

高钾硅酸盐水泥熟料中 $C_2S-\alpha'$ 的形成及其对水化性能的影响杨庆春¹, 吴佳明², 于丽波², 高兆霖², 蒋 军³, 叶正茂^{1,2}

(1. 热带海洋工程材料及评价全国重点实验室, 海南大学, 海口 570228; 2. 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022; 3. 盐城工学院材料科学与工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘 要: 随着中国优质石灰石资源的逐年降低及水泥窑协同处置的发展, 熟料中的钾含量逐渐升高, 使得熟料的 28 d 抗压强度降低。从矿物角度出来, 虽然硅酸三钙(C_3S)和 K_2O 稳定的硅酸二钙(C_2S)多晶型均能有效提高熟料的 28 d 抗压强度, 但是它们的含量存在竞争关系。本工作制备了一系列不同 C_3S 与 $C_2S-\alpha'$ 相比例的高钾硅酸盐水泥熟料, 并借助 X 射线衍射、扫描电子显微镜、水化热分析等技术, 研究了不同 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比例的高钾硅酸盐熟料矿物组成及水化行为。结果表明: 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比例的升高, $C_2S-\alpha'/C_2S-\beta$ 及铝酸三钙/铝铁酸四钙(C_3A/C_4AF)的比值均升高; C_3S 的颗粒尺寸增大并且边缘逐渐失去棱角, 同时表面腐蚀坑增多; C_2S 逐渐展现出更明显的双晶纹, 其固溶的 K^+ 和 Al^{3+} 逐渐减少, 而中间相中 K^+ 的固溶量则增加。3 d 水化放热量增加, 但 C_3A 的二次水化峰提前出现, 同时生成更多 Hc 相。本工作为提高硅酸盐水泥的熟料 28 d 抗压强度提供了一种新方法, 并为高钾石灰石地区水泥工业的绿色低碳发展提供了理论指导。

关键词: 高钾硅酸盐水泥熟料; $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比例; 矿物组成; 水化性能

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1564-12

网络出版时间: 2025-08-12



水泥熟料的生产往往伴随着大量自然资源的消耗, 其中石灰石的消耗占整个生产环节的 80% 以上^[1]。自 1824 年 Joseph Aspdin 发明硅酸盐水泥以来, 全球的水泥产量节节攀升。仅中国在 2024 年的熟料产能就达到了 17.93 亿 t, 消耗石灰石 23.4~27.0 亿 t^[2], 使得优质石灰石资源的含量大幅下降。由于中国优质石灰石资源主要集中在南方, 因此大部分北方的水泥工业不得不使用钾含量较高的高钾石灰石。此外, 回转窑协同处置高钾含量的固体、危险废物及生活垃圾的现象普遍存在, 更加剧了熟料中钾含量较高的问题^[3-7]。

由于 K_2O 的固溶会降低熟料中硅酸三钙(C_3S)的含量, 因此 K_2O 对水泥熟料会产生 28 d 龄期强度降低的不良影响^[8-11]。为此, 研究者们将研究方向聚焦于降低熟料中 K_2O 的固溶量, 以此来达到提升 C_3S 含量的目的。最为广泛且研究最深的降低固溶的方法为调整熟料煅烧过程中的硫钾比, 这一方法使得 K_2O 被 SO_3 所捕获形成 K_2SO_4 , 有效降低了 K^+ 在矿物中的固溶量^[12-14]。但是, SO_3 含量的增

加一方面会使窑尾出现碱硫循环, 影响正常生产的问题^[15-17]; 另一方面, 一些研究者认为 SO_3 会影响 C_3S 晶体的成核, 同时也会使得熟料的结粒变差^[18-20]。部分研究结果同时表明 SO_3 还会固溶进入硅酸二钙(C_2S)中, 形成 C_2S 的低活性矿相 $C_2S-\beta$, 阻碍了高活性矿物 C_3S 以及 $C_2S-\alpha'$ 相的形成^[21-24]。因此, 通过额外掺加 SO_3 来调整硫钾比进而改善高钾熟料性能的方法仍存在不足, 需要寻求新的解决方法。

从矿物学角度看, 研究人员通常认为 C_3S 矿物含量是影响硅酸盐水泥熟料 28 d 抗压强度的主要因素^[25-26]。此外, 在高贝利特硅酸盐水泥熟料中, 研究发现通过掺杂 K^+ 可以稳定高反应活性的 $C_2S-\alpha'$ 相, 从而也可以有效提高熟料的 28 d 抗压强度^[27-28]。然而, 由 K^+ 所稳定的 $C_2S-\alpha'$ 难以继续与 CaO 反应生成 C_3S , 且 K^+ 的存在也会降低 C_2S 吸收 CaO 的能力, 从而进一步阻碍 C_3S 的形成, 即如果要使 $C_2S-\alpha'$ 相大量引入硅酸盐水泥熟料体系, 势必会导致 C_3S 的含量下降。但是, 将 $C_2S-\alpha'$ 相

收稿日期: 2025-04-28。 修订日期: 2025-05-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52172018、52302021); 山东省重点研发计划(2021CXGC010301)。

第一作者: 杨庆春(1997—), 男, 博士。

通信作者: 叶正茂(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-04-28. Revised date: 2025-05-19.

First author: YANG Qingchun (1997—), male, Ph.D.

E-mail: yangqigchun@163.com

Correspondent author: YE Zhengmao (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mse_yezm@ujn.edu.cn

引入硅酸盐水泥体系，不仅使得废弃的高钾石灰石资源可以得到有效利用，而且在一定程度上避免了传统方法生成的硫酸碱矿物对水泥 28 d 龄期强度的破坏。因此，研究硅酸盐水泥熟料中的 $C_2S-\alpha'$ 的存在及其影响十分必要。

本工作拟通过改变熟料煅烧过程中 C_3S 与 C_2S 总含量的比例，并在不掺杂任何 SO_3 的前提下，使得 K^+ 在熟料中的固溶量大幅提升，以此制备一系列不同 C_3S 与 $C_2S-\alpha'$ 相比比例的高钾硅酸盐水泥熟料；同时，借助 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、反光显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、热重分析(TG)等测试手段来探究 2 相比比例对熟料的化学及矿物组成、熟料显微结构、离子固溶及水化性能的影响。本工作在理论层面上成功实现了将 $C_2S-\alpha'$ 相大量引入高钾硅酸盐水泥熟料体系，同时得到了良好的 28 d 抗压强度，为水泥工业的绿色发展及高钾石灰石的有效利用提供了新的思路。

1 实验

1.1 原料

本工作所使用的原料均为购自国药集团纯度 $\geq 99.0\%$ 的分析纯化学试剂 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2CO_3 及 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。

1.2 实验设计

根据水泥工业中的常见熟料煅烧参数，硅率(SM)设定为 2.2，铝率(IM)设定为 1.5，石灰石饱和系数(KH)从 0.84 逐步调整至 0.92 以便改变熟料中 C_3S 和 $C_2S-\alpha'$ 的含量。考虑到 K 元素的挥发性，在制备高钾熟料的过程中将熟料中 K_2O 的含量设定为 2%(质量分数)；此外，在配料计算过程中，采用最原始的鲍格公式，所得设定结果及样品编号如表 1 所示，其中依据 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 的比例将样品编号，如 K078 代表 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 的比例为 0.78。

表 1 设定的熟料氧化物组成及率值

Table 1 Set composition and rate of clinker oxides

Samples	Mass fraction/%					KH	SM	IM
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O			
K078	22.68	6.19	4.12	65.00	2.00	0.84	2.2	1.5
K090	22.39	6.11	4.07	65.43	2.00	0.86	2.2	1.5
K113	22.11	6.03	4.02	65.84	2.00	0.88	2.2	1.5
K158	21.84	5.96	3.97	66.24	2.00	0.90	2.2	1.5
K180	21.57	5.88	3.92	66.63	2.00	0.92	2.2	1.5

m is mass. KH is limestone saturation coefficient. SM is silica modulus. IM is alumina modulus.

1.3 样品制备

将原料与去离子水按 1:1 的质量比混合，并在球磨机中以 600 r/min 搅拌 1.5 h。混合完成后，将浆料放入 105 $^{\circ}C$ 的烘箱中干燥 12 h。干燥后，粉料与约 7%(质量分数)的去离子水再次混合，并在 100 kN 的压力下压制成直径为 60 mm、高度为 15 mm 的圆柱形颗粒。颗粒在 950 $^{\circ}C$ 预烧 1 h 后，在 1450 $^{\circ}C$ 烧成 30 min。为了避免 $C_2S-\gamma$ 相的生成，烧成后利用风扇快速空冷熟料样品。煅烧熟料的化学组成、理论矿物组成及实际矿物组成分别如表 2~表 4 所示。随后，用圆盘磨将冷却的熟料破碎，再用行星式球磨机以 800 r/min 研磨 2 h，确保通过 200 目筛的样品质量占比小于 3%，图 1 为所有熟料样品的颗粒粒径分布。

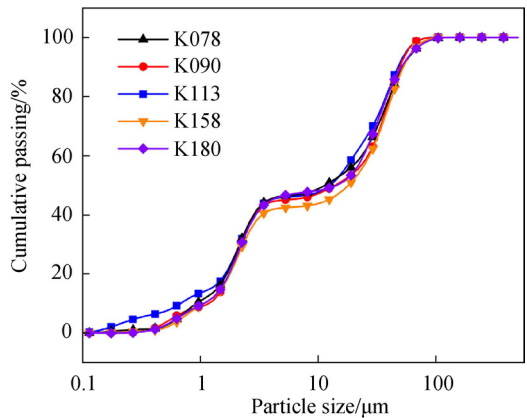


图 1 熟料的粒度分布曲线

Fig. 1 Particle sizes distribution of the clinkers

表 2 熟料化学组成

Table 2 Chemical compositions of the clinkers

Samples	Mass fraction/%					KH	SM	IM
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O			
K078	23.75	6.14	4.42	63.53	0.96	0.84	2.2	1.5
K090	23.50	6.07	4.30	64.22	0.94	0.86	2.2	1.5
K113	23.18	6.00	4.17	64.82	1.01	0.88	2.2	1.5
K158	22.90	5.83	4.13	65.16	1.03	0.90	2.2	1.5
K180	22.96	5.75	4.07	66.35	1.04	0.92	2.2	1.5

表 3 熟料理论矿物组成

Table 3 Theoretical mineral compositions of the clinkers

Samples	Mass fraction/%			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
K078	30.58	45.02	8.79	13.45
K090	35.89	40.30	8.81	13.09
K113	41.45	35.18	8.85	12.69
K158	46.17	30.82	8.46	12.57
K180	51.12	27.28	8.35	12.38

C_3S is tricalcium silicate. C_2S is dicalcium silicate. C_3A is tricalcium aluminate. C_4AF is tetracalcium aluminoferrite.

表 4 熟料矿物组成

Table 4 Mineral compositions of the clinkers

Samples	Mass fraction/%							
	C ₃ S-M1	C ₃ S-M3	C ₂ S- α' _L	C ₂ S- β	C ₃ A-c	C ₃ A-o	C ₄ AF	C ₃ S/ C ₂ S- α' _L
K078	30.50	0.29	39.27	8.40	3.35	6.62	8.94	0.78
K090	32.69	0.49	36.72	8.21	3.41	6.67	8.70	0.90
K113	36.46	0.58	32.81	7.98	3.53	6.98	8.07	1.13
K158	42.23	0.64	27.05	7.27	3.61	7.07	7.90	1.58
K180	44.47	0.73	25.08	7.12	3.71	7.31	7.39	1.80

将质量比为 97 : 3 的水泥熟料与石膏混合制得相应水泥, 所得到的水泥以 0.3 的水灰比于行星式水泥净浆搅拌机中加水低速搅拌 120 s, 停 15 s; 高速搅拌 120 s 后, 倒入 20 mm×20 mm×20 mm 的模具中并将其放置在振实台上振 60 次, 接着将带有水泥净浆的模具表面覆上一层保鲜膜以防止水分的蒸发, 随后将模具转移至温度为 20 ℃、相对湿度为 95% 的标准养护室中养护 24 h。养护好的试块在进行脱模处理之后继续放置在养护室中养护至 3 d 及 28 d 龄期。

1.4 测试

采用 Mastersizer 3000 激光粒度仪对煅烧熟料粉末进行粒度分布测试。测试采用的方法为湿法, 分散介质为无水乙醇(购自天津市富宇精细化工有限公司, 纯度≥99.7%), 测试前为了避免上一个样品的残留物干扰需要用分散介质对仪器进行 2 次清洗, 随后将待测试熟料倒入无水乙醇中超声分散 10 min, 测试过程中搅拌速度设置为 2500 r/min, 每个样品重复测试 3 次取平均曲线。

采用 X 射线荧光光谱仪对煅烧熟料的化学组成进行测试, 采用硼酸镶边垫底的压片制样的方法制备测试样品。压片前, 需要在熟料粉末中加入 10%(质量分数)的淀粉作为黏结剂, 压片机的压力设置为 100 kN, 保压时间为 2 min。所有测试样品的康普顿比例均在 0.88~0.95 之间。

采用 Gemini SEM 300 扫描电子显微镜对煅烧熟料及相应水泥水化产物的显微结构进行测试。该显微镜同时配有 Oxford INCA-XMAX-50 能谱仪, 所有样品在进行能谱测试时打点不少于 10 个, 然后取平均值; 测试前通过离子溅射仪对所有样品进行喷金处理。对于熟料的测试采用背散射电子(BSE)成像, 为了使样品表面具有良好的反光能力, 需要对煅烧熟料块体进行打磨抛光处理; 打磨抛光前首先将熟料块放入一个深度为 18 mm, 内径为 30 mm 的圆柱形冷镶嵌硅胶模具中, 然后按照 5 : 4 的质量

比将亚克力粉及其固化剂混合搅拌均匀后倒入装有熟料块的模具中, 等待其硬化后脱模取出, 在硬化前需要对模具进行上下振动以排出固化剂中的气泡。将固化后的熟料块放置于全自动金相磨抛机上以 20 N 压力, 200 r/min 的转速分别在 180、300、600、1000 目及 2000 目砂纸上研磨 5、7、10、15 min 及 25 min, 研磨过程中不断用水对固化熟料块进行降温及清洗。完成粗磨、中磨及细磨 3 步打磨工序之后, 需要再对固化熟料块进行抛光处理。抛光布选择金丝绒布, 抛光介质选用 W5 的氧化铝粉, 抛光时间设定为 30 min, 抛光时需不断用无水乙醇对固化熟料块进行清洗。抛光完成后, 将固化熟料块放入无水乙醇溶液中超声清洗 20 s 以去除残余的氧化铝粉及金丝绒。对于水化产物的测试采用二次电子成像, 水化产物样品为抗压强度测试之后被压碎的水泥净浆块体。压碎后的净浆块体在无水乙醇中浸泡 24 h, 且每隔 24 h 更换 1 次异丙醇, 连续更换 3 次。此外, 对于打磨抛光后的熟料样品, 除对其进行 SEM-BSE 测试外, 还采用 Axio Scope A1 反光显微镜对其进行岩相分析。为了更容易对矿物进行辨别, 测试前, 采用 30 ℃ 水浴加热后的 1% 的氯化铵溶液对打磨抛光后的熟料样品进行 5~8 s 左右的侵蚀染色。

采用 TAM Air 八通道等温量热仪(购自美国 TA 公司)来分析相应水泥早期的水化放热速率及累计放热量, 选用去离子水作为参比材料。测试前, 将玻璃安瓿瓶、水泥及参比水提前 24 h 置于 20 ℃ 的恒温实验室中, 然后将参比水放入量热仪中, 待测试基线稳定后(大约 12 h 左右), 采用 Ex-M2 型混匀仪(购自北京鸿锐嘉科技股份有限公司)依据 GB/T 12959—2024《水泥水化热测定方法》设定转速为 150 r/min、运行时间为 60 s, 对水泥样品加入进行外搅拌, 接着快速将搅拌好的待测样品放入量热仪内开始进行为期 3 d 的测试。

采用布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪对熟料样品进行熟料矿物组成定性分析, 该衍射仪配备有高效率 LynxEYE 阵列探测器, 同时在样品台正上方装有刀片狭缝以降低 10° 之前的衍射噪声。测试前, 待测样品需通过 325 目筛, 过筛之后为了降低 C₃S、C₄AF 及 CH 等矿物的择优取向, 采用背压法在毛玻璃上进行样品压片; 测试过程中管电压及管电流分别设置为 40 kV 及 20 mA, 测试角度设置为 5°~80°, 单样品扫描总时间为 12 min 以确保样品衍射峰强度能达到定量分析的要求。

采用 TOPAS V4.2 软件对熟料及水化产物的矿物组成进行定量分析。精修方法为基本仪器参数法, 设置仪器参数如下: 初级及次级测角仪半径为 250 mm, 防散射狭缝(FDS)为 0.5, 初级及次级索拉狭缝为 4。光源文件选择 Cu $K_{\alpha 5}$, 背景拟合多项式级数选择 5 级, 峰偏移选择样品偏置, 样品分布选择吸收。对于各项晶体结构的精修, 仅修正其晶胞参数, 不对任何原子坐标进行修正; 对于晶体尺寸采用洛伦兹函数进行精修, 对于晶体内部残余应力选择高斯函数进行精修; 对于 C_3S 的(1 0 1)晶面、 $C_2S-\alpha'_L$ 的(01 $\bar{3}$)晶面、 $C_2S-\beta$ 的(1 0 0)晶面、 C_4AF 的(0 1 0)晶面及 CH 的(0 0 1)晶面采用 PO March Dollase 函数进行晶面择优取向的修正, 所使用的所有晶体结构见参考文献[7]。此外, 对于水化产物非晶的定量, 采用刚玉($Al_2O_3-\alpha$)作为内标带入 TOPAS 中进行定量精修, 其掺量与水化样的质量比定为 4 : 1, 两者置于玛瑙研钵中加入异丙醇研磨 20 min 混合均匀。水化样为经过强度测试之后压碎的小块, 经异丙醇浸泡 12 h 终止水化随后置于 35 °C 真空干燥箱中干燥 6 h, 最后磨细至通过 300 目筛制得的粉末。

采用 TGA/DSCI 来分析水化产物分解过程中的物理化学变化。测试前, 需注意保持样品室及参比室清洁干净, 确保无残留物质。熟料测试温度区间为室温至 550 °C, 所用气氛为氮气气氛。打开气氛之后打开恒温水浴槽, 30 min 后打开仪器, 相应方法设定后, 先发送空白实验, 进行空白校正; 精密称取供试品约 5 mg, 至 70 μ L 氧化铝坩埚中, 压实, 转移至自动进样器相应位置进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例对熟料烧成的影响

2.1.1 熟料矿物组成 C_3S 在有 Al^{3+} 及 Fe^{3+} 存在的情况下, 往往会同时呈现出 M1 及 M3 2 种晶型, 且 M1 对 28 d 龄期强度的贡献要高出 M3 型 10% 左右^[29-31]。从表 4 中可以看到, C_3S -M3 相的含量较低, 虽随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的升高呈现出微弱升高的趋势, 但 C_3S -M1 相的晶型相对含量要远高于 C_3S -M3 相, 这说明了钾离子对 C_3S -M3 相的形成或保留有抑制作用, 这主要是因为相比 M1 相, M3 相形成往往需要跨过更高的能量势垒(M1 相的形成温度约为 990 °C, 而 M3 相的形成温度约为 1060 °C), 且其形成后的稳定性相比 M1 相而言会更弱^[26, 32]。

此外, 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的升高, $C_2S-\alpha'_L$ 相的含量逐渐降低(由 39.27% 降为 25.08%, 质量分数), $C_2S-\beta$ 相的含量逐渐升高(由 8.40% 升为 7.12%), 相应的 α'_L 相与 β 相的比例降低。根据表 4 中 K^+ 在 C_2S 中的变化规律可知, K^+ 固溶量的降低造成了由其稳定的 $C_2S-\alpha'_L$ 相转变为 $C_2S-\beta$ 相, 并由此造成了 $C_2S-\alpha'_L$ 相含量的降低及 $C_2S-\beta$ 相含量的升高。

对于中间相的变化, 可以看到 C_3A 总量呈现出不断升高(由 9.97% 升高至 11.02%)的趋势, 但是 C_4AF 的含量却表现出与 C_3A 截然不同的变化趋势(由 8.94% 降为 7.39%)。这主要是因为随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的升高, 反应过程中的 CaO 含量不断升高, 使得 Al_2O_3 更加倾向于结合形成高氧化钙含量的矿物 C_3A , 同时更多的 Al_2O_3 参与形成 C_3A 使得参与形成 C_4AF 的 Al_2O_3 含量降低, 从而使得 C_4AF 的总含量降低。此外, 结合后续中间相中的 K^+ 的固溶变化情况可知, 中间相中固溶 K^+ 含量的降低使得由其稳定的 C_3A-o 相转变为 C_3A-c 相, 进而使得 C_3A-o 相含量降低, C_3A-c 相的含量升高。

2.1.2 熟料显微结构及离子固溶 图 2a~图 2c 分别为 K078、K113 及 K180 样品在反光显微镜下放大 200 倍的显微照片。由图 2a~图 2c 可见, 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的升高, C_3S 的尺寸出现明显的增大现象, 且 C_3S 的棱角逐渐变得不明显, 同时可以看到熔蚀坑洞的数量也明显的增多。造成这一现象的主要原因有 2 点: 一是结合图 3 可见, 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的升高, K^+ 在中间相的固溶量逐渐增大, 随着煅烧温度的提高, 固溶在中间相中的 K^+ 随着中间相一起融化变为高温液相, 抑制 C_3S 晶体的成核, 促进 C_3S 晶体快速及不规则的生长, 这种不规则的生长往往会导致较大数量的液相渗入 C_3S 晶体中形成熔蚀坑洞; 二是根据表 3 可知, C_3A 与 C_4AF 的比例随 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 逐渐升高, 这会增加煅烧过程中高温液相的黏度, 使得离子扩散困难, 加剧 C_3S 成核的难度。图 2d~图 2f 分别为 K078、K113 及 K180 样品在反光显微镜下放大 1000 倍的显微照片。由图 2d~图 2f 可见, 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的升高, C_2S 的基本形貌并未出现明显的变化, 但是 C_2S 的表面逐渐由光滑变得出现明显的双晶纹。 C_2S 双晶纹的形成是由于高温晶型向低温晶型转变时, 结构中的部分杂质发生偏析, 偏析出的杂质会在多层薄片状晶体间定向排列, 进而形成双晶纹, 即双晶纹越明显, 代表晶型转化的量越多。从表 4 中也可

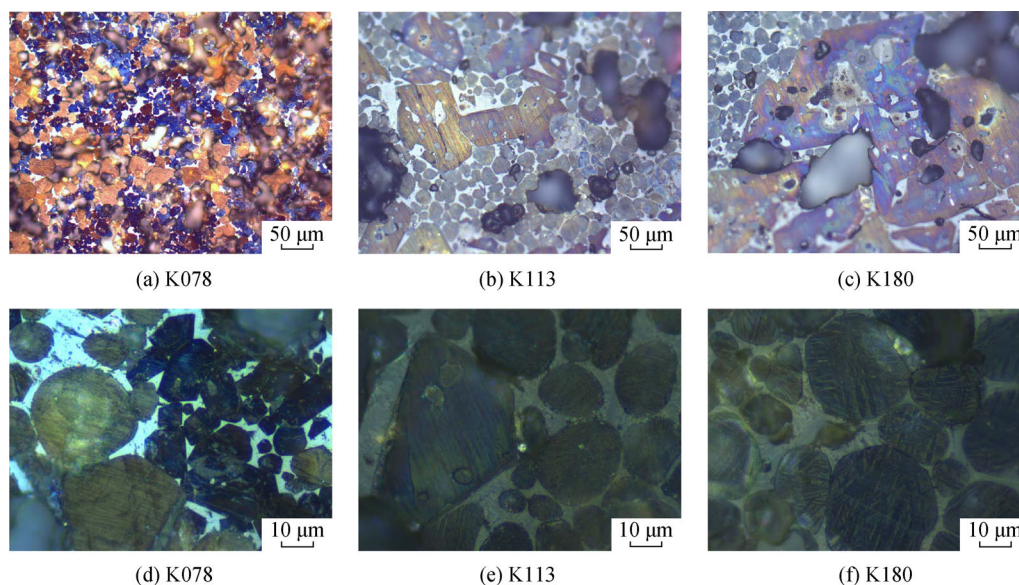


图2 K078、K113 和 K180 的熟料岩相照片

Fig. 2 Petrographic micrograph of clinkers K078, K113 and K180

以看到, $C_2S-\alpha'_L$ 相与 $C_2S-\beta$ 相的比例由 4.68 降为 3.52, 即高温晶型 $C_2S-\alpha'_L$ 更多的转变为低温晶型 $C_2S-\beta$, 这一变化与双晶纹的变化相吻合。

图 4 为 K180 样品的元素分布图。由图 4 可见, Ca、Si、Al 及 Fe 元素的分布均较为明显, Ca 元素颜色分布较深的为 C_3S 、Si 元素颜色分布较深的为 C_2S 、 C_3A 以及 C_4AF 的区分较为不明显, 在后续对元素固溶的分析中将共同以中间相的形式来展示。在 K 元素的分布图中, 如红色虚线部分所示, 在 C_3S 中的分布极少, 其主要分布在 C_2S 以及中间相中, 但其颜色的深浅也难以进行区分。

为了探究不同 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的高钾熟料中微量元素的固溶情况, 特别是对熟料早期性能影响较大的 K 及 Al 元素, 在 BSE 的基础上结合 EDS 对 C_2S 中 K 和 Al 元素以及中间相中的 K 元素进行了定量的表征。图 3 为上述元素固溶量平均值随

$C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值变化的曲线。由图 3 可见, 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的升高, K 及 Al 元素在 C_2S 中的

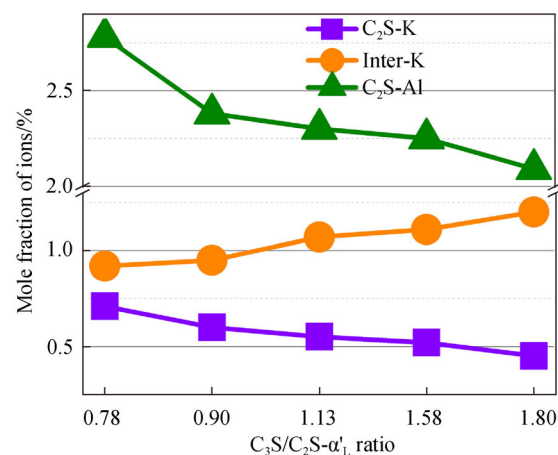
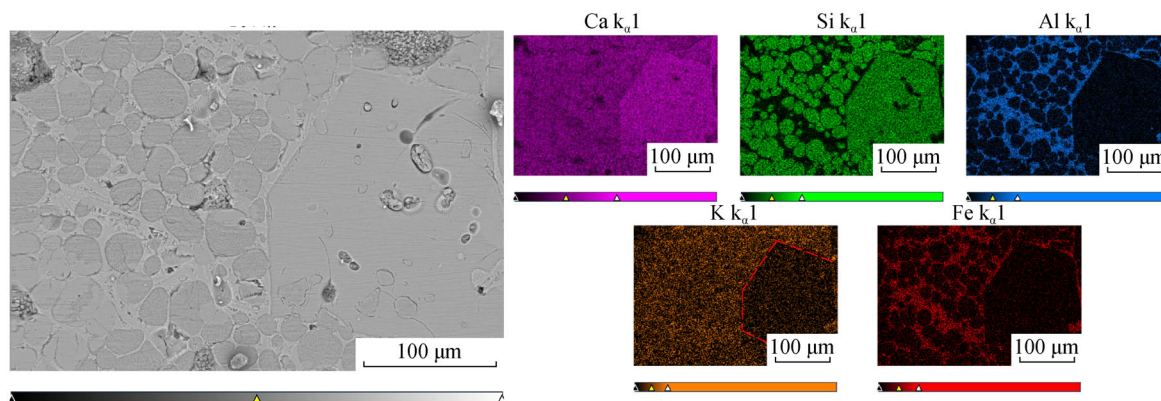
图3 C_2S 及中间相中 K^+ 及 Al^{3+} 的固溶量Fig. 3 Concentration of K^+ and Al^{3+} in C_2S and the intermediate phase

图4 K180 熟料的元素分布图

Fig. 4 Element distribution of the clinker K180

固溶量均呈现出下降的趋势, K 元素在中间相中的固溶量呈现出了上升的趋势。结合对 C_3A 相含量的分析结果可知, 由于 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值的增加使得熟料在煅烧的过程中更容易与 Al_2O_3 结合形成 C_3A 相, 进而导致 C_2S 中固溶的 Al_2O_3 含量下降。此外, 根据 Lea^[33] 的研究结果, 中间相 C_3A 中更易固溶大量的 K^+ , 因此随着 C_3A 相含量的增多, K^+ 在中间相中的固溶量也会升高, 进而使得 C_2S 中 K^+ 的固溶量降低。

2.2 不同 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比例对熟料水化性能的影响

2.2.1 水泥净浆物理性能 如图 5 所示, 样品的 3 d 龄期强度均随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值的升高而增大, 强度升高的原因从熟料组成来看可归因于 3 点: 一是随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值的升高, 对 3 d 龄期强度起主要贡献的 C_3A 含量升高; 二是 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值在升高的同时, 熟料中的游离氧化钙的含量也在不断升高, 由于其属于二次游离钙, 其水化速度较快, 能快速地提升溶液的 pH 值, 进而促进矿物的水化反应进程; 三是熟料的岩相照片显示随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值的升高, C_3S 表面的熔蚀坑洞增多, 意味着其缺陷增多, 与水反应的活性位点增多。样品 28 d 龄期强度则呈现出随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值升高而逐渐降低的趋势, 单纯从熟料矿物组成的角度难以更加深入地了解强度变化的原因, 因此, 需要对样品的微观水化做进一步的表征。

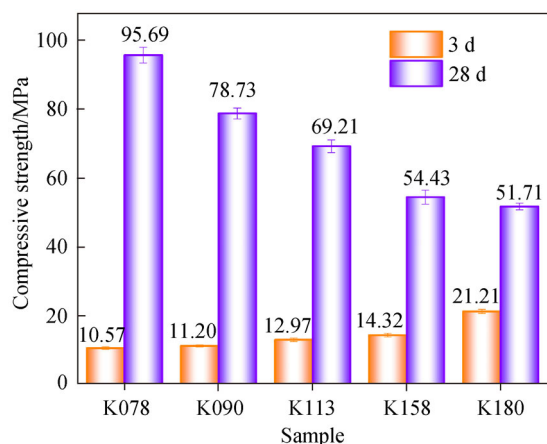


图 5 水泥净浆的 3 d 及 28 d 龄期强度

Fig. 5 Compressive strengths of the cement paste for 3 d and 28 d

2.2.2 水化动力学 图 6 为样品的水化热及累计放热曲线, 可以看到, 热流曲线达到最大的时间均在 3~5 h 之间, 远快于文献报道的低碱熟料^[34]; 热流曲线的最大值及 72 h 内累计放热量均随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值的升高而增大, 根据矿相分析的结

果, 除 C_3S 含量的升高外, 高水化活性的 C_3A 含量的升高也是造成热流曲线峰值升高的重要因素。此外, 如图 6a 中虚线部分所示, 除了热流峰值对应的 C_3S 及 C_3A 的水化主峰外, 还存在另一个较为明显的峰或峰肩, 该峰代表 C_3A 的二次水化峰, 可以看到其出现的时间随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值的升高而不断缩短。这是因为随着 $C_3S/C_2S-\alpha'$ 比值的升高, C_3A 的含量不断升高, 在石膏掺量不变的情况下, 石膏被 C_3A 消耗的速度加快, 使得硫酸盐耗尽峰的出现时间不断提前^[35-36]。此外, 从图 6a 中还可以看到 K113 样品 C_3A 的二次水化峰劈裂较为明显, 结合图 1 中 K113 的粒度的累计分布可知, 其 $<1 \mu m$ 的颗粒占比较多, 这可能会导致细颗粒区域的水化产物浓度较高, 造成水化反应的速率产生了区域上的差异, 进而使得水化峰出现了较为明显的劈裂现象。

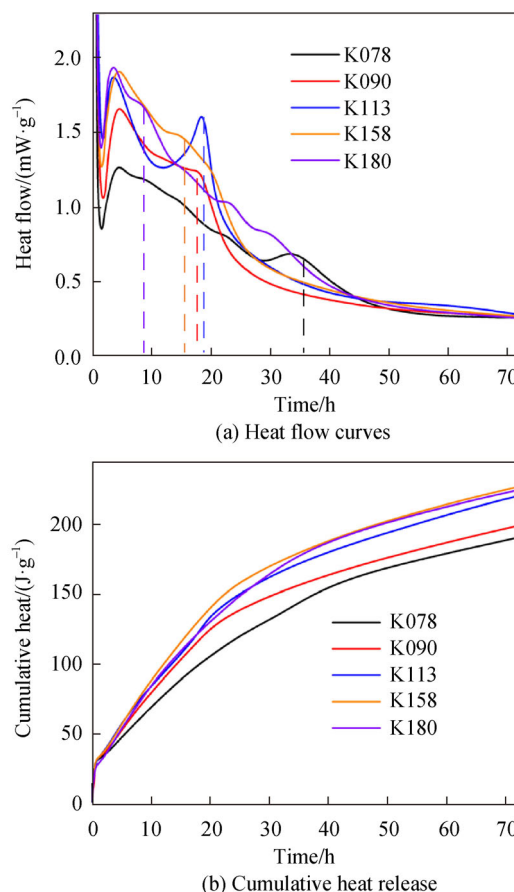


图 6 熟料的水化热及累计放热曲线

Fig. 6 Heat flow and cumulative heat release curves of the clinkers

2.2.3 水化产物组成 图 7a 为样品水化 3 d 的 XRD 总谱及 $6.5^\circ \sim 11.5^\circ$ 的局部放大谱。由图 7a 可见,

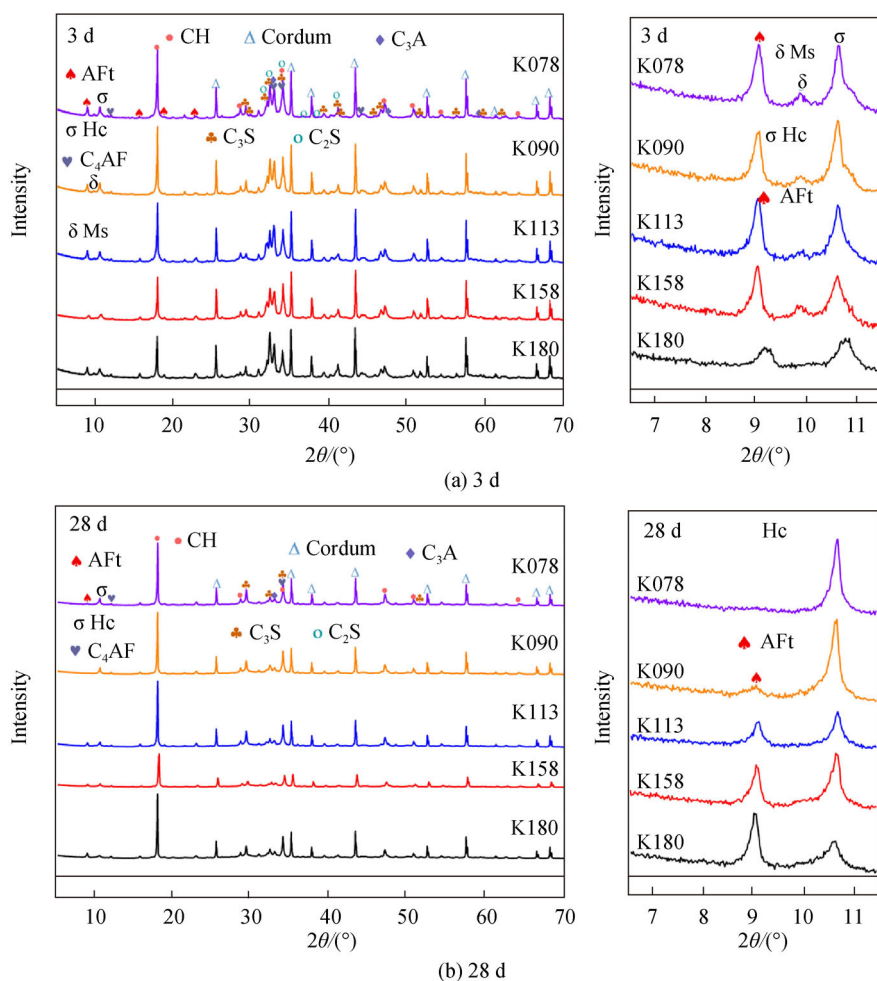
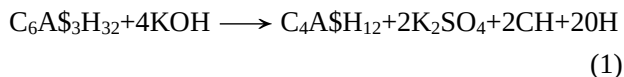


图7 样品水化3 d及水化28 d的XRD谱
Fig. 7 XRD patterns of samples hydrated for 3 d and 28 d

样品水化产物的结晶态物质主要由水化产物氢氧化钙(CH)、钙矾石(AFt)、单硫型水化硫铝酸钙(Ms)、半碳型水化硫铝酸钙(Hc)以及未水化的熟料矿物组成。因为较高的 K^+ 浓度下 AFt 的晶体结构变得不稳定, 从而导致 Ms 的存在, 使其倾向于进一步生成 AFm, 如式(1)所示:



根据 Matschei 等^[37]的研究结果, SO_3/Al_2O_3 摩尔比在 1~3 之间, 同时 CO_2/Al_2O_3 摩尔比在 0.5 以下时, 会出现 Hc 相与 Ms 及 AFt 共存的情况。此外, K180 样品水化 3 d 样品并未出现 Ms 相, 造成该样品区别于其他同龄期样品的主要原因是该样品熟料中 C_3A 的含量较低, 其相应早期孔溶液中的 SO_3/Al_2O_3 的比例要高于其他样品, 难以形成 SO_3 含量较低的 Ms 相, 同时可以注意到, 该样品水化 3 d 样品的 CH 衍射峰较低, 这一同时出现的现象与 Matschei 等^[37]模拟计算的结果一致, 从实验角度印

证了其模拟计算的结果。

图7b为样品水化28 d的XRD总谱及 $6.5^\circ \sim 11.5^\circ$ 的局部放大谱。由图7b可见, 与3 d的水化产物相比, 28 d的XRD谱显示 Hc 的衍射峰变得十分微弱, 根据 Matschei 等^[37]对 Ms 的研究结果显示, 当体系中存在 CH 且 CO_2/Al_2O_3 的比例大于 1 时会出现 AFt 及 Hc 共存而不存在 Ms 的情况。此外, 从图7b中还可以看到 AFt 的衍射峰强度随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的升高逐渐降低, 其中 K180 样品的 XRD 谱中已经不存在 AFt 的衍射峰; Hc 衍射峰强度的变化则是随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的升高而升高。造成这一现象的主要原因是随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的升高, 熟料中的 C_3A 含量升高, 由于 C_3A 的水化速度较快, 所以在水化过程中溶液中的 SO_4^{2-} 与 AlO_2^- 的比例就会降低, 相应的 AFt 转变为 Hc 所需要的 CO_3^{2-} 的浓度也会降低, 即 AFt 向 Hc 转变的难度会随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的升高而降低, 进而造成 AFt 及 Hc 衍射峰强度的变化。

XRD 的定性分析受限于 CH 等矿物的择优以及凝胶的非晶特性,无法对结果进行准确的量化分析,因此采用 Ritveld 定量相分析来分析水化产物含量的变化。样品的 3 d 龄期水化产物的定量结果如图 8a 所示。由图 8a 可见,样品的 3 d 龄期水化产物除 AFt 的含量由 5.44%(质量分数)降至 1.19%外,其余均同样呈现出升高的趋势,其中 CH 的含量从

10.03% 升高至 13.03%, AFm 的含量由 0 变化为 0.13%, Hc 的含量则由 3.94% 升高至 6.14%, 非晶的含量也由 27.43% 升高至 35.93%。此外,不断升高的 CH 含量使得孔溶液的碱度升高,对空气中碳酸根离子的吸附加强,进而使得 AFt 向 Hc 的转化变得更加容易,最终也导致了 AFt 及 Hc 相的含量呈现出上述的变化。

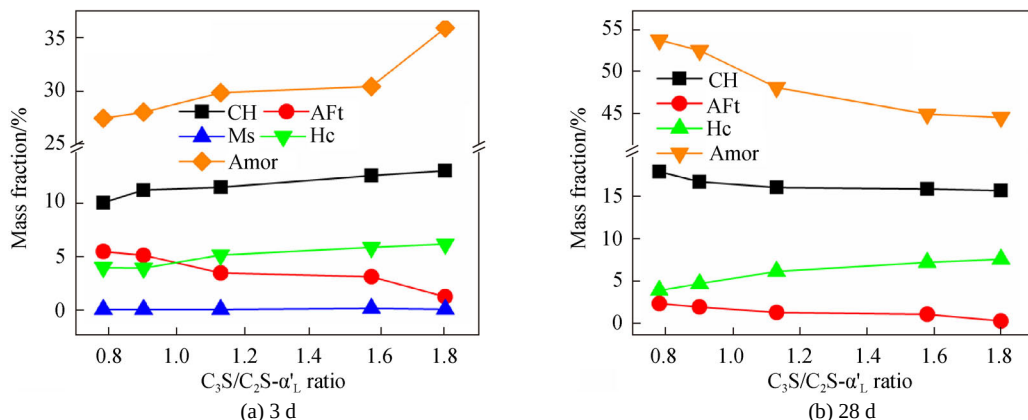


图 8 样品的 3 d 及 28 d 水化产物的 QXRD 分析

Fig. 8 QXRD analysis of mineral composition in hydration products at 3 d and 28 d

图 8b 为样品水化 28 d 龄期水化产物的含量变化图,可以看到,与 3 d 龄期相比,发生较大的变化,其中仅 Hc 的含量呈现出随着两相比例值升高而增大的趋势(由 3.87% 升高至 7.55%),其余水化产物含量均呈现降低的趋势,其中 CH 由 17.86% 降至 15.64%, AFt 含量由 2.33% 降至 0.27%, 非晶的含量则由 53.60% 降至 44.50%。AFt 含量下降的原因与 3 d 龄期一致,主要是因为 AFt 向 Hc 的转变所造成的。

图 9 为水化产物的 3 d 及 28 d 的 TG-DTG 曲线。由图 9 可见,无论是 3 d 还是 28 d 的 DTG 曲线,其

Peak 1 几乎均为从室温到 200 °C 左右的连续峰,其中包含了 AFt、水化硅酸钙(C-S-H)及 Hc 相,但由于峰较连续,劈裂不显著,因此对其具体的划分较为困难;但这同时也说明了样品的水化产物较为复杂,可以在一定程度上说明了不寻常水化产物 Hc 的存在,从 Hc 含量最低的 K180 样品 28 d 水化产物的 DTG 峰相较于细长也可以印证这一点。Peak 2 为 CH 的失重峰,无论是 3 d 及 28 d 的峰强度变化均与 XRD 的定量变化趋势一致,从另一个角度印证了精修结果的准确性。

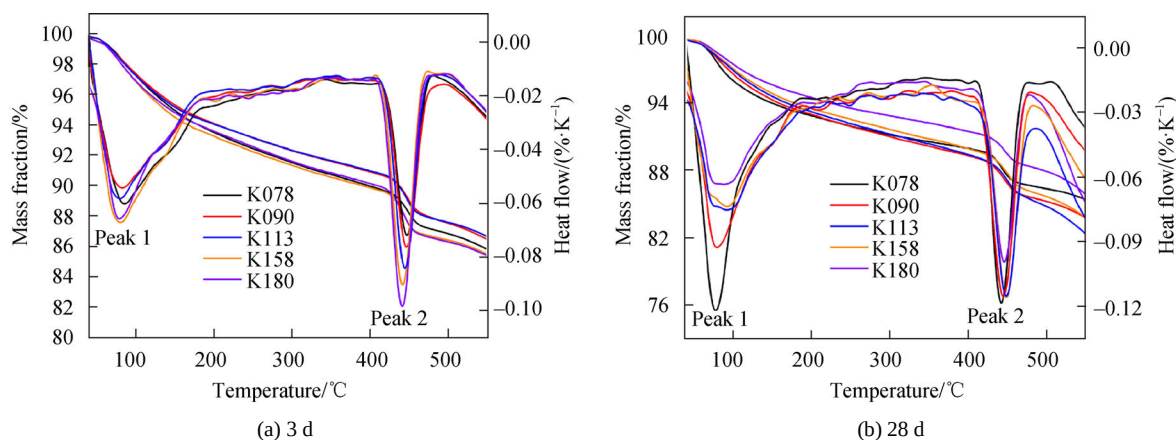


图 9 水化样品 3 d 及 28 d 的 TG-DTG 曲线

Fig. 9 TG-DTG curves of the hydrated samples for 3 d and 28 d

2.2.4 水化产物微观形貌 凝胶的形貌及组成对水泥的性能以及 K^+ 的吸附也有着重要的影响,但是上述测试方法并不能直接给出,因此使用 SEM+EDS 表征凝胶的形貌及组成。图 10 为 K078 及 K180 样品水化 3 d 龄期的微观形貌及选区 EDS 的结果,选择点扫描的区域如图 10 中白色虚线椭圆框所示。由图 10 可见,在低 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的情况下凝胶的形貌是由针状纤维组成的聚集体结构,而在高 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值情况下的凝胶则是由薄状碎片组成的网络状结构,该 2 种显微形貌与 Talor^[26]发现的一致。此外,从 EDS 图中可以明显地看到, K078 样品中的 Al/Si 摩尔比及 Ca/Si 摩尔比要远大于 K180 组,这是造成形貌发生变化的根本原因;而根据图 3 中 C_2S 固溶 Al^{3+} 的变化可知, $C_2S-\alpha'_L$ 相中的 Al/Si 比也是随 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的增大而降低的,与凝胶中 Al/Si 比的变化趋势类似,因此凝胶中 Al/Si 比的变化也是由于 $C_2S-\alpha'_L$ 相水化过程中所形成的凝胶本身就具有较高的 Al/Si 比;同时,由于在矿物组成含量上一直占据的 C_2S 中 Si^{4+} 含量的升高也使得低 $C_2S-\alpha'_L$ 相熟料水化形成的凝胶具有较低的 Ca/Si 比。高 Ca/Si 比意味着钙含量相对较高,钙离子能够与硅氧四面体中的氧原子形成更多的键合,使得硅氧链的聚合度进一步提高,形成更长、更稳定的硅氧链。同时,大量的钙离子也能够形成更密集的钙氧层,为硅氧链提供更强的支撑和连接,从而使 C-S-H 凝胶形成细长的针棒状结构,并且这些针棒相互交织,形成致密的针网状分布。Ca/Si 比较适中时,钙和硅的含量相对平衡,硅氧四面体的聚合度适中,硅氧链能够形成一定长度和强度的结构。同时,钙氧层的形成也较为稳定,能够有效地连接硅氧链,使 C-S-H 凝胶形成纤维状

结构,并且这些纤维相互交织,形成网状分布。此外,根据 Hong 等^[38]的研究结果, Fe^{3+} 及 Al^{3+} 会促进 C-S-H 凝胶对 K^+ 的吸收,但是本工作却得到了相反的研究结果,造成这一现象的原因可能是 Ca/Si 比不同所引起的。因为 Hong 等是在相同钙硅比的条件下进行的比对,而本次 2 个样品的钙硅比相差较大,其中 K078 样品 Ca/Si 比为 1.99,而 K180 样品的 Ca/Si 比只有 1.26,这可能是造成研究结果不相符的主要原因。

2.3 不同 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例对高钾熟料抗压强度的讨论

C_3S 及 $C_2S-\alpha'_L$ 相作为水泥熟料矿物中水化活性较高的物相,其含量变化均会对熟料的龄期抗压强度产生较大的影响。基于此,本工作制备了一系列不同 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的高钾熟料来探索其对强度的影响,以期能够将 K^+ 稳定的低碳矿相 $C_2S-\alpha'_L$ 大量引入到硅酸盐水泥熟料体系,增强高钾熟料 28 d 抗压强度的同时也能使得高钾石灰石得到有效的利用。

结合上述实验结果,可以看到 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例对强度的影响主要体现在 2 个主要方面。一是,在熟料煅烧过程中,由于 $C_2S-\alpha'_L$ 相对 Al^{3+} 有较强的固溶能力,使得在高 $C_2S-\alpha'_L$ 相含量的熟料中 C_3A 含量降低;由于 C_3A 对 K^+ 有很强的固溶能力,使得高 $C_2S-\alpha'_L$ 相含量熟料的中间相中固溶 K^+ 较低,在中间相融化为高温液相后,其中的 K^+ 对 C_3S 的侵蚀能力减弱,加之大量的 $C_2S-\alpha'_L$ 相本身便可消纳部分 K^+ ,因此使得高 $C_2S-\alpha'_L$ 相含量的高钾熟料中仍保有发育正常的 C_3S 晶体,完整的晶体在水化时能更充分地与水发生反应,生成的水化产物更均匀、连续,有助于提高熟料的后期强度。

二是,在水化过程中,随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比例的升高, C_3A 的含量逐渐升高,由于其较高的水化活性及较强的 K^+ 固溶能力,使得 K^+ 也随着 C_3A 的快速水化而被短时间内释放到孔溶液中,造成针棒状水化产物 AFt 的提前分解及转化,降低了对硬化水泥浆体孔隙的填充,影响强度的进一步发展。此外,高 $C_2S-\alpha'_L$ 相含量中由于其固溶了较高含量的 Al^{3+} ,这些 Al^{3+} 同时会抢占 Si^{4+} 的位置,使得 $C_2S-\alpha'_L$ 相中 Si^{4+} 降低,增大了该相中的 Al/Si 比及 Ca/Si 比,使得在高 $C_2S-\alpha'_L$ 相水化所形成的凝胶为具有高 Ca/Si 比的针状纤维,可以有效地填充孔隙,同样对熟料的 28 d 龄期强度发展起到了积极的作用。

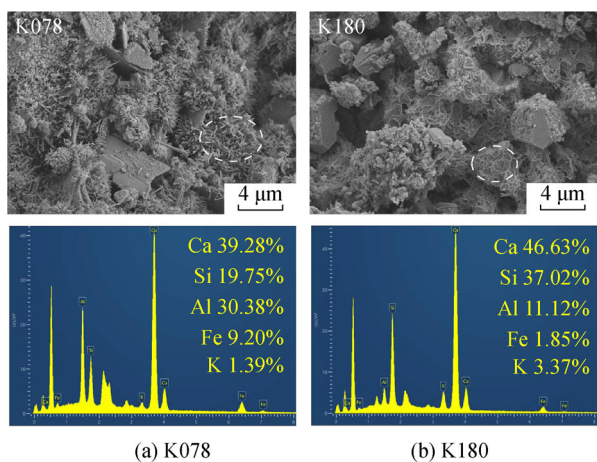


图 10 K078 样品及 K180 样品的 SEM-EDS 分析

Fig. 10 SEM-EDS analysis of the sample K078 and K180

3 结论

1) 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的升高, K^+ 和 Al^{3+} 在 C_2S 中的固溶量降低, 但中间相中 K^+ 的固溶量升高。这最终导致熟料中的 $C_2S-\alpha'_L/C_2S-\beta$ 比值降低, 而 C_3A-c/C_3A-o 比值增加。

2) 随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的升高, 高钾熟料中 C_3S 的颗粒尺寸显著增大, 其边缘变得不够清晰, 且熔蚀坑的数量增加。尽管 C_2S 的基本形貌未发生显著变化, 但其表面逐渐变得不光滑, 并出现明显的双晶纹理。

3) 高钾熟料的 3 d 抗压强度随着 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值的下降而降低, 但 28 d 抗压强度则呈现出相反的趋势。随着 $C_2S-\alpha'_L$ 竞争性的减弱, 高钾熟料的水化热曲线中的峰值热流和累计热释放量均有所增加。然而, 硫酸盐耗竭峰的出现时间提前, 同时 Hc 相的含量增加, 且随着 C_3S 含量在与 $C_2S-\alpha'_L$ 的竞争中占据主导地位, 其含量进一步提高。

4) 在低 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值下, 凝胶形貌由聚集的针状纤维组成; 而在高 $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ 比值下, 凝胶结构转变为由薄片组成的网状结构。

参考文献:

- 季尚行, 张雄, 管宗甫, 等. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2017: 298.
- 中国水泥网信息中心. 2024 中国水泥熟料产能百强榜[OL]. [2025-01-01]. <https://www.ccement.com/news/content/45628673597215001.html>
- GARCIA-LODEIRO I, CARCELEN-TABOADA V, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, et al. Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator[J]. Constr Build Mater, 2016, 105: 218–226.
- CLAVIER K A, PARIS J M, FERRARO C C, et al. Washed waste incineration bottom ash as a raw ingredient in cement production: Implications for lab-scale clinker behavior[J]. Resour Conserv Recycl, 2021, 169: 105513.
- KLEIB J, AOUAD G, ABRIAK N E, et al. Production of Portland cement clinker from French municipal solid waste incineration bottom ash[J]. Case Stud Constr Mater, 2021, 15: e00629.
- 程君, 卢嘉砾, 余松柏. ICP-OES 双向观测同时测定水泥窑协同处置中原材料常量微量元素的研究[J]. 中国水泥, 2024(S2): 239–243. CHENG Jun, LU Jiali, YU SongbaiBo. China Cem, 2024(S2): 239–243.
- YANG Q C, WU J M, JIANG J, et al. Study on the solidification and hydration release behavior of K^+ ions in high-potassium cement clinkers under different silica modulus[J]. Cem Concr Res, 2024, 186: 107661.
- GOTTI E, MARCHI M, COSTA U. Influence of alkalis and sulphates on the mineralogical composition of clinker[C]// 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada, 2007.
- JAWED I, SKALNY J. Alkalies in cement: A review I. Forms of Alkalies and their effect on clinker formation[J]. Cem Concr Res, 1977, 7(6): 719–729.
- SARKAR S L. Alkali compounds in Nigerian Portland cement clinkers[J]. Cem Concr Res, 1983, 13(3): 431–434.
- WOERMANN E, HAHN T, EYSEL W. The substitution of alkalies in tricalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 1979, 9(6): 701–711.
- 张健, 李福洲, 颜波, 等. 不同生产线入窑生料掺加硫、碱对熟料烧成作用研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(3): 703–709. ZHANG Jian, LI Fuzhou, YAN Bo, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2020, 39(3): 703–709.
- HORKOSS S, LTEIF R, RIZK T. The effect of clinker SO_3 on the mineralogical composition of the cement and its expected impact on sulfate resistance level[J]. Adv Cem Res, 2011, 23(4): 193–201.
- YANG Q C, WU J M, JIANG J, et al. Study on the composition and hydration properties at early stages of high-sodium Portland cement clinker under the synergistic effects of SO_3 [J]. Constr Build Mater, 2023, 400: 132696.
- 张宾. 水泥窑协同处置固体废弃物过程中氯、硫、碱对重金属迁移的影响及作用机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. ZHANG Bin. Study on the effects of chlorine, sulfur and alkali on the migration of heavy metals and related mechanisms during co-processing solid waste in cement kiln[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- 张健. 水泥回转窑内硫、碱的作用及其迁移特性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020. ZHANG Jian. Study on the role of sulfur and alkali in cement rotary kiln and its migration characteristic[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
- SEEBACH V, YOUNG G L, MILLER F M. Formation and techniques for control of sulfur dioxide and other sulfur compounds in portland cement kiln systems[J]. Res Dev Inf, 2001, 2460: 56.
- LI X R, XU W L, WANG S P, et al. Effect of SO_3 and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism[J]. Constr Build Mater, 2014, 58: 182–192.
- 李晓冬, 沈裕盛, 黎学润, 等. SO_3 掺杂对高镁熟料 Alite 晶型和水化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1381–1386. LI Xiaodong, SHEN Yusheng, LI Xuerun, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(10): 1381–1386.
- 嵇鹰, 李霞, 陈冠君, 等. SO_3 掺杂对高镁熟料中方镁石含量, C_3S 晶粒尺寸及晶型的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 897–901. JI Ying, LI Xia, CHEN GuanJun, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2015, 34(4): 897–901.
- 张琼琼, 宋强, 冯旭超. SO_3 和 H_3BO_3 对高镁熟料中方镁石含量和 C_2S 晶型的影响[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(3): 101–105. ZHANG Qiongqiong, SONG Qiang, FENG Xuchao. New Build Mater, 2017, 44(3): 101–105.
- ZHANG H, ODLER I. Investigations on high SO_3 Portland clinkers and cements II. Properties of cements[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(9): 1315–1324.
- GIES A, KNÖFEL D. Influence of sulfur on the composition of belite-rich clinkers and the technological properties of the resulting cements[J]. Cem Concr Res, 1987, 17(2): 317–328.
- 刘松辉, 魏丽颖, 赵松海, 等. SO_3 对高镁硅酸盐水泥熟料组成和性能的影响[J]. 水泥, 2014(2): 6–9. LIU Songhui, WEI Liying, ZHAO Songhai, et al. Cement, 2014(2): 6–9.
- KIPKEMBOI B, ZHAO T, MIYAZAWA S, et al. Effect of C_3S content of clinker on properties of fly ash cement concrete[J]. Constr Build

- Mater, 2020, 240: 117840.
- [26] Taylor H F W. Cement chemistry[M]. London: Thomas Telford, 1997.
- [27] CUESTA A, AYUELA A, ARANDA M A G. Belite cements and their activation[J]. Cem Concr Res, 2021, 140: 106319.
- [28] GIES A, KNÖFEL D. Influence of alkalies on the composition of belite-rich cement clinkers and the technological properties of the resulting cements[J]. Cem Concr Res, 1986, 16(3): 411–422.
- [29] 王郁涛, 张建新, 刘霄. 2022 年我国水泥上市公司 ESG 信息披露分析报告(上)[J]. 中国水泥, 2023(10): 18–23.
- WANG Yutao, ZHANG Jianxin, LIU Xiao. China Cem, 2023(10): 18–23.
- [30] MAKI I, KATO K. Phase identification of alite in Portland cement clinker[J]. Cem Concr Res, 1982, 12(1): 93–100.
- [31] MACPHEE D E, LACHOWSKI E E. Cement components and their phase relations[M]//Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Amsterdam: Elsevier, 1998: 95–129.
- [32] 张文生, 任雪红, 欧阳世翕. 离子固溶对硅酸三钙结构及性能影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(10): 1666–1672.
- ZHANG Wensheng, REN Xuehong, OUYANG Shixi. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(10): 1666–1672.
- [33] LEA F M. The constitution of Portland cement[J]. Q Rev Chem Soc, 1949, 3(1): 82–93.
- [34] 杨莎, 钱觉时, 熊青青, 等. 低碱水泥凝结异常与机理分析[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1136–1143.
- YANG Sha, QIAN Jueshi, XIONG Qingqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1136–1143.
- [35] QUENNOZ A, SCRIVENER K L. Hydration of C_3A -gypsum systems[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(7): 1032–1041.
- [36] QUENNOZ A, SCRIVENER K L. Interactions between alite and C_3A -gypsum hydrations in model cements[J]. Cem Concr Res, 2013, 44: 46–54.
- [37] MATSCHEI T, LOTHEBACH B, GLASSER F P. The AFm phase in Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(2): 118–130.
- [38] HONG S Y, GLASSER F P. Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels part II. role of alumina[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(7): 1101–1111.

作者贡献声明:

杨庆春: 全过程实验、数据处理、撰写论文
 吴佳明: 指导实验、修订论文、基金资助
 于丽波: 参与数据分析
 高兆霖: 参与测试
 蒋 军: 参与测试及数据分析
 叶正茂: 设计实验思路、修订论文、基金资助

Formation of $C_2S-\alpha'$ in High-Potassium Portland Cement Clinker and Its Influence on Hydration Performance

YANG Qingchun¹, WU Jiaming², YU Libo², Gao Zhaolin², JIANG Jun³, YE Zhengmao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Tropic Ocean Engineering Materials and Materials Evaluation, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Introduction Conventional modification of high-potassium cement clinker relies on adding SO_3 to reduce K_2O solid solution and boost C_3S content. However, SO_3 causes operational issues and stabilizes low-reactive $C_2S-\beta$, compromising strength. In this study, SO_3 was used to stabilize highly reactive $C_2S-\alpha'$ as a strength-enhancing phase, while K^+ could suppress C_3S formation. To harness this “contradictory duality”, an optimal $C_3S/C_2S-\alpha'$ ratio that could maximize the strength contribution of $C_2S-\alpha'$ without significantly sacrificing C_3S was established. This strategy could overcome the limitations of SO_3 -based methods and enable an efficient utilization of high-potassium limestone.

Methods Raw meals were formulated from analytical-grade reagents (*i.e.*, $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2CO_3 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O \geq 99.0\%$) with fixed silica modulus ($SM=2.2$), alumina modulus ($IM=1.5$), and K_2O content (2%, in mass). The lime saturation factor (KH) was adjusted from 0.84 to 0.92 to modulate C_3S/C_2S ratios. Raw materials were wet ground in a ball mill at 600 r/min for 1.5 h, dried at 105 °C, pelletized under 100 kN, and then step-calcined (*i.e.*, 950 °C/1 h $\rightarrow$ 1450 °C/30 min). The materials were followed by rapid air-quenching to inhibit $C_2S-\gamma$ formation. The resulting clinker was dry ground to a fine powder with the sizes of ≤ 200 mesh, blended with gypsum of 3%, and cast into paste specimens (20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 20 mm, $w/c=0.3$) for standard curing at 20 °C and 95% RH for 3-d/28-d ages.

The chemical composition was analyzed on borate-pressed pellets with a starch binder of 10% by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). The phase quantification was determined by X-ray diffraction (XRD)-Rietveld refinement (Bruker D8 Advance, 5°–80°, 40 kV/20 mA) via a software named TOPAS V4. 2 with March-Dollase texture correction for the key phases. The microstructural evolution was characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) (gold-sputtered polished sections, 10-point EDS averaging) and optical microscopy (NH_4Cl -etched surfaces). The hydration kinetics were monitored by isothermal calorimetry (TAM Air, at 20 °C for 72 h), while the thermal decomposition behavior was assessed by thermogravimetric analysis (TGA) (RT $\rightarrow$ 550 °C at 10 °C/min under N_2). The amorphous content in hydration products was quantified using corundum internal standard (20%) after ethanol immersion and vacuum drying.

Results and discussion The results demonstrate that elevating the $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ ratio fundamentally restructures phase equilibria and ion distribution. As the ratio increases from 0.78 to 1.80, K^+ solid solubility in C_2S is decreased by $\sim 42\%$ (quantified via EDS point analysis), destabilizing the metastable α'_L phase and triggering its transformation to $C_2S-\beta$, which is evidenced by α'_L content reduction from 39.27% to 25.08% and intensified twinning striation. Concurrently, K^+ migration toward interstitial phases increases the conversion from C_3A-o to C_3A-c , correlating with increasing C_3A content (*i.e.*, from 9.97% to 1.02%) and declining C_4AF (*i.e.*, from 8.94% to 7.39%). Based on the microstructural analysis, enlarged C_3S crystals with prominent etch pits emerge at high ratios due to K^+ -enriched liquid phases suppressing nucleation, while promoting disordered growth. This is compounded by elevated C_3A/C_4AF ratios increasing melt viscosity, hindering ion diffusion. The elemental mapping confirms that K^+ predominantly partitions into C_2S and interstitial phases, with minimal C_3S incorporation (*i.e.*, $<0.3\%$, in mole).

The mechanical performance exhibits dual-phase characteristics. The 3-d strength is increased by ~ 18 MPa across the ratio gradient, driven by three synergistic factors, *i.e.*, increased C_3A hydration activity, accelerated reaction kinetics from free CaO, and enhanced C_3S surface defects. The 28-d strength is declined by ~ 12 MPa, mechanistically linking to hydration restructuring. The result of calorimetry reveals sulfate depletion peaks advancing for 1.7 hours at higher ratios due to a rapid gypsum consumption by abundant C_3A . This shifts hydration products from AFt to Hc phases, which is evidenced by the XRD quantification, where AFt content decreases from 5.44% to 1.19% at 3 d, while Hc increases from 3.94% to 6.14%. At 28 d, Hc dominates (*i.e.*, 7.55% at the highest ratio), with AFt nearly depleted (*i.e.*, 0.27%).

The C-S-H gel morphology transitions from needle-like aggregates (*i.e.*, $Ca/Si=1.99$ at a low ratio) to flaky networks (*i.e.*, $Ca/Si=1.26$ at a high ratio). This structural shift reduces K^+ adsorption capacity. The data establishes a Ca/Si ratio as a critical variable governing gel- K^+ interactions, resolving prior discrepancies.

Conclusions As the $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ ratio decreased, the solid solubility of K^+ and Al^{3+} in C_2S declined, whereas K^+ incorporation in interstitial phases increased. This ultimately reduced the $C_2S-\alpha'_L/C_2S-\beta$ ratio in clinker, while elevating the C_3A-o/C_3A-c ratio. Decreasing the ratio could significantly enlarge C_3S particle size in high-potassium clinker, resulting in less distinct edges and increased etch pits. Although the fundamental morphology of C_2S remained largely unchanged, its surface became rougher with pronounced twinning striations.

The 3-day compressive strength of high-potassium clinker diminished at a lower $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ ratio, whereas the 28-day strength exhibited an inverse trend. As $C_2S-\alpha'_L$ competitiveness weakened, the peak heat flow and cumulative heat release in hydration curves both intensified. However, the sulfate depletion peak could emerge earlier, accompanied by increased hydrocalumite (Hc) phase content, further amplified when C_3S dominated over $C_2S-\alpha'_L$.

The C-S-H gel morphology transitioned from aggregated needle-like fibers at low $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ ratios to flake-assembled network structures at high $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ ratios.

Keywords high potassium silicate cement clinker; $C_3S/C_2S-\alpha'_L$ ratio; mineral composition; hydration behavior