

文章编号:1007-9629(2025)06-0508-10

固废基硅酸盐水泥熟料矿物相的钠取代倾向

高益凡^{1,2,3,4}, 韩瑞凯^{1,2,3,4}, 李召峰^{1,2,3,4,*}, 张 健^{1,3,4,5}

(1. 山东大学 岩土与地下工程研究院, 山东 济南 250061; 2. 山东大学 齐鲁交通学院, 山东 济南 250003; 3. 隧道工程灾变防控与智能建养全国重点实验室, 山东 济南 250002; 4. 山东省固体废弃物资源化技术创新中心, 山东 济南 250061; 5. 山东大学 土建与水利学院, 山东 济南 250061)

摘要:采用电石渣、赤泥和硅灰等工业固废制备了固废基硅酸盐水泥熟料(SWCC),研究了Na⁺在主要熟料相中的掺杂机理。结果表明:SWCC的主要矿物相由68.3%的硅酸二钙(β -C₂S)、21.0%的铁铝酸四钙(C₄AF)、6.6%的铝酸三钙(C₃A)及少量硅酸三钙(C₃S)组成,该水泥熟料添加8%脱硫石膏后,28 d抗压强度为16.7 MPa;Na⁺容易被熟料中的含铁矿物相固溶,且倾向于取代Ca²⁺,但难固溶于C₂S,尤其难以取代C₂S的Si⁴⁺;除了Si原子,Na原子与宿主原子(Al、Fe、Ca)形成相同的配位数,仅引起局部结构畸变,这种畸变体现在局部键合结构中,而不是整体晶体变形中。

关键词:水泥熟料;晶体结构;离子取代;密度泛函理论;差分电荷密度

中图分类号:TQ172

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.06.003

Sodium Incorporation Behavior in Mineral Phases of Solid Waste Based Portland Cement Clinker

GAO Yifan^{1,2,3,4}, HAN Ruikai^{1,2,3,4}, LI Zhaofeng^{1,2,3,4,*}, ZHANG Jian^{1,3,4,5}

(1. Geotechnical and Underground Engineering Research Institute, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. School of Qilu Transportation, Shandong University, Jinan 250003, China; 3. State Key Laboratory for Tunnel Engineering, Jinan 250002, China; 4. Shandong Solid Waste Recycling Technology Innovation Center, Jinan 250061, China; 5. School of Civil Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The solid waste based Portland cement clinker (SWCC) prepared by industrial solid wastes such as carbide slag, red mud, and silica fume, were utilized to investigate the doping mechanism of sodium ions in the major clinker phases. The results show that the main mineral phases of SWCC consist of 68.3% belite (β -C₂S), 21.0% brownmillerite (C₄AF), 6.6% tricalcium aluminate (C₃A), and a small amount of alite (C₃S). When 8% desulfurized gypsum is added to this clinker, the 28 d compressive strength reaches 16.7 MPa. Na⁺ is easily incorporated into the iron-containing mineral phases of the clinker, preferentially substituting for Ca²⁺, but exhibits limited solid solubility in C₂S, particularly in replacing Si⁴⁺ in C₂S. Except for Si atoms, Na atoms form the same coordination number as the host atoms (Al, Fe, Ca), inducing only localized structural distortions. These distortions are manifested in the local bonding environment rather than in the overall crystal deformation.

Key words: cement clinker; crystal structure; ion substitution; density functional theory; differential charge density

在“双碳”战略背景下^[1],固废基硅酸盐水泥作为一种新型海工水泥^[2],可通过低于硅酸盐水泥烧结温度的煅烧工艺来制备。该工艺能够有效降低熟料生产过程中的能耗和碳排放^[3],具有广泛的应用前景。

收稿日期:2024-06-19;修订日期:2024-12-17

基金项目:山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2023ZLGX01);“十四五”国家重点研发计划项目(2022YFB2601900);山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2021CXGC010301);山东省竞争性创新平台项目(2023CXPT080);国家自然科学基金资助项目(52309136)

第一作者:高益凡(1995—),男,福建莆田人,山东大学博士生。E-mail:sduyifan@126.com

通讯作者:李召峰(1986—),男,山东商河人,山东大学教授,博士生导师,博士。E-mail:lizf@sdu.edu.cn

自20世纪80年代以来,国内外研究者一直致力于寻找水泥制造行业生产原材料的替代品,这对节能和工业效益具有重要意义^[4-5]。

赤泥是制铝工业提取氧化铝时排出的高碱废渣。据统计,中国每年排放赤泥超1亿t,累计堆存超10亿t,利用率不足10%;长期堆存将对土壤与地下水造成严重污染,威胁区域内人民健康与安全^[6-7]。赤泥成分复杂多变,多杂质共存,其中,Na⁺含量高达10%。利用赤泥制备水泥熟料具有可行性^[8],但这必会将杂质离子引入水泥熟料矿物相中,对水泥熟料的烧结工艺、晶体结构及其水化活性产生影响。现阶段鲜有关于Na⁺离子在熟料矿物相晶体结构中的占据偏好的研究,有待进一步探索。

由于水泥化学的复杂性,宏观实验难以探明掺杂离子的影响机制。计算机模拟在研究熟料矿物相反应过程和微观精细结构方面具有显著优势,在水

泥化学领域中得到了广泛认可^[9-10]。因此,本文利用拜耳赤泥、电石渣和硅灰等固废制备了固废基硅酸盐水泥熟料(SWCC),并采用实验和密度泛函理论(DFT)计算相结合的手段,系统研究了Na⁺在铁铝酸四钙(C₄AF)、硅酸二钙(C₂S)中不同阳离子位点的占据偏好,为熟料矿物相中掺杂离子的占据倾向研究提供理论计算依据。

1 试验

1.1 原材料

制备SWCC的原材料为拜耳赤泥、电石渣和硅灰,分别取自山东信发铝业集团有限公司、巩义市元亨净水材料厂和河南鼎诺净化材料有限公司,其化学组成(质量分数,凡涉及含量、比值等除特别说明外,均为质量比或质量分数)如表1所示,X射线衍射(XRD)图谱如图1所示。

表1 原材料的化学组成
Table 1 Chemical compositions (by mass) of raw materials

Material	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SO ₃	K ₂ O	IL
Red mud	2.19	36.42	13.98	27.38	12.90	0.25	0.17	0.08	6.63
Carbide slag	92.11	0.30	4.12	1.10	0.88	0.22	0.31		0.96
Silica fume	1.57	0.40	95.25	1.26	0.25	0.24	0.10	0.37	0.56

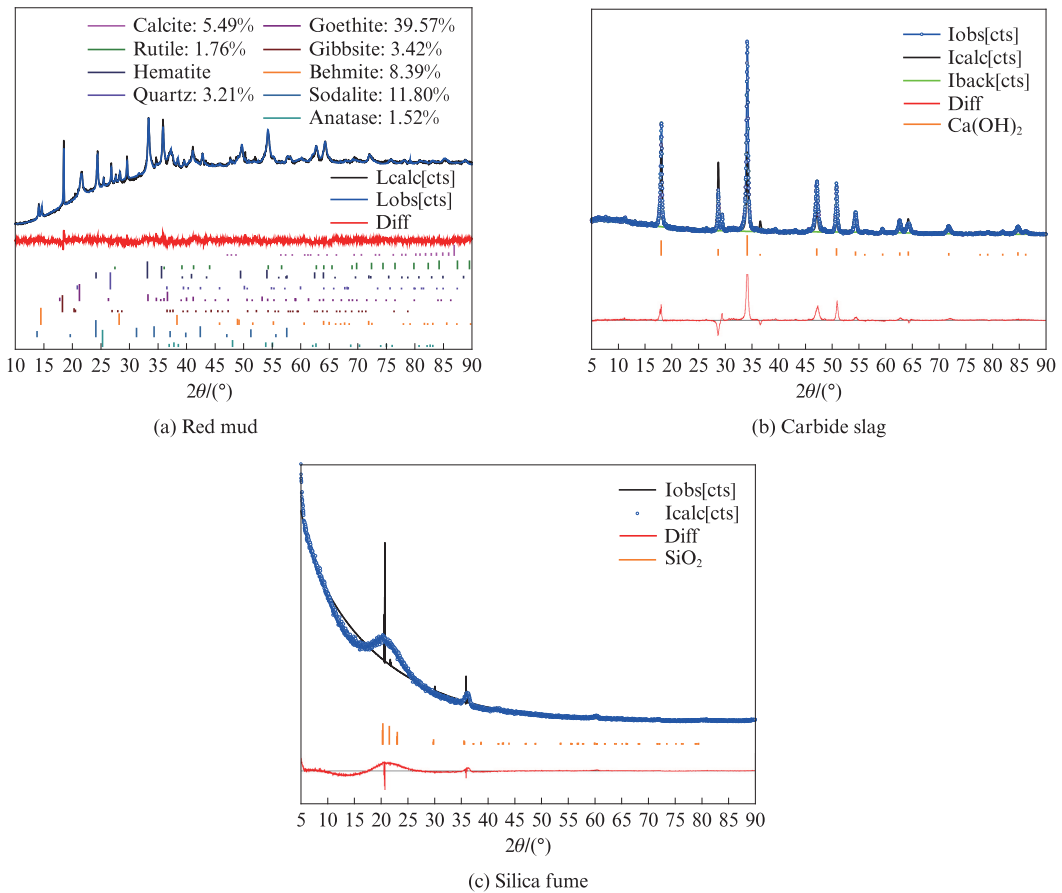


图1 原材料的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of raw materials

1.2 制备工艺

以传统硅酸盐水泥熟料率值(石灰石饱和系数 $KH=0.79$ 、硅率 $SM=1.70$ 、铝率 $IM=0.86$)为基准,采用累加试凑法优化生料配比,确定电石渣、赤泥和硅灰的质量占比分别为 64.56%、18.16% 和 17.28%^[11]。生料制备过程包括:将原料与去离子水湿混均匀后,于 100 °C 烘干 24 h,经 XQM-2L 行星式球磨机(300 r/min)粉磨至 0.1 mm(粒径)细度,随后压制成 $\phi 50 \times 10$ mm 圆柱形试样并二次烘干 24 h。

熟料煅烧在高温炉中进行,以 10 °C/min 的升温速率升温至 1 400 °C 并保温 60 min,煅烧后试样经快速水冷、烘干和筛分(使用 100 μ m 标准筛)处理。最终,将熟料粉体分别与 6%、8%、10% 脱硫石膏混合,制得固废基硅酸盐水泥(SWC)。

1.3 表征方法

采用荷兰帕纳科 Axios 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定原料、熟料及水泥的化学组成;使用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪进行矿物组成分析,扫描范围(2 θ)为 5°~90°,扫描速率为 5(°)/min,并通过 Topas 软件进行 Rietveld 全谱拟合定量相分析;采用赛默飞世尔 Quattro S 型场发射扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)观察熟料微观形貌及元素分布,测试中加速电压 20 kV,光斑尺寸 60 nm。

依照 GB/T 17671—2009《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》测定试件的抗压强度,每组测试 3 个平行样,结果取其平均值。强度测试后的破碎试块经无

水乙醇终止水化,60 °C 干燥 6 h 后用于微观结构表征。

1.4 计算方法

密度泛函理论(DFT)计算均采用 Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)软件^[12-13]。交换关联势在广义梯度近似(GGA)框架下通过 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[14]描述,离子实采用投影缀加平面波(PAW)方法^[15-16]处理,平面波基组的动能截断值设为 400 eV。通过 0.05 eV 宽度的高斯展宽允许 Kohn-Sham 轨道部分占据,当能量变化小于 10^{-5} eV 时认为电子自洽收敛,原子受力小于 0.2 eV/nm 时判定几何优化收敛。分子/离子间色散作用通过 Grimme 等的 DFT-D3 方法^[17]修正。为探究 Na 离子在熟料相中的占位倾向,我们构建了 Na 原子替代 Si、Ca、Al 或 Fe 原子的掺杂模型,见图 2、3,图中红色、蓝色、银灰、紫色与棕色球体分别代表 O、Si、Ca、Al 和 Fe 原子,绿色球体标示 Na 原子。

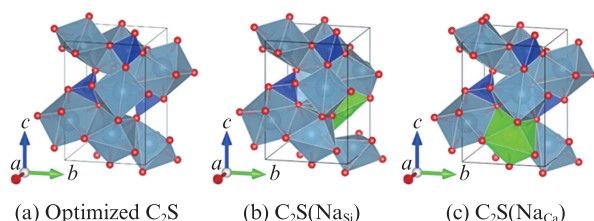


图2 熟料相 β - C_2S 的晶体结构及其掺杂模型
Fig. 2 Crystal structures of β - C_2S and their doped models

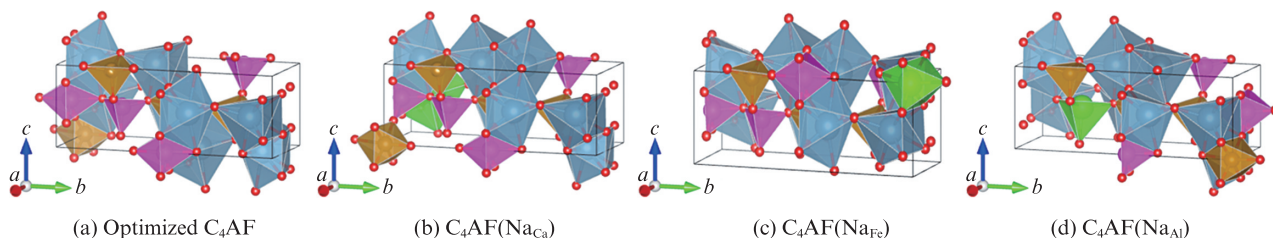


图3 熟料相 C_4AF 的晶体结构及其掺杂模型
Fig. 3 Crystal structures of C_4AF and their doped models

以往研究^[18-19]表明,晶体内部的间隙缺陷比取代缺陷更难产生,因此,本文仅讨论取代缺陷类型。当使用 $4 \times 3 \times 2$ Monkhorst-Pack k 点网格时,单斜 C_2S 晶胞的平衡晶格常数优化为 $a=0.5458$ nm, $b=0.6697$ nm, $c=0.9201$ nm, $\alpha=90.0^\circ$, $\beta=95.1^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$;当使用 $3 \times 1 \times 3$ Monkhorst-Pack k 点网格时,三斜 C_4AF 晶胞的平衡晶格常数被优化为 $a=0.5398$ nm, $b=1.4374$ nm, $c=0.5196$ nm, $\alpha=89.8^\circ$, $\beta=89.7^\circ$, $\gamma=90.5^\circ$ 。Na 原子对 A(Si、Ca、Al 或 Fe)的取代能(E)由式(1)计算。

$$E = E_{A(g)} + E_{A^*} - E_{Na(g)} - E^* \quad (1)$$

式中: $E_{A(g)}$ 为从晶格中分离 A 原子所需能量; E_{A^*} 为 A 位被 Na 取代后的体系能量; $E_{Na(g)}$ 为孤立 Na 原子的能量; E^* 为原始晶胞的总能量。

为揭示 Na 离子掺杂对成键特性的影响,通过式(2)计算差分电荷密度并采用 VESTA 软件可视化。

$$\Delta\rho(r) = \rho_{total}(r) - \rho_{ads}(r) - \rho_{support}(r) \quad (2)$$

式中: $\rho_{total}(r)$ 为 Na 原子掺杂后掺杂体系的电荷密度; $\rho_{ads}(r)$ 为孤立 Na 原子的电荷密度; $\rho_{support}(r)$ 为 Na 原子掺杂前体系的电荷密度。

2 结果与分析

2.1 熟料特性

2.1.1 熟料化学与矿物组成分析

SWCC的化学和矿物组成见表2,熟料矿物相定量分析结果见图4。由表2和图4可知:(1)本研究制备的固废基水泥熟料具有显著的高铁含量特征,其 Fe_2O_3 含量达11.08%,远超普通硅酸盐水泥(3.85%)^[21],这主要归因于赤泥原料引入的含铁组分(Al_2O_3 含量同时提升)。(2)熟料矿物组成以 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (68.3%)和

C_4AF (21.0%)为主,含少量铝酸三钙(C_3A)(6.6%)及M型单斜晶系硅酸三钙(C_3S)。 $(3)\text{C}_2\text{S}$ 以 β 型存在(未转变为 γ 型)是高温快冷工艺与 $\text{Al}/\text{Fe}/\text{Mg}$ 离子固溶效应共同作用的结果,而 C_3A 则以立方-斜方混晶形式存在。这种高 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 与 C_4AF 的组成特征,使材料表现出优异的水化性能(水化热降低35%、28 d强度提高20%)和耐侵蚀性^[20]。值得注意的是,XRD未检测到游离 CaO 衍射峰(检测限 $<0.5\%$),证实煅烧过程中 CaO 已完全与酸性氧化物反应,避免了游离 CaO 对体积稳定性的不利影响。

表2 SWCC的化学和矿物组成
Table 2 Chemical and mineral compositions (by mass) of SWCC

Chemical composition							
CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂
62.10	11.08	17.17	6.09	0.88	0.60	0.03	1.29
Mineral composition							
C ₃ S	β-C ₂ S	α-C ₂ S	γ-C ₂ S	C ₃ A-C	C ₃ A-M	C ₄ AF	Gypsum
1.6	68.3	0.1	0.2	6.6	1.8	21.0	0.3

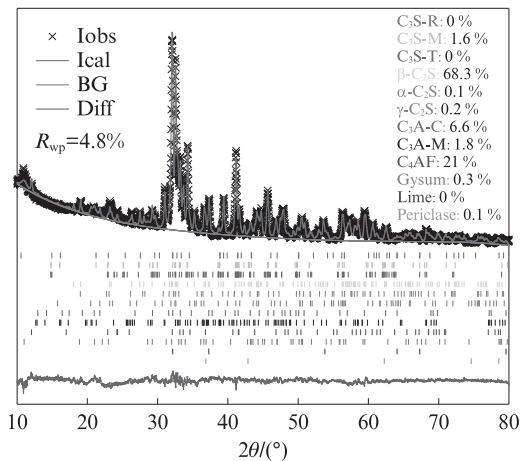


图4 SWCC矿物组成定量分析
Fig. 4 Quantitative analysis of mineral composition of SWCC

采用传统水泥熟料矿物组成计算公式^[22]对SWCC进行理论计算,结果显示其理论矿物组成为: C_3S 30.36%、 C_2S 39.35%、 C_4AF 20.90%、 C_3A 3.98%。然而,实际烧成熟料的矿物组成(见表2)呈现显著差异,具体表现为 C_3S 含量降低而 C_2S 、 C_4AF 和 C_3A 含量增加。这种差异主要归因于全固废原料体系中存在多种杂质离子(尤其是 Na^+ 含量高达2.95%),这些杂质离子不仅影响了熟料的煅烧工艺,更改变了化学组成与矿物组成之间的量化关系。值得注意的是, Na^+ 等杂质离子在矿物相形成过程中的具体作用机制仍需深入研究,这对理解固废基水泥熟料的矿物相调控具有重

要意义。

2.1.2 熟料矿物微观结构分析

对SWCC进行微观形貌和元素组成分析,结果如图5所示。由图5可知:(1)熟料矿物组成主要由类鹅卵石状和不规则颗粒构成,其中不规则颗粒充填在类鹅卵石状颗粒间隙中。结合EDS和XRD定量分析,可推断类鹅卵石状颗粒(点1、2)主要为硅酸盐相,不规则颗粒(点3、4)为铁铝酸盐相。(2)硅酸盐相固溶了 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Na^+ 、 Ti^{4+} 以及 S^{2-} ,点1、2处 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 分别为2.37和2.30,原子占与 C_2S 相似,可判定为 C_2S ,其平均组成为 $\text{Ca}_{2.68}\text{Fe}_{0.08}\text{Al}_{0.06}\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.03}\text{O}_{4.80}$,表明外来离子已固溶到 C_2S 晶体结构中,导致M—O键离子/共价构成、O原子周围化学环境变化以及Ca原子的不规则配位数^[23]等关键结构参数发生变化。已知碱性 Na 离子能够稳定 $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ 晶型^[24]; SO_3 能够降低熟料液相的表面张力和黏度,促进 C_2S 的形成^[25],但可抑制 C_3S 的生成^[26],这与XRD定量分析结果一致,也解释了熟料实际矿物组成与理论计算有所差异的原因。(3)铁铝酸盐相固溶了 Na^+ 、 Si^{4+} 及 Ti^{4+} ,含铁矿物相平均组成为 $\text{Ca}_{1.56}\text{Fe}_{0.59}\text{Al}_{0.61}\text{Na}_{0.17}\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.22}\text{O}_{5.8}$,矿物组成与Tobias Hertel等^[27]发现的铁素体 $\text{Ca}_{4.07}\text{Fe}_{2.48}\text{Al}_{1.10}\text{Ti}_{0.21}\text{Si}_{0.07}\text{O}_{10}$ 非常相似,可称为类钙铁铝石-钙钛石。值得注意的是,制备的含铁矿物相中 $m(\text{Ca}):m(\text{Al}):m(\text{Fe})$ 为156:61:59,约为3:1:1,与传

统 C_4AF 的原子比不同,这可能是外来离子置换 Ca^{2+} 所造成的结果。同时,含铁矿物相中 Na 元素含量远

高于 C_2S ,表明含铁矿物相对 Na 离子具有更高的固溶倾向。

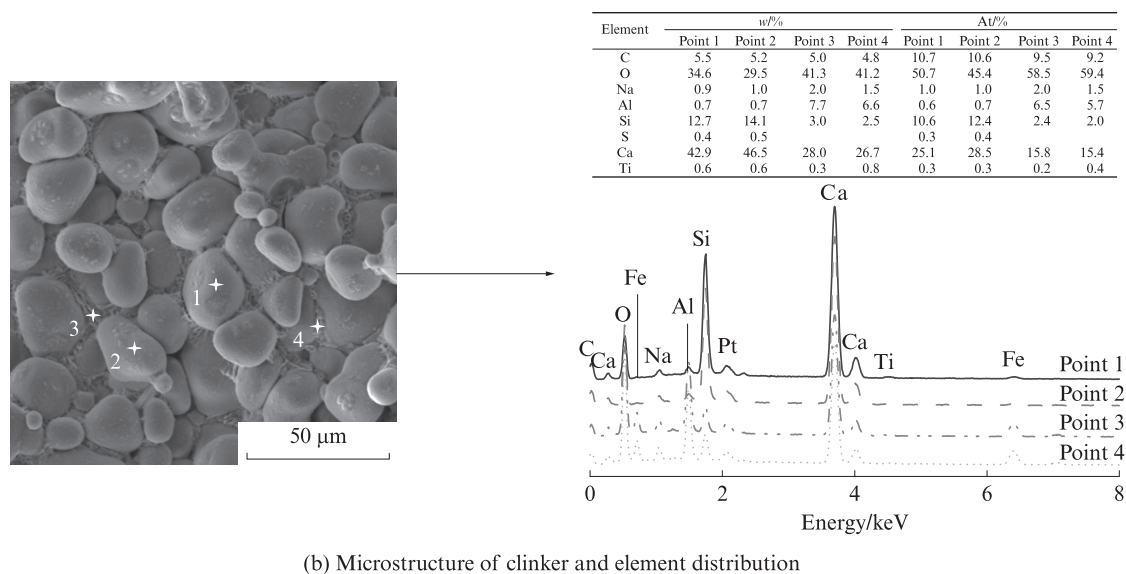
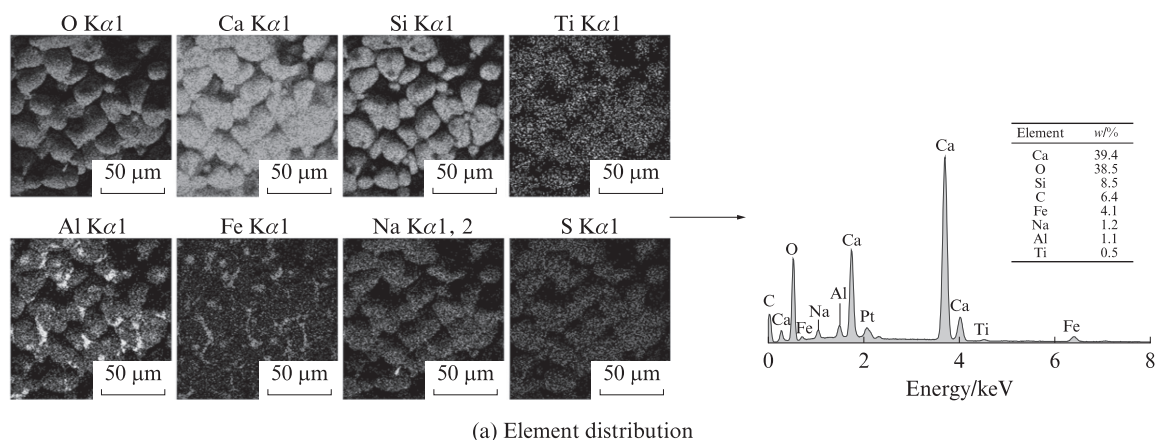


图5 SWCC 矿物相微观结构与构成元素分析

Fig. 5 Analysis of micromorphology and composition elements of SWCC

2.1.3 水化产物微观结构分析

图6显示了不同水化龄期下的SWC水化产物的SEM-EDS图像。由图6可见:(1)在水化3 d时,SWC水化产物分布均匀,结构致密,主要为 C_4AF 水化形成的水化硫铝酸钙和水化硫铁酸钙的固溶体(点2和点3);固溶体大部分以放射状或团簇状分布在未水化 C_2S (点1)结构空隙中,少量以细针状固溶体附着在 C_2S 表面;在水化产物之间还存在孔隙。(2)当水化龄期为210 d时,水化产物分布致密而不规则,水化硫铝酸钙和水化硫铁酸钙的固溶体晶核不断形成和长大,形貌由细针状转变为长棒状(点2),并镶嵌在凝胶中,形成空间网络结构,以提供抗压强度。而 C_2S 完全水化形成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶(点1)和少量片状的氢氧化钙(CH)晶体(点3)。从EDS可以看出,固溶体组成元素中除了含有Fe、Al、S和Ca元素外,还含有元素Na和Si,而C-S-H凝

胶中除了含有Ca和Si元素外,还含有元素Na、Fe和Al。两者皆是由于 C_4AF 和 C_2S 在矿物相形成过程中固溶了少量其它氧化物^[28]。

2.1.4 力学性能分析

图7为不同脱硫石膏掺量、不同龄期下SWC的抗压强度。由图7可知,在脱硫石膏掺量为8%时,SWC 3、7、28、210 d的抗压强度达到最大值,分别为9.7、12.7、16.7、35.0 MPa,随后逐渐减小。脱硫石膏能够与熟料矿物体系内 C_3A 和 C_4AF 的水化产物 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ 和 $4CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 13H_2O$ 发生反应生成钙矾石(Aft),形成网络状空间结构,提高体系强度。当石膏掺入过多时,一方面将形成过量Aft,浆体结构结晶压力增大,浆体体内部产生裂纹,导致强度下降;另一方面,过多的石膏会形成大量的晶体,占据水泥颗粒间的空隙,阻碍水泥颗粒间的结合,从而导致水泥的强度降低。

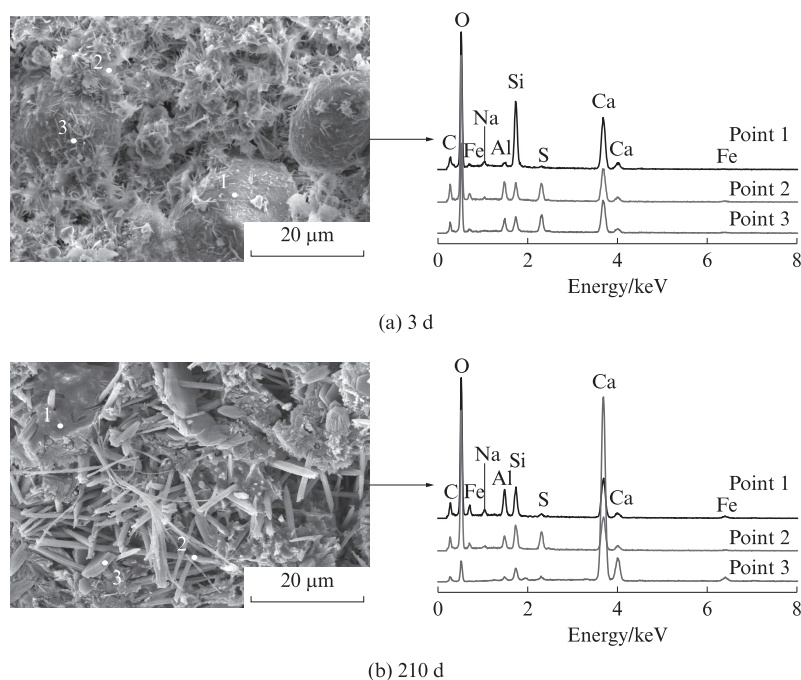


图6 SWC的水化产物的SEM-EDS图像

Fig. 6 SEM-EDS images of hydration products of SWC

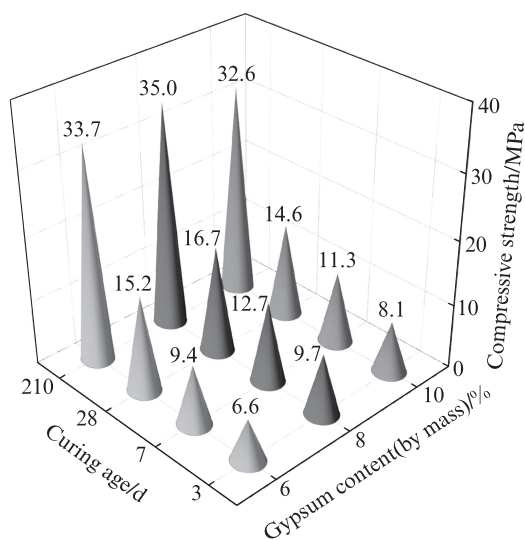


图7 不同石膏掺量下SWC的抗压强度
Fig. 7 Compressive strength of SWC under different gypsum content

2.2 钠掺杂的位点偏好

选取SWCC中主要矿相 C_2S 和 C_4AF 为主计算研究对象。熟料相 C_2S 和 C_4AF 晶体结构优化前后

晶胞参数与空间群对称性见表3。由表3可知,经过几何优化后计算出的晶胞参数、空间群对称性、体积以及密度与前人的实验数据非常吻合^[29-30]。

表4为计算取代过程中原子及晶胞所涉及到的能量数据,图8为硅酸盐水泥熟料相中钠原子对其它原子的取代能 E 。体系的取代能是判断有序结构体系稳定与否的重要依据之一。正的取代能表明体系需要额外的能量来克服掺杂反应的能量势垒;相反,负的取代能说明体系是稳定的,并且取代能越低越稳定。由图8可知,在Na原子掺杂 C_4AF 体系中, E 值均为正值,从小到大的顺序为 E_{Na-Ca} 、 E_{Na-Fe} 、 E_{Na-Al} ,可见Na原子将最优先替换Ca原子掺杂到 C_4AF 中,因为Na取代Ca原子的 E 值远低于其他取代类型。在Na原子掺杂 C_2S 体系中,Na原子取代Ca原子所需要的取代能远低于Na原子取代Si原子,意味着前者中Na原子掺杂的可能性和能力更高,但仍高于 C_4AF 体系中Na原子取代Ca原子和Na原子取代Fe原子2种情况,相对较高的 E 值表明Na原子很难被溶入 C_2S 结构。因此,在Na原子存在的情况下,含铁矿物相中Ca原子被取代的

表3 优化前后 C_2S 和 C_4AF 晶胞参数与空间群对称性
Table 3 Unit cell parameters and space group symmetry of C_2S and C_4AF

Type	Spatial group	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$	Volume/ nm^3	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
C_2S ^[29]	$P2_1/n$	0.551	0.676	0.932	90.00	94.49	90.00	0.346 10	3.28
Optimized C_2S	$P2_1/n$	0.546	0.670	0.920	90.00	95.14	90.00	0.334 95	3.42
C_4AF ^[30]	Ibm2	0.558	0.146	0.537	90.00	90.00	90.00	0.438 12	3.72
Optimized C_4AF	Ibm2	0.540	1.437	0.520	89.84	89.70	90.46	0.403 13	4.00

表4 原子及晶胞能量数据

Table 4 Energy data of atomic and structure cell

Atom	$E_{A(g)}/\text{eV}$	Clinker phase	Atomic substitution	E_{A^*}/eV
Na(g)	-0.228	C_4AF	E_*	-254.296
Al(g)	-0.039		E_{Al^*}	-247.923
Ca(g)	-0.026		E_{Ca^*}	-251.361
Si(g)	-0.827		E_{Fe^*}	-246.916
Fe(g)	-3.298	C_2S	E^*	-205.820
			E_{Ca^*}	-200.626
			E_{Si^*}	-191.373

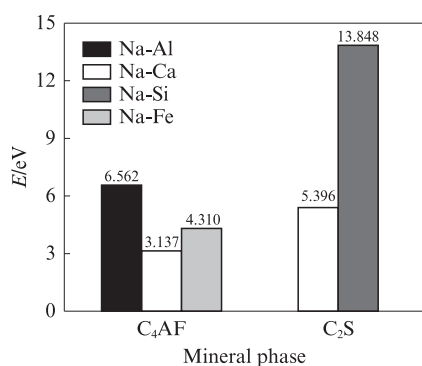


图8 钠原子对其它原子的取代能

Fig. 8 Substitution energy of sodium atoms for other atoms

可能性最大。已有研究表明,在Na或K与Fe共存的情况下,确定了 $(\text{Ca}_{1.93}\text{Fe}_{0.003}\text{Na}_{0.04})(\text{Si}_{0.99}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_4$ 、 $(\text{Ca}_{1.94}\text{Fe}_{0.01}\text{K}_{0.04})(\text{Si}_{0.92}\text{Fe}_{0.13})\text{O}_4$ 这2种分子形式^[18]。值得注意的是,不同熟料相中的同一元素被取代显现出完全不一样的 E 值,如Na元素取代不同矿相中的Ca元素,这主要是由于晶体结构的差异导致了不同矿相中 Ca^{2+} 性质的变化, Ca^{2+} 的差异可能与熟料相的水化反应等化学性质有关^[31]。此外, E 值的确定也为进一步了解熟料相中Na元素的固化提供了其他重要信息。

为了更直观地理解上述的局部畸变,比较了掺杂Na原子和被取代原子的配位多面体,如图9所示,其中,绿色、紫色、棕色、银灰色和蓝色球体分别表示Na、Al、Fe、Ca和Si原子。由图9可知,外源Na原子与宿主原子(Al、Fe、Ca)形成相同的配位数,有序地占据在由氧原子配位的多面体配位中心,进一步表明Na原子取代引起的结构变形是局部的,主要体现在键结构的局部变化上,引起四面体体内O—M—O键和连接配位多面体的M—O—M键的键角发生改变。值得注意的是,当Na原子取代Si原子时,形成的配位多面体 $[\text{NaO}_x]$ 与原来的 $[\text{SiO}_x]$ 呈现出明显的不同,配位结构的显著变化可进一步解释Na原子取代Si原子时 E 值较高的原因。

2.3 差分电荷密度分析

图10为熟料相中阳离子位点(Ca、Si、Al、Fe)和相应Na原子掺杂体系的电荷密度差异,左图三维等值面图中,黄色代表电荷聚集,浅蓝色代表电荷缺失;右图的切面填色图是沿 y 轴方向对相应宿主原子或者Na原子所在位置进行截面形成,其中,红色代表电荷增加区域,蓝色代表电荷减少区域。由图10可知,所有切面填色图中的氧位点显现出鲜艳的红色,这是由于氧元素为熟料中电负性最高的元素。在Si、Al、Fe原子处观察到明显的电子分解(图10(a)、(c)、(i)),这主要是因为 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{FeO}_4]^{5-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 具有相似的配位结构,且其附近的成键区域(Si—O、Al—O、Fe—O)电子聚集得更多,配位体结构更加稳固,表明Si、Al、Fe原子各自与O原子之间的相互作用大于Ca原子与O原子,这与之前提到的Ca—O键归一化缺陷形成能分析结果一致。对比所有体系取代前后的电荷密度,Ca原子和Na原子的电子云形态最为接近,电荷态最为相似。此外,不同取代部位的Na原子具有类似的电荷密度图像,表明其氧化态未发生变化。由图10(a)、(c)、(e)可知,Ca、Fe、Al原子附近的成键区域电子聚集逐渐增多,键稳定性逐渐增强。与原始结构相比,电子密度的增加对应于键长的缩短,反之相反。同理可得, C_2S 中Ca—O键的稳定性弱于Si—O键。结合图10(b)、(d)、(f),在Na原子取代后,Na原子各自与O原子之间的相互作用均小于宿主原子与O原子。此外,Na原子与O原子之间的键稳定性由高到低分别为 C_4AF (Na原子取代Fe原子)、 C_4AF (Na原子取代Al原子)、 C_4AF (Na原子取代Ca原子)。同理, C_2S 中由高到低分别为 C_2S (Na原子取代Si原子)、 C_2S (Na原子取代Ca原子)。

电子电荷再分布影响化学结构,从而改变分子与其它分子之间相互作用的活性位点。由图10可知,在 C_4AF 晶胞中Na原子取代宿主原子(Al、Fe、Ca)过程中,Fe原子附近的成键区域电子聚集逐渐变多,Fe—O键稳定性逐渐增强,且除了宿主原子外,体系中Ca、Al原子成键区域电荷密度未发生明显变化,未引起键参数的改变。在 C_2S 晶胞中Na原子取代Ca原子过程中, O_7 和 O_{13} 原子处与Ca原子的成键区域颜色由黄变绿,电子聚集逐渐变少,Ca—O键稳定性变弱。而在 C_2S 晶胞中Na原子取代Si原子过程中, O_{13} 原子与Ca原子的成键区域颜色由蓝变绿,电子聚集逐渐变多,Ca—O键稳定性变强。两种取代过程中,除了宿主原子外,体系中Si原子成键区域电荷密度未发生明显变化,表明键参数未发生明显改变。

Type	Na → Al	Na → Fe	Na → Ca	Na → Si
C ₄ AF				
C ₂ S				

图9 掺杂钠原子和被取代原子的配位结构

Fig. 9 Coordination structures of doping sodium and substituted atoms

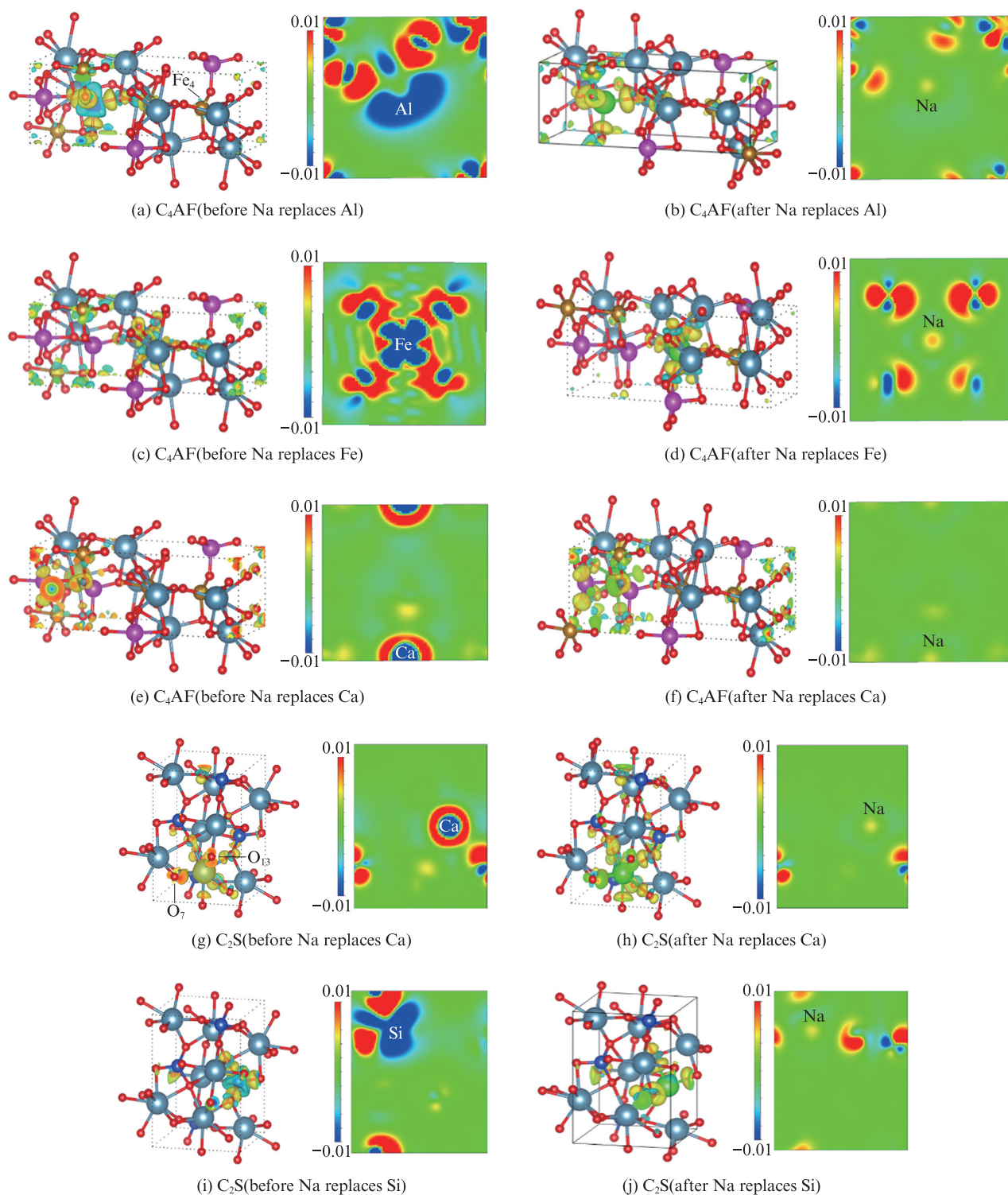


图10 熟料相中阳离子位点和相应的掺杂Na原子的电荷密度差异

Fig. 10 Electron density differences of cationic sites and corresponding doped Na atoms in clinker phases

3 结论

(1)固废基硅酸盐水泥熟料(SWCC)的主要矿物相由68.3%的硅酸二钙(β - C_2S)、21.0%的铁铝酸四钙(C_4AF)、6.6%的铝酸三钙(C_3A)以及少量硅酸三钙(C_3S)组成,且 C_4AF 对 Na^+ 具有更高的固溶倾向。

(2)固废基硅酸盐水泥(含8%脱硫石膏)水化产物分布致密且不规则,水化产物主要有水化硅酸钙凝胶、水化硫铝酸钙和水化硫铁酸钙的固溶体以及少量片状的氢氧化钙晶体;该水泥28、210 d抗压强度分别为16.7、35.0 MPa。

(3)在 C_4AF 中, Na^+ 表现出明显取代 Ca^{2+} 的倾向,同时 Na^+ 很难被固溶于 C_2S 结构中,尤其是在取代 Si^{4+} 方面。

(4)除Si原子外,Na原子与宿主原子(Al、Fe、Ca)形成相同的配位数,仅引起局部结构畸变,这种畸变体现在局部键合结构中,而不是整体晶体变形中。

参考文献:

- [1] 王晨翠,金祖权,逢博,等.海洋环境碱激发矿渣-石灰石粉净浆的微结构特性[J].建筑材料学报,2024,27(3):215-222.
WANG Chencui, JIN Zuquan, PANG Bo, et al. Microstructure characteristics of alkali activated slag-limestone powder paste in marine environment[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(3):215-222. (in Chinese)
- [2] 饶美娟,王群超,杨旺,等.高温蒸养与偏高岭土对高铁水泥性能的影响[J].建筑材料学报,2023,26(4):339-345,377.
RAO Meijuan, WANG Qunchao, YANG Wang, et al. Effects of high temperature steam curing and metakaolin on properties of high ferrite cement[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(4):339-345,377. (in Chinese)
- [3] 朱明,曾浪,饶美娟.高铁低钙硅酸盐水泥体系的抗氯离子侵蚀性能研究[J].硅酸盐通报,2018,37(10):3136-3140.
ZHU Ming, ZENG Lang, RAO Meijuan. Resistance to chloride ion erosion of high-iron low-calcium silicate cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(10):3136-3140. (in Chinese)
- [4] 杜鹏,贾斐涵,卢晓磊,等.利用固体废弃物煅烧硫铝酸盐水泥熟料研究进展[J].硅酸盐学报,2022,50(2):340-353.
DU Peng, JIA Feihan, LU Xiaolei, et al. Research progress on using solid waste to calcinate sulphoaluminate cement clinker[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(2):340-353. (in Chinese)
- [5] ZHANG K C, SHEN P L, YANG L, et al. Improvement of the hydration kinetics of high ferrite cement: Synergic effect of gypsum and C_3S - C_4AF systems [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2021, 9(45):15127-15137.
- [6] 安强,潘慧敏,赵庆新,等.碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料性能研究[J].建筑材料学报,2023,26(1):14-20.
AN Qiang, PAN Huimin, ZHAO Qingxin, et al. Properties of alkali-activated red mud-fly ash-carbide slag composites [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1):14-20. (in Chinese)
- [7] 刘俊霞,李忠育,张茂亮,等.赤泥地聚物水泥力学性能和聚合机理[J].建筑材料学报,2022,25(2):178-183.
LIU Junxia, LI Zhongyu, ZHANG Maoliang, et al. Mechanical property and polymerization mechanism of red mud geopolymer cement [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2):178-183. (in Chinese)
- [8] REN C Z, WANG W L, YAO Y G, et al. Complementary use of industrial solid wastes to produce green materials and their role in CO_2 reduction[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 252: 119840.
- [9] JIAN H, LOREDANA V, TAJENDRA V, et al. Influence of (Al, Fe, Mg) impurities on triclinic Ca_3SiO_5 : Interpretations from DFT calculations[J]. Crystal Growth and Design, 2014, 14(5): 2158-2171.
- [10] SARITAS K, ATACA C, GROSSMAN J C. Predicting electronic structure in tricalcium silicate phases with impurities using first-principles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(9):5074-5079.
- [11] 高益凡.多源固废基海工注浆材料研发及性能研究[D].济南:山东大学,2021.
GAO Yifan. Preparation of multi source solid waste based marine grouting material and research on its performance [D]. Jinan: Shandong University, 2021. (in Chinese)
- [12] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16):11169-11186.
- [13] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1):15-50.
- [14] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M, et al. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996,77(18):3865-3868.
- [15] BLOCH P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1995, 50(24):17953-17979.
- [16] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3):1758-1775.
- [17] STEPHAN N, CLEMENCE C. A system-dependent density-based dispersion correction [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2010, 6(7):1990-2001.
- [18] SUZUKI K, ITO S, NISHIKAWA T, et al. Effect of Na, K and Fe on the formation of α - and β - Ca_2SiO_4 [J]. Cement and Concrete Research, 1986, 16(6):885-892.
- [19] CUESTA A, LOSILLA E, ARANDA M, et al. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(4):598-606.

- [20] 李华, 孙伟, 左晓宝. 矿物掺合料改善水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能的微观分析[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8):1119-1126. LI Hua, SUN Wei, ZUO Xiaobao. Effect of mineral admixtures on sulfate attack resistance of cement-based materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(8):1119-1126. (in Chinese)
- [21] 龙广成, 王新友, 肖瑞敏. 矿物掺合料对C₃S胶凝体系的填充密实效应研究[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(3):215-219. LONG Guangcheng, WANG Xinyou, XIAO Ruimin. Research of filling role of mineral blends in C₃S cementitious system[J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(3):215-219. (in Chinese)
- [22] 林宗寿. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2023. LIN Zongshou. Cement technology [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2023. (in Chinese)
- [23] JOST K, 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.
- [24] 张文生, 曹立学, 鄧晓, 等. 低钙水泥熟料矿物水化活性、性能及其制备熟料的发展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9):2465-2477. ZHANG Wensheng, CAO Lixue, ZHI Xiao, et al. Development on hydration activity, properties of low-calcium minerals and its clinkers [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(9):2465-2477. (in Chinese)
- [25] LI X R, HUANG H, XU J, et al. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO₃ and MgO[J]. Construction and Building Materials, 2012, 37:548-555.
- [26] MAHESWARAN S, KALAISELVAM S, KARTHIKEYAN S K S 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.
- [27] HERTEL T, VAN DEN BULCK A, ONISEIXI S, et al. Boosting the use of bauxite residue (red mud) in cement—Production of an Fe-rich calciumsulfoaluminate-ferrite clinker and characterisation of the hydration [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 145:106463.
- [28] CLARK B A, BROWN P W. Phases formed during hydration of tetracalcium aluminoferrite in 1.0 M magnesium sulfate solutions [J]. Cement and Concrete Composites, 2002, 24(3-4):331-338.
- [29] MIDGLEY C M. The crystal structure of β dicalcium silicate[J]. Acta Crystallographica, 1952, 5(3):307-312.
- [30] COLVILLE A A, GELLER S. The crystal structure of brownmillerite, Ca₂FeAlO₅ [J]. Acta Crystallographica, 1971, 27(12):2311-2315.
- [31] 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.