

硅质组分赋存状态对熟料烧成及反应动力学的影响

王金楠^{1,2}, 张同生^{1,2}, 韦江雄², 姚凯凯³, 任雪红⁴, 余其俊²

(1. 华南理工大学, 亚热带建筑与城市科学全国重点实验室, 广州 510640; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 3. 中铁(广州)投资发展有限公司, 广州 510308; 4. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024)

摘 要: 再生微粉(Recycled concrete powder, RCP)作为替代原料, 可显著降低水泥熟料制备过程的碳排放。RCP 中硅质组分的赋存形式与含量差异明显, 其对熟料烧成反应路径、矿物形成及动力学行为的影响机制仍有待厘清。鉴于真实 RCP 组分复杂, 本研究聚焦其中硅质组分的两类典型赋存形态[石英与水化硅酸钙(C-S-H)], 通过水热合成的 C-S-H 逐步替代生料中的 SiO₂, 系统研究了硅质组分赋存状态对熟料烧成过程及动力学的影响。结果表明: 石英为硅质组分时, 硅酸二钙(C₂S)初步形成阶段可由相界面反应模型较好描述, 反应速率为 0.43 min⁻¹; C-S-H 为硅质来源时, C₂S 的可检出形成温度由 1000~1100 °C 降至 900 °C, 且固相反应在主要阶段的动力学更符合 Avrami-Erofeev (A2)模型, 反应速率提高至 7.6 min⁻¹。随 C-S-H 对石英替代比例的提高, 熟料中硅酸三钙(C₃S)的生成量显著增加; 同时 C₂S 晶粒尺寸由 87 nm 细化至 66 nm, C₃S 晶粒尺寸也由 160 nm 减小至 121 nm, 且矿物发育更充分、形貌更规整。上述变化可归因于烧成过程中 C-S-H 再结晶行为, 生成的 C₂S 微晶促进固相反应成核、降低硅酸盐矿物的生成温度并加速固相反应过程, 为生料中引入 RCP 后的配料优化与烧成制度设计提供了动力学与矿物学依据。

关键词: 再生微粉; 水化硅酸钙; 矿物演变; 反应动力学

中图分类号: TQ172.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1673-12

网络出版时间: 2026-04-15



硅酸盐水泥为中国基础设施与经济建设提供了重要支撑。然而, 水泥生产过程中石灰石分解、燃料燃烧等环节排放的二氧化碳超过 11 亿 t, 约占全国总碳排放的 8%, 行业面临严峻的碳减排挑战^[1]。以富钙非碳酸盐类大宗固体废弃物部分或全部替代水泥生料中的石灰石, 被认为是水泥工业低碳转型、实现“双碳”战略的重要路径之一^[2]。中国废弃混凝土堆存量已超 100 亿 t (年产生约 10 亿 t), 利用其制备再生骨料过程中伴随产生的再生微粉(Recycled concrete powder, RCP)具有 CaO 含量高(25~40%)、来源广泛和成本低等特点^[3], 有望实现对石灰石的大规模替代^[4, 5]。

RCP 主要由石灰石、石英和硬化水泥浆体组成^[6], 理论上可同时替代生料中的钙质与硅质原料。但现有研究发现硅质组分对烧成过程的影响并不一致: Schoon 等^[7]发现高石英含量(>50%)的 RCP 部分替代石灰石与黏土时, 熟料中 C₃S 含量由 65%降至

57.6%, 表明 RCP 中石英会降低生料易烧性; 相对地, Gastaldi 等^[8]和 Snellings 等^[9]指出硬化水泥浆体在加热至 1000 °C 时 C₂S 含量即可超过 40%, 将其替代石灰石与黏土后熟料的游离氧化钙(f-CaO)含量由 1.5%降至 0.6%, 说明 RCP 中硬化浆体能够促进熟料烧成过程。上述现象表明, RCP 中硅质组分的赋存状态、含量及其交互作用共同决定了烧成过程和最终熟料矿物组成, 但其内在机制仍待阐明。

从硅质来源的结构特征出发, 石英是典型的架状硅酸盐, 其结构稳定、反应活性低; 在高温下其 Si—O—Si 才可逐步断裂并生成更具反应活性的硅氧结构单元, 因而往往需要更高温度才能发生固相反应, 且传质过程相对缓慢, 导致硅酸盐矿物生成速率受限并影响熟料性能。相比之下, 硬化水泥浆体含有 C-S-H、Ca(OH)₂、未水化熟料颗粒及硫酸盐/碱金属等微量元素。已有研究表明: Ca(OH)₂ 在 400~500 °C 即可生成活性 CaO, 未水化熟料矿物可

收稿日期: 2026-01-18。 修订日期: 2026-02-07。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52341201, U24A2048); 广州市重点研发项目(2023B03J1280)。

第一作者: 王金楠(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张同生(1983—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2026-01-18. Revised date: 2026-02-07.

First author: Wang Jinnan (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: wangjinnan97@163.com

Correspondent author: Zhang Tongsheng (1983—), male, Ph.D., Researcher.

E-mail: mstszhang@scut.edu.cn

作为成核位点,微量元素有助于降低液相出现温度和黏度,均可改善易烧性、促进熟料矿物生成^[10–13]。其中,C–S–H 是硬化浆体的主要物相(>55%)^[14],其在升温过程中经历脱水、结构无序化与再结晶等转变,可能释放活性钙硅组分并改变固相反应路径,从而表现出显著不同的反应动力学行为^[15]。然而,现有工作多将硬化浆体作为整体讨论其对烧成过程的影响,C–S–H 对熟料矿物形成、反应动力学与微观结构演变的作用机制仍不明晰,难以科学指导 RCP 作为替代原料制备水泥熟料以及通过多组分协同改善易烧性。

本工作通过改变 C–S–H 对石英的替代率,构建不同硅质组分赋存状态的水泥生料体系,以模拟 RCP 中硅质组分来源由石英主导向 C–S–H 主导的变化。通过热重分析–差示扫描量热法(TG–DSC)表征升温过程中的热行为,基于 Flynn–Wall–Ozawa (FWO)等转化率法分析熟料烧成过程的表现活化能与动力学特征,并结合不同温度煅烧后的矿物组成与含量变化,揭示主要硅酸盐矿物的反应路径与形成规律。

1 实验

1.1 原料与 C–S–H 的合成

所用 CaCO_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为麦克林(Macklin)分析纯试剂(纯度 $\geq 99\%$)。C–S–H 采用水热法合成: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与纳米 SiO_2 分别作为钙源与硅源,控制 CaO/SiO_2 的摩尔比为 1.2,在液固质量比(L/S)为 4.0 的去离子水中分散并搅拌均匀,浆体置于 150°C 反应 24 h 后进行冷冻干燥,所得固体磨细并过 200 目方孔筛备用。使用 X'pert Powder 型 X 射线衍射(XRD)仪进行测试($2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$),测试结果(图 1)表明产物为 C–S–H^[16](PDF 33–0306)。

为表征其高温转变,将其煅烧至 800°C 后发现 C–S–H 特征峰基本消失,表明其原有结构发生显著无序化; 900°C 及以上时,出现了硅酸二钙(C_2S , PDF 36–0642)与硅灰石($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, CS, PDF 43–1460)的特征峰,且随温度升高峰强增加^[17],对应的 C_2S 和 CS 的生成量增加。基于 Williamson–Hall 法^[18]计算, 1000°C 煅烧后 C_2S 与 CS 的平均晶粒分别约为 15 nm 和 50 nm。此外,C–S–H 在 950°C 煅烧至恒重后的质量损失为 22.1%。

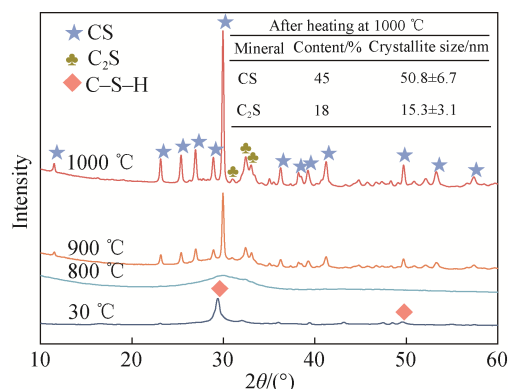


图 1 加热至不同温度后 C–S–H 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of C–S–H after heating at different temperatures

1.2 生料设计

为保证相同条件下评估硅质组分赋存状态的影响,固定硅率(SM)为 2.8、铝率(IM)为 1.8、石灰饱和系数(KH)为 0.91,设计了 5 组水泥生料(表 1),其中对照组(C0)以石英作为主要硅质原料,与 CaCO_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_2O_3 混合均匀,模拟传统水泥生料。实验组以 C–S–H 作为钙硅质原料,替代部分石英与 CaCO_3 ,替代率由 25%逐渐提高至 100%,并对各组原料用量进行微调校正,以保证各生料体系的目标化学组成保持一致。

表 1 不同 C–S–H 替代率下生料配比设计

Table 1 Mixture design of raw meals with different C–S–H contents

ID	Substitution rate	w(CaCO_3)/%	w(SiO_2)/%	w(C–S–H)/%	w($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/%	w(Fe_2O_3)/%
C0	0	78.79	10.17		9.15	1.89
C25	25	74.20	7.69	6.98	9.22	1.90
C50	50	69.54	5.17	14.07	9.29	1.92
C75	75	64.79	2.60	21.27	9.37	1.93
C100	100	60.05	0	28.62	9.45	1.95

Substitution rate is the substitution ratio of silicon elements in C–S–H for silicon elements in SiO_2 ; w is mass fraction.

1.3 生料热行为及烧成动力学

对 CaCO_3 配料与 CaO 配料的 2 种体系进行 DSC 对比(图 2),当采用 CaCO_3 配制生料时,DSC 曲线

在约 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ 仅出现较弱热效应(焓变约 3.2 J/g 生料),表明 CaCO_3 配料时热效应微弱。考虑到 CaCO_3 分解过程的强吸热可能掩盖固相反应过程的

相对微弱热信号, TG-DSC 测试中以 CaO 替代表 1 中的 CaCO_3 重新配料, 以提高热效应峰的分辨度, 并用于不同硅质赋存状态时的相对比较。TG-DSC 测试采用 NETZSCH STA 449 F3 型同步热分析仪进行: 取样量 (18.0 ± 0.5) mg, 保护气体为 N_2 。在 CaO 配料条件下, DSC 曲线在约 1310°C 出现与固相反应相关的明显放热事件(焓变约 9.4 J/g), 随后在 $1325\sim 1335^\circ\text{C}$ 、 $1365\sim 1390^\circ\text{C}$ 出现 2 个吸热峰, 这是由于液相熔化吸热和 C_3S 形成吸热。与 CaCO_3 配料相比, 使用 CaO 配料时 DSC 曲线的热效应更为显著, 表明该制样方法能更好地反映熟料形成过程中的热行为。

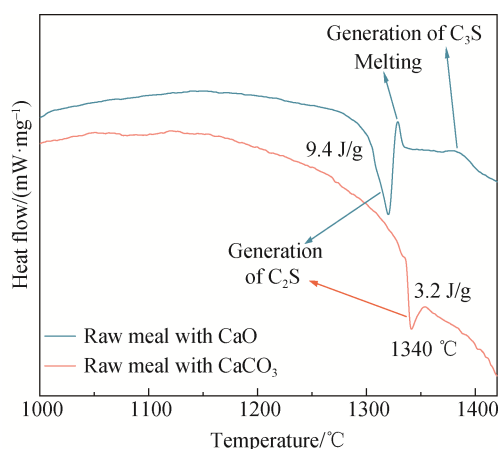


图 2 CaO 或 CaCO_3 配料时生料的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of raw meals with CaO or CaCO_3 during heating

动力学分析选取 C0 和 C100 生料, 以 5、10、15、20 K/min 的升温速率采集 TG-DSC 数据, 采集过程参考文献[19]。基于非等温动力学方程[式(1)]^[20]对实验数据进行拟合, 用于比较不同硅质赋存状态下反应的相对难易程度与动力学特征。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为 t 时刻的反应程度, 无量纲, 由 DSC 峰面积计算, 定义为 t 时刻累计吸/放热量与该过程总热量之比; T 为绝对温度, K; A 为指前因子, min^{-1} ; β 为加热速率, K/min; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314×10^{-3} kJ/(mol·K); $f(\alpha)$ 为微分形式的动力学模型。

熟料形成过程的表观活化能采用 FWO 等转化率法计算^[21], 不需要预设具体机理函数, 与 α 有关的项可并入截距常数项, 如式(2)所示。

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中: $G(\alpha)$ 为积分形式的动力学模型。

1.4 熟料制备及测试方法

按表 1 称取各原料并配制生料, 在混料机中混合 12 h。随后将生料与无水乙醇按质量比为 10 : 1 混合均匀, 在 40 MPa 下保压 60 s 压制成 $\phi 30\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 的生料片, 105°C 下烘干 12 h。烧成在马弗炉中进行, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至目标温度; 样品在目标温度保温 2 min 以研究生料升温过程中的矿物演变, 1450°C 下另设 20 min 的保温组。保温结束后, 将熟料立即取出并空气急冷, 随后破碎粉磨备用。熟料的 $f\text{-CaO}$ 采用乙醇-乙二醇法测定。

熟料矿物组成测试: 非晶相含量采用内标法计算, 将熟料样品与内标 ZnO 按质量比为 9 : 1 混合磨细后进行 XRD 测试, 基于 Rietveld 法对矿物含量进行定量分析^[22], 拟合后 R_{wp} 范围为 3.6%~5.9% (平均为 4.6%), χ^2 (GOF) 范围为 1.62~2.35, 所有样品拟合结果可靠; 同时结合 Williamson-Hall 法对衍射晶粒尺寸进行表征。显微结构分析: 将破碎熟料用环氧树脂固化, 经 180~2400 目的砂纸逐级打磨并抛光, 使用质量分数为 1% 的氯化铵水溶液侵蚀 3~5 s 后, 采用 Leica DM2500 型偏光显微镜观察熟料中主要矿物的发育情况。

2 结果与讨论

2.1 硅质组分赋存状态对生料热行为的影响

石英作为硅质组分(C0)时, 其 DSC 曲线在 $845\sim 920^\circ\text{C}$ 、 $930\sim 970^\circ\text{C}$ 以及 $1280\sim 1315^\circ\text{C}$ 出现 3 个热效应事件(图 3), 分别对应 C_2S 的初步形成、中间相 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (C_2AS) 的形成以及 C_2S 的大量生成。在更高温度区, 在 $1315\sim 1335^\circ\text{C}$ 与 $1365\sim 1400^\circ\text{C}$ 出现 2 个显著吸热事件, 主要与液相生成/熔融过程及随后的 C_3S 形成相关^[23]。值得注意的是, $1280\sim 1315^\circ\text{C}$ 的放热峰与 $1315\sim 1335^\circ\text{C}$ 的吸热峰存在明显重叠, 表明接近 1300°C 时液相的出现促进传质过程, 推动固相反应进一步进行。为定量验证各热效应前后矿物组成的变化, 对不同温度煅烧后的 C0 样品(与热分析配比相同)进行 XRD 定量分析(表 2), 结果显示: 在 1000°C (T_1) 下仅生成少量 C_2S (约 3%), 而石英仍占 17%; 升温至 1270°C (T_2) 时 C_2S 含量增至 35.5%, 但石英仍有 7.3% 的残留; 继续升温至 1350°C (T_3) 时, 石英完全参加反应, C_2S 含量达 40.1%, 并开始形成 C_3S (21%); 1400°C (T_4) 下 C_3S 含量进一步增至 35%, C_3S 的形成更充分, DSC 曲线(图 3)在 $1365\sim 1400^\circ\text{C}$ 出现的吸热峰也验

证了该反应的发生。

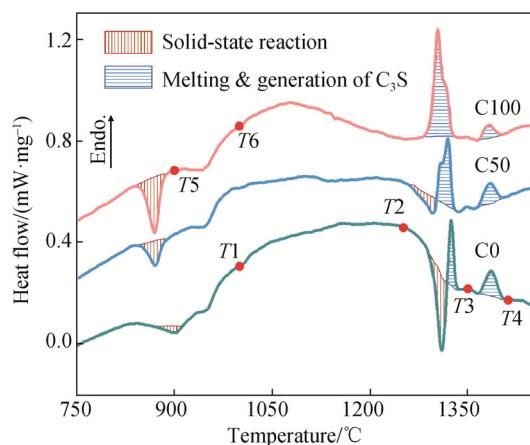


图3 不同C-S-H替代率下生料的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of raw meals with different C-S-H contents during heating

以C-S-H替代50%的SiO₂后(C50),未观察到C0中对应石英生成C₂S的放热峰(845~920 °C),而在840~885 °C处出现新的放热峰。该放热峰是由于C-S-H固相反应生成C₂S与CS,相比于对照组,固相反应放热峰的峰值温度由900 °C下降至870 °C。同时,峰形由宽而低转变为窄而高,表明C-S-H为硅质来源时固相反应可在更低温度下集中发生并释放更显著的热效应。与此同时,由于C50生料中石英含量降低,C₂S大量形成的放热峰(1280~1315 °C)强度明显减弱;而液相生成及C₃S形成相关的吸热峰(1305~1335 °C)的强度显著增加,且峰值温度由1325 °C降低至1318 °C,表明C₃S形成的温度降低、反应更为活跃。

表2 不同温度煅烧后生料样品的主要含硅矿物含量

Table 2 The contents of silicates in raw meals after heating at selected temperatures

ID	Heating temperature/°C	w(Quartz)/%	w(C ₂ AS)/%	w(C ₂ S)/%	w(CS)/%	w(C ₃ S)/%
C0	1000 (T1)	17.3	1.6	2.8		
	1270 (T2)	7.3		35.5		
	1350 (T3)			40.1		21.3
	1400 (T4)			33.3		35.0
C100	900 (T5)			11.9	9.0	
	1000 (T6)		4.4	14.1	12.1	

Note: The data come from the ingredient system used for thermal analysis, with CaO replacing CaCO₃.

C-S-H完全替代SiO₂(C100)后,固相反应的放热峰(840~885 °C)强度进一步增加,而石英参与反应导致的高温放热峰(1280~1320 °C)消失。与此同时,与

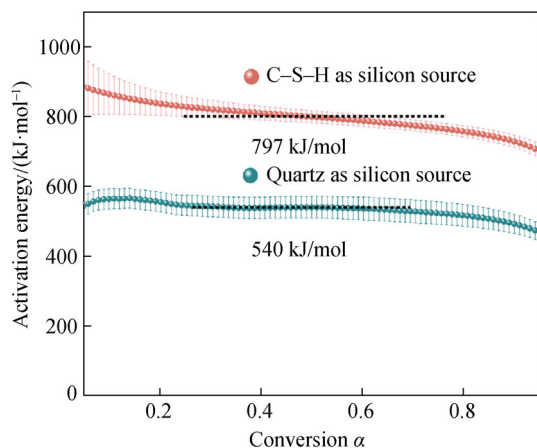
液相生成及C₃S形成有关的吸热峰(1285~1330 °C)强度及面积均明显增加,且峰值温度由对照组的1325 °C降低至1315 °C。取DSC曲线上不同温度处理后的样品进行物相分析,发现900 °C(T5)处理后样品中C₂S含量已达11.9%,表明C₂S含量短时间内增加明显,而对照组在1000 °C时C₂S含量仅2.8%。综上,硅质来源由石英变为C-S-H时有助于C₂S的低温、集中反应,并降低与液相生成及C₃S形成过程的温度,从而有利于推进熟料烧成反应的进行。

2.2 硅质组分赋存状态对反应动力学的影响

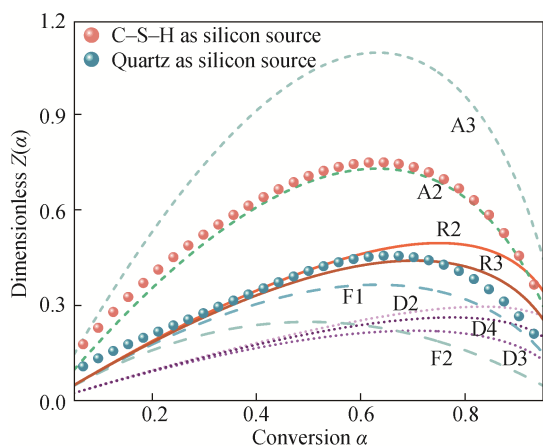
为避免C0在1280~1335 °C区间放热与吸热峰明显重叠造成的分峰不确定性,本工作动力学分析仅针对低温固相反应放热峰(样品C0: 845~920 °C;样品C100: 840~885 °C)。当以SiO₂为硅质组分时,C₂S初步形成的表观活化能随反应程度增加呈下降趋势,在反应的早期阶段($\alpha < 0.2$)表观活化能为(568±22) kJ/mol(图4a),在0.2< α <0.8时活化能稳定在(540±12) kJ/mol。进一步将实验数据与典型固相反应标准模型进行对比(图4b),发现C₂S的形成动力学最接近相界面反应(R3)模型^[24],其动力学积分形式为 $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/3}$,表明该阶段的反应过程更接近相界面反应控制。当以C-S-H为硅质来源时,C₂S形成的表观活化能在主要反应阶段(0.2< α <0.8)稳定在(797±8) kJ/mol,较以SiO₂为硅质来源时高约250 kJ/mol。较高的活化能反映出,C-S-H升温过程中伴随无序化、结构重排及再结晶转变等过程,其向晶态硅酸盐矿物转变需要克服额外的势垒;同时需要指出的是,SiO₂体系中活化能对应C₂S的初步形成阶段,所需克服的势垒较低。C-S-H参与固相反应时反应机理更接近Avrami-Erofeev成核与生长模型,该模型通常用于描述成核与界面反应控制的转变过程^[24],其动力学积分形式为 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$, n 为动力学指数。当反应程度较低时,反应机理更接近Avrami-Erofeev(A3)模型($n \approx 3$),而在更高转化率区间($\alpha > 0.2$)更符合Avrami-Erofeev(A2)模型($n \approx 2$)。该 n 值变化在固相反应中常与成核速率、产物层增长以及有效反应界面演化相关。

尽管C-S-H体系由于结构重排表现出较高的表观活化能,但其在纳米尺度上缺陷丰富且结构无序,这一特征有助于增加有效反应界面,进而促进反应发生,使指前因子lnA由54.5大幅提升至84.0。由Arrhenius关系 $k(T)=A\exp(-E/RT)$ 可知:相同温度

下更高的 $\ln A$ 将提高表观速率常数 $k(T)$, 一定程度上补偿较高的活化能对反应速率常数的不利影响。按相应的 $f(\alpha)$ 计算可得: 当 $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且 $\alpha=0.5$ 时, 反应速率 $(d\alpha/dt)$ 由 0.43 min^{-1} 显著增加至 7.60 min^{-1} (约 18 倍)。因此, 相较石英体系, 以 C-S-H 为硅质来源时表现出更高的反应速率, 反应推进明显加快。



(a) Activation energy



(b) Comparison between experimental data and theoretical models

Note: $Z(\alpha)$ is the dimensionless kinetic master plot function, defined as $Z(\alpha)=f(\alpha)G(\alpha)$. A, D, F and R denote the Avrami-Erofeev, diffusion-controlled, reaction-order and phase-boundary-controlled models, respectively; the numbers indicate specific submodels. The theoretical curves shown correspond to A2-A3, D2-D4, F1-F2, and R2-R3.

图 4 SiO_2 或 C-S-H 作为硅质来源时 C_2S 形成过程的动力学特征

Fig. 4 Kinetic results of C_2S formation using quartz or C-S-H as the silicon source

2.3 硅质组分赋存状态对熟料矿物演变的影响

为揭示不同硅质赋存状态下硅酸盐矿物的形成路径与演变规律, 首先对 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后的样品的 XRD 进行对比(图 5)。样品 C0 在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧后主要矿物有 SiO_2 、 CaCO_3 与 CaO , 未观察到 C_2S 特征峰,

说明该温度下石英未发生反应。相比之下, 样品 C50 中出现 C_2S ($2\theta=32.3^{\circ}$ 、 33.3° 、 41.3°)与 CS ($2\theta=25.5^{\circ}$ 、 30.1°)特征峰, 说明引入高反应活性的 C-S-H 可在较低温度下发生固相反应并促进硅酸盐矿物生成。样品 C100 中 C_2S 与 CS 特征峰的强度进一步增强, 表明 C-S-H 作为硅质来源后, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下已形成较多硅酸盐矿物。

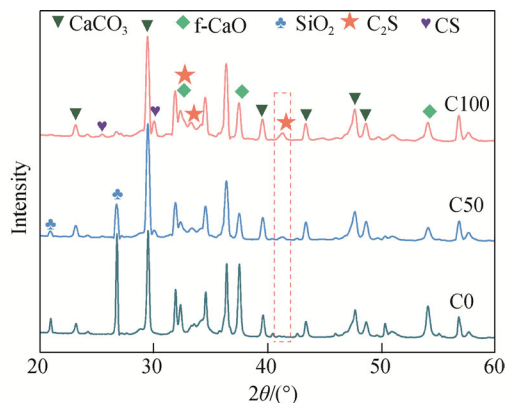


图 5 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧后生料的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of raw meals after heating at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

进一步采用 Rietveld 法量化不同温度下熟料的矿物组成, 以分析烧成过程中硅酸盐矿物的演变(图 6)。 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下随着 C-S-H 对 SiO_2 替代率由 0% 提升至 50%, 煅烧样品中 C_2S 含量由 0% 增加至 11%, CS 含量由 0% 增至约 1.9%; 随着替代率进一步提高至 100%, C_2S 含量增至 17%, CS 含量增至 12%。该结果表明: 低热稳定性的 C-S-H 经历脱水、结构无序化及再结晶等过程, 可在较低温度下产生活性钙硅质并生成 C_2S 与 CS , 同时 C-S-H 颗粒表面生成的活性硅氧结构单元与 CaCO_3 分解产生的 CaO 更容易发生固相反应, 加速 C_2S 的形成。当温度升至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 样品 C0 中 C_2S 含量约 9%, 该阶段硅酸盐相的生成除石英参与外, 还与高岭土解聚并释放活性铝硅有关, 从而生成 C_2S 与 C_2AS 。随着 C-S-H 替代率增加, 煅烧样品中 C_2S 含量由 9% 增至 25%。进一步升温至 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 随着 C-S-H 替代率增加, C_2S 含量由 16% 显著升高至 40%, 而 CS 被消耗生成 C_2S , 最大含量降至 3% 以下。相比之下, 以石英为硅质的生料 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧后仍残留 5% 以上的 SiO_2 未参与反应, 进一步印证石英体系的固相反应活性与反应完成度较低。

煅烧温度升至 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 随着 C-S-H 替代率增加, 样品中 C_2S 含量由 41% 增至 55%, 同时中间相 (C_4AF 与 C_3A) 含量增加(合计 12%~14%, 图 7a)。值

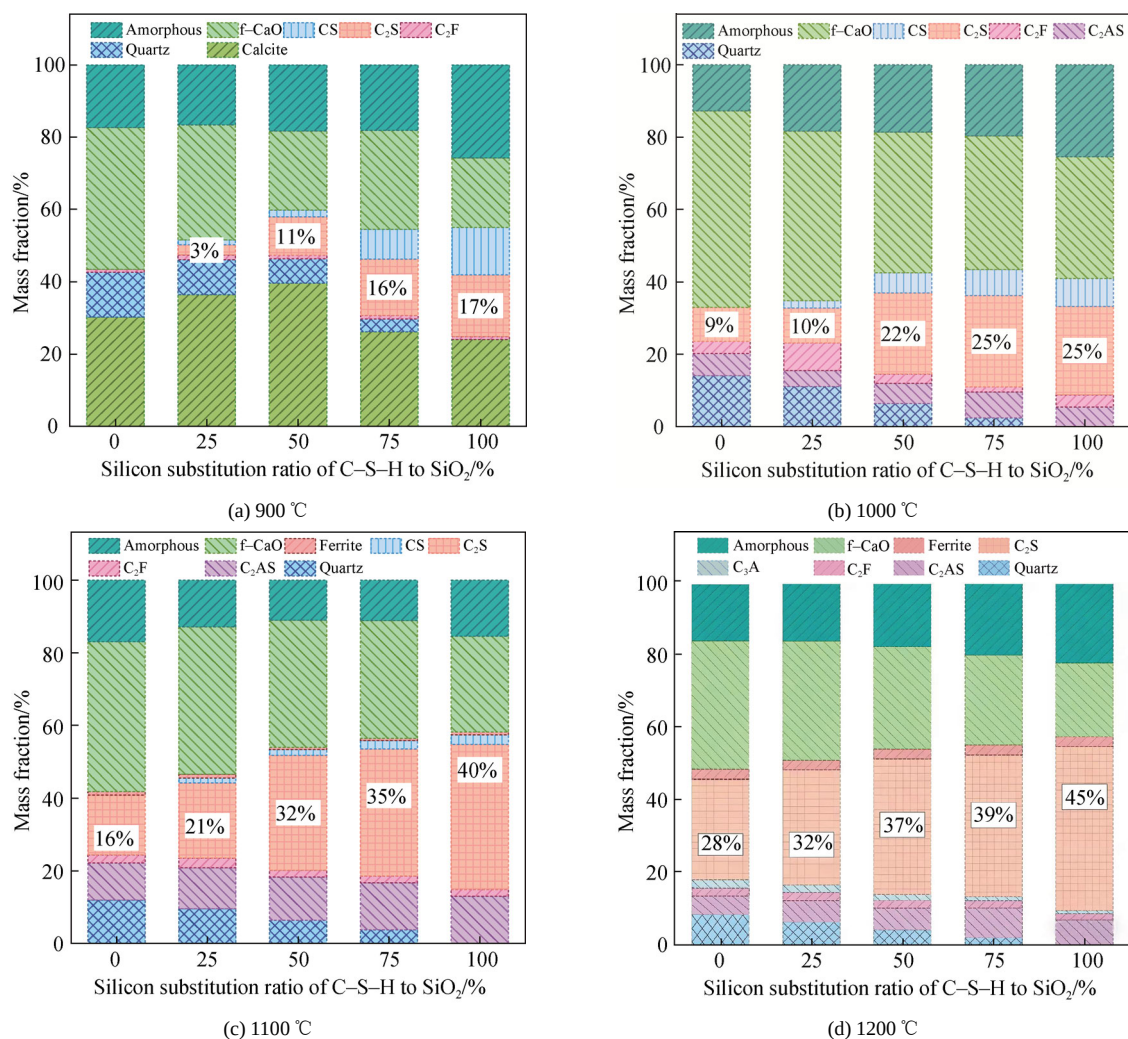


图6 生料煅烧后的矿物组成

Fig. 6 Normalized mineral compositions of raw meals after heating

得注意的是,在C-S-H替代率较低样品(样品C0、样品C25)中仍存在约2%~3%的SiO₂残留,表明石英尚未完全参与固相反应。在更高煅烧温度下(1350~1450 °C),随C-S-H替代率提高,熟料中f-CaO与C₂S含量持续降低,而C₃S含量持续增加。例如在1350 °C时,熟料中C₂S含量由34% (样品C0)降至24% (样品C100) (图7b),f-CaO含量由8.0%降至4.5% (图7f),而C₃S含量由23%提升至38%。该现象可归因于:C-S-H为硅质来源时,C₂S在较低温度即可充分生成并在随后的液相环境中与CaO具有更大的接触面积,从而促进CaO+C₂S→C₃S反应并提高C₃S的生成量。

同时可以观察到,随着烧成温度的进一步升高及反应时间的延长,C-S-H对C₃S形成的促进作用减弱。1350 °C下,样品C100中C₃S含量比样品C0高约15%,而升温至1450 °C后两者差异缩小至约7%,表明更高的温度与更长的反应时间使体系

逐渐接近热力学平衡态(C₃S含量接近设计值),从而削弱了C-S-H带来的促进效应。对于1450 °C延长保温时间至20 min的样品,熟料中部分铝酸盐/硅酸盐进入液相并在急冷后以玻璃相形式存在,导致C₃A矿物含量由约8%降至约3%,同时非晶相含量升至20%以上。综上,硅质来源由石英转为C-S-H可显著促进烧成过程并改善易烧性,在同等烧成条件下促进主要硅酸盐矿物(C₂S与C₃S)的形成。

2.4 硅质组分赋存状态对熟料微结构的影响

当C-S-H替代率不超过50%时,C₂S的衍射晶粒尺寸稳定在约80 nm (图8a);当C-S-H完全替代SiO₂ (样品C100)时,C₂S晶粒尺寸降至66 nm。这主要是由以下2点导致:1) C-S-H具有缺陷含量丰富且结构无序的特征,可以为固相反应过程中提供更多潜在成核位点,提高C₂S的成核密度;2) 相较于石英,C-S-H体系在中低温下更早进入C₂S的

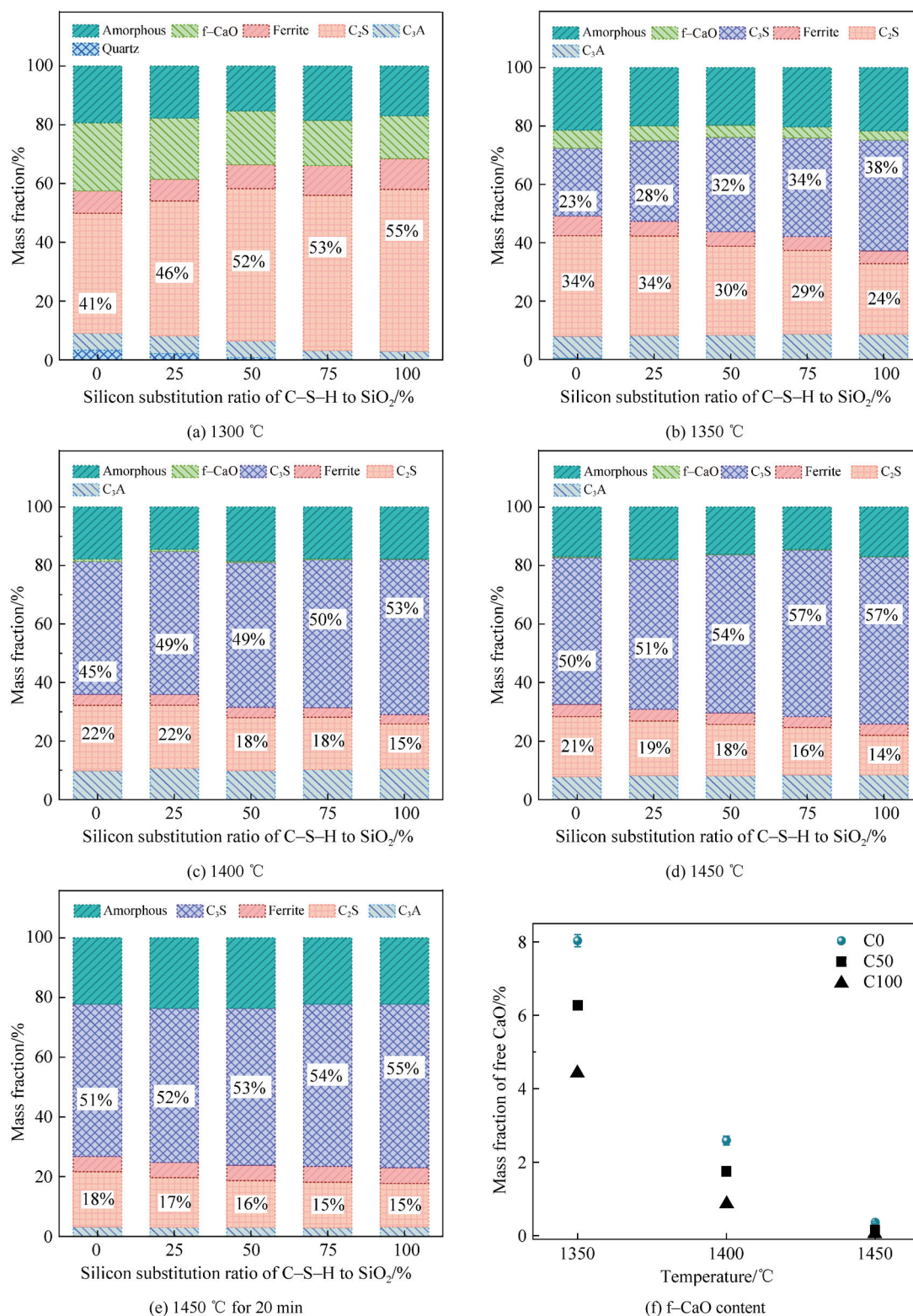


图 7 生料煅烧后的物相组成与 f-CaO
Fig. 7 Normalized mineral compositions and f-CaO content of raw meals after heating

形成过程, C_2S 晶体生长的动力学受限, 使得 C_2S 的形成具有“多点成核、有限生长”的特点, 因而具有更小的晶粒尺寸。熟料中 C_3S 的晶粒尺寸随 C-S-H 替代率增加亦呈现降低趋势: 当替代率不超

过 50% 时, C_3S 的晶粒尺寸维持在约 160 nm (图 8b); 当 C-S-H 替代率增加至 100% 时, C_3S 晶粒尺寸显著降低至约 121 nm。这一结果表明: 以 C-S-H 为硅质来源时, 前期形成的细晶粒尺寸的 C_2S 能够在

液相环境下提供更大的有效接触面积, 增加 C_3S 成核密度, 更高的成核密度抑制单个 C_3S 晶体的过度生长, 实现 C_3S 的晶粒细化。硅酸盐矿物晶粒细化

会增大比表面积并提高离子溶出速率, 理论上可促进早期水化动力学, 对熟料矿物活性提升具有潜在优势。

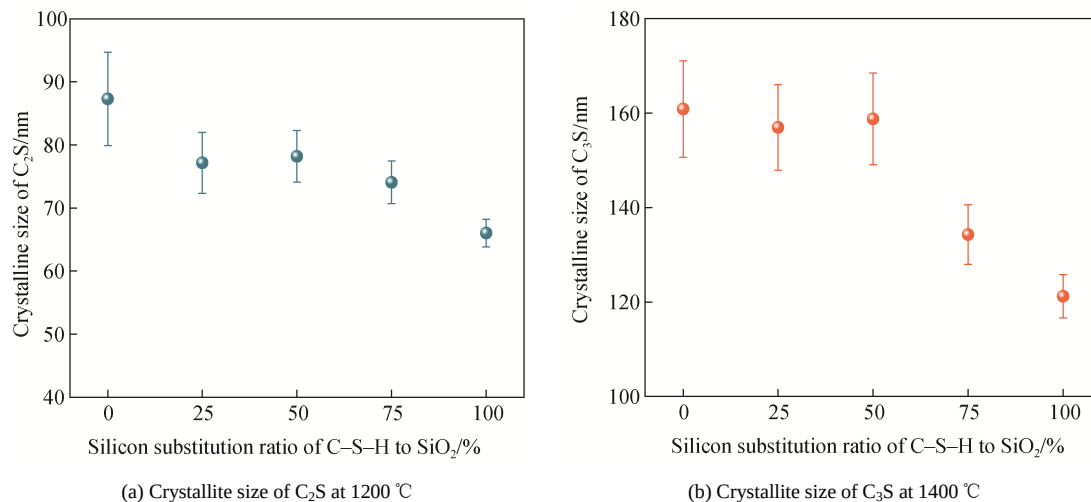


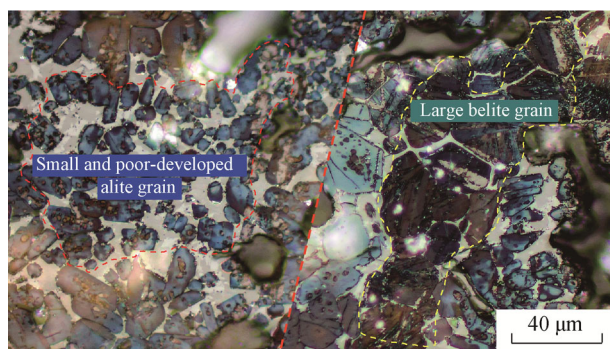
图8 生料煅烧至 1200 °C 时 C_2S 晶粒尺寸和煅烧至 1400 °C 时 C_3S 晶粒尺寸

Fig. 8 Crystallite size of C_2S at 1200 °C and C_3S at 1400 °C

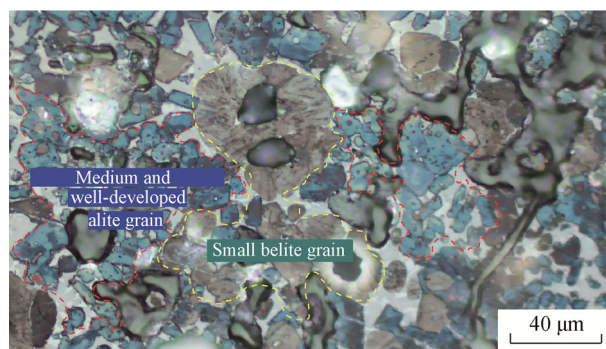
为进一步对上述晶粒尺度变化进行验证, 采用岩相法观察熟料显微结构(图 9)。以石英为硅质组分时, 熟料中贝利特矿物呈团聚状集中分布, 颗粒尺寸相对较大; 而阿利特矿物平均尺寸相对较小, 且部分阿利特颗粒内部可见未完全反应的贝利特残留。这是由于石英为架状硅酸盐结构, $Si-O$ 键断裂难度大, 同时石英颗粒与活性 CaO 的接触界面受限, 导致可用于形成 C_2S 的有效成核位点数量较少、成核密度低, 进而表现为贝利特颗粒偏粗; 同时石英反应活性低, 液相出现后

仍有部分 SiO_2 未完全反应, 导致 $C_2S+CaO \rightarrow C_3S$ 转化的有效反应时间缩短、晶体生长不足, 导致阿利特矿物尺寸较小。

相比之下, 以 C-S-H 为硅质来源时, 贝利特矿物的颗粒明显细化, 阿利特矿物形貌更规整且尺寸分布更均匀, 阿利特颗粒内部基本不见贝利特残留。这表明 C-S-H 通过增加 C_2S 成核密度细化贝利特颗粒, 同时由于固相反应提前发生, $C_2S \rightarrow C_3S$ 的有效反应时间延长, 在液相参与下更有利于 C_3S 的发育, 从而形成了形貌规整、发育充分的阿利特。



(a) C0



(b) C100

图9 SiO_2 或 C-S-H 作为硅质组分时熟料的岩相照片

Fig. 9 Microscopy images of clinker using SiO_2 or C-S-H as the silicon source

2.5 硅质组分赋存状态对熟料矿物演变的影响机制

以石英为硅质组分时, 石英为典型架状硅酸盐, $Si-O-Si$ 结构稳定、反应活性低。煅烧温度超过约 900 °C, 石英主要在颗粒表面局部发生 $Si-O$ 键断裂, 仅形成有限的反应性硅氧结构单元。同时,

其与 CaO 的固相反应受界面反应面积与传质过程限制, 导致 C_2S 成核密度较低。成核位点不足, 使得少量 C_2S 晶核在后续升温过程中持续生长, 进而表现为贝利特颗粒偏粗。此外, 固相反应速率较低, 导致液相出现(1300 °C)后仍可观察到残余 SiO_2

(图 10), 从而缩短 C_2S 向 C_3S 转化的有效时间, 使阿利特发育受限且颗粒尺寸较小。

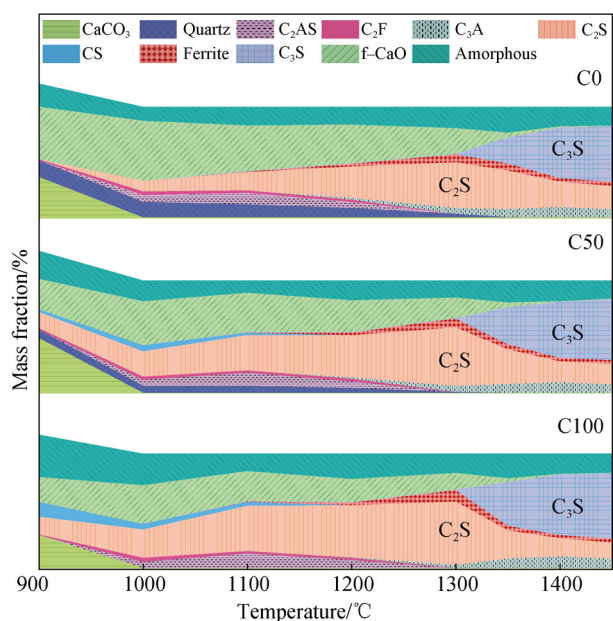


图 10 SiO_2 或 C-S-H 作硅质组分时生料煅烧后矿物组成随温度的演变

Fig. 10 Mineral evolution of clinker using SiO_2 or C-S-H as the silicon source

相比之下, 当以 C-S-H 为硅质来源时, 在相同温度下 C_2S 的形成得到促进(图 10), C_2S 的可检出

生成温度降至约 900 °C(此时 C_2S 含量超过 10%)。这一促进效应可归因于以下 3 个方面:

1) 更高的反应活性。C-S-H 为缺陷含量丰富的层状硅酸盐结构, 升温至 500~700 °C 即可发生结构无序化, 伴随着硅氧链的断裂, 从而更易形成活性钙硅质并降低固相反应温度^[25]。

2) 更低的成核难度。C-S-H 在约 900 °C 左右再结晶生成细小的 C_2S 微晶^[26](如图 11), 这些早期生成的微晶可作为后续固相反应的成核位点, 提高 C_2S 的成核密度并实现贝利特细化。

3) 更少的 CaO 扩散需求。在以 SiO_2 为硅质组分时, 生成 1 mol 的 C_2S 理论上需要 2 mol 的 CaO 迁移至反应界面并参与反应; 而本研究中 C-S-H 的 CaO/ SiO_2 摩尔比为 1.2, C-S-H 自身已提供部分 CaO, 因此每生成 1 mol 的 C_2S 理论上额外所需 CaO 仅为 0.8 mol。由此, 外部 CaO 的长程扩散需求及扩散距离均降低, 同时 C-S-H 在微观尺度上的多孔结构可减少 CaO 传质阻力, 有利于提升固相反应速率。

基于上述机制, C-S-H 不仅促进 C_2S 提前形成并实现晶粒细化, 在随后的液相环境中, C_2S 更大的晶粒表面积提升 $CaO + C_2S \rightarrow C_3S$ 的反应几率, 降低 C_3S 的成核难度并细化 C_3S 晶粒。与石英体系相比, 在相同烧成温度范围(1350~1450 °C), C-S-H 作为硅质来源时 C_3S 含量提高约 5%~15%, 阿利特

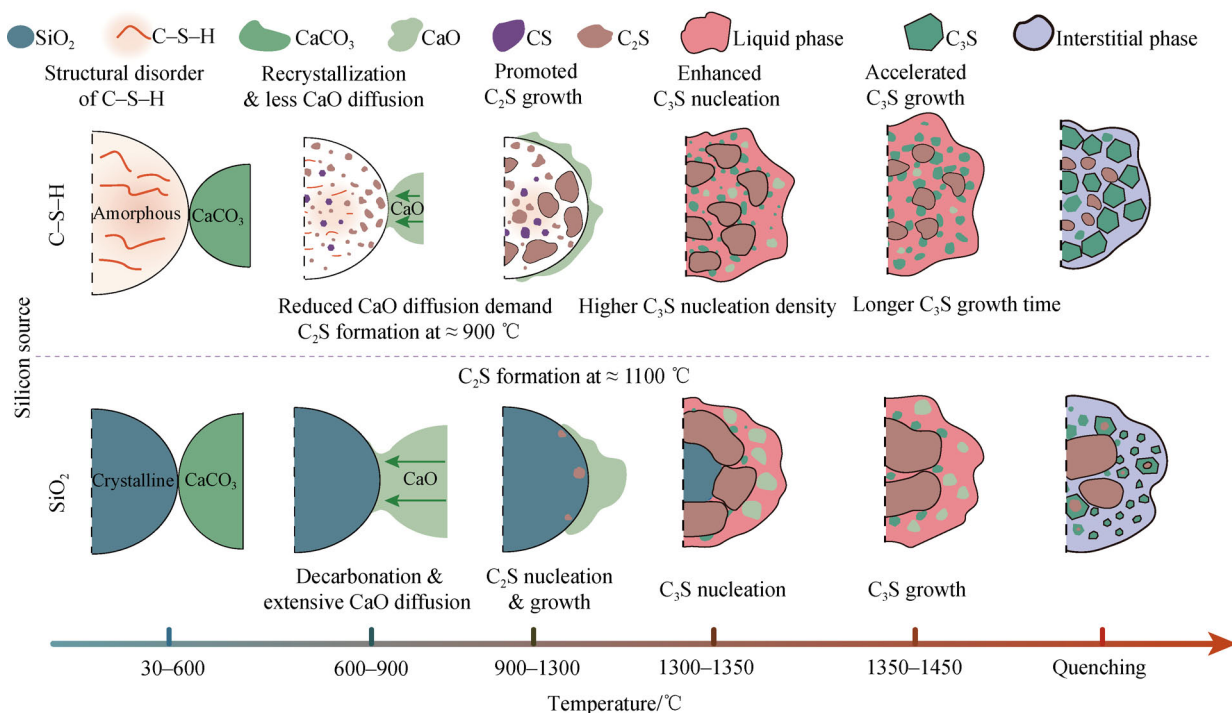


图 11 生料中硅质组分赋存状态对硅酸盐矿物形成过程的影响机制

Fig. 11 Mechanism of silicon source in raw meals on the formation of silicates during clinkering

发育更充分, 且 C_3S 晶粒尺寸由约 160 nm 细化至约 121 nm。因此, 在以再生微粉设计水泥生料时, 伴随引入的 C–S–H 有助于提升生料易烧性, 并优化硅酸盐矿物的形成与微结构, 为再生微粉在低碳熟料生产中的高效利用提供了理论支撑与配料思路。

3 结论

本工作通过改变 C–S–H 对 SiO_2 的替代率模拟不同硅质赋存状态的再生微粉, 系统研究了硅质来源对熟料烧成热行为、反应动力学与矿物演变的影响, 为后续真实 RCP 中硬化浆体含量对生料设计的影响提供参考。主要结论如下:

1) 石英作硅质组分配置生料时, C_2S 初步形成对应的放热峰峰值约为 900 °C, 其在主要反应阶段的表观活化能约为 540 kJ/mol。以 C–S–H 为硅质来源时, 固相反应放热峰峰值降至约 870 °C, 主要反应阶段的动力学行为更符合 Avrami–Erofeev (A2) 模型, 指前因子 $\ln A$ 由 54.5 提升至 84.0, 瞬时反应速率($T = 900$ °C, $\alpha=0.5$ 时)由 0.43 min^{-1} 显著增至 7.60 min^{-1} 。

2) C–S–H 作硅质组分配置生料时, XRD 分析结果发现 C_2S 的形成温度由 1000~1100 °C 降至 900 °C; 并在相同烧成温度下表现为更高的硅酸盐矿物生成量(提高 5%~24%)与更低的 f–CaO, 具有更好的易烧性与更高的反应速率。

3) 随着 C–S–H 替代率提高, 1200 °C 下 C_2S 的晶粒尺寸由 87 nm 细化至 66 nm, 1400 °C 下 C_3S 的晶粒尺寸也由 160 nm 降至 121 nm; 岩相观察进一步表明, C–S–H 作硅质来源时熟料中贝利特颗粒更细化, 阿利特的形貌更规整、生长更充分。整体上, C–S–H 可促进硅酸盐矿物的形成与微结构优化, 为 RCP 在低碳熟料制备中的配料设计与烧成制度优化提供了实验依据与机制解释。

参考文献:

- [1] AITCIN P C. Cements of yesterday and today concrete of tomorrow[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(9): 1349–1359.
- [2] ARANDA USÓN A, LÓPEZ–SABIRÓN A M, FERREIRA G, et al. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2013, 23: 242–260.
- [3] DU J P, ZHANG T S, CHEN P X, et al. Phase separation of recycled concrete powder during grinding and consequent influences on its hydration behaviors in cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 142: 105203.
- [4] 缪昌文, 穆松. “双碳”目标下水泥基材料绿色低碳路径思考与展望[J]. *未来城市设计与运营*, 2022(2): 10–16.
- [5] GAO W B, LI C, REN Q, et al. A review on carbon–neutral valorization of industrial solid waste in low–carbon binders[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 494: 143374.
- [6] 姜义, 马梓涵, 申培亮, 等. 废弃混凝土碳化资源化技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2433–2445.
- [7] JIANG Yi, MA Zihan, SHEN Peiliang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(9): 2433–2445.
- [8] SCHOON J, DE BUYSSER K, VAN DRIESSE I, et al. Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 58: 70–80.
- [9] GASTALDI D, CANONICO F, CAPELLI L, et al. An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 61: 29–35.
- [10] SNELLINGS R, DE SCHEPPER M, DE BUYSSER K, et al. Clinkering reactions during firing of recyclable concrete[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(5): 1741–1749.
- [11] 王忠祥. 利用电石渣生产水泥的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- [12] WANG Zhongxiang. Study of cement production based on calcium carbide sludge[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005.
- [13] 赵晓悦, 任雪红, 张磊, 等. 晶种对硫铝改性低钙硅酸盐水泥熟料烧成的影响及机理[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(1): 37–46.
- [14] ZHAO Xiaoyue, REN Xuehong, ZHANG Lei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(1): 37–46.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] YU Z Q, ZHU C, LU T, et al. Impact of high–magnesium limestone combined with ion doping on the mineralogical characteristics and properties of cement clinker[J]. *Constr Build Mater*, 2025, 482: 141606.
- [18] 朱哲誉, 王中平, 周玥, 等. 硅酸盐水泥水化产物微纳结构的原位研究[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(8): 1699–1705.
- [19] ZHU Zheyu, WANG Zhongping, ZHOU Yue, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(8): 1699–1705.
- [20] TAJUELO RODRIGUEZ E, GARBEV K, MERZ D, et al. Thermal stability of C–S–H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C–(A)–S–H(I) models to synthetic C–S–H[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 93: 45–56.
- [21] SHEN X Y, FENG P, LIU X, et al. New insights into the non–classical nucleation of C–S–H[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 107135.
- [22] 欧阳世翕. CSH 体系若干特性研究[J]. *武汉工业大学学报*, 1987, 9(3): 315–338.
- [23] OUYANG Shixi. *J Wuhan Univ Technol*, 1987, 9(3): 315–338.
- [24] WILLIAMSON G K, HALL W H. X–ray line broadening from fided aluminium and wolfram[J]. *Acta Metall*, 1953, 1(1): 22–31.
- [25] VYAZOVKIN S, CHRISSAFIS K, DI LORENZO M L, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations[J]. *Thermochim Acta*, 2014, 590: 1–23.
- [26] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. *Thermochim Acta*, 2011, 520(1–2): 1–19.
- [27] LIANG Y G, CHENG B J, SI Y B, et al. Thermal decomposition

- kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis[J]. *Renew Energy*, 2014, 68: 111–117.
- [22] ARANDA M A G, DE LA TORRE A G, LEON-REINA L. Rietveld quantitative phase analysis of OPC clinkers, cements and hydration products[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2012, 74(1): 169–209.
- [23] LUO L, ZHANG Y M, BAO S X, et al. Utilization of iron ore tailings as raw material for Portland cement clinker production[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2016, 2016: 1596047.
- [24] KHAWAM A, FLANAGAN D R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(35): 17315–17328.
- [25] LI Y Q, MI T W, LIU W, et al. Chemical and mineralogical characteristics of carbonated and uncarbonated cement pastes subjected to high temperatures[J]. *Compos Part B Eng*, 2021, 216: 108861.
- [26] ZHENG Q, JIANG J Y, LI X L, et al. *In situ* TEM observation of calcium silicate hydrate nanostructure at high temperatures[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 149: 106579.

作者贡献声明:

王金楠: 提出研究方向、设计框架、撰写论文初稿

张同生: 完善论文框架、论文修订

韦江雄: 框架设计、方法学指导

姚凯凯: 实验支持、方法学指导

任雪红: 完善论文、论文修订

余其俊: 框架设计、方法学指导

Role of Calcium Silicate Hydrate as Silicon Source in Clinkering: Mineral Evolution and Kinetics

WANG Jinnan^{1,2}, ZHANG Tongsheng^{1,2}, WEI Jiangxiong², YAO Kaikai³, REN Xuehong⁴, YU Qijun²

(1. State Key Laboratory of Subtropical Building and Urban Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. China Railway (Guangzhou) Investment & Development Co., Ltd., Guangzhou 510308, China; 4. China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, Portland cement production in China has exceeded 1.8 billion tonnes per year, while CO₂ emissions from limestone decarbonation and fuel combustion remain high (*i.e.*, ~1.1 billion tonnes), accounting for ~8% of the national total. Replacing limestone with Ca-rich, non-carbonate solid wastes (*e.g.*, recycled concrete powder, RCP) represents a promising pathway toward low-carbon clinker production. The RCP mainly consists of quartz and hardened cement paste. The RCP with higher paste fractions is reported to have lower clinker formation temperatures. Previous studies indicate that Ca(OH)₂, unhydrated clinker particles, and certain minor elements (*e.g.*, S) can facilitate clinkering. C–S–H is a dominant phase in hardened cement paste (>55%). Upon heating (~500–700 °C), C–S–H undergoes dehydration and structural depolymerization/rearrangement, potentially generating reactive Ca–Si intermediates that may affect clinkering reactions. However, most previous work treated a hardened cement paste as an integrated entity, and the specific role of C–S–H in governing clinker mineral formation, reaction kinetics, and microstructural evolution remains insufficiently understood.

To decouple the multiphase effects of RCP, this study used synthetic C–S–H to replace quartz, thereby isolating the contribution of C–S–H to clinkering reactions, phase evolution, and kinetics.

Methods C–S–H was hydrothermally synthesized using Ca(OH)₂ and SiO₂ nanoparticles at a CaO/SiO₂ molar ratio of 1.2. Its thermal evolution was preliminarily characterized by X-ray diffraction (XRD). C–S–H lost a long-range order at ~800 °C and recrystallized into C₂S and wollastonite (CS) after heating to 900 °C. At 1000 °C, the crystallite sizes were ~15 nm for C₂S and ~50 nm for CS (the Williamson–Hall method).

Five raw meals were designed with a silica modulus (SM) of 2.8, an alumina modulus (IM) of 1.8, and a lime saturation factor (KH) of 0.91. The reference mix used analytical-grade SiO₂ together with CaCO₃, Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, and Fe₂O₃. In the remaining mixes, C–S–H progressively replaced SiO₂ (and the corresponding fraction of CaCO₃), with increasing the silicon substitution ratio of C–S–H to SiO₂ from 25% to 100% (on a Si basis). Pellets (Φ 30 mm × 7 mm) were pressed at 40 MPa, dried at 105 °C, heated in a muffle furnace at 10 °C/min to selected temperatures, and followed by air quenching.

The phase evolution of clinkers was quantified by X-ray diffraction (XRD) coupled with Rietveld refinement using the ICSD structure models and ZnO as an internal standard. To suppress the dominant endotherm from CaCO₃ decarbonation and enhance clinkering-related thermal signals at a high temperature, CaO was used instead of CaCO₃ in the tests of thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG–DSC), and the derived kinetic parameters were interpreted comparatively as apparent values. The non-isothermal TG–DSC measurements were performed at 5–20 K/min in N₂, and apparent activation energies and kinetic models were evaluated by the Flynn–Wall–Ozawa (FWO) isoconversional method.

Results and discussion Introducing C–S–H into raw meals produces a pronounced exothermic peak associated with C₂S formation at ~870 °C, consistent with the low-temperature decomposition and recrystallization behavior of C–S–H. When quartz serves as a silicon source, C₂S formation kinetics are well described by a phase-boundary-controlled (R3) model, with an apparent activation

energy of 540 kJ/mol. In contrast, when C–S–H serves as a silicon source, the best-fit model shifts to the Avrami–Erofeev (A2), and the higher activation energy (797 kJ/mol) can be attributed to a structural rearrangement coupled with C–S–H recrystallization. The Arrhenius analysis further shows that $\ln A$ increases from 54.5 to 84.0; accordingly, the instantaneous reaction rate (da/dt) at $\alpha = 0.5$ and $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ increases from 0.43 to 7.60 min^{-1} , indicating a great kinetic compensation effect likely associated with the disordered/nanostructured nature of C–S–H and the enlarged effective reaction interface.

Consistently, the XRD-detectable onset temperature for C_2S formation decreases from 1000–1100 $^{\circ}\text{C}$ (quartz) to 900 $^{\circ}\text{C}$ (C–S–H), and the C_2S content is increased by 10–24% at the same sintering temperatures (*i.e.*, 900–1300 $^{\circ}\text{C}$). The incorporation of C–S–H also increases the C_3S content by 5–15% at 1350–1450 $^{\circ}\text{C}$. Moreover, a high defect density of C–S–H and nanocrystal formation during heating contributes to crystallite refinement, reducing the C_2S crystallite size from 87 nm to 66 nm and the C_3S size from 160 nm to 121 nm.

Mechanistically, C–S–H enhances clinker burnability *via* (i) structural depolymerization/rearrangement at a lower temperatures, (ii) a higher defect density and early formation of nanocrystalline products that promote $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ nucleation, and (iii) a reduced effective CaO transport requirement because C–S–H (at Ca/Si ratio of 1.2) supplies part of the Ca needed for C_2S formation, thereby shortening the effective CaO diffusion distance.

Conclusions Using C–S–H as a silicon source could markedly accelerate solid-state reaction kinetics (0.43 $\text{min}^{-1} \rightarrow 7.60\text{ min}^{-1}$), lower the XRD-detectable onset temperature of C_2S formation (1000–1100 $^{\circ}\text{C} \rightarrow 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), and promote the formation of both C_2S and C_3S . In addition, the recrystallization products of C–S–H provided abundant nucleation sites and led to refined silicate crystallites. These findings could offer a mechanistic guidance for clinkering with RCP containing high hardened cement paste (C–S–H-rich) fractions toward low-carbon clinker production.

Keywords recycled concrete powder; calcium silicate hydrate; mineral evolution; reaction kinetics