

文章编号:1007-9629(2024)12-1081-09

硅酸盐水泥熟料矿物结构调控与熟料烧成

张文生*, 栾政彬, 曹立学, 翟牧楠, 任雪红

(中国建筑材料科学研究总院有限公司 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

摘要:水泥发明 200 年以来,硅酸盐熟料矿物结构调控和熟料烧成领域得到了大量研究,积累了丰富的理论成果和实践经验.本文综述了硅酸三钙、硅酸二钙和铁铝酸四钙等熟料矿物晶体结构与水化活性的调控方法,原料特性、离子固溶、煅烧制度等因素对硅酸盐熟料烧成的影响规律,以及工业生产硅酸盐熟料的发展现状.在此基础上,指出了当下研究的不足和未来发展方向,以期对硅酸盐水泥熟料体系的创新发展提供指导.

关键词:硅酸盐水泥熟料;矿物结构;离子固溶;熟料烧成

中图分类号:TQ172.71

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.12.002

Mineral Structure Regulation and Clinker Formation of Portland Cement

ZHANG Wensheng*, LUAN Zhengbin, CAO Lixue, ZHAI Munan, REN Xuehong

(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China)

Abstract: In the 200 years since the invention of cement, extensive research has been undertaken within the realm of mineral structure regulation and formation of Portland clinker, contributing a wealth of theoretical and practical achievements. The regulatory methods for the crystal structures and hydration activities of clinker minerals, such as alite, belite, and ferrite, the influence of raw material properties, ion substitution and sintering process on the formation of Portland clinker, and the current state of industrial production of Portland clinker were reviewed. The existing deficiency in research was discussed and the directions for future development was proposed aiming to guide the innovative advancement of Portland cement clinker.

Key words: Portland cement clinker; mineral structure; ion substitution; clinker formation

硅酸盐水泥,又称波特兰水泥,由英国人约瑟夫·阿斯谱丁命名,并于1824年获得专利.经过200年的发展,因其多功能性、良好的耐久性和经济性等优点,硅酸盐水泥已成为世界上最重要的建筑材料之一,广泛应用于基础设施建设、工业设施建设和民用建筑建设等诸多领域.随着工程需求的不断提升,对硅酸盐水泥的生产制备及其性能提出了更高的要求.

硅酸盐水泥熟料是硅酸盐水泥的主要组分.在硅酸盐水泥熟料中主要存在硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF)这4

种矿物. C_3S 是硅酸盐水泥熟料中最重要的矿物,其活性的提高将赋予熟料更高的胶凝性能. C_2S 活性的提高则有望提高 C_2S 在熟料中的比例,降低硅酸盐熟料对高品位钙质原料的需求. C_3A 水化迅速、放热集中,主要影响熟料早期强度,对后期强度发展贡献小. C_4AF 活性的调控则能够增加硅酸盐熟料的耐久性能,拓宽硅酸盐熟料的应用场景.此外,硅酸盐熟料的组成和性能还受到生产过程中原料特性、杂质离子引起的晶格畸变及矿相协同低共熔矿化等多种因素的影响.

收稿日期:2024-05-14; 修订日期:2024-06-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52341202);中国建材集团攻关专项资助项目(2021HX0304)

第一作者(通讯作者):张文生(1969—),男,河南开封人,中国建筑材料科学研究总院有限公司教授级高级工程师,博士生导师,博士.
E-mail:wensheng_zhang01@163.com

在纪念水泥发明200周年之际,本文综述了硅酸盐熟料矿物结构的调控方法、硅酸盐熟料的烧成规律和工业生产的发展现状,指出了当下研究的不足和未来发展方向,以期对硅酸盐熟料体系的创新发展提供指导。

1 硅酸盐熟料矿物晶体结构活化调控

1.1 硅酸三钙

硅酸三钙 C_3S 具有岛状硅酸盐结构,由孤立的 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体通过 $[CaO]$ 多面体连接而成。 C_3S 通过连续的可逆相变依次呈现3种晶系的7种不同变体,包括三斜晶系(T,包含T1、T2、T3晶型)、单斜晶系(M,包含M1、M2、M3晶型)和三方晶系(R晶型)。纯 C_3S 在室温下仅以T1晶型存在^[1]。作者团队利用CCD单晶衍射仪,精修了736个原子参数,确定了目前国际上最准确的 C_3S 结构数据^[2]:空间群为P-1,点阵参数 $a = 1.371\ 9(2)\text{ nm}$, $b = 1.429\ 1(3)\text{ nm}$, $c = 1.174\ 5(2)\text{ nm}$, $\alpha = 9.023\ 5(3)^\circ$, $\beta = 94.395(3)^\circ$, $\gamma = 104.306(4)^\circ$, $V = 2.224\ 1(7)\text{ nm}^3$, $Z = 18$ 。其中 a 、 b 、 c 为晶胞3条边棱的长度, α 、 β 、 γ 为三条边棱的夹角, V 表示单位晶胞的体积, Z 表示单位晶胞中的分子数。

C_3S 的高温多晶型可通过掺杂外来离子而保持稳定。外来离子在 C_3S 晶体中固溶时,占据的晶格位置与离子半径、电价、极性、配位数和电负性等化学

结构参数有关。可通过结构差异因子 D 来估测离子在 C_3S 晶体中的取代方式^[2],其计算方法见式(1)。掺入阴离子(如 F^-)时, D 为负值,主要发生O位取代; D 值在 $0\sim 0.491$ 之间时,基本只发生Ca位取代;而 D 值继续增大至 0.676 以上时,掺杂离子与 Si^{4+} 结构更相近,固溶离子(部分或全部)发生Si位取代^[1-2]。这一理论为离子种类的选择和 C_3S 晶型的可设计调控奠定了理论基础。

$$D = \frac{Z \times \Delta x \times (R_{Ca} - R)}{R_{Ca}} \quad (1)$$

式中: Z 、 R 分别为掺杂离子的电价与半径; Δx 为掺杂离子与 Ca^{2+} 的电负性差; R_{Ca} 为 Ca^{2+} 的半径。

外来离子的固溶,可稳定 C_3S 的其他高温型变体(T1型除外),并且其稳定多晶态 C_3S 的能力与离子的化学结构参数有关。

不同离子的氧化物单独固溶对 C_3S 不同晶型的稳定能力及其在 C_3S 中的固溶度不同^[3-15],如表1所示。由表1可见:金属氧化物均能够稳定 C_3S 的三斜晶型;并且随着 C_3S 晶型对称性的提高,稳定 C_3S 的离子种类减少。 Mn^{2+} 和 P^{3+} ^[16-17], Mg^{2+} 和 S^{2+} ^[15,18], F^- 和 Cu^{2+} ^[19] 等离子复合作用下更容易稳定M1、M3型 C_3S ,因此工业生产的硅酸盐熟料中, C_3S 主要为单斜晶系^[20]。不同 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 掺量均能提升 C_3S 水化活性^[21],虽然掺杂这些离子后形成的 C_3S 具有相似的晶型,但Mg掺杂 C_3S 在3、28 d后的强度均低于含Al和Fe的样品^[8]。

表1 外来氧化物对多晶态 C_3S 的稳定作用及其在 C_3S 中的固溶度
Table 1 Stabilized forms of foreign oxides on C_3S and the limits of their solid solution^[3-15]

Oxide	Composition(by mass) of allotropic forms quenched to room temperature/ %							Limit of solid solution (temperature)	Ref.
	T1	T2	T3	M1	M2	M3	R		
Li_2O	0-0.5	0.5-1.2						1.2(1 500 °C)	[3]
Na_2O	0-0.7	1.3-1.4						1.4(1 500 °C)	[3]
K_2O	0-1.3	0.7-1.4						1.4(1 500 °C)	[3]
BaO	0-1.0	2.0		4.0				1.9(1 450 °C)	[4]
BaO	0, 0.5	1.0, 1.5	1.5					1.5(1 600 °C)	[5]
ZnO	0-0.8	0.8-1.8		1.8-2.2	2.2-4.5		4.5-5.5	5.5(1 500 °C)	[6]
CuO		1.0, 1.5, 2.0			3.0		0.5	3.0(1 450 °C)	[7]
MgO	0-0.5	0.5-1.5		1.0		1.5-2.0		2.0(1 550 °C)	[8-9]
Cr_2O_3	0-1.4	1.4-1.7						1.7(1 550 °C)	[10]
Ga_2O_3	0-0.9	0.9-1.1						1.9(1 550 °C)	[10]
Fe_2O_3	0-0.9	0.9-1.1						1.1(1 550 °C)	[10]
Al_2O_3	0-0.5	0.5-1.0						1.0(1 550 °C)	[10]
TiO_2	1.0	2.0		4.0-5.0			6.0	4.5(1 450 °C)	[11]
TiO_2			0.5	0.5-1.5		1.0-2.0	2.0		[12]
P_2O_5		0.6-1.5	0.6-1.5				1.0	1.5(1 450 °C)	[13-14]
SO_3				0.5, 1.5					[15]

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算可以更好地理解 C_3S 中离子的固溶机制及其对水化活性的影响。现有研究多以 $M1-C_3S$ 、 $M3-C_3S$ ^[22-23]、 $T1-C_3S$ ^[24] 为模型开展工作。一般认为, C_3S 中不仅含有 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体、 Ca^{2+} , 还含有 O^{2-} , 其反应活性由松散结合的 O^{2-} ^[25] 和表面 Ca^{2+} ^[26] 决定。对非成键电子进行测定与量化, 可评价 C_3S 的反应活性、揭示电子传递机理^[27]。在 C_3S 中, 置换缺陷比间隙缺陷更容易产生, 因此现有研究集中在固溶离子对 C_3S 的取代倾向。以 Mg^{2+} 取代最为常见, Al^{3+} 和 Fe^{3+} 取代次之。但需指出的是, 掺 Fe 的 C_3S 中能观察到类似金属的能带结构, 反应区数量减少, 从而影响其水化活性^[25, 28]。此外, 根据 DFT 结果提出的“局部键结构失配”指标^[29]能确定 C_3S 离子固溶时对能量有利的取代模式。

1.2 硅酸二钙

C_2S 有 α 、 α'_H 、 α'_L 、 β 和 γ 型等 5 种晶型, 其水化反应活性从大到小依次为 $\alpha-C_2S > \alpha'_H-C_2S > \beta-C_2S > \alpha'_L-C_2S > \gamma-C_2S$ 。相较于硅酸盐熟料中的 C_3S 、 C_3A 等矿物, C_2S 活性较低, 通常在水泥水化后期及长龄期才能发挥作用。 $\alpha-C_2S$ 中 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体沿 (001) 方向呈现出较好的对称性, 然而随着向 α'_L-C_2S 、 α'_H-C_2S 、 $\beta-C_2S$ 晶型的转变, 其对称性依次减弱。此外, α'_H-C_2S 、 α'_L-C_2S 、 $\beta-C_2S$ 晶胞结构中 Ca 原子集中于晶胞内部, 而 $\alpha-C_2S$ 中 Ca 原子集中在角点和棱上。 $\beta-C_2S$ 中 Ca 原子和 O 原子的结合相较于 α'_H-C_2S 、 α'_L-C_2S 更为紧密, 因此 $\beta-C_2S$ 中 Ca 原子不容易溶解析出, 其水化反应活性较低^[30-31]。

C_2S 的高温型变体可以通过离子掺杂活化来稳定。离子掺杂活化是通过引入掺杂 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 、 S^{6+} 、 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 P^{5+} 和 F^- 等的氧化物, 使外来离子进入 C_2S 晶体结构中。通过破坏晶格对称性和原有成键方式来缩小电子结构中价带顶和导带底形成的带隙宽度^[31]; 将原来共顶或共棱连接的 $[CaO_6]^{10-}$ 八面体或 $[CaO_8]^{14-}$ 六面体转变为共棱结构或者共面结构^[32]; 通过改变 $M-O$ 键离子/共价构成及 O 周围化学环境等方式^[33-34], 降低晶体结构的稳定性, 从而达到活化晶胞的目的。

其中, Ba 原子容易取代 $[CaO_8]^{14-}$ 六面体中的 Ca 原子, 掺杂后 C_2S 各水化龄期抗压强度升高 5~10 MPa^[31, 35]。 Al 原子可以取代 $\beta-C_2S$ 中的 Si 原子生成氧原子空缺^[36], 或取代 $[CaO_6]^{10-}$ 八面体中的 Ca 原子, 掺杂后 C_2S 单矿 28 d 抗压强度提高约 8 MPa^[37]。 Ba 原子掺杂后晶胞的形成能更小、晶胞带隙宽度更窄, 因此 Ba 原子对 $\beta-C_2S$ 晶胞活化效果更明显^[31]。

B^{3+} 在 C_2S 熟料矿物结构中的固溶受含硼化合物形式的影响。通过硼酸掺杂 B^{3+} 时, B^{3+} 取代 Ca^{2+} 和 Si^{4+} ; 通过四硼酸钠掺杂 B^{3+} 时, 四面体硼酸盐阴离子团 BO_4^{5-} 转变为三角形平面的 BO_3^{3-} 阴离子团, Na^+ 取代 Ca^{2+} ^[38]。经 B^{3+} 活化后 C_2S 的 28 d 抗压强度提高约 24%^[39]。 SO_3 能够在贝利特的结构中取代 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体, 当 SO_3 替代量达到 4.4% 时, 可以提高 C_2S 的水化活性至未掺杂 C_2S 的 3 倍^[40-41]。在熟料中, SO_3 能够降低熔体的黏度和表面张力, 促进 C_2S 的形成, 但会抑制 C_3S 的生成^[42-43]。

1.3 铁相

硅酸盐水泥熟料中的铁相是连续固溶体, 通式为 $Ca_2(Al_yFe_{2-y})O_5$, 其中 y 为铁相中 Al^{3+} 的固溶量, 可以从 0 变化到约 1.33^[44]。水泥熟料中常见的 4 种铁相 C_2F 、 C_6AF_2 、 C_4AF 和 C_6A_2F , 分别对应 $y=0, 2/3, 1$ 和 $4/3$ 。铁相 C_2F 具有正交晶型, 空间群为 $Pnma$ 。当 Al^{3+} 向 C_2F 晶格扩散时, Al^{3+} 置换 Fe^{3+} 形成一系列铝铁比不同的铁相矿物。铁相的正交晶型可保持在 $y=0.40\sim 0.60$ 之间^[44]。随着铁相中 $[FeO_4]^{5-}$ 四面体和 $[FeO_6]^{9-}$ 八面体中的 Fe^{3+} 继续被 Al^{3+} 取代, 晶体的晶胞参数及多面体键长均发生变化, 其中 $[FeO_4]^{5-}$ 四面体键长减小, $[FeO_6]^{9-}$ 八面体轴向键键长增大, 轨道键键长减小^[45-46]。此时铁相的晶体结构转变为立方晶型, 空间群为 $Ibm2$ 。

一般认为, 硅酸盐水泥熟料中铁相以 C_4AF 形式存在。当 C_4AF 中掺杂离子时, 可通过密度泛函理论对铁相键级-键长 (BO-BL)、缺陷形成能等参数进行计算, 预测离子在 C_4AF 中的掺杂方式并结合试验进行验证。引入 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 诱导铁相局部结构畸变, 主要体现在局部键合结构而非晶体整体的变形, 缺陷形成能较低^[47-48]。因此, 在 C_4AF 中掺杂 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 时, 相较于 Ca^{2+} 或 Al^{3+} 的位置, Zn^{2+} ^[47]、 Mn^{2+} ^[24, 49]、 Mg^{2+} ^[23, 50] 等均倾向于占据 Fe 的位置。而当掺杂 Pb^{2+} 时, 虽然 $Pb-O$ 键与 $Fe-O$ 键的 BO-BL 分布接近^[48], 但由于 Pb^{2+} 取代 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的缺陷形成能均较高, 因此 Pb^{2+} 倾向于以间隙固溶体的形式进入 C_4AF 中, 并呈离散和近似均匀分布^[51]。此外, Cr^{3+} 、 W^{6+} 、 Mn^{2+} 更倾向于取代 C_4AF 中 $[FeO_4]^{5-}$ 四面体中 Fe^{3+} 的占位^[52]。

2 硅酸盐水泥熟料烧成

2.1 原料特性对熟料烧成的影响

在熟料烧成过程中, 硅质原料中的 $Si-O$ 结构断开解聚出独立的 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体, 形成硅酸钙矿物^[53]。硅酸盐形式的 $Si-O$ 结构可分为岛、链、环、层、架等 5

种类型,结构复杂度依次增加.对于具有不同Si—O结构的矿物,解聚难度的增加会导致其熔点升高和熔融黏度增大^[54],因而熟料烧成的能耗也有巨大差别.

石英形式的Si—O结构最稳固,与各类硅酸盐矿物相比更难解聚出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体.因此,石英含量越高对生料反应活性越不利^[53,55].石英晶粒尺寸小于45 μm 时对生料易烧性没有影响,而超过该临界尺寸后,随着石英晶粒尺寸的增大,熟料烧成的质量下降^[56].石英的晶型和结晶度也影响原料活性.不同晶型和结晶形态的石英按照反应活性大小排序如下:石英<玉髓< α -方石英< α -磷石英<云母中的 SiO_2 <黏土中的 SiO_2 <非结晶型的 SiO_2 ^[53].中国南方原料较北方原料含有更多的高岭石等层链状硅酸盐矿物,更有利于熟料烧成^[55].

此外,由于高品位石灰石资源有限,因此高碱和高镁等低品位石灰石常被用于水泥生产.低品位石灰石引入的Na、K、Mg等元素对熟料烧成的影响规律及调控手段将在下文论述.

2.2 离子固溶对熟料烧成的影响

2.2.1 碱(土)金属和无机非金属元素

为减轻高钾熟料的负面影响,通常在生料中添加 SO_3 以捕获 K_2O 并形成 K_2SO_4 ,以防止碱金属离子固溶到熟料相中^[57-58].但在高钠熟料中, Na_2O 不能被 SO_3 捕获生成相应的硫酸盐,而是溶解在熟料相中来稳定 $\alpha'_1\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\alpha\text{-C}_3\text{A}$ ^[59]. SO_3 除了能捕获熟料中的碱外,还能降低煅烧温度和液相黏度^[5,60].需要注意的是, SO_3 会和碱反应生成一系列碱硫酸盐^[61-62],包括 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $\text{K}_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$.这些新形成的碱硫酸盐会影响熟料强度^[63].

SO_3 使 C_3S 生成温度提高约100 $^\circ\text{C}$,从而阻碍熟料中 C_3S 形成^[5].而 MgO 的加入减弱了这种影响,且 C_3S 含量与 SO_3/MgO 质量比呈线性相关^[5,42]. MgO 通过降低液相形成温度来促进 C_3S 形成,增加 C_3S 含量^[64]. SO_3 可以稳定 $\text{M1-C}_3\text{S}$ ^[42],而 Mg^{2+} 会通过取代 Ca^{2+} 的方式进入 C_3S ,诱导 C_3S 晶型由 M1 向高活性的 M3 转变^[42,60,64-66].Na和S复合掺杂可促进 C_2S 的形成,Na和Mg复合掺杂可显著加快 C_3S 的形成速率并稳定 $\text{M3-C}_3\text{S}$.此外, MgO 的加入使超大尺寸 C_3S 消失, C_3S 晶体尺寸分布更加集中. MgO 含量超过熟料固溶极限后,残余 MgO 结晶为方镁石,会影响水泥安定性^[66-67].对于高 MgO 含量的熟料,随铝率(IM)升高,方镁石由四边形和六边形转变为复杂多边形或接近圆形,尺寸减小^[5,66,68]. MgO 的固溶极限也随熟料铝率发生变化.当 $\text{IM}=1.1$ 时,固溶度达最大值,方镁石含量最少^[66].低铝率快冷可提高固溶度,降低方镁石含量^[68].

F可有效降低熟料矿物形成温度,促进熟料烧

成,因此常被用做矿化剂^[69-73].在烧成过程中,F主要与 CaO 和 Al_2O_3 反应形成 $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$,阻碍了 C_3A 形成^[74].含F矿化剂对熟料烧成温度的降低效果依次为 $\text{AlF}_3 > \text{MgSiF}_6 > \text{Na}_2\text{SiF}_6 > \text{CaF}_2$ ^[75].P同样对熟料烧成有矿化作用,其主要在 C_2S 中固溶(固溶量1.92%),其次是 C_3S (1.02%)和中间相(0.52%)^[74]. P_2O_5 等酸性氧化物会使熟料的实际石灰饱和系数(KH)和硅率(SM)降低,从而降低 C_3S 含量.此时可通过提高KH、保持适中的SM等方式来增加水泥熟料中 C_3S 含量,进而改善熟料的强度^[76].

2.2.2 重金属元素

当固体废弃物用作水泥熟料的原材料时,其中的重金属固溶作用会影响熟料的矿物组成、微观结构和水化性能^[77].当熟料中重金属固溶量超过阈值时,熟料矿相的形成过程和组成将发生明显改变^[78].Cu、Ni、Zn、Sn和Cd的固溶量阈值分别为0.35%、0.50%、0.70%、1.00%和2.00%^[79-80].中间相含量影响Sn的阈值; C_3S 含量影响Zn的阈值;而Cu的阈值不随熟料组成发生改变^[81].但提升冷却速率后,Cu的阈值可增至0.50%^[79].超出阈值后,高Cu熟料中出现富Cu相, Cu^{2+} 转变为 Cu^{+} ^[82-83].Ni与Mg结合形成 MgNiO_2 ^[84];Zn与 C_3A 反应生成 $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$,降低了 C_3A 含量^[85];Sn与Ca反应生成 Ca_2SnO_4 ^[79];Cd由于挥发性较高,即使超出阈值也不直接参与高温重构成反应^[86].

Zn^{2+} 倾向于在 $[\text{FeO}_4]^{5-}$ 四面体中取代 Fe^{3+} 形成4配位数四面体配合物,或以间隙固溶体的形式进入 C_3A 和 C_3S 相^[86]. Cd^{2+} 则会取代 $[\text{CaO}_6]^{10-}$ 八面体中的 Ca^{2+} ,形成6配位数八面体配合物^[80,86]. Pb^{2+} 容易以间隙固溶的形式进入熟料相. Pb^{2+} 偏向于在 C_2S 中固溶,其次是 C_4AF 和 C_3S ^[51].当发生置换固溶时, Pb^{2+} 优先替换 Fe^{3+} 进入 C_4AF 相^[48].W与Fe在电子结构上的重叠导致 C_4AF 中的W具有高固溶倾向. W^{6+} 在 C_4AF 中的固溶极限为3.09%.超过此极限后, W^{6+} 将在 C_3S 和 C_2S 中取代 Si^{4+} ,但在 C_3A 中几乎不发生取代^[87].

在熟料烧成过程中,Cu、Zn、Pb和W均能改善生料易烧性,并在不同程度上降低液相形成温度、黏度或增加液相量,促进 C_3S 形成^[82,86-89].相反,Cd和Cr会提升f-CaO含量,不利于 C_3S 的形成^[86,88].Ni能避免高镁水泥熟料的延迟膨胀,降低安定性不良的风险^[84].

重金属元素通过改变熟料中的结晶环境,间接影响了水泥熟料的微观结构.Ni增大了硅酸盐晶体的尺寸,并在非晶相夹杂物中富集.Cr主要集中在硅酸盐相中.Cu和Sn与CaO形成固溶体,影响了晶体生长及其尺寸.Cu特别倾向于在 C_3S 边缘形成新相.

Cd使得棱柱形 C_3S 尺寸增大.W在硅酸盐相和中间相中均匀分布,从而使硅酸盐矿物的大小和形态更加均衡.Zn在所有矿相中都均匀分布,对硅酸盐晶体的大小和形状影响不大^[83, 86].

2.3 煅烧制度对熟料烧成的影响

在10℃/min条件下升温,熟料中 M_3-C_3S 含量较高, C_3S 晶粒尺寸较大,此时 C_3S 的生长环境为“低成核率和低生长率”.将升温速率逐步升至50℃/min, C_3S 的生长环境转变为“低成核率和高生长率”, M_3-C_3S 含量持续降低, C_3S 晶粒尺寸则先减小后增大,形状变得不规则^[90].当升温速率超过50℃/min后, M_3-C_3S 含量和 C_3S 晶粒尺寸均向相反趋势转变^[90].

随着煅烧温度的升高, C_3S 中 Al^{3+} 的固溶量增加, Fe^{3+} 的固溶量减少.与还原气氛相比,氧化气氛下烧成的熟料中 C_3S 晶体对称性更好,且 C_3S 中 Al^{3+} 的固溶量较高, Fe^{3+}/Fe^{2+} 的固溶量较低^[91].在冷却过程中,缓慢冷却会导致 C_3S 由M晶型向T晶型转变.而淬冷则能抑制这种转变^[68],并且淬冷起始温度越高,这种抑制效果越明显^[91].此外,冷却速率较高的熟料中 C_3S 结晶形貌完整,晶体边界清晰、棱角分明^[68].对于高铝率($IM>1.38$)的熟料,淬冷有利于提高 C_3S 含量;而低铝率($IM<1.38$)的熟料缓慢冷却后的 C_3S 含量相对较高^[68].

对于高MgO含量的熟料,在较低温度(1 250~1 350℃)下煅烧时,MgO以 $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ 、 $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 、 $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 和 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 形式存在,从而避免了方镁石的形成^[92].然而当煅烧温度超过1 350℃后,上述4种含镁化合物分解,释放出的MgO以方镁石晶体的形式出现在熟料中,导致水泥安定性不良^[92-93].在1 250~1 550℃范围内, C_3S 对MgO的固溶阈值随煅烧温度增加而增加^[94],然而上限仍为2.00%左右^[16, 91].当煅烧温度从1 450℃提高到1 600℃时, C_3S 中的Mg含量略有下降^[95].因此煅烧温度不是越高越好,需根据实际要求确定.在熟料冷却过程中,淬冷能够抑制MgO脱溶析晶,使MgO固溶于中间相,降低方镁石含量.这种抑制效果在低铝率熟料中更为明显.缓慢冷却为MgO析晶与长大提供了充足的时间,所形成方镁石的形貌规整,尺寸较大;而淬冷熟料中的方镁石晶体则呈现细小的圆粒状^[68].

3 熟料组成与性能调控理论的工业化应用

尽管现有研究使硅酸盐水泥熟料矿相、亚稳矿相活化及其共存调控技术有了长足发展,但相较于工业

化生产技术成熟的硅酸盐水泥熟料,诸多其他硅酸盐水泥熟料体系的工业化应用技术尚存在一定差距.工业生产中有更多的影响因素,例如烧成热工制度和生产设备运行状态等.因此,需在探明熟料矿相组成及其活性调控的基础上,明确其工业化煅烧工艺.

在石灰饱和系数KH为0.75~0.98、硅率SM为2.0~3.0范围内配料时^[96],配合适当的铝率可制备矿物组成不同的硅酸盐水泥熟料,如贝利特含量不小于50%的高贝利特熟料、铁相含量为20%~30%的高铁低钙熟料.通常情况下,工业煅烧熟料时会使用工业废渣作为部分原材料^[97],引入的Cu、S、Zn等微量元素将稳定 C_3S 、 C_2S 的高活性亚稳晶型.从高贝利特水泥熟料化学组成来看,其 SO_3 含量比硅酸盐水泥熟料高0.5%~2.0%^[98].此外,使用低品位石灰石作为钙质原料时,需注意过量的MgO会导致熟料28 d强度下降,因此MgO含量应尽可能低.

除上述原料会带入固溶杂质外,工业生产中的烧成工艺、燃料等因素同样影响矿相的晶型结构与活性.因此,需根据不同熟料特点采用不同煅烧温度、篦冷机速率、窑速等工艺参数^[99].例如,煅烧高贝利特水泥时生料需薄料快转,控制结粒情况,烧成温度应正常或正常偏高,篦冷机篦速适当减慢,且提高高温段风量,篦冷机一段料层适度偏厚,篦冷机出料温度控制在100℃以下.而高铁低硅酸盐熟料宜采用慢窑速并加快篦冷机推杆速度^[99],煅烧温度则需根据熟料中铁相进行调节:当铁相含量高于30%时,煅烧温度不应高于1 375℃;当铁相含量相对较低时,煅烧温度不应低于1 350℃.

4 结论与展望

经过200年的发展,硅酸盐水泥熟料已衍生出诸多新体系以满足不同工程应用场景的需求,其中矿相组成及其活性调控技术是推动熟料发展的重要理论基石.但关于不同地域性原料的结晶形式、微量元素等物化特性对熟料形成、组成结构的影响规律和作用机理有待阐明;部分体系工业化应用还非常有限,仍需在熟料中离子固溶占位、原材料高效利用、低碳化与数字化等方面开展更多的研究工作.

(1)熟料中固溶离子的占位取向.目前研究多集中于探究掺杂离子对熟料矿相或体系烧成制度、水化活性的影响,仅有少量文献采用第一性原理计算方式揭示了掺杂离子在熟料矿相中的占位取向特征.因此,探索不同掺杂离子占位取向规律,及其对熟料水化特性的作用机理,是进一步理解熟料中离子固

溶/置换机制、发展熟料工业化生产与工程化应用的基石。

(2)原材料使用准则.制备熟料的原材料来源广泛且种类繁多,并且具有一定的地域性特点.因此,探究原料中矿物组成及其晶体特性(如Si—O结构)、微量元素等对熟料高温形成、组分变化、矿物晶型转变等方面的影响,提出高效利用固废的基本准则,对于提升大宗工业固废/危废的资源化利用效率意义重大。

(3)硅酸盐水泥熟料的低碳化与数字化.在水泥行业碳减排的背景下,开发与应用低碳熟料是未来发展的必然趋势.同时,人工智能也将加速研发效率,揭示原料种类及其物化特性、工艺及设备参数等因素与矿物晶型及烧成制度间的关系.因此,进一步提升熟料中低钙矿物的活性、降低高钙矿物的占比是非常必要的.硅酸盐水泥熟料的数字化研发离不开大型基础数据库,构建原材料-煅烧工艺-熟料组成-熟料性能的数据库具有切实的意义。

参考文献:

- [1] 张文生,任雪红,欧阳世翥.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. Development on ion substitution effect on the crystal structure and properties of tricalcium silicate[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(10):1666-1672. (in Chinese)
- [2] LUDWIG H M, ZHANG W S. Research review of cement clinker chemistry[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78: 24-37.
- [3] WOERMANN E, HAHN T, EYSEL W. The substitution of alkalis in tricalcium silicate[J]. Cement and Concrete Research, 1979, 9(6):701-711.
- [4] KATYAL N K, AHLUWALIA S C, PARKASH R. Effect of barium on the formation of tricalcium silicate[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(11):1857-1862.
- [5] REN X H, ZHANG W S, WANG B, et al. Effect of barium on formation and metastable structure of tricalcium silicate[C]// Materials Science Forum. Taiyuan: Trans Tech Publications Ltd., 2013, 743-744:339-345.
- [6] ODLER I, ABDUL-MAULA S. Polymorphism and hydration of tricalcium silicate doped with ZnO[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1983, 66(1):1-4.
- [7] WANG P M, LI H X, WU J G. Formation of tricalcium silicate with different content of copper oxide[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(10):1353-1358.
- [8] MASCOLO G, MARCHESE B, FRIGIONE G, et al. Influence of polymorphism and stabilizing ions on the strength of alite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1973, 56(4):222-223.
- [9] KATYAL N K, AHLUWALIA S C, PARKASH R. Solid solution and hydration behaviour of magnesium-bearing tricalcium silicate phase[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(6): 867-875.
- [10] BIGARE M, GUINIER A, MAZIERES C, et al. Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1967, 50(11):609-619.
- [11] KATYAL N K, PARKASH R, AHLUWALIA S C, et al. Influence of titania on the formation of tricalcium silicate[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(3):355-359.
- [12] LI J Z, CHENG G L, HUANG S W, et al. Effect of Ti on crystal transition and solid solution characteristics of white Portland cement clinker[J]. Advances in Cement Research, 2021, 33(7): 304-310.
- [13] 王彬,任雪红,张文生.以不同磷酸钙盐形式引入 P^{5+} 掺杂对阿利特结构及活性的影响[J].硅酸盐学报,2013,41(5):644-649. WANG Bin, REN Xuehong, ZHANG Wensheng. Effect of P^{5+} from different calcium phosphate doping on structure and hydration activities of alite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5):644-649. (in Chinese)
- [14] NASTAC D, FRUTH V, MUNTEAN M. Changes in the cell parameters of alite doped with phosphorus[J]. Revista Romana de Material-Romanian Journal of Materials, 2008, 38(3): 193-202.
- [15] 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]. Construction and Building Materials, 2014, 58:182-192.
- [16] 李相国,柯凯,马保国,等. MnO_2 对硅酸三钙晶粒尺寸及晶型的影响[J].建筑材料学报,2012,15(4):544-547. LI Xiangguo, KE Kai, MA Baoguo, et al. Influence of MnO_2 on crystal grain size and polymorphisms of tricalcium silicate(C_3S) [J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(4): 544-547. (in Chinese)
- [17] DIOURI A, BOUKHARI A, ARIDE J, et al. Stable Ca_3SiO_5 solid solution containing manganese and phosphorus[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(8):1203-1212.
- [18] ZHOU H, GU X M, SUN J F, et al. Research on the formation of M1-type alite doped with MgO and SO_3 —A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO[J]. Construction and Building Materials, 2018, 182:156-166.
- [19] DA Y Q, HE T S, SHI C. Unveiling the cooperation effects of fluorine and copper on tricalcium silicate (C_3S) during cement kiln co-processing hazardous wastes containing Cu[J]. Construction and Building Materials, 2022, 337:127612.
- [20] FRNANDES W V, TORRES S M, KIRK C A, et al. Incorporation of minor constituents into Portland cement tricalcium silicate: Bond valence assessment of the alite M1 polymorph crystal structure using synchrotron XRPD data[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 136:106125.
- [21] STEPHAN D, DIKOUNDOU S N, RAUDASCHL-SIEBER G. Hydration characteristics and hydration products of tricalcium silicate doped with a combination of MgO , Al_2O_3 and Fe_2O_3 [J].

- Thermochimica Acta, 2008, 472(1/2):64-73.
- [22] TAO Y, ZHANG W Q, LI N, et al. Atomic-level insights into the influence of zinc incorporation on clinker hydration reactivity [J]. Open Ceramics, 2020, 1:100004.
- [23] ZHAO R Q, ZHANG L, FAN G X, et al. Probing the exact form and doping preference of magnesium in ordinary Portland cement clinker phases: A study from experiments and DFT simulations [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 144:106420.
- [24] TAO Y, ZHANG W Q, SHANG D C, et al. Comprehending the occupying preference of manganese substitution in crystalline cement clinker phases: A theoretical study [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 109:19-29.
- [25] DURGUN E, MANZANO H, PELLENQ R J M, et al. Understanding and controlling the reactivity of the calcium silicate phases from first principles[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(7):1262-1267.
- [26] QI C C, LIU L, HE J Y, et al. Understanding cement hydration of cemented paste backfill: DFT study of water adsorption on tricalcium silicate (111) surface[J]. Minerals, 2019, 9(4):202.
- [27] WANG Q Q, GU X M, ZHOU H, et al. Cation substitution induced reactivity variation on the tricalcium silicate polymorphs determined from first-principles calculations[J]. Construction and Building Materials, 2019, 216:239-248.
- [28] SARITAS K, ATACA C, GROSSMAN J C. Predicting electronic structure in tricalcium silicate phases with impurities using first-principles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(9):5074-5079.
- [29] TAO Y, LI N, ZHANG W Q, et al. Understanding the zinc incorporation into silicate clinker during waste co-disposal of cement kiln: A density functional theory study[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 232:329-336.
- [30] WANG Q Q, LI F, SHEN X D, et al. Relation between reactivity and electronic structure for α'_1 -, β - and γ -dicalcium silicate: A first-principles study [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 57:28-32.
- [31] 迟琳. 高贝利特硫铝酸盐水泥活化和水化机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
- CHI Lin. Study on the activation and hydration mechanism of belite calcium sulfoaluminate cement[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019. (in Chinese)
- [32] JOST K H, ZIEMER B. Relations between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water[J]. Cement and Concrete Research, 1984, 14(2):177-184.
- [33] 张文生, 张江涛, 叶家元, 等. 硅酸二钙的结构与活性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11):1663-1669.
- ZHANG Wensheng, ZHANG Jiangtao, YE Jiayuan, et al. Structure and activity of dicalcium silicate [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(11):1663-1669. (in Chinese)
- [34] LOPATIN D V, CHIZHIKOVA V M. Crystal-chemical stabilization of dicalcium silicate[J]. Steel in Translation, 2007, 37(3):191-195.
- [35] CHI L, WANG Z, LU S, et al. Development of mathematical models for predicting the compressive strength and hydration process using the EIS impedance of cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2019, 208:659-668.
- [36] CUESTA A, ARANDA M A G, SANZ J, et al. Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(5):2176-2182.
- [37] ZHANG W S, ZHANG J T, YE J Y, et al. Hydration kinetics and microstructure development of normal and NaAlO_2 -activated Al-doped β - C_2S pastes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(3):2221-2233.
- [38] CUESTA A, LOSILLA E R, ARANDA M A G, et al. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(4):598-606.
- [39] JELENIĆ I, BEZJAK A, BUJAN M. Hydration of B_2O_3 -stabilized α' - and β -modifications of dicalcium silicate[J]. Cement and Concrete Research, 1978, 8(2):173-180.
- [40] STANĚK T, SULOVSKÝ P. Active low-energy belite cement [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 68:203-310.
- [41] STANĚK T, SULOVSKÝ P. Dicalcium silicate doped with sulfur [J]. Advances in Cement Research, 2012, 24(4):233-238.
- [42] LI X R, HUANG H, XU J, et al. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO_3 and MgO [J]. Construction and Building Materials, 2012, 37:548-555.
- [43] MAHESWARAN S, KALAISELVAM S, KARTHIKEYAN S K S, et al. β -Belite cements (β -dicalcium silicate) obtained from calcined lime sludge and silica fume [J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 66:57-65.
- [44] TOUZO B, SCRIVENER K L, GLASSER F P. Phase compositions and equilibria in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ system, for assemblages containing ye'elimite and ferrite $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{O}_5$ [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 54:77-86.
- [45] ANTIPOV E V, ABAKUMOV A M, ISTOMIN S Y. Target-aimed synthesis of anion-deficient perovskites [J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(19):8543-8552.
- [46] ZHANG K C, WANG C X, HUANG X. Insight into discrepancies in hydration reactivity of ferrite phase in Portland cement clinker and synthetics [J]. Construction and Building Materials, 2024, 412:134674.
- [47] ZHAO R Q, LIU H J, FAN G X, et al. Unraveling the doping preference of zinc ions in sulfoaluminate cement clinker minerals: A study combining experiments and DFT calculations [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 242:110072.
- [48] WU Q X, HAN T, GUAN X M, et al. Effect of plumbum on the solidification tendency in ordinary Portland cement clinker and its liquid phase properties [J]. Construction and Building Materials, 2024, 411:134614.
- [49] WU Q X, ZHAO R Q, SUN Y Y, et al. Revealing the mechanism of manganese doping in sulpoaluminate cement clinker[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1301:137305.
- [50] MALVEIRO J, RAMOS T, FERREIRA L P, et al. Magnesium doping on brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(6):1863-1874.
- [51] ZHANG Z Y, ZHANG Y S, LIU C, et al. High ferrite cement

- clinker doped with PbO: Solidification and hydration behaviors[J]. Cement and Concrete Composites, 2024, 148:105451.
- [52] HASSAAN M Y, EBRAHIM F M, SALAH S H, et al. Variation of some physical properties of brownmillerite doped with a transition metal oxide[J]. Hyperfine Interactions, 2004, 156-157(1-4):459-464.
- [53] 刘潭,任雪红,张文生. 原料中SiO₂结晶特性影响熟料烧成的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(6):1777-1781.
- LIU Tan, REN Xuehong, ZHANG Wensheng. Research progress on the influence of SiO₂ crystalline characteristics in raw materials on clinker sintering[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(6):1777-1781. (in Chinese)
- [54] 傅圣勇,来正新,秦至刚,惰性SiO₂→活性[SiO₄]⁴⁻(上)[J]. 四川水泥, 2008(5):5-7.
- FU Shengyong, LAI Zhengxin, QIN Zhigang. Inert SiO₂ → Active [SiO₄]⁴⁻ (Volume 1)[J]. Sichuan Shuini, 2008(5):5-7. (in Chinese)
- [55] 张文生,刘潭,任雪红. 硅质原料对熟料烧成的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3):618-624.
- ZHANG Wensheng, LIU Tan, REN Xuehong. Effects of siliceous raw materials on clinker formation[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3):618-624. (in Chinese)
- [56] GHOSH S N. Advances in cement technology[M]. New Delhi: Pergamon Press, 1983.
- [57] DE SCHEPPER M, VAN DEN HEDE P, ARVANITI E C, et al. Sulfates in completely recyclable concrete and the effect of CaSO₄ on the clinker mineralogy[J]. Construction and Building Materials, 2017, 137:300-306.
- [58] SIMÃO L, JUSTI J, LÓH N J, et al. Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 109:106-116.
- [59] 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 SO₃ [J]. Construction and Building Materials, 2023, 400:132696.
- [60] SEGATA M, MARINONI N, GALIMBERTI M, et al. The effects of MgO, Na₂O and SO₃ on industrial clinkering process: Phase composition, polymorphism, microstructure and hydration, using a multidisciplinary approach[J]. Materials Characterization, 2019, 155:109809.
- [61] WANG Z, YANG W, LIU H, et al. Thermochemical behavior of three sulfates (CaSO₄, K₂SO₄ and Na₂SO₄) blended with cement raw materials (CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃) at high temperature[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 142:104617.
- [62] TWOMEY C, BIRKINSHAW C, BREEN S. The identity of the sulfur-containing phases present in cement clinker manufactured using a high sulfur petroleum coke fuel[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(5):486-490.
- [63] SAMET B, SARKAR S L. The influence of calcium sulfate form on the initial hydration of clinkers containing different alkali combinations[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(3):369-380.
- [64] 任雪红,姚燕,张文生. MgO对熟料烧成及性能的影响机理[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8):1137-1142.
- REN Xuehong, YAO Yan, ZHANG Wensheng. Influence mechanisms of magnesium oxide on formation and properties of clinker[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(8):1137-1142. (in Chinese)
- [65] STEPHAN D, WISTUBA S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of 3CaO·SiO₂ solid solutions with MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(1/2):141-148.
- [66] ZHANG W S, LUAN Z B, REN X H, et al. Influence of alumina modulus on formation of high-magnesium clinker and morphological evolution of MgO [J]. Cement and Concrete Research, 2022, 162:106986.
- [67] 宋强,邓洋,胡亚茹,等. 熟料和水泥水化产物中Mg²⁺赋存状态显微分析[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(5):1016-1023,1029.
- SONG Qiang, DENG Yang, HU Yaru, et al. Microanalysis on occurrence state of Mg²⁺ in clinker and cement hydrates [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5):1016-1023,1029. (in Chinese)
- [68] 张文生,栾政彬,任雪红,等. 冷却方式对不同铝率高镁熟料烧成与方镁石形成的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11):2809-2817.
- ZHANG Wensheng, LUAN Zhengbin, REN Xuehong, et al. Effect of cooling methods on clinkering and periclase formation of high-magnesium Portland clinker with different alumina modulus [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(11):2809-2817. (in Chinese)
- [69] ALTUN I A. Effect of CaF₂ and MgO on sintering of cement clinker[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(11):1847-1850.
- [70] DAHOU M, EL HAMIDI A, EL MOUSSAOUITI M, et al. Synthesis and characterization of belite clinker by sustainable utilization of alumina sludge and natural fluorite (CaF₂) [J]. Materialia, 2021, 20:101204.
- [71] DA Y Q, HE T S, SHI C, et al. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403:123692.
- [72] KACIMI L, SIMON-MASSERON A, GHOMARI A, et al. Influence of NaF, KF and CaF₂ addition on the clinker burning temperature and its properties[J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(1):154-163.
- [73] DA Y Q, HE T S, SHI C, et al. Studies on the formation and hydration of tricalcium silicate doped with CaF₂ and TiO₂[J]. Construction and Building Materials, 2021, 266(Part B):121128.
- [74] XIE L L, DENG M, TANG J H, et al. The effect of fluorapatite in limestones on the mineral compositions of Portland cement clinkers[J]. Construction and Building Materials, 2021, 273:122042.
- [75] TAZUDDIN A, AIYER H, CHATTERJEE A. Thermodynamic simulation in evaluating the role of minor oxides and mineralizers in Portland cement clinker phase formation [J]. SN Applied Sciences, 2020, 2(10):1737-1751.

- [76] 谢礼兰, 邓敏. 率值对含磷硅酸盐水泥熟料矿物组成和微观结构的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2021, 43(4): 473-479.
- XIE Lilan, DENG Min. Effects of modulus on mineral composition and microstructures of phosphorus-containing Portland cement clinker[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science), 2021, 43(4):473-479. (in Chinese)
- [77] STEPHAN D, MALLMANN R, KNÖFEL D, et al. High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker: Part I. Influence on burning process and formation of phases [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(12):1949-1957.
- [78] MURAT M, SORRENTINO F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(3):377-385.
- [79] GINEYS N, AOUAD G, SORRENTINO F, et al. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(11):1177-1184.
- [80] WANG F Z, SHANG D C, WANG M G, et al. Incorporation and substitution mechanism of cadmium in cement clinker[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112:2292-2299.
- [81] GINEYS N, AOUAD G, SORRENTINO F, et al. Effect of the clinker composition on the threshold limits for Cu, Sn or Zn[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(8):1088-1093.
- [82] MA X W, CHEN H X, WANG P M. Effect of CuO on the formation of clinker minerals and the hydration properties[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(12):1681-1687.
- [83] KOLOVOS K, TSIVILIS S, KAKALI G. SEM examination of clinkers containing foreign elements[J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 27(2):163-170.
- [84] GINEYS N, AOUAD G, DAMIDOT D. Managing trace elements in Portland cement—Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, 33(6):629-636.
- [85] ZHANG Z Y, ZHANG Y S, LI B, et al. Migration and solidification behavior of the semivolatile heavy metal elements Zn and Cd during high ferrite cement clinker(HFCC) calcination[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 139:105032.
- [86] ZHU J P, WANG H L, WANG Z L, et al. Revealing the solid solution tendency of tungsten ions in phases of ordinary Portland cement clinker: A study based on experiments and DFT calculations[J]. Science of the Total Environment, 2024, 921: 170929.
- [87] KOLOVOS K, TSIVILIS S, KAKALI G. The effect of foreign ions on the reactivity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system: Part II: Cations[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(3): 463-469.
- [88] KAKALI G, KASSELLOURI V, PARISSAKIS G. Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zr oxides on the formation of Portland cement clinker[J]. Cement and Concrete Research, 1990, 20(1):131-138.
- [89] TANG Y J, ZHAO L, LI B, et al. Controlling the soundness of Portland cement clinker synthesized with solid wastes based on phase transition of MgNiO_2 [J]. Cement and Concrete Research, 2022, 157:106832.
- [90] ICHIKAWA M, KANAYA M. Effects of minor components and heating rates on the fine textures of alite in Portland cement clinker [J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(7):1123-1129.
- [91] GUAN Z F, WU X M, WANG Y T, et al. Effect of temperature, atmosphere and quenching on the polymorph and solid solubility of Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} of alite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(9):1693-1697.
- [92] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [93] TAZUDDIN, AIYER H N, CHATTERJEE A. Phase equilibria studies of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system using CALPHAD [J]. CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), 2018, 60:116-125.
- [94] THOMPSON R A, KILLOH D C, FORRESTER J A, et al. Crystal chemistry and reactivity of the MgO -stabilized alites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1975, 58(1):54-57.
- [95] MAKI I, FUKUDA K, SEKI S, et al. Impurity distribution during crystal growth of alite in Portland cement clinker[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(9): 2082-2085.
- [96] 刘鹏飞, 王亚丽, 王图强, 等. 评价方法及若干因素对水泥生料易烧性的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5):1117-1122.
- LIU Pengfei, WANG Yali, WANG Tuqiang, et al. Evaluation method and influencing factors of burnability of cement raw meal [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5):1117-1122. (in Chinese)
- [97] 王晓丽, 林忠财. 固废基低钙固碳水泥熟料组成设计及烧成过程[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(11):1115-1120.
- WANG Xiaoli, LIN Zhongcai. Composition design and sintering process of solid waste-based low-calcium carbon-fixing cement clinker [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(11): 1115-1120. (in Chinese)
- [98] GARTNER E, SUI T B. Alternative cement clinkers[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 114:27-39.
- [99] 姚燕, 王发洲, 余其俊, 等. 海洋工程高抗蚀水泥基材料研究进展[J]. 中国基础科学, 2019, 21(3):1-10, 16.
- YAO Yan, WANG Fazhou, YU Qijun, et al. Progress of study on cement-based materials with high erosion resistance fo marine engineering[J]. China Basic Science, 2019, 21(3):1-10, 16. (in Chinese)