

高倍聚光太阳能制备高铁相硅酸盐水泥熟料

邹义芳^{1,2,3}, 王 宁^{1,2,3}, 杨 露^{1,3}, 张文芹^{1,2}, 王发洲^{1,2,3}

(1. 武汉理工大学, 硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 3. 武汉理工大学襄阳示范区 湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441199)

摘 要: 利用高倍聚光太阳能替代化石燃料煅烧水泥熟料是实现水泥行业碳减排的关键途径之一。然而, 水泥生料与熟料矿物大多为宽带隙材料, 对太阳光谱中能量集中的可见光与近红外波段吸收较微弱, 严重限制了太阳光热转换效率。本工作研究了 2 种不同铁相含量的水泥熟料太阳光烧成规律, 通过其原料、生料以及在不同温度下煅烧样品的紫外-可见光吸收测试和 X 射线衍射(XRD)分析, 发现随着生料中 Fe_2O_3 含量的增加, 生料的整体光吸收强度显著增加, 在熟料矿物相中, 随着煅烧温度的升高, 铁相的光吸收强度也随之增加, 在 1200 °C 时, 其光吸收率高达 83%。熟料的光吸收强度也随煅烧温度增加而增加, 在 1375 °C 时, 其光吸收率可达到 75.6%。更重要的是, 利用模拟的高倍聚光太阳炉进行煅烧时, 铁相会引发光热耦合效应, 使得熟料煅烧矿物形成温度大幅降低。XRD 精修和水化量热分析结果显示, 与电炉熟料相比, 模拟聚光太阳能煅烧的熟料表现出衍射峰宽化特征。表明铁相的光热效应可大幅降低水泥熟料的烧成温度, 降低生产能耗, 为实现高效、低碳排放的水泥制造提供新的材料设计策略。

关键词: 高倍聚光太阳能; 水泥熟料煅烧; 光吸收; 铁相; 煅烧温度

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1661-12

网络出版时间: 2026-04-15



水泥作为全球基础设施建设的重要原材料, 2030 年全球产量或仍将超过 45 亿 t^[1], 全球每年伴随水泥生产产生的二氧化碳温室气体约占全球人为排放量的 7.5%, 主要源自煅烧工艺中的化石燃料燃烧以及石灰石热分解反应^[2]。中国的水泥产量占世界水泥产量的一半以上, 减少水泥行业的二氧化碳排放对完成“碳中和”目标和全球的节能减排都具有重要意义。聚光太阳能煅烧技术作为一种清洁、可再生的热源替代方案, 具有广阔的应用前景。聚光太阳能煅烧技术通过定日镜和聚光镜将太阳辐射能聚集到一起后, 可实现 7000 倍的太阳辐射通量浓缩和 3000 K 超高温场^[3]。该技术可直接用于水泥生料的分解与熟料矿物的形成, 显著降低煅烧过程中的化石能源消耗与碳排放。

然而, 聚光太阳能煅烧水泥技术的实际应用仍面临诸多挑战, 关键在于水泥生料及形成的反应产物对太阳光谱的响应特性不匹配。地球接收到的太

阳辐射能量绝大部分集中在太阳光谱的可见光(400~700 nm, 42.8%)和近红外光(700~2500 nm, 54.2%)区域^[4-6], 若材料无法有效吸收这些波段的辐射, 将导致光热转换效率低下, 制约整个工艺的可行性与经济性。因此, 深入研究水泥熟料的光吸收性能及吸光反应特性具有重要意义, 特别是其矿物相在太阳光谱范围内的吸收特性尤其重要。

材料的本征属性是决定其光吸收的基础, 材料吸收带隙越小, 可吸收的可见光及红外光范围就越广, 吸收带隙越大, 则仅能吸收紫外光或可见光。水泥生料中 Fe_2O_3 的带隙为 2.0~2.2 eV, 仅吸收能量大于或等于带隙的光子(即波长 $\leq$ 对应上限波长), 因此该带隙材料仅对 564 nm 以下的短波可见光(绿、蓝、紫光)和 564~620 nm 的橙红光有吸收, 对 620 nm 以上的长波红光、近红外光(760~2500 nm)无吸收。水泥生料中的其它组成, 如碳酸钙(CaCO_3)、氧化钙(CaO)、二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)与水

收稿日期: 2026-01-19。 修订日期: 2026-02-03。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB4204303); 国家自然科学基金项目(52341202)。

第一作者: 邹义芳(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杨 露(1985—), 男, 博士, 研究员;

王发洲(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-01-19. Revised date: 2026-02-03.

First author: ZOU Yifang (2001—), female, Master candidate.

E-mail: zyfang223322@qq.com

Correspondent author: YANG Lu (1985—), male, Ph.D., Professor.

WANG Fazhou (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yanglu@whut.edu.cn; fzhwang@whut.edu.cn

泥熟料中的矿物 β -硅酸二钙(β - C_2S)、硅酸三钙(C_3S)、铝酸三钙(C_3A)的带隙都较宽, 主要吸收波段位于紫外光区^[7], 对可见光的吸收能力较弱。水泥中含铁矿物相带隙较窄, 其光吸收波长范围在可见光区域^[8, 9], 显示出在太阳能利用方面的潜在优势, 而当前这一研究还处于起步阶段。

基于以上背景, 本研究聚焦高吸收特性的铁相矿物, 通过实验制备不同含铁量的生料和不同铁相含量的熟料样品, 结合 X 射线衍射(XRD)与紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱表征, 系统分析其中主要矿物相[尤其是铁铝酸四钙(C_4AF)]的光吸收性能与对熟料矿物形成的影响。本研究不仅可为聚光太阳能煅烧水泥熟料的材料设计提供参考, 也有助于推动水泥工业与太阳能技术的高效融合, 为实现行业绿色低碳发展提供新思考。

1 实验

1.1 实验平台

本工作采用 2 种方式来烧结水泥熟料: 一种是用传统的电炉, 采用南京博蕴通生产的 SJF-1700 升降炉, 另一种是实验室搭建的模拟聚光太阳能的太阳能炉(图 1)。太阳能炉烧成水泥熟料的实验平台主要可分为 3 个部分: 高通量太阳能模拟器、烧成平台和温度监测系统。高通量太阳能模拟器是一种可在实验室内精确模拟高倍聚光太阳能辐射的关键设备, 其聚焦平面可产生峰值热流密度超过 1800 kW/m^2 的均匀光斑, 为太阳能驱动的高温物理化学反应提供可控且稳定的实验条件。由于氙灯与太阳光谱相似, 所以用聚光氙灯作为光源组成太阳能模拟器^[10]。图 2 为氙灯在电功率 $1.5\sim 5.5 \text{ kW}$ 下的光斑中心能流密度测量结果, 此时设备与靶面距离为 600 mm , 星号为加热样品至约 800 、 1000 、 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对应的氙灯功率和能流密度。烧成平台由内部的碳化硅栅板组成, 主要作用是承载样品和保温。温度监测系统由可弯曲的铠装 S 型热电偶和 JK-7000 温度巡回检测仪实现, 用于观测并记录样品烧成过程中受辐照表面(IS)中心和非辐照表面(NIS)中心的温度变化, 整个升温过程中样品温度经温度巡回仪实时显示并采集, 并通过表面热电偶探测温度。本装置模拟太阳能烧结时其温度控制不仅依赖于能流密度调节, 为了保证样品表面烧结温度一致, 利用表面热电偶探测温度动态调整能流密度大小从而保持样品表面温度恒定, 控制温度波动范围不超过 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

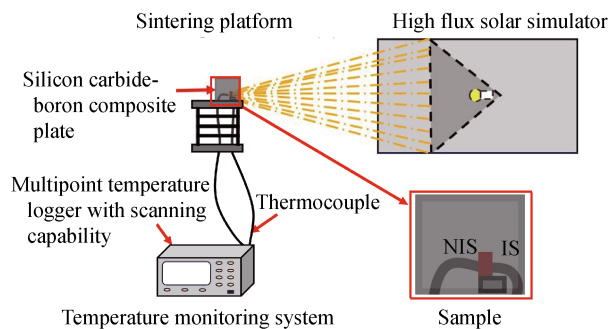


图 1 太阳能炉烧成水泥熟料实验平台

Fig. 1 Experimental platform for firing cement clinker in a solar Furnace

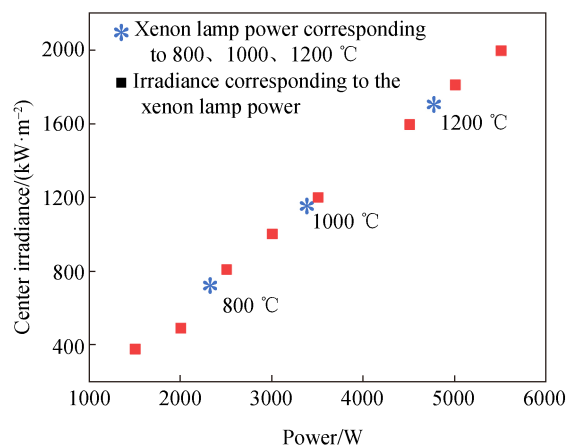


图 2 氙灯电功率 $1.5\sim 5.5 \text{ kW}$ 下的光斑中心能流密度

Fig. 2 Central energy flux density of the focal spot at xenon lamp electrical powers of $1.5\sim 5.5 \text{ kW}$

1.2 实验材料与熟料制备

实验所用化学试剂均为分析纯, 从中国医药集团有限公司购入, 包括 CaCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 及氧化铁(Fe_2O_3), 对原料进行研磨并过 200 目筛。实验中高铁相水泥熟料(HFC)矿相设计如表 1 所示。

表 1 高铁相水泥熟料矿相设计表

Table 1 Mineral phase design of high-ferrite cement clinker

Samples	w(C_3S)/%	w(C_2S)/%	w(C_3A)/%	w(C_4AF)/%
HFC-20	49	28	3	20
HFC-18	51	28	3	18
HFC-16	53	28	3	16

w is mass fraction.

电炉与太阳能炉烧结的生料样品均采用 20 MPa 压力压制成型, 电炉烧结的样品为 $\phi 50 \text{ mm}$ 的圆片, 太阳能炉烧结的样品均为 $\phi 20 \text{ mm}$ 、厚 1 mm 的圆片。

在太阳能炉烧结实验中, 发现有区别于传统电炉烧结的现象, 太阳炉烧结高铁相水泥出现了快速

烧结的特点,其主要硅酸盐矿相在较低温度就会形成。为了寻找太阳能炉烧成高铁相水泥的规律,根据水泥熟料主要矿物形成温度^[1],设计了不同的烧结温度(800、1000、1200、1375 °C)来探究水泥熟料矿相形成过程,并与相对应的电炉烧结温度进行对比。

高铁相硅酸盐水泥熟料电炉煅烧样品烧结制度: 10 °C/min 升温至设定温度 800 °C 保温 30 min, 随后以 5 °C/min 升至设定温度 1000、1200、1375 °C, 保温 2 h 后取出急冷。对于太阳能炉的温度控制是通过调整氙灯功率(按照 500 W 一个挡位调整)再根据贴在样品表面的热电偶实时反馈来确定温度,温度误差为 20 °C。其加热曲线最终确定为: 先调节氙灯功率让样品表面温度从室温上升到 800 °C, 然后在 800 °C 下保温 1 min, 随后根据不同设定烧结温度调节氙灯功率在达到目标烧结温度并在该温度下保温 5 min 后取出急冷, 约 10min 降低至室温。

1.3 样品表征

1) XRD 分析

实验采用荷兰 Malvern Paralytical 公司生产的型号为 Empyrean 的仪器对实验样品进行 X 射线衍射分析, 对不同温度(800、1000 °C 和 1200 °C)煅烧样品进行测试, 以确定高铁相水泥熟料煅烧过程中不同阶段的物相组成及熟料物相含量。测试靶材采用 Cu 靶, 衍射角度范围为 10°~70°, 扫描速度为 10 (°)/min。1375 °C 下煅烧的样品 XRD 结果进行精修处理, 使用 ZnO 作为内标物, 为了便于比较, XRD 数据进行了归一化处理。

2) UV-Vis 光谱分析

本研究采用的是日本岛津公司生产的 UV-Vis 分光光度计(UV3600I-plus 型), 对样品原料、混合均匀的生料以及不同烧成温度粉磨过 200 目筛的粉体样品进行吸光度测试。测试前使用硫酸钡进行校准, 测试波长范围为 200~2500 nm。为获得样品的吸收特性, 可以通过式(1)和式(2)计算特定波长区域($\lambda_1 \sim \lambda_2$)内的总吸收强度^[12]。

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (1)$$

$$A_{\text{solar}} = \frac{\int_{2.5}^{0.5} I_{\text{AM1.5}}(\lambda) \times A(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{0.5} I_{\text{AM1.5}}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

式中: $A(\lambda)$ 为样品材料一定波长下的光吸收率; $R(\lambda)$ 为样品材料的反射光谱, 本工作忽略材料的透射和散射损耗计算材料的光吸收率; $I_{\text{AM1.5}}(\lambda)$ 为太阳光谱辐照度分布(AM1.5); A_{solar} 为样品在太阳光

谱下的总光吸收强度。

1.4 理论模拟

为了提供更精准的微观机理和与实验更契合的机制, 本工作模拟选用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a = b = 5.0320 \text{ \AA}$, $c = 13.7330 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) 以及 C_4AF ($a = 5.584 \text{ \AA}$, $b = 14.6 \text{ \AA}$, $c = 5.3740 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) 作为基础模型, 并通过原子随机替换的方式调整 C_4AF 中的铝铁比。此外, 为了确保结果更可靠, 对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和铁相模型分别进行了 $2 \times 2 \times 1$ 和 $2 \times 1 \times 2$ 的扩胞, 如图 3 所示。

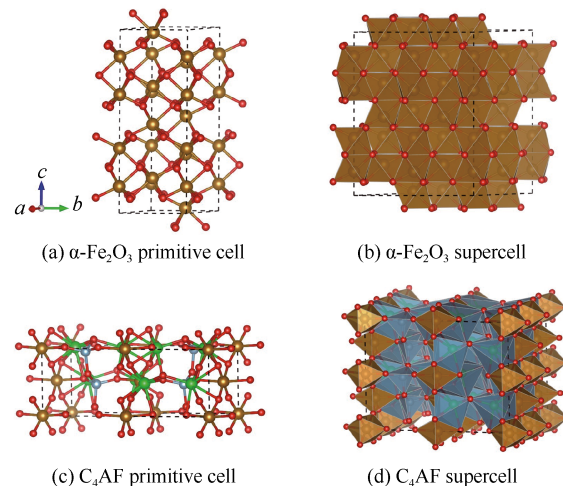


图 3 模型图

Fig. 3 Crystal structure models

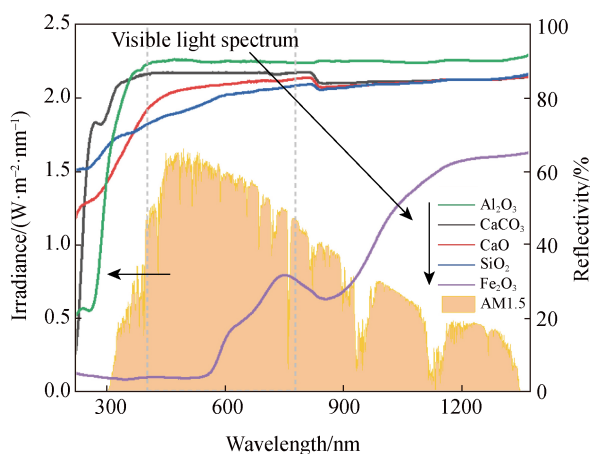
具体模拟采用原子尺度材料模拟的计算程序包(VASP)从头算模拟程序对结构进行几何优化及电子结构计算。选择广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函作为交换-关联能, 并且对 Fe 原子的 3d 轨道进行+U 处理。赝势则采用投影平面波(PAW)。平面波截断能设定为 500 eV, 每个原子的能量收敛标准为 10^{-4} eV , 最大残余力收敛至低于 $10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 。

2 结果与讨论

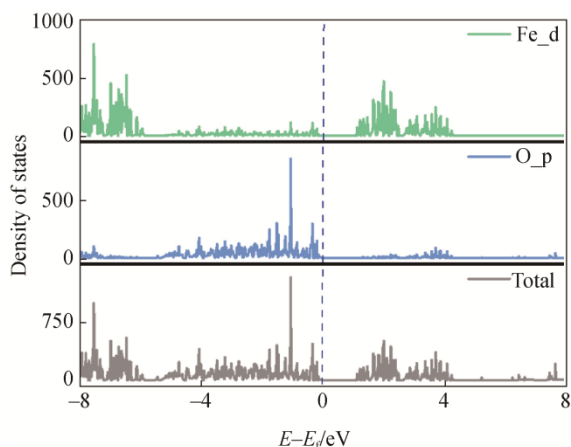
2.1 高铁相水泥生料光吸收性能分析

为系统研究高铁相水泥熟料的光学吸收特性与其物相组成之间的关系, 采用 UV-Vis 光谱对水泥生料的光吸收特性进行了分析。图 4 为原材料 CaCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及由 CaCO_3 高温煅烧制得的 CaO 的 UV-Vis 反射光谱, 结果表明: CaCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 作为宽带隙材料, 仅在紫外区存在带隙吸收, 而在可见光与近红外区几乎不吸收^[9]。这些水泥生料组分在太阳光谱区域主要呈现光反射

的特征, 表现出了极低的太阳能吸收率。太阳能照射在材料表面时, 一部分会被反射出去, 这部分未被利用, 另一部分被材料吸收后会转化为多能量形式, 其中转化为热能是最普遍的转化形式, 也有可能转化为化学能, 促进反应。原料中 Fe_2O_3 在整个 UV-Vis 区域均表现出强烈的宽带吸收。上述数据指出, 在当前原料体系中, Fe_2O_3 或许是唯一有效的光吸收组分^[8], 这与 Fe_2O_3 的电子结构密切相关。图 4b 中, 原料 Fe_2O_3 的总态密度图显示其带隙约为 1.1 eV, 能够对波长小于 1127 nm 的光表现良好的吸收, 说明原料 Fe_2O_3 在可见光与紫外区域均具有良好的光吸收, 其光吸收率为 71.1%。而原料中 CaCO_3 、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 的光吸收率分别为 13.8%、16.5%、18.4%和 9.9%, 都远远低于 Fe_2O_3 的光吸收率。因此, 为提升原料混合物对太阳光谱能量的利用效率, 进而促进聚光太阳能煅烧过程中的烧结反应, 增加 Fe_2O_3 的含量是可能的关键技术途径。



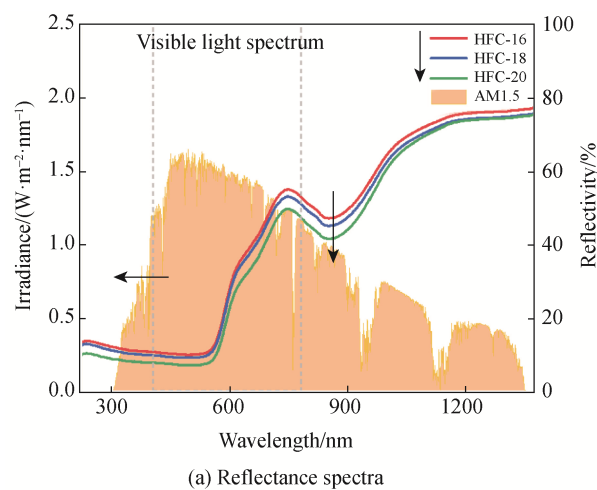
(a) Reflectance spectra of raw materials

(b) Density of states (DOS) of Fe_2O_3

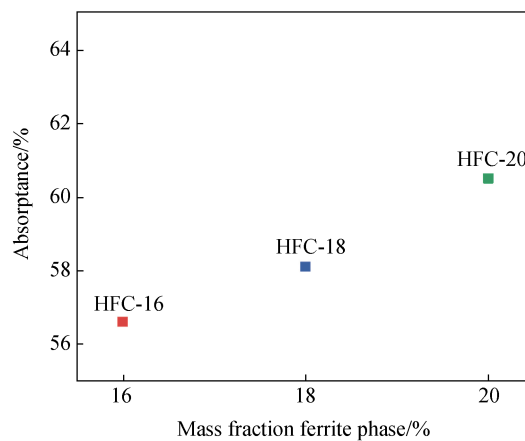
Note: Fermi level (EF) is set at 0 eV, as indicated by the blue dashed line.

图 4 原料反射光谱和 Fe_2O_3 态密度(DOS)图Fig. 4 Reflectance spectra of raw materials and density of states (DOS) of Fe_2O_3

图 5 为不同铁相含量的生料 UV-Vis 反射光谱。如图所示, 高铁相水泥生料在 UV-Vis 光谱区域均表现出强烈的宽带吸收, 这与生料中 Fe_2O_3 的主吸收波段吻合, 说明生料的光吸收主要归因于 Fe_2O_3 自身优异的光吸收特性, 其作为关键光吸收组分对提升生料整体的光谱吸收能力起决定作用。随着生料中 Fe_2O_3 掺量的增加, 生料在整个 UV-Vis 光谱范围内的吸收强度呈现出增强的趋势, 吸收强度从 C_4AF 含量为 16%(质量分数)的 56.6%增加到 20%的 60.5%(图 5)。因此增加生料中 Fe_2O_3 含量能有效增强生料体系的光吸收能力, 增强体系的光热效率, 这也是本工作选择高铁相水泥作为太阳光煅烧目标样的重要原因。



(a) Reflectance spectra



(b) Absorbance

图 5 高铁相水泥生料反射光谱和吸收率

Fig. 5 Reflectance spectra and absorbance of HFC raw meals

2.2 高铁相水泥铁相光吸收性能分析

水泥熟料的主要矿相中, C_3S 、 C_2S 及 C_3A 均为宽带隙材料, 对可见-近红外光吸收微弱, 而铁相是具有系列 Al/Fe 比例的固溶体($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5$,

$x=0\sim 1.4$), 通常固溶体中的 Al 和 Fe 含量相当, 即 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), 但是其结构中 Al/Fe 随温度影响较大, 带隙约为 $1.9\sim 2.2\text{ eV}$, 具体带隙受 Al 和 Fe 影响, 是捕获光谱能量的关键光敏相^[13, 14]。图 6 为不同温度($800\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$)下烧成的铁相矿物光谱特性。从图 6 中可以看出, 随着烧成温度的升高, 铁相在可见光与近红外区域的吸收能力显著增强。这归因于高温促进了铁相固溶体晶体结构的演化, 优化了其电子结构, 从而提升了光子捕获效率。

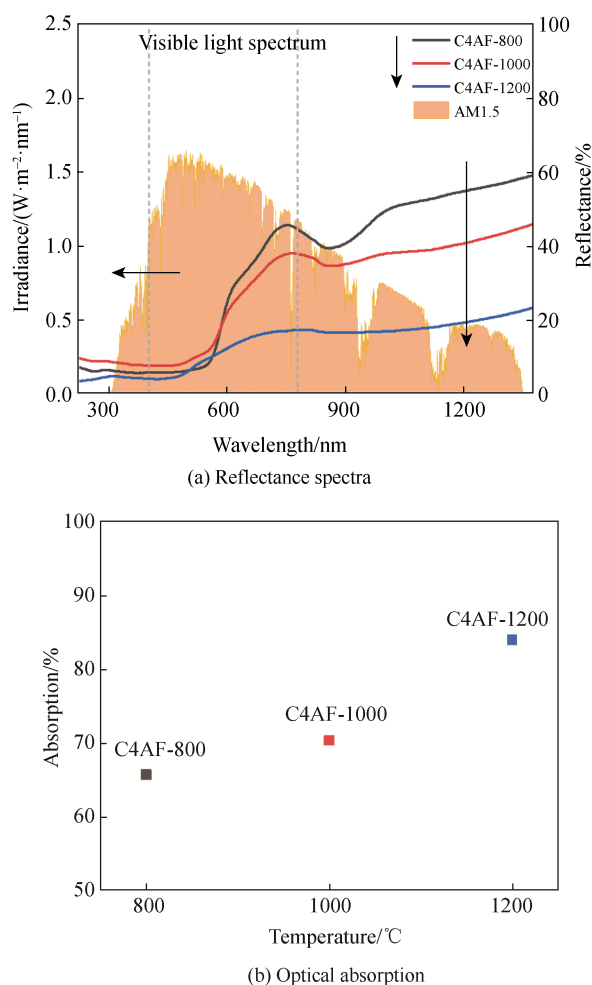


图6 水泥熟料中铁相反射光谱和光吸收

Fig. 6 Reflectance spectra and optical absorption of ferrite phases in cement clinker

值得注意的是, 高温下形成的铁相表现出远超其原料 Fe_2O_3 的光谱吸收能力。如图 6 所示, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成的铁相光吸收率高达 83.9% , 而 Fe_2O_3 吸收率为 71.1% , 不仅显著高于原料吸收, 且其有效吸收带宽也更宽。说明在形成反应产物后, 铁相的光吸收能力被大幅增强, 这是由于 Fe^{3+} 配位环境和晶格缺陷所致^[8, 15]。

这种吸收能力的放大效应首先归因于 Fe^{3+} 配位环境的根本差异^[8, 16]。在铁相固溶体晶格中, Fe^{3+} 被强制嵌入到由铝酸钙骨架提供的混合配位环境中, 同时占据四面体和八面体位点^[17, 18]。这种复杂的配位场导致 Fe^{3+} 的 $3d$ 轨道能级发生更显著的分裂, 形成了更多样化的中间能级^[19, 20]。因此, 电子可通过 $d-d$ 跃迁和 $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$ 电荷转移(CT)等多重路径吸收光子, 其跃迁概率和能量选择范围远优于纯相 Fe_2O_3 ^[20]。相比之下, 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中, Fe^{3+} 几乎均处于规整的八面体配位环境, 其能级分裂模式单一, 有效的电子跃迁路径受限, 导致其光谱吸收效率和范围被严重局限^[21]。

其次, 铁相固溶体中固有的晶格缺陷结构是另一个关键增强因素。作为 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 类质同象替换形成的固溶体, 铁相固溶体晶格中天然存在高浓度的替换缺陷及由此引发的晶格畸变^[17]。这种畸变往往进一步引发缺陷, 包括其它点缺陷(如产生氧空位以平衡电荷或应力)、线缺陷(如产生位错以缓解应变)或面缺陷(如晶界在高浓度替换时产生)。这些缺陷是固溶体形成的固有结果, 常作为改善水化性能、机械强度或提升光吸收强度的关键因素^[22]。这些本征缺陷在带隙中引入了密集的缺陷能级, 能够增加额外光谱吸收带、展宽吸收光谱从而增加光吸收性能^[23, 24]。同时, 不规整的结构也有利于光在材料内部的散射和囚禁, 减少了表面反射损失^[25]。反观纯 Fe_2O_3 , 其结晶度高、晶格规整, 缺陷密度远低于铁相固溶体, 光的吸收更严格地依赖于带隙跃迁, 且光滑的晶体表面也会导致更高的光学反射率, 从而限制了其整体光吸收性能^[26, 27]。

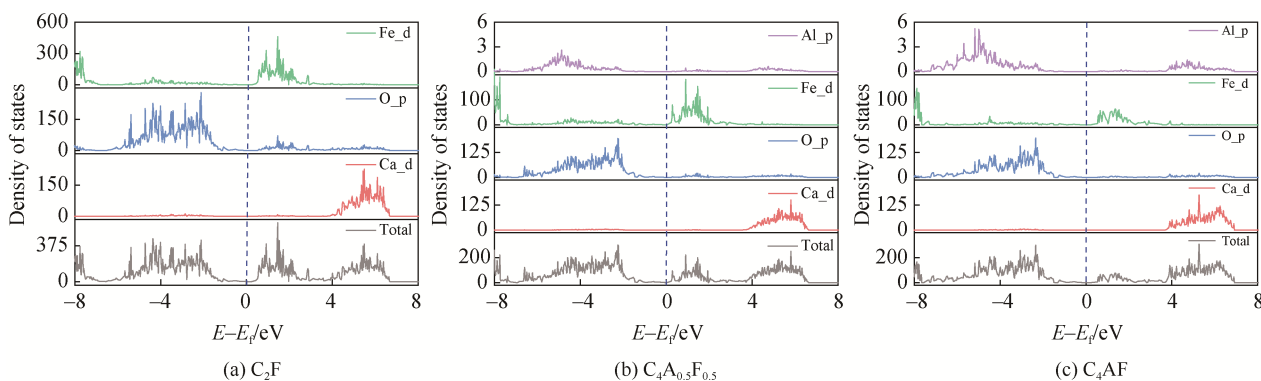
为研究铁相在高温下光吸收能力增强的原因, 采用第一性原理计算分析中间相 C_2F 、 $\text{C}_4\text{A}_{0.5}\text{F}_{1.5}$ 及最终产物 C_4AF 的电子态密度(图 7)。

铁相模拟计算显示其带隙约为 0.2 eV , 随着 Fe 含量的不同其带隙差别不大, 也就意味着铁相可吸收的光子能量差不多, 集中在可见光与短红外区域。但是图 7 显示价带能量处的态密度峰值差别较大, 这就意味着随着 Fe 含量降低, 电子在导带和价带间的跃迁概率降低, 对应的光吸收强度降低。但是在水泥烧结过程中, 铁相通常并不是只有一种晶型, 随着烧结温度的变化, 生料配比的变化, 呈现出多种固溶体晶型混杂的复合物, 图 7 中的光吸收率的变化是一种综合的效果。

随着铁相反应的进行, 如图 7 所示, 费米能级 (0 eV)附近的电子态分布、电子结构表明, 电子从

价带激发至导带所需的能量极低。因此,从光学性质上推断,铁相及其中间产物在可见光乃至红外波段均应表现出强烈的宽谱光吸收特性。分析分波态密度可知,光吸收的跃迁机制主要源于氧与铁的轨道相互作用。在费米能级以下的价带区域($-6\sim 0$ eV),电子态主要由 O 2p 轨道贡献,并伴随 Fe3d 轨道的杂化;而在费米能级以上的导带低能区($0\sim 3$ eV),态密度几乎完全由 Fe 3d 轨道主导。这意味着,光激发的电子跃迁主要发生在 O 2p 轨

道到 Fe 3d 轨道之间。Fe 3d 轨道在导带底的高态密度分布是材料具有高吸光系数的根本原因。关于非活性组分 Ca 3d 轨道的态密度主要分布在 4 eV 以上的高能区,远超可见光光子的能量范围,表明钙离子不参与主要的光吸收过程。对比图 7a 与图 7b 和图 7c 可见,Al 的引入虽然增加了 Al 2p 轨道的贡献,但并未改变 Fe 3d 轨道控制导带底这一核心特征,也未在费米能级处产生显著的带隙变化。



Note: Fermi level (EF) is set at 0 eV, as indicated by the blue dashed line.

图 7 C₂F、C₄A_{0.5}F_{1.5} 和 C₄AF 的态密度图

Fig. 7 Density of states of C₂F, C₄A_{0.5}F_{1.5} and C₄AF

2.3 高铁相水泥熟料光吸收性能分析

图 8 揭示了煅烧过程对体系光学性质的剧烈影响。与对应的水泥生料相比,所有熟料样品的光谱吸收强度均得到大幅提升,这直接证实了在高温下新生成的熟料矿相拥有远优于原料的光谱捕获能力。这是实现高效太阳光利用的物理基础。鉴于 C₂S 和 C₃S 等硅酸盐矿相为宽带隙材料,对光吸收贡献微弱,因此熟料整体光学性质的提升主要归因于铁相的形成与演化。煅烧温度和 Fe 含量对熟料最终的光吸收性能起着关键的协同调控作用。表 2 所示的吸收强度数据表明,当温度从低温区升至 1200 °C 时,所有样品的吸收能力均经历了一次显著跃升。这一变化趋势与前述纯铁相在 1200 °C 吸收能力达到最优的现象完全吻合,证明了熟料整体的光学响应由铁相主导。在给定温度下,更高的 Fe 含量总是对应着更高的光吸收;然而,随着煅烧温度的升高,不同 Fe 含量样品之间吸收强度的差异也在逐渐缩小。这表明高温不仅促进铁相的生成,更极大优化了其吸收效率,使得即便是低 Fe 含量的样品,在充分煅烧后也能获得优异的光吸收性能。这种由高温带来的效应,在一定程度上削弱了 Fe 含量对最终吸收强度的绝对影响。

样品的光吸收强度随温度呈现出先降后升的非单调变化趋势,这对应着煅烧过程中物相的演化。为揭示其内在机制,利用 XRD 对 HFC 样品在不同烧成阶段的物相进行了系统分析(图 9),结果显示:铁相在熟料形成过程中经历了多步反应路径,并解释了光吸收强度的变化。

在生料及 800 °C 阶段,样品的光吸收强度低于 Fe₂O₃,由图 9a 可见,此时大部分 Fe₂O₃ 虽然仍以独立相存在,但样品中存在大量低吸光的 CaCO₃ 和 SiO₂ 等物质,导致样品整体光吸收率下降。而表 2 显示 1000 °C 时,光吸收强度出现小幅回落,图 9b 的 XRD 谱显示此时 CaCO₃ 分解为大量 CaO。尽管 CaO 的单体光吸收率略高于 CaCO₃,但由于该温度下物相转变和微观形貌等因素共同作用导致了该温度点吸收强度的低谷。此时温度相对较低,铁相矿物尚处于反应过渡期,结晶度较低且主要以中间亚稳相存在,限制了其光捕获效率。然而,当温度进一步升至 1200 °C 时,C₂F 等中间相与新生 CaO 等发生反应,既消耗了大量的光弱吸收相,又形成了热力学上更稳定且光吸收能力极强的 C₄AF 固溶体。此时铁相的结晶度显著提高,完善的晶体结构确立了 Fe³⁺在晶格中特定的四面体与八面体配位环境,

从而最大化了电子跃迁几率。如前文所述, 铁相独特的晶体与电子结构使其光吸收强度超越 Fe_2O_3 , 铁相的生成与在样品中的占比增加是导致样品吸光性能急剧回升并达到峰值的关键原因。

为探究不同热源对高铁相水泥熟料(HFC-20)形成过程的影响, 研究还对比了传统电炉与高通量太阳炉 2 种加热方式的烧成结果。图 10 中的吸收光谱表明, 利用太阳炉在热电偶温度仅为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧的熟料, 其光谱特征与电炉在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下煅烧的熟料相近。图 11 为 2 种烧结方式下的定量 XRD 谱, 对 2 组数据进行了归一化处理。太阳能炉在 $800\text{ }^\circ\text{C}$

温度下烧结的样品中包含了明显的 C_3S 、 C_2S 特征峰, 且 CaO 特征峰强度较低, 这表明太阳能烧结模式能够快速促进硅酸盐矿相的形成。而传统电炉烧结的高铁相样品在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温时依然存在大量的 CaO 峰, 有大量 C_2S 相生成, 仅有微量 C_3S 相形成, 这说明太阳能烧结模式相当于将形成目标熟料硅酸盐矿相所需的工艺温度降低了超过 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 可以促进硅酸盐矿相在较低温度形成这种显著的动力学促进效应, 是源于太阳炉独特的高效加热机制。在传统电炉中, 热量通过传导和辐射由外向内缓慢传递, 是一种体相加热模式。相比之下, 太阳炉的

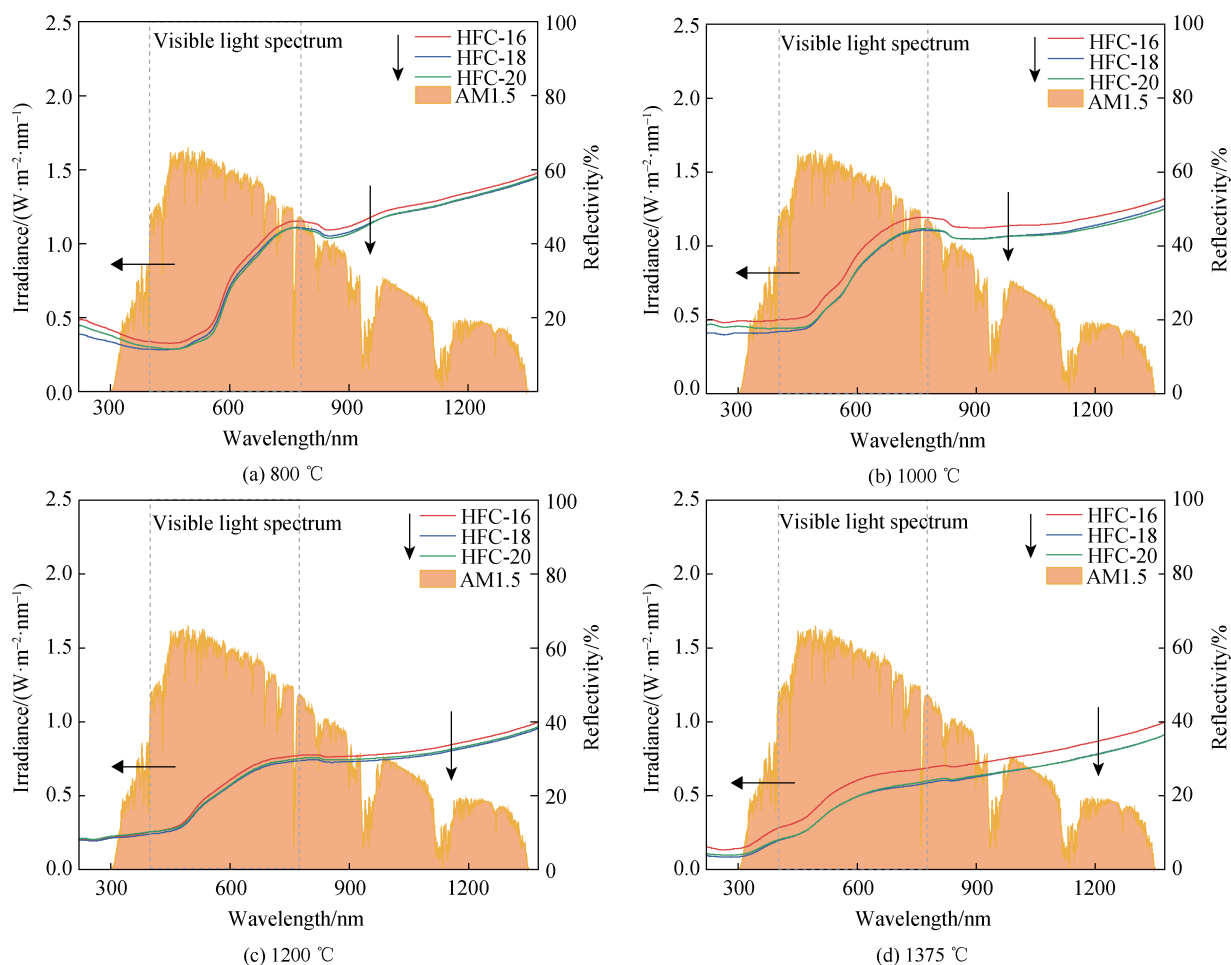


图 8 不同烧成温度样品反射光谱

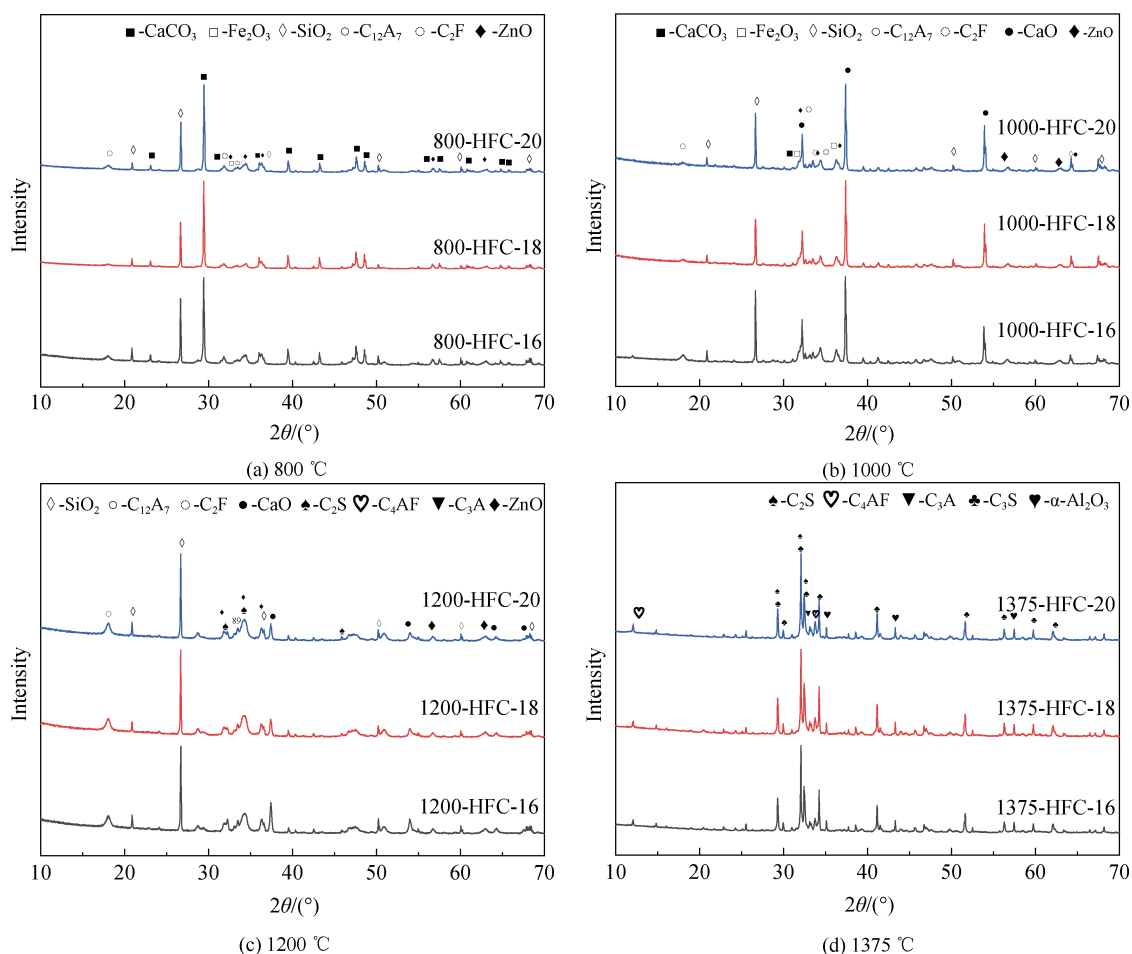
Fig. 8 Reflectance spectra of samples sintered at different temperatures

表 2 不同烧成温度样品的光吸收率

Table 2 Optical absorbance of samples fired at different temperatures

Samples	Raw material	800 °C calcination	1000 °C calcination	1200 °C calcination	1375 °C calcination
HFC-16	56.6	61.6	59.1	71.5	72.1
HFC-18	58.1	63.2	62.0	72.8	75.8
HFC-20	60.5	63.5	62.1	72.4	75.6

A is absorbance.



Note: ZnO and Al_2O_3 were externally added as internal standards.

图9 电炉不同温度烧成 HFC-20 水泥熟料 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of HFC-20 cement clinkers fired at different temperatures in electric furnace

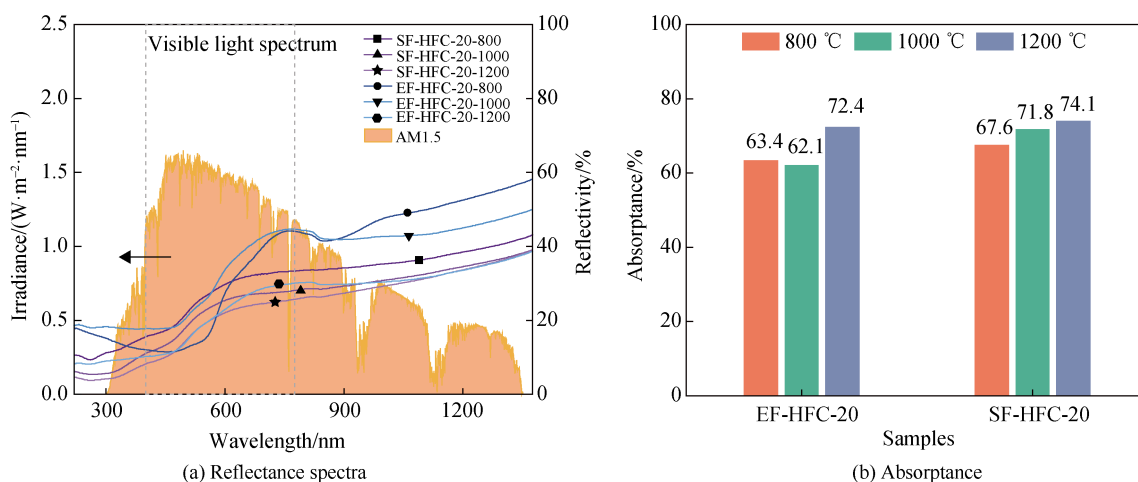


图10 电炉和太阳炉烧成 HFC-20 样品反射光谱和吸收强度

Fig. 10 Reflectance spectra and absorbance of HFC-20 samples sintered in electric and solar furnaces

高通量光子被原料中的铁相(如 Fe_2O_3)等强吸光物质选择性高效吸收, 实现了能量在反应活性位点的精准、瞬时注入, 这种加热效应极大加速了固相反

应速率, 尤其是关键吸光相 C_4AF 的形成。因此, 利用集中太阳能作为热源, 并借助铁相优异的光热转换能力, 能够大幅促进熟料矿相的形成动力学过

程, 实现水泥低温节能煅烧。

为进一步探究不同热源对 HFC-20 矿相产物的影响, 2 种烧结方式对 HFC-20 矿相产物 XRD 谱的定量分析见图 12。结果显示, 2 种烧结方式在 1375 °C 烧结温度下, 其主要矿相都是 M-C₃S、

β -C₂S、C₃A 和 C₄AF, 无明显 f-CaO 衍射峰, 说明太阳炉具备烧成水泥熟料的能力。与电炉烧成不同, 经太阳炉烧结的试样显示出明显更宽的衍射峰, 表明矿物相中晶粒尺寸或晶格缺陷密度发生了变化^[28]。

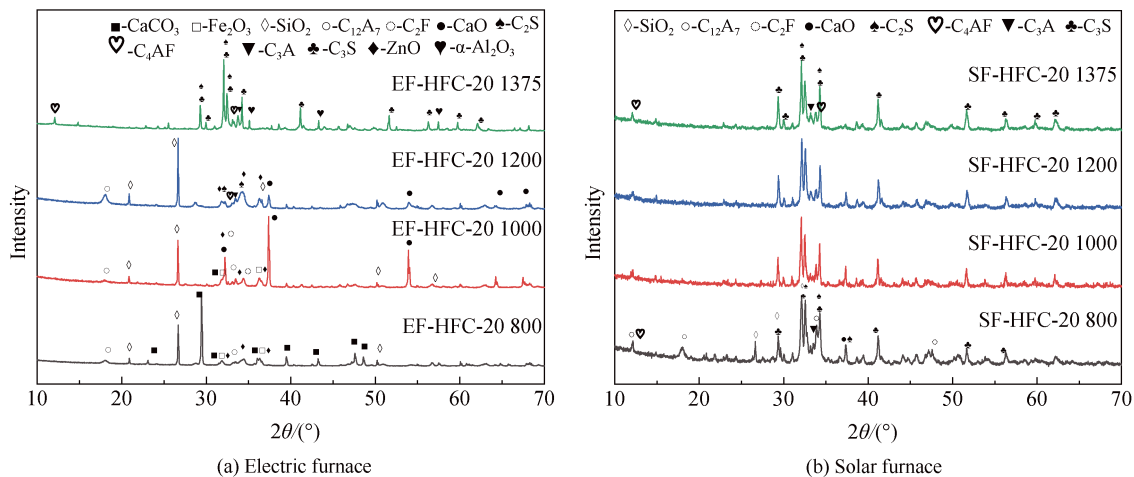


图 11 归一化电炉和太阳炉烧成 HFC-20 样品 XRD 图谱

Fig. 11 Normalized XRD patterns of HFC-20 samples fired in electric and solar furnaces

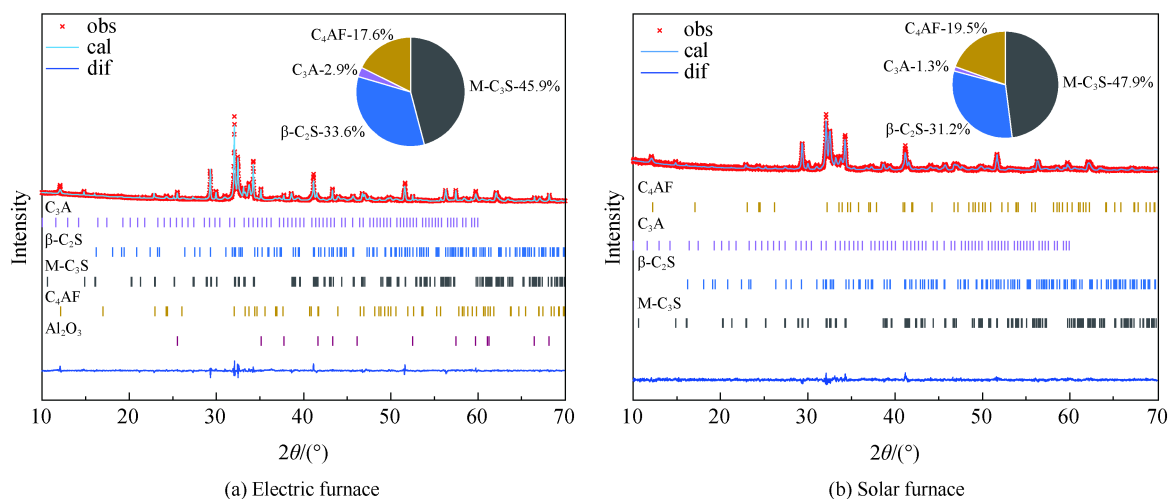


图 12 电炉和太阳炉 1375 °C 烧成 HFC-20 样品 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of HFC-20 samples sintered in electric and solar furnaces at 1375 °C

3 结论

以不同铁相含量的 HFC 为研究对象, 对其原料、生料以及电炉和太阳炉的各烧成阶段样品进行第一性原理计算以及 XRD、UV-Vis 光谱等分析, 揭示了高倍聚光太阳能烧成高铁相水泥熟料的作用机制, 为水泥熟料的低温快速制造提供参考。

1) 铁相调控是提升太阳能光谱匹配效率的关键。研究表明, Fe₂O₃ 及铁相矿物对光子捕获具有积极贡献。原料中 Fe₂O₃ 的基础光吸收强度为 71%,

而经 1200 °C 高温煅烧转化为铁相矿物后, 其光吸收强度跃升至 83%。表明在配料设计中适当提高铁相含量, 能够大幅提升生料对全光谱太阳辐射的吸收利用率。

2) 熟料矿物的晶体结构演变主导了光谱捕获能力。结果表明, 高温熟料展现出远优于初始生料的光谱响应特性, 归因于高温反应过程中铁相的形成及其微观结构演化。XRD 与 UV-Vis 光谱关联分析揭示, 熟料中铁相的特定 Al/Fe 比以及快速反应诱导的晶格缺陷, 共同拓宽了光吸收带, 由化学成

分与晶体结构协同作用引起的光学性能增强对熟料的煅烧尤其重要。

3) 太阳炉光热耦合驱动能够低温快速烧成水泥熟料。与传统电炉单纯的热传导模式存在较大区别, 太阳能煅烧表现出独特的光热耦合效应。光子与 Fe_2O_3 及铁相晶格的强相互作用, 显著降低了固相反应的能垒。XRD 精修显示, 与电炉烧成的熟料相比, 太阳能煅烧形成的熟料表现出衍射峰宽化特征。

参考文献:

- [1] 赵红霞, 郭桂芬, 代金秋, 等. 再生粗骨料混凝土配合比优化[J]. 砖瓦, 2025(10): 51–54.
ZHAO Hongxia, GUO Guifen, DAI Jinqiu, et al. Block-Brick-Tile, 2025(10): 51–54.
- [2] DUNANT C F, JOSEPH S, PRAJAPATI R, et al. Electric recycling of Portland cement at scale[J]. *Nature*, 2024, 629(8014): 1055–1061.
- [3] OLIVEIRA F A C, FERNANDES J C, GALINDO J, et al. Portland cement clinker production using concentrated solar energy—A proof-of-concept approach[J]. *Sol Energy*, 2019, 183: 677–688.
- [4] 郭兵. 建筑结构所用新型隔热保温涂料的探究进展[J]. 建材发展导向, 2025, 23(17): 88–90.
GUO Bing. *Dev Guide Build Mater*, 2025, 23(17): 88–90.
- [5] 马英, 吴艳杰, 王新亚, 等. 纤维基光热转换材料的制备及其应用研究进展[J/OL]. 化工进展, 2025: 1–18. (2025–09–02). <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0532>.
MA Ying, WU Yanjie, WANG Xinya, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2025: 1–18. (2025–09–02). <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0532>.
- [6] 杨乾颢, 房正刚, 陆春华. 面向多场景的辐射降温材料: 体系设计、功能协同与应用拓展[J/OL]. 材料导报, 2025: 1–34. (2025–09–24). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=CLDB20250922004&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
YANG Qianhao, FANG Zhenggang, LU Chunhua. *Mater Rep*, 2025: 1–34. (2025–09–24). <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=CLDB20250922004&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [7] RAMARAJ S G, SKS S K, ZHANG F C, et al. Electronic, elastic properties and thermal conductivity of the major clinker phases of Portland cement: Insights from first-principles calculations[J]. *Vacuum*, 2023, 215: 112340.
- [8] TAHIR D, ILYAS S, RAHMAT R, et al. Enhanced visible-light absorption of Fe_2O_3 covered by activated carbon for multifunctional purposes: Tuning the structural, electronic, optical, and magnetic properties[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(42): 28334–28346.
- [9] JANOVEC J, AGBAOYE R O, DOLADO J S, et al. Optical properties of CaO , SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 cementitious oxides[J]. *Mater Des*, 2025, 260: 114803.
- [10] LIU L Q, SUN G F, ZHANG G Y, et al. Research progress in high-flux solar simulators[J]. *Appl Therm Eng*, 2023, 224: 120107.
- [11] TELSCHOW S, FRANDSEN F, THEISEN K, et al. Cement formation: A success story in a black box: High temperature phase formation of Portland cement clinker[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(34): 10983–11004.
- [12] XU X G, WANG N, LI X, et al. A novel carbonated inorganic radiative cooling material and its spectral manipulation mechanism[J]. *Chem Eng J*, 2025, 517: 164444.
- [13] ARETXABALETA X M, ETXEBARRIA I, MANZANO H. Electronic and elastic properties of brownmillerite[J]. *Mater Res Express*, 2020, 7(1): 015516.
- [14] NAGAO M, KOBAYASHI K, JIN Y C, et al. Ionic conductive and photocatalytic properties of cementitious materials: Calcium silicate hydrate and calcium aluminoferrite[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(30): 15157–15166.
- [15] MAMMAD M H, GÜLFEN M, OLGUN U, et al. Semiconductive PbI_2 -doped poly(dopamine-co-aniline) copolymer: Spectroscopic properties, band gap energy and crystallinity[J]. *Mater Sci Eng B*, 2025, 317: 118165.
- [16] REDHAMMER G J, TIPPELT G, ROTH G, et al. Structural variations in the brownmillerite series $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$: Single-crystal X-ray diffraction at 25 °C and high-temperature X-ray powder diffraction ($25^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$)[J]. *Am Mineral*, 2004, 89(2–3): 405–420.
- [17] TAO Y, WAN D W, ZHANG W Q, et al. Intrinsic reactivity and dissolution characteristics of tetracalcium aluminoferrite[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 146: 106485.
- [18] BARAL A, PESCE C, YORKSHIRE A S, et al. Characterisation of iron-rich cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 177: 107419.
- [19] SHERMAN D M. The electronic structures of Fe^{3+} coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding, and magnetism[J]. *Phys Chem Minerals*, 1985, 12(3): 161–175.
- [20] BURNS R G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*[M]. 2nd Ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1993.
- [21] CHOU S G, STUTZMAN P E, WANG S Z, et al. High-resolution terahertz optical absorption study of the antiferromagnetic resonance transition in hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(30): 16161–16166.
- [22] PYZALSKI M, BRYLEWSKI T, SUJAK A, et al. Changes in the phase composition of calcium aluminoferrites based on the synthesis condition and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ molar ratio[J]. *Materials*, 2023, 16(12): 4234.
- [23] MAKULA P, PACIA M, MACYK W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–vis spectra[J]. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(23): 6814–6817.
- [24] JYOTHIRMAI M V, THAPA R. Role of intrinsic defects in enhancing the photoabsorption capability of $\text{CuZn}_2\text{AlSe}_4$ [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(35): 31098–31105.
- [25] CHEN K L, QU F L, HUANG Y H, et al. Advancing photocatalytic concrete technologies for design, performance and sustainable futures[J]. *Adv Nanocomposites*, 2024, 1(1): 180–200.
- [26] SERNA C J, OCANA M, IGLESIAS J E. Optical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microcrystals in the infrared[J]. *J Phys C Solid State Phys*, 1987, 20(3): 473–484.
- [27] VALÁŠKOVÁ M, TOKARSKÝ J, PAVLOVSKÝ J, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles/vermiculite clay material: Structural, optical and photocatalytic properties[J]. *Materials*, 2019, 12(11): 1880.
- [28] MORATTAB S, RANJBAR K, REIHANIAN M. On the mechanical properties and microstructure of commercially pure Al fabricated by semi-constrained groove pressing[J]. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(22–23): 6912–6918.

作者贡献声明:

邹义芳: 设计论文框架、撰写论文、实验测试、参与数据分析与解释

王 宁: 参与数据分析与解释、修订论文

杨 露: 提出研究方向、研究资源与项目统筹支持、论文修订、参与数据分析与解释、研究框架制定

张文芹: 完善论文框架、研究资源与项目统筹支持、论文修订、参与数据分析与解释

王发洲: 提出研究方向、研究资源与项目统筹支持、论文修订、参与数据分析与解释、研究框架制定

Preparation of High-ferrite Portland Cement Clinker Using High-concentration Solar Energy

ZOU Yifang^{1,2,3}, WANG Ning^{1,2,3}, YANG Lu^{1,3}, ZHANG Wenqin^{1,2}, WANG Fazhou^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Hubei Longzhong Laboratory, Wuhan University of Technology Xiangyang Demonstration Zone, Xiangyang 441199, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Cement is a fundamental material for global infrastructure. Global cement production is projected to exceed 4.5 billion tons by 2030. The cement industry contributes about 7.5% of global anthropogenic carbon dioxide (CO₂) emissions. These emissions mainly come from fossil fuel combustion and limestone decomposition during the calcination process. Replacing fossil fuels with concentrated solar energy (CSE) for clinker calcination is a key pathway to achieve carbon neutrality in this sector. The CSE technology can concentrate solar radiation up to 7000 times and generate ultra-high temperatures of above 3000 K. These conditions can meet the thermal requirements for cement clinker production.

The spectral mismatch between cement materials and solar radiation as a critical bottleneck limits the efficiency of solar calcination. The solar spectrum concentrates its energy in the visible (400–700 nm) and near-infrared (NIR, 700–2500 nm) bands. Most cement raw materials, such as calcium carbonate (CaCO₃), silicon dioxide (SiO₂), and aluminum oxide (Al₂O₃), are wide-bandgap materials. These materials absorb mainly in the ultraviolet region and are nearly transparent to visible and NIR light. This transparency leads to a low solar-to-thermal conversion efficiency. Iron oxide (Fe₂O₃) and iron-bearing ferrite minerals have narrower bandgaps of 2.0–2.2 eV. These minerals offer a stronger light absorption in the solar spectrum. This study was to investigate high-ferrite cement (HFC) clinkers to use the high absorption of the iron phase for better photothermal conversion. The calcination performance in electric furnace and solar furnace was compared and the first-principles calculations were performed. The goal was to reveal the photothermal coupling mechanism that could enable low-temperature and rapid clinker formation.

Methods Three high-ferrite cement raw meals were prepared with analytical-grade reagents. These samples, named HFC-16, HFC-18, and HFC-20, were designed with different mass fractions of tetracalcium aluminoferrite (C₄AF, 16%, 18%, and 20%), respectively. All raw materials were ground and passed through a 200-mesh sieve. The sintering was carried out in a conventional electric elevator furnace and a high-flux solar simulator, respectively. The solar simulator used a xenon lamp array to mimic the solar spectrum (AM1.5). This simulator generated a peak heat flux of > 1800 kW/m² at the focal plane.

For the experiments in the electric furnace, the samples were heated to 800 °C and held for 30 min. The samples were then heated at 1000, 1200 °C, or 1375 °C and held for 2 h, respectively. For the experiments in the solar furnace, the samples were rapidly heated to 800 °C and held for 1 min. They were then heated to the target temperature and held for 5 min. All the samples were rapidly cooled after firing. The phase composition of each sample was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The Rietveld refinement was used for quantitative phase analysis. The optical properties were measured by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry in the range of 200–2500 nm. The total solar absorptance was calculated by the AM1.5 solar irradiance distribution. The electronic structures were simulated by a software named Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). The simulations were based on the Density Functional Theory (DFT) with the GGA-PBE functional and a Hubbard U correction for Fe 3d orbitals.

Results and Discussion The UV-Vis spectra of the raw materials show that wide-bandgap oxides (*i.e.*, CaO, SiO₂, Al₂O₃) have a weak absorption in the solar spectrum region. Their absorptance values are all below 20%. Fe₂O₃ is a main absorber among all the raw materials. Its solar absorptance reaches 71.1%. As a result, increasing the Fe₂O₃ content in the raw meal improves the overall light absorption. The solar absorptance of the raw meal increases from 56.6% for HFC-16 to 60.5% for HFC-20. The light absorption of the clinker minerals depends on the calcination temperature. At 1000 °C, the absorptance decreases slightly. This decrease is due to the decomposition of CaCO₃ into weakly absorbing CaO and the low crystallinity of intermediate phases. At 1200 °C, the absorptance increases sharply. The iron phase mineral formed at 1200 °C shows a solar absorptance of 83.9%. This value is greater than that of the raw Fe₂O₃. For the clinker sample HFC-20, the total light absorptance is 75.6% at 1375 °C.

The results by the First-principles calculations explain the mechanism behind this enhancement. In the high-temperature ferrite solid solution (C₄AF), Fe³⁺ ions occupy both tetrahedral and octahedral sites. This mixed coordination induces a crystal field splitting and creates diverse intermediate energy levels. The substitution of Al³⁺ for Fe³⁺ also introduces lattice defects. These defects create dense defect states within the bandgap. The density of states (DOS) analysis indicates that Fe 3d orbitals dominate the conduction band minimum. O 2p orbitals dominate the valence band maximum. The strong O 2p → Fe 3d transitions are responsible for the intense broadband absorption in the visible and NIR regions.

The comparison between the two heat sources shows a clear photothermal coupling effect in the solar furnace. The XRD patterns indicate that the solar-calcined samples processed at a thermocouple-measured temperature of only 800 °C already contain distinct silicate mineral phases (*i.e.*, tricalcium silicate, C₃S, and dicalcium silicate, C₂S). In the conventional electric furnace, these phases only form at 1200 °C. This result indicates that the iron phase absorbs a high-intensity photon energy locally and lowers the formation

temperature of clinker minerals by approximately 400 °C. The electric furnace transfers heat slowly through conduction from the surface to the interior. The solar furnace delivers energy directly to the reactive iron-bearing sites. This direct energy delivery greatly accelerates the solid-state reaction kinetics.

At the final sintering temperature of 1375 °C, the two methods both produce clinkers with the target mineral phases (*i.e.*, C₃S, C₂S, tricalcium aluminate C₃A, and C₄AF). No free CaO appears in either case. This result confirms that the solar furnace can fully sinter cement clinker. The Rietveld refinement of the XRD patterns shows that the solar-calcined clinker exhibits broader diffraction peaks than the electric furnace clinker. The rapid heating rate and the unique photothermal environment in the solar furnace likely caused this broadening. Smaller crystallite sizes or higher lattice defect concentrations are the probable reasons. These findings indicate that solar calcination saves energy and changes the microstructural evolution of the cement minerals.

Conclusions Based on the UV–Vis absorption testing and XRD analysis of raw materials, raw meals, and samples calcined at different temperatures, the overall light absorption intensity of the raw meal increased significantly as the Fe₂O₃ content in the raw meal increased. Furthermore, the light absorption intensity of the iron phase in the clinker minerals increased with increasing the calcination temperature. At 1200 °C, its light absorption rate reached 83%. The light absorption intensity of the clinker also increased with the calcination temperature, reaching 75.6% at 1375 °C. More importantly, the iron phase could trigger a photothermal coupling effect when calcined in a simulated high-concentration solar furnace, significantly lowering the formation temperature of clinker minerals. The results by the XRD Rietveld refinement and hydration calorimetry indicated that, compared with the electric furnace clinker, the simulated concentrated solar calcined clinker (SF-HFC) exhibited diffraction peak broadening characteristics. This could demonstrate that the photothermal effect of the iron phase significantly reduced the calcination temperature of cement clinker and lowered the production energy consumption, providing a material design strategy for high-efficiency and low-carbon cement manufacturing.

Keywords high-concentration solar energy; cement clinker calcination; optical absorption; iron phase; calcination temperature