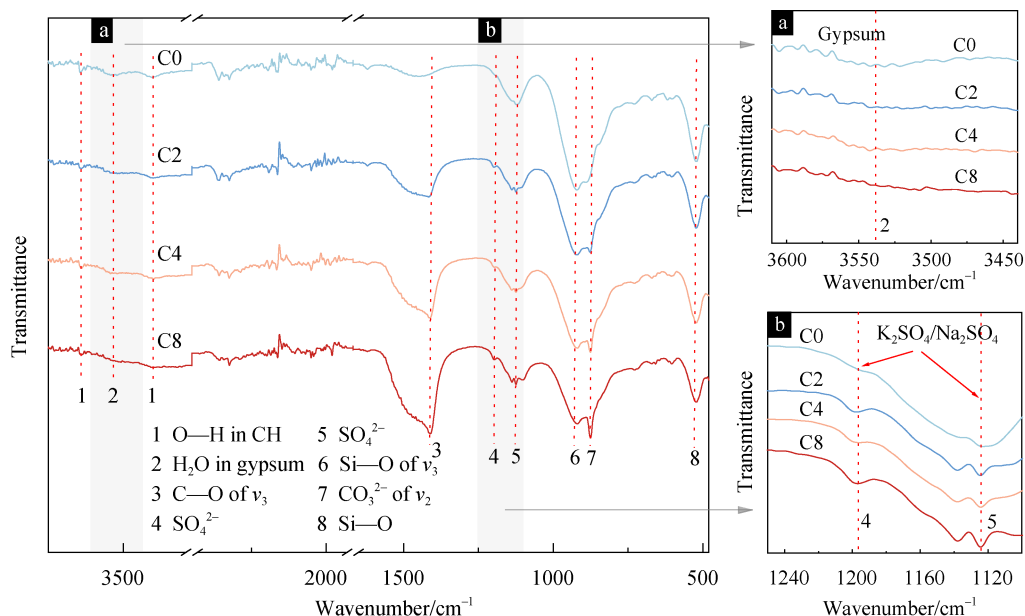


图4 水泥和碳化水泥的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of untreated and carbonated Portland cement

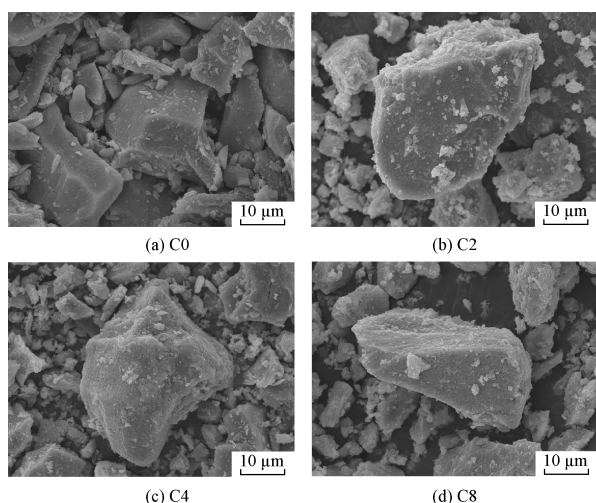
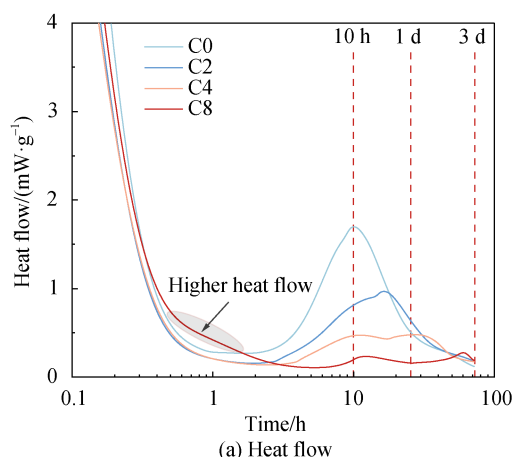


图 5 水泥熟料和碳化水泥熟料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of untreated and carbonated clinker in PC

2.2 半干法碳化对水泥净浆抗压强度的影响

由图 6 可见, 半干法碳化显著降低了水泥净浆的早期强度, 且碳化时间越长, 早期强度下降越明显。碳化 2、4、8 h 使水泥 1 d 强度相较未碳化组分别下降了 31.2%、77.5%和 89.6%, 3 d 强度分别下降了 11.1%、35.8%和 75.1%。随着龄期的增加, 各组净浆强度持续增长, 7 d 时碳化水泥净浆的强度显著提升, 其中 C2 组的强度已接近 C0 组。这表明, 半干法碳化抑制了水泥的早期水化反应, 导致其早期抗压强度降低, 然而这种抑制效果会随着龄期的增加而逐渐减小, 28 d 时强度最大降幅仅为 5.4%(C4 组), 而 C2 和 C8 组的净浆强度在 28 d 时均与 C0 组接近。



(a) Heat flow

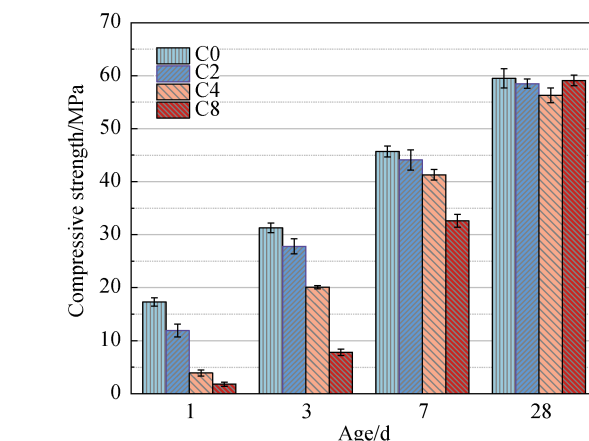
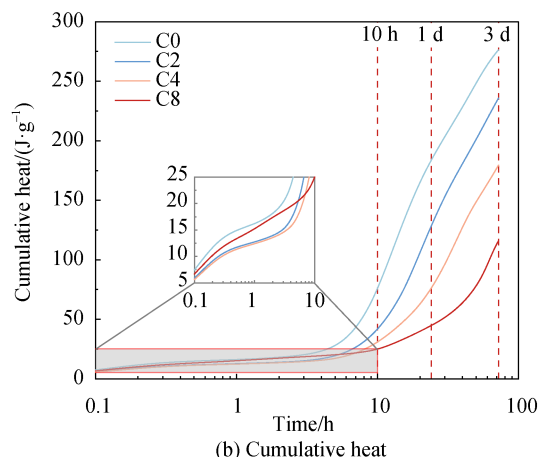


图 6 净浆不同龄期的抗压强度

Fig. 6 Compressive strength of pastes at various ages

2.3 半干法碳化对水泥水化的影响

由图 7a 可见, 半干法碳化会显著延长水泥的水化诱导期, 使水化加速期放热速率曲线更加平缓, 主放热峰(对应 C_3S 的水化)峰强降低、峰形变宽且显著推迟, 同时观察到 C_3A 水化放热峰的延迟。由图 7b 可见, C2、C4 和 C8 净浆在 10 h 的累积放热量分别减少了 44.9%、59.3%和 67.2%, 1 d 的累积放热量分别减少了 30.1%、58.5%和 75.6%, 累积放热量降幅随着龄期的增加而逐渐减小, 在 3 d 时的累积放热量则分别减少 14.7%、35.1%和 58.1%。此外, C8 在 6 h 内的放热速率和累积放热量高于 C2 和 C4, 放热速率在 1 h 左右甚至超过 C0, 这表明碳化时间过长可能会使石膏过度消耗, 进而不足以充分抑制 C_3A 水化, 导致水泥在快速溶解期内放热过快。



(b) Cumulative heat

图 7 净浆的水化放热曲线

Fig. 7 Hydration heat curves of pastes

2.4 半干法碳化对水泥净浆固相组成和孔溶液碱度的影响

2.4.1 固相组成

图 8 和图 9 分别为水泥净浆在

1~28 d 龄期的 DTG 曲线和 XRD 谱。由图 8 可见, DTG 曲线分为 4 阶段: 1) 50~120 °C, 对应水化硅酸钙凝胶(C-S-H)层间水和钙矾石(Aft)柱状结构中

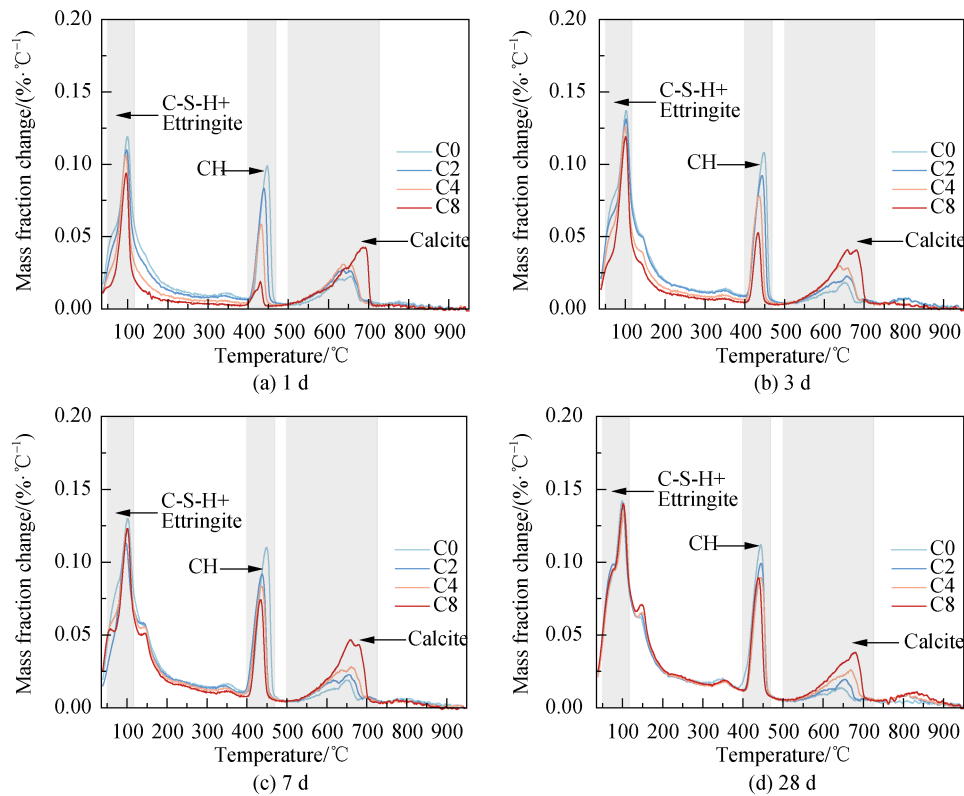


图8 净浆水化1、3、7 d及28 d的DTG曲线

Fig. 8 DTG curves of pastes hydrated for 1, 3, 7 d, and 28 d

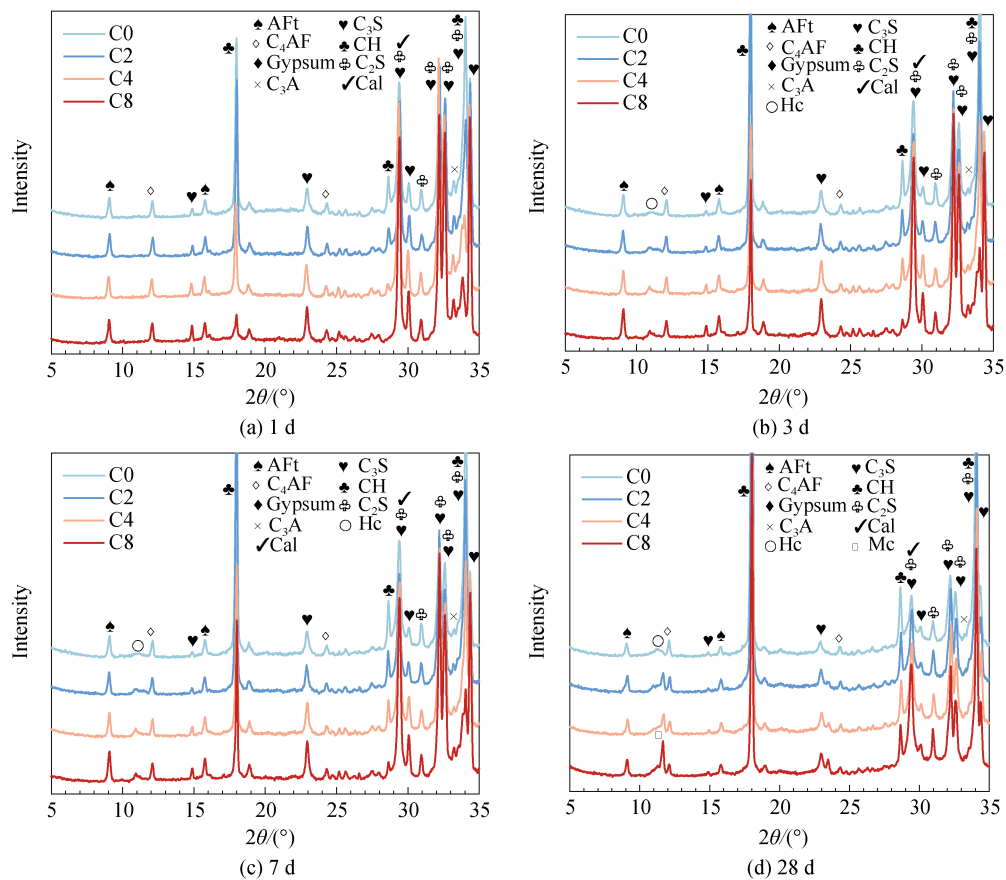


图9 净浆水化1、3、7 d及28 d的XRD谱

Fig. 9 XRD patterns of paste samples hydrated for 1, 3, 7 d, and 28 d

水的脱出; 2) 130~150 °C, 对应单硫型铝铁酸盐 (AFm) 相的脱水分解; 3) 400~480 °C, 对应 CH 脱羟基 (—OH) 分解; 4) 500~750 °C, 对应碳酸钙分解。

随着龄期的增加, 各组净浆中 C-S-H、AFt 及 CH 的 DTG 分解峰逐渐增强, 而 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 的 XRD 衍射峰逐渐减弱。在 1 d 和 3 d 时, 碳化水泥净浆中 C-S-H 和 AFt 的分解峰均低于未碳化水泥净浆, 且固碳率越高, 该分解峰下降越明显。此外, 碳化处理导致水泥净浆中 CH 分解峰和衍射峰在所有龄期显著下降, 伴随着碳酸钙分解峰和衍射峰的增强。在 28 d 龄期时, 碳化水泥净浆中单碳铝酸盐 (Mc) 的分解峰和衍射峰随固碳率升高而增强, 这是由 2 方面因素造成的, 一是方解石与部分 C_3A 反应生成了 Mc, 二是 Mc 相比单硫型水化硫铝酸钙 (Ms) 在热力学上更为稳定, CO_3^{2-} 的存在促使部分 Ms 转化为 Mc, 释放出的 SO_4^{2-} 进一步参与反应生成了 AFt^[30]。

半干法碳化对水泥净浆固相组成影响的定量结果如图 10 所示。由图 10a 可见, 半干法碳化显著抑制了早期水化反应, 碳化 2、4、8 h 使水泥熟料在 1 d 的水化程度分别下降了 26.7%、51.7% 和 72.9%, 3 d 的水化程度相比分别下降了 14.2%、32.0% 和 56.3%, 因此显著降低了水泥在 1、3 d 的化学结合水含量 (见图 10d) 和抗压强度 (见图 6), 且固碳率越高, 水化抑制作用越明显。Lothenbach 等^[30-31]研

究表明, C_3S 和 C_3A 水化是水泥早期水化的主要放热来源, 由图 10b~图 10c 可见, 碳化水泥中 C_3S 和 C_3A 的水化程度在早期均有显著降低, 与净浆累积放热量的结果一致 (见图 7)。随着龄期增加, 碳化 2、4、8 h 的水泥中熟料、 C_3S 以及 C_3A 的反应程度和化学结合水含量持续升高, 逐渐接近 C0。在 28 d 时, 碳化水泥净浆中熟料、 C_3S 以及 C_3A 的水化程度相较未碳化水泥的差距均小于 6%。此外, 碳化水泥各龄期的 CH 含量相较 C0 更低, 即使在 28 d 龄期仍低于 C0 组, 这是由于半干法碳化使水泥中的部分 Ca 元素转化为了方解石。由于水泥基材料的强度主要来源于水化产物的胶结和填充, 而 C-S-H、AFt 和 AFm 是强度的主要贡献者^[32], 其热分解温度区间主要在 400 °C 前^[21], 为排除 CH 的结合水含量, 计算了 35~400 °C 的化学结合水含量, 如图 10f 所示。结果表明, 尽管碳化处理降低了 35~500 °C 的化学结合水含量, 但各组样品 35~400 °C 的化学结合水含量差别较小, 表明半干法碳化对 400 °C 前的水化产物总量影响有限。这一结果间接解释了各组净浆在 28 d 时强度差异较小的原因。Zhao 等^[33]研究表明, 碳化养护水泥基材料的熟料颗粒表面会形成碳化层, 但该层在水化后期会随着水化产物的持续形成而被穿透。这进一步解释了半干法碳化对水泥后期水化的抑制作用较小和强度持续升高的原因。

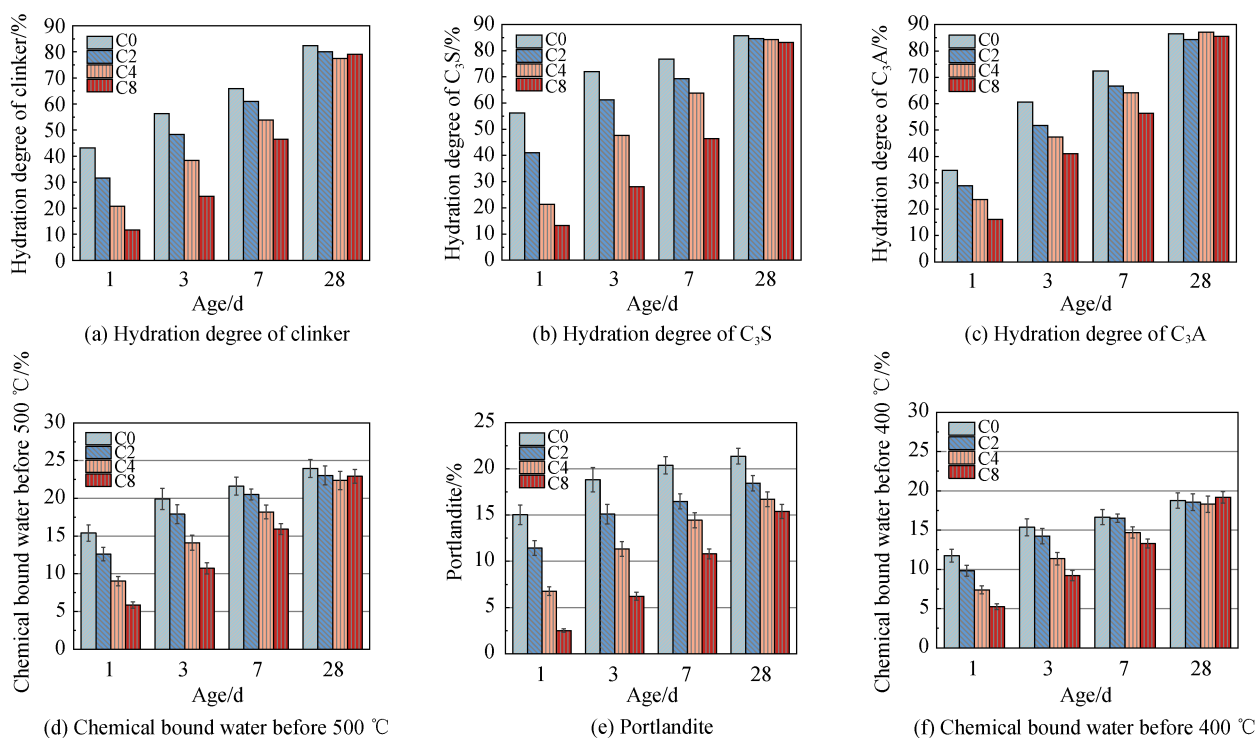


图 10 半干法碳化对水泥净浆固相组成的影响

Fig. 10 Effect of semi-dry carbonation on the solid phase assemblage of cement paste

2.4.2 孔溶液碱度 水泥浆体孔溶液的碱度是影响钢筋钝化及抗锈蚀性能的关键指标^[34–35]。图 11 为净浆孔溶液在 1~28 d 龄期的 Na、K 离子浓度和 pH 值(碱度)变化情况。可见, 半干法碳化会显著降低孔溶液在 1~7 d 的碱度, 且固碳率越高, 降幅越明显, C8 组浆体孔溶液在 1 d 时的 Na、K 离子浓度分别降低了 60.0%和 40.7%, pH 值由 13.52 降至 13.18。碱度下降主要有两方面原因: 一是水泥熟料中部分 Na、K 元素在碳化后以 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 形式存在, 降低了溶液的碱度; 二是部分 Na、K 元

素仍赋存于熟料矿物中, 而方解石层对熟料的水化抑制作用导致了 Na、K 离子释放缓慢。随着水化龄期的增加, 各组水泥净浆的孔溶液中 Na、K 离子浓度及 pH 值差距逐渐缩小, 这是由于碳化水泥的水化程度持续升高且逐渐与未碳化水泥接近, 释放了赋存于熟料矿物中的 Na、K 元素。在 28 d 时, C8 组浆体孔溶液中 Na、K 离子浓度仅分别下降 10% 和 7.8%, pH 值由 13.67 降至 13.57, 仍高于钢筋脱钝临界 pH 值(11.05~11.50)^[36–37], 说明在长龄期时, 半干法碳化对净浆的孔溶液碱度并无显著影响。

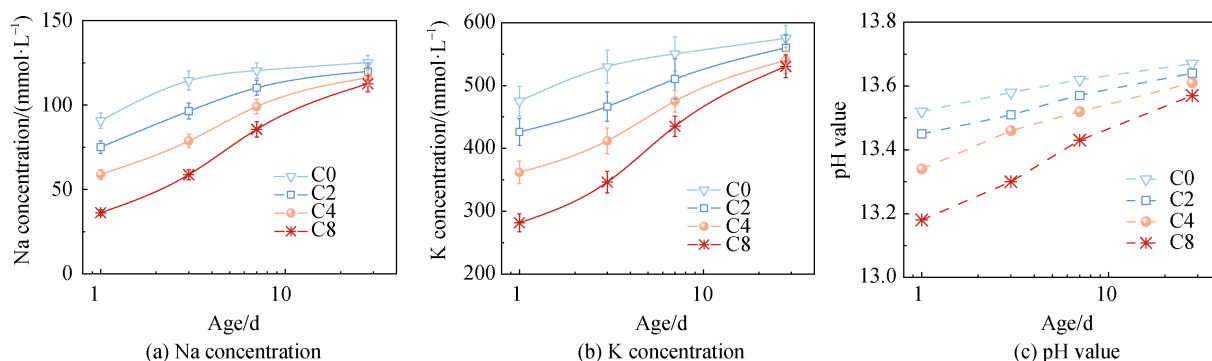


图 11 净浆在不同水化龄期的孔溶液碱度
Fig. 11 Alkalinity of pore solution in paste at various ages

2.5 半干法碳化对水泥净浆微观结构的影响

2.5.1 孔结构 水泥基材料中的孔可分为凝胶孔(<10 nm)、毛细孔(10~1000 nm)及气孔(>1000 nm)^[32, 38]。由图 12 可见, 半干法碳化略微增加了净浆 28 d 的总孔隙率, 碳化 8 h 时, 总孔隙率达到最高值, 仅由未碳化水泥净浆的 21.1%上升至 22.8%, 同时, 各组净浆的最可几孔径也随之增

大, 由 32.6 nm 逐渐上升至 36.3 nm。此外, 半干法碳化还略微增加了水泥净浆的毛细孔含量和凝胶孔含量, 这可能是由于碳化在一定程度上降低了水泥的水化程度和水化产物总量, 增加了毛细孔含量; 同时, 碳化过程所产生的硅胶及其参与火山灰反应形成的 C-S-H 凝胶增加了凝胶孔含量。以上结果进一步解释了各组净浆的 28 d 抗压强度差异较小的原因。

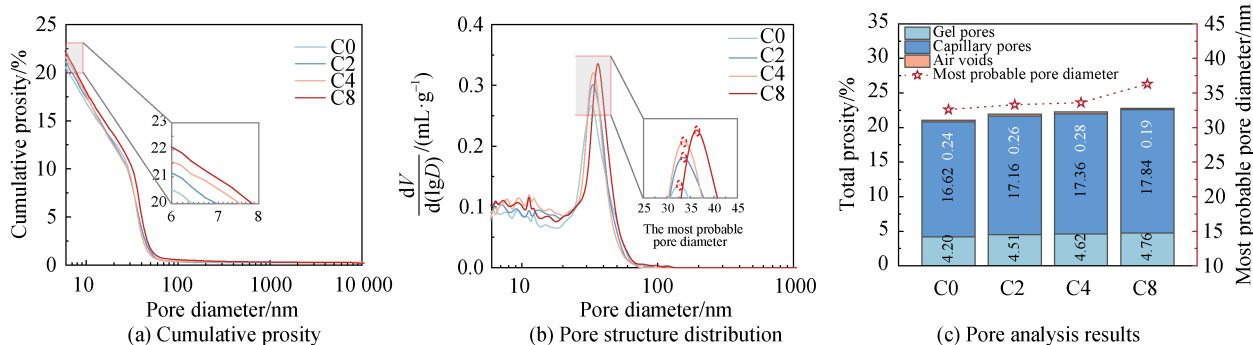


图 12 净浆在 28 d 龄期的累积孔隙率、孔结构分布及孔分析结果
Fig. 12 Cumulative proosity, pore structure distribution, and pore analysis results of paste hydrated for 28 d

2.5.2 微观形貌 图 13 为净浆水化 3 d 和 28 d 的微观形貌。水化 3 d 时, C0 中已有大量的 C-S-H 凝胶、CH 及 AFt 填充于熟料颗粒间。随着固碳率的提高, 净浆内部结构逐渐呈现出疏松多孔状, 此时颗粒间水化产物减少、界面薄弱, 碳化 8 h 的水

泥净浆中可以清晰地观察到单个熟料颗粒, 这是由于碳化处理显著抑制了水泥早期水化, 降低了水泥水化程度和水化产物总量(见图 10), 这也导致了净浆早期抗压强度的大幅下降(见图 6)。然而, 水化 28 d 时, 各组净浆内部结构相较于 3 d 时更为致

密, 此时熟料颗粒间已充满大量水化产物, 熟料颗粒界面密实, 各组间微观形貌无显著差异, 与孔结构分析结果一致, 因此在宏观上表现为各组净浆强

度相近。这进一步证明了方解石层已被水化产物穿透, 水化抑制作用较小, 证实了半干法碳化不会显著劣化水泥净浆 28 d 的微观结构。

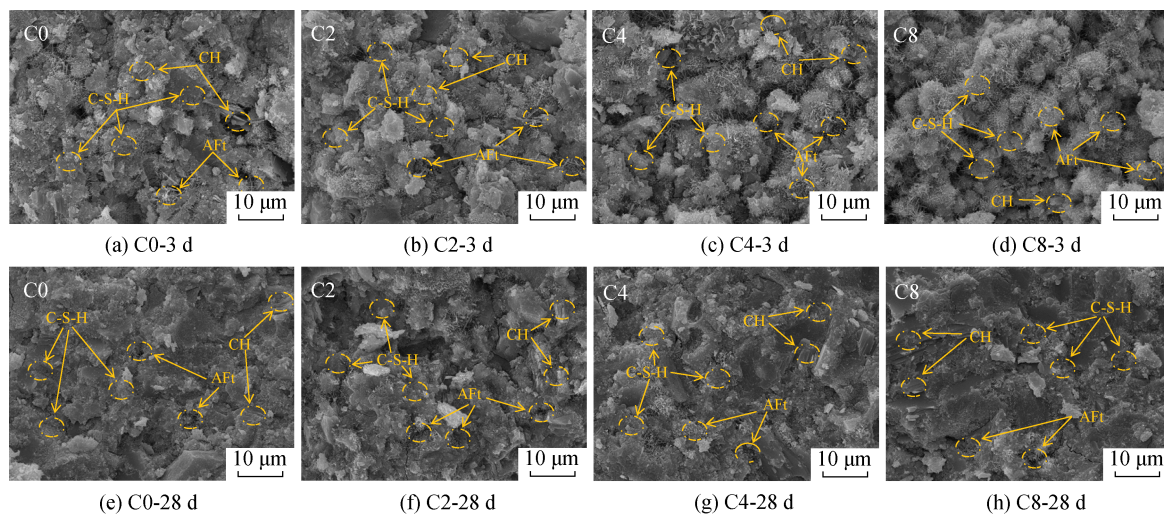


图 13 净浆在 3 d 和 28 d 的 SEM 照片

Fig. 13 SEM images of pastes at 3 d and 28 d

3 结论

1) 半干法碳化可以改变硅酸盐水泥的物相组成和微观形貌。水泥经半干法碳化 2、4、8 h 后, 固碳率可分别上升至 1.60%、2.27%和 3.62%; 同时伴随熟料矿物和石膏含量减少, 无定形硅胶和方解石含量增加, 在熟料颗粒表面形成粗糙的方解石层。

2) 半干法碳化可有效抑制硅酸盐水泥的早期水化放热。碳化所形成的方解石层降低了水泥熟料颗粒的水化反应接触面积, 减小了 C_3S 和 C_3A 的水化程度、水泥早期水化放热速率, 碳化 2、4、8 h 使水泥水化 3 d 的累积放热量分别减少了 14.7%、35.1%和 58.1%, 致使水泥早期水化产物总量降低, 抗压强度和孔溶液碱度下降, 早期微观结构呈现松散状。

3) 半干法碳化对硅酸盐水泥水化 28 d 的性能影响较小。随着龄期增加, 水化产物持续生成, 并穿透方解石层, 导致水化抑制作用减弱。因此, 碳化对水泥 28 d 的水化程度和水化产物总量影响较小 (<7%), 抗压强度和孔溶液 pH 值分别降低不超过 5.4%和 0.1, 总孔隙率相对增幅低于 8.1%。

参考文献:

[1] INITIATIVE C S. Technology roadmap—low-carbon transition in the cement industry [R]. Paris, France: International Energy Agency, 2018.
[2] HARRISON TA. Early-age thermal crack control in concrete [M]. London: Construction Industry Research & Information Assoc, 1981.
[3] ZUO S H, YUAN Q, HUANG T J, et al. Microstructural changes of

young cement paste due to moisture transfer at low air pressures[J]. Cem Concr Res, 2023, 164: 107061.

- [4] WANG L, JIN M M, WU Y H, et al. Hydration, shrinkage, pore structure and fractal dimension of silica fume modified low heat Portland cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2021, 272: 121952.
[5] WANG L, YANG H Q, ZHOU S H, et al. Mechanical properties, long-term hydration heat, shrinkage behavior and crack resistance of dam concrete designed with low heat Portland (LHP) cement and fly ash[J]. Constr Build Mater, 2018, 187: 1073–1091.
[6] MOGHADDAM F, SIRIVIVATNANON V, VESSALAS K. The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructure, flow and compressive strength of blended cement pastes[J]. Case Stud Constr Mater, 2019, 10: e00218.
[7] LV X D, YANG L, WANG F Z, et al. Hydration, microstructure characteristics, and mechanical properties of high-ferrite Portland cement in the presence of fly ash and phosphorus slag[J]. Cem Concr Compos, 2023, 136: 104862.
[8] ZHANG L H, CATALAN L J J, BALEC R J, et al. Effects of saccharide set retarders on the hydration of ordinary Portland cement and pure tricalcium silicate[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(1): 279–287.
[9] NALET C, NONAT A. Effects of functionality and stereochemistry of small organic molecules on the hydration of tricalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 2016, 87: 97–104.
[10] SCHNEIDER M. The cement industry on the way to a low-carbon future[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105792.
[11] ZHANG Y M, SUN W, YAN H D. Hydration of high-volume fly ash cement pastes[J]. Cem Concr Compos, 2000, 22(6): 445–452.
[12] ZAJAC M, SKOCEK J, SKIBSTED J, et al. CO₂ mineralization of demolished concrete wastes into a supplementary cementitious material—a new CCU approach for the cement industry[J]. RILEM Tech Lett, 2021, 6: 53–60.
[13] SKOCEK J, ZAJAC M, BEN HAHM M. Carbon Capture and Utilization by mineralization of cement pastes derived from recycled concrete[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 5614.
[14] YANG J, ZHAO H L, HE X Y, et al. Achieving carbon utilization and

- storage (CUS) in cement-based materials with wet-grinding carbonated concrete slurry waste[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 152: 105642.
- [15] POON C S, SHEN P L, JIANG Y, et al. Total recycling of concrete waste using accelerated carbonation: A review[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 173: 107284.
- [16] YANG S, MO L W, LU D Y. Effects of sodium aluminate on fleeting semi-dry carbonation and properties of steel slag powders in low concentration CO₂ atmosphere[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 150: 105551.
- [17] MA Z H, JIANG Y, HE J H, et al. Revealing the connection between carbonation regimes and early pozzolanic reactivity of recycled concrete powder: Impact of composition and microstructure[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 186: 107697.
- [18] ZHOU X F, ZHENG K R, CHEN L, et al. An approach to improve the reactivity of basic oxygen furnace slag: Accelerated carbonation and the combined use of metakaolin[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 379: 131218.
- [19] LEI M, MU Y D, LIU Z C, et al. Structural evolution and characterization of γ -C₂S (γ -C₂S) compacts during carbonation[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(1): 444–457.
- [20] LIU Z Y, VAN DEN HEEDER P, ZHANG C, et al. Carbonation of blast furnace slag concrete at different CO₂ concentrations: Carbonation rate, phase assemblage, microstructure and thermodynamic modelling[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 169: 107161.
- [21] SCRIVENER Karen, SNELLINGS Ruben, LOTHENBACH Barbara. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials [M]. USA: Crc Press, 2016.
- [22] STOIAN J, OEY T, BULLARD J W, et al. New insights into the prehydration of cement and its mitigation[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 70: 94–103.
- [23] LIU Z C, LV C Y, WANG F Z, et al. Recent advances in carbonatable binders[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 173: 107286.
- [24] GHOSH S N, HANDOO S K. Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1980, 10(6): 771–782.
- [25] PERIASAMY Azha, MURUGANAND S, PALANISWAMY M. Vibrational studies of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ crystals [J]. *Rasayan J Chem*, 2009, 2(4): 981–989.
- [26] PÉREZ-MORENO S M, GÁZQUEZ M J, BOLÍVAR J P. CO₂ sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments[J]. *Chem Eng J*, 2015, 262: 737–746.
- [27] WANG B, PAN Z H, CHENG H G, et al. A review of carbon dioxide sequestration by mineral carbonation of industrial byproduct gypsum[J]. *J Clean Prod*, 2021, 302: 126930.
- [28] 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.
- [29] MU Y D, LIU Z C, WANG F Z, et al. Carbonation characteristics of γ -dicalcium silicate for low-carbon building material[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 177: 322–331.
- [30] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 472–506.
- [31] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 78: 38–56.
- [32] TAYLOR. Cement chemistry [M]. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- [33] ZHAO S X, LIU Z C, WANG F Z, et al. Elucidating factors on the strength of carbonated compacts: Insights from the carbonation of γ -C₂S, β -C₂S and C₃S[J]. *Cem Concr Compos*, 2025, 155: 105806.
- [34] 刘志勇, 孙伟. 与钢筋钝化临界孔溶液 pH 值相关联的混凝土碳化理论模型[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(7): 899–903.
LIU Zhiyong, SUN Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(7): 899–903.
- [35] MARCOS-MESON V, MICHEL A, SOLGAARD A, et al. Corrosion resistance of steel fibre reinforced concrete—A literature review[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 103: 1–20.
- [36] 张铨, 王玲, 姚燕, 等. 逐层磨粉 pH 值法测定混凝土碳化深度的试验研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(7): 174–177.
ZHANG Cheng, WANG Ling, YAO Yan, et al. *Mater Rep*, 2022, 36(7): 174–177.
- [37] 唐方苗, 徐晖, 陈雯, 等. 模拟混凝土孔隙液中钢筋电化学腐蚀行为及 pH 值的影响作用[J]. *功能材料*, 2011, 42(2): 291–293.
TANG Fangmiao, XU Hui, CHEN Wen, et al. *J Funct Mater*, 2011, 42(2): 291–293.
- [38] SILVA D A, JOHN V M, RIBEIRO J L D, et al. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(8): 1177–1184.

作者贡献声明:

- 周晓丰:** 实验测试、参与数据分析、绘制图表、设计论文框架、撰写论文
- 张苏辉:** 完善论文框架、参与数据分析、修订论文
- 於成龙:** 实验测试、参与数据分析、修订论文
- 谢 涛:** 实验测试、参与数据分析、修订论文
- 李雪双:** 实验测试、参与数据分析、修订论文
- 元 强:** 提出研究方向、设计论文框架、完善论文框架、修订论文

Effect of Semi-dry Carbonation on Hydration and Microstructure of Portland Cement

ZHOU Xiaofeng^{1,2}, ZHANG Suhui^{1,2}, YU Chenglong^{1,2,3}, XIE Tao¹, LI Xueshuang¹, YUAN Qiang^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China; 2. National Engineering Research Center of High-Speed Railway Construction Technology, Changsha 410075, China;
3. College of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Extended Abstract

Introduction With the ongoing expansion of global housing and infrastructure, cement as an essential component of concrete is

projected to reach a global demand of 468 million tonnes by 2050, contributing approximately 6%–7% of total CO₂ emissions. Reducing carbon emissions in cement and concrete production is thus critical for achieving carbon neutrality goals. In the central and western regions of China, a growing demand for large infrastructure projects such as dams, tunnels, and mountain bridges increasingly relies on the use of mass concrete. However, a great heat release from cement hydration with a low thermal conductivity leads to internal heat accumulation and significant temperature differentials. These thermal gradients increase cracking risk and compromise long-term durability. Conventional strategies like low-heat cement, mineral admixtures, and chemical retarders are adopted to mitigate early hydration heat. Nevertheless, these approaches are limited due to high production costs, reduced strength, or insufficient control over heat evolution rate. Recently, carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies, particularly semi-dry carbonation, show a promising potential for reducing carbon emissions and regulating hydration heat, especially for high-alkaline materials. In this study, semi-dry carbonation pretreatment was applied to Portland cement, forming a surface layer of CaCO₃ that serves as a physical barrier to suppress early hydration. The effect of semi-dry carbonation on the hydration behavior and microstructure was investigated. The results could provide some insights into applying CCUS technology for hydration heat control in cement-based materials.

Methods A P·I 42.5 Portland cement (Fushun Cement Co., Ltd., China) was used. Semi-dry carbonation was performed in a NELD-CA070 carbonation chamber using simulated kiln gas containing 20% CO₂ at a RH of (70%±5%) and a temperature of (20±2) °C. The cement was loosely spread in trays and carbonated for 2, 4 h, or 8 h, respectively, under manually stirring for every 30 min. The resulting samples were designated as C2, C4, and C8, respectively, while the uncarbonated sample was labeled as C0. All the samples were dried at 40 °C for 24 h after carbonation.

Cement pastes were prepared at a water-to-cement ratio of 0.4 and cured under standard conditions (*i.e.*, 20±1 °C, 95±5% RH). For the determination of compressive strength, cube specimens (40×40×40 mm) were tested at 1, 3, 7 d, and 28 d, respectively. For the microstructural analysis, fresh pastes were cast in sealed vials, demolded after 24 h, immersed in water, and cured until the specified age. Hydration was stopped by solvent exchange with isopropanol, followed by vacuum drying and grinding to a fine powder with the particle size below 80 μm.

The early hydration heat evolution was measured by isothermal calorimetry (TAM Air). The phase composition was determined by isothermal calorimetry, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The pore solution alkalinity was assessed through pH measurement and elemental analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The pore structure was characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP), and the microstructure was determined by scanning electron microscopy (SEM).

Results and discussion The semi-dry carbonation alters the phase composition and microstructure of cement. The TG analysis shows a weakened gypsum decomposition peak and an intensified CaCO₃ decomposition, indicating that gypsum participates in carbonation. The mild carbonation (*i.e.*, 2–4 h) increases CH content due to enhanced pre-hydration. CO₂ sequestration reaches 1.60%, 2.27%, and 3.62% after 2, 4 h, and 8 h, corresponding to 3.62%, 5.16%, and 8.23% CaCO₃ formation, respectively. As carbonation progresses, C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, and gypsum decrease, while calcite and amorphous silica increase, driven by reactions with CO₂ and moisture. The FTIR spectra show strengthened C—O stretching (1410 cm⁻¹), weakened H₂O peaks (3527 cm⁻¹), and intensified SO₄²⁻ bands (1124 cm⁻¹ and 1197 cm⁻¹), indicating interactions among gypsum, CO₂, and alkali oxides. The SEM images reveal roughened clinker surfaces caused by the deposition of carbonation products such as calcite and silica gel.

The semi-dry carbonation significantly reduces early compressive strength, with 1-d reductions of 31.2%, 77.5%, and 89.6% after 2, 4 h, and 8 h, respectively. However, this effect diminishes over time, with less than 5.4% strength loss at 28 d. Carbonation extends the induction period and reduces hydration heat, lowering cumulative heat by 67.2% at 10 h. Early hydration degrees and chemically bound water also decrease, corresponding to reduced CH content and early strength. Despite this, hydration products at < 400 °C are largely unaffected, having the minimal difference in 28-d strength. Early-age pore solution alkalinity declines significantly. In the C8 group, Na⁺ and K⁺ concentrations at 1 d are reduced by 60% and 40.7%, and the pH value is decreased from 13.52 to 13.18. At 28 d, the pH value becomes 13.5, indicating no risk to reinforcement passivation. At this age, total porosity increases slightly from 21.1% to 22.8%, with a minor rise in capillary and gel pores. The SEM images and MIP analyses confirm similarly dense microstructures across all the samples, indicating that the calcite layer is eventually penetrated and has no adverse long-term effect.

Conclusions This study showed that semi-dry carbonation could alter the phase composition and microstructure of Portland cement. After 2-h, 4-h, and 8 h-carbonation, CO₂ sequestration increased to 1.60%, 2.27%, and 3.62%, respectively, accompanied by a reduction in clinker minerals and gypsum and formation of amorphous silica and calcite layers on cement particle surfaces. These calcite layers could effectively suppress early hydration by reducing the contact area between water and reactive clinker phases. As a result, cumulative heat release at 3 d was decreased by 14.7%, 35.1%, and 58.1%, respectively, leading to a lower early compressive strength, a pore solution alkalinity, and a looser microstructure. However, the long-term effect was limited. At 28 d, the continuous formation of hydration products penetrated the calcite layer, and hydration degree and product quantity were reduced by less than 7%, and the compressive strength, pH value, and porosity were altered by no more than 5.4%, 0.1, and 8.1%, respectively.

Keywords semi-dry carbonation; Portland cement; hydration; microstructure