

文章编号:1007-9629(2023)07-0816-07

机械-水热联合法制备高活性硅酸二钙

杨正宏^{1,2}, 何翠兰¹, 李 祯¹, 李 博¹, 徐玲琳^{1,2,*}

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804;

2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要:以稻壳灰和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为原料, B_2O_3 为稳定剂, 通过机械-水热联合法制备了高活性硅酸二钙 (C_2S), 研究了预处理工艺对稻壳灰活性以及烧成制度对硅酸二钙活性的影响. 结果表明: 稻壳灰经 1% 稀硫酸溶液预处理 2.5 h 后煅烧, 可使稻壳灰活性增高, 有利于提高水热合成的效率; 分段煅烧和掺入 0.5% 的 B_2O_3 促进了 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的形成, 并提升了其早期水化活性, 有利于强度发展; 按钙硅比为 2 配制的物料经球磨 2.0 h、水热 4.0 h 后, 先在 500 °C 下预烧 1.0 h, 再升温至 600 °C 煅烧 1.0 h, 可得到高活性硅酸二钙, 其水化 7、28 d 后的抗压强度分别为 33.0、41.1 MPa.

关键词: 稻壳灰; 硅酸二钙; 水化活性; 机械-水热联合法

中图分类号: TU528

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.07.015

Preparation of Highly Reactive Dicalcium Silicate by Mechano-Hydrothermal Processing

YANG Zhenghong^{1,2}, HE Cuilan¹, LI Zhen¹, LI Bo¹, XU Linglin^{1,2,*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education,

Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Highly reactive dicalcium silicate was prepared by mechano-hydrothermal processing using rice husk ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as raw materials, and B_2O_3 as stabilizer. The effects of pretreatment process on the activity of rice husk ash and calcination system were studied. The results show that the rice husk ash is highly activated by pretreating with 1% dilute sulfuric acid solution for 2.5 h and calcining, which favors to the efficiency improvement of hydrothermal synthesis. Both annealing and addition of 0.5% B_2O_3 contribute to the formation of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and enhance its early hydration activity, which is beneficial to the strength development. The optimum procedure is ball-milling for 2.0 h, then hydrothermal condition for 4.0 h, followed by preheating at 500 °C for 1.0 h, and finally calcining at 600 °C for 1.0 h. The compressive strength of highly reactive dicalcium silicate reaches 33.0 MPa and 41.1 MPa after 7 d and 28 d of curing, respectively.

Key words: rice husk ash; dicalcium silicate; hydration activity; mechano-hydrothermal processing

水泥工业所排 CO_2 约占全世界总碳排放量的 8%^[1], 为减小温室效应并降低能耗, 活性贝利特水泥于上世纪七八十年代被开发^[2]. 但传统高温煅烧法生产的硅酸二钙 (C_2S) 活性远低于硅酸三钙 (C_3S), 且

其活性很难提高^[3], 因此, 如何提高硅酸二钙的早期活性、降低合成温度成为业内研究的重点之一. 部分学者利用喷雾干燥法^[4]、溶胶-凝胶法^[5]和聚合物前驱体法^[6]等化学合成法制备高纯高活性硅酸二钙, 但

收稿日期: 2022-07-09; 修订日期: 2022-09-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52172022); 同济大学大型仪器开放测试基金项目 (2022GX010)

第一作者: 杨正宏 (1967—), 男, 安徽六安人, 同济大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: tjzhy92037@163.com

通讯作者: 徐玲琳 (1986—), 女, 江苏建湖人, 同济大学副教授, 博士生导师, 博士. E-mail: xulinglin@126.com

由于要用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等化学试剂,产品工业化较难.机械法经常用于掺和料、水泥生料或熟料的活性激发,其原理是通过机械粉磨使得矿物相的物理形态、结晶状态或化学形态发生变化,实现激发活性的目的^[7-9],但机械法的缺点是耗时长且能量消耗大.相比之下,水热合成-低温煅烧技术的前景更广阔^[10],仅需将物料在一定温度及压力下水热合成一段时间后,便可得到针硅钙石($\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水合物)、羟硅钙石($\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 水合物)^[11-12]和硅酸钙水合物^[13]或硅酸钙铝水合物(C-A-S-H)^[14],低温煅烧后即可获得活性较高的硅酸二钙矿物相.机械-水热联合法常用于制备 CaCO_3 等粉体材料^[15-16],目前鲜有使用机械-水热联合法制备水泥胶凝材料的报道.

考虑现有合成技术主要存在材料昂贵、工序复杂、合成效率低等诸多问题,本研究以稻壳灰及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为原料, B_2O_3 为稳定剂,探究了机械-水热联合法制备高活性硅酸二钙的可行性.利用X射线衍射仪、热分析仪、微量热仪等研究了原材料的处理方式及煅烧制度对机械-水热联合法所得硅酸二钙活性的影响.

1 试验

1.1 原材料

稻壳取自安徽省淮南市, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 B_2O_3 为国药化学试剂有限公司生产的化学纯试剂.采用2种方法制备稻壳灰:(1)将未预处理稻壳置于高温炉中,升温至特定温度,保温1.5 h,而后随炉冷却,再将煅烧产物在南大仪器厂生产的QM-3SP4型高能行星式球磨机粉磨至37 μm 以下,最终得到未预处理稻壳灰(RHA);(2)先用1%(质量分数,文中涉及的组成、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比)稀硫酸溶液按照固液比1:50浸泡稻壳,2.5 h后将稻壳滤出、清水冲洗并烘干,再将预处理的稻壳进行煅烧和粉磨(工艺同(1)),得到预处理稻壳灰(PRHA).稻壳灰的命名规则为:P600表示经600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的预处理稻壳灰;R500表示经500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的未预处理稻壳灰,其他类推.P600和R500的化学组成见表1.由表1可见,2种稻壳灰中 SiO_2 的含量均在90%以上.

表1 P600和R500的化学组成
Table 1 Chemical compositions of P600 and R500

Sample	$w/\%$										
	SiO_2	SO_3	P_2O_5	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	Al_2O_3	MnO	ZnO	Cl
P600	98.53	0.53	0.28	0.26	0.11	0.09	0.09	0.05	0.04	0.01	
R500	92.88	0.51	0.80	0.79	3.25	0.06	0.41	0.08	0.21	0.01	0.99

1.2 配料及烧成制度

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和稻壳灰按照钙硅比 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})=2$ 进行混合,样品的配合比见表2.先将物料以固液比1:5与去离子水混合;接着将其在行星式球磨机中以500 r/min球磨2.0 h后,掺入去离子水,将固液比调整为1:10;再将物料倒入反应釜中,200 $^{\circ}\text{C}$ 水热合成4.0 h;最后将水热产物进行抽滤、干燥、煅烧,并粉磨至75 μm 以下.

表2 样品的配合比
Table 2 Mix proportions of samples

Sample	P600	R500	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	B_2O_3
HP	29.15	0	70.85	0
HR	0	30.39	69.61	0
HPB	29.15	0	70.85	0.5
HRB	0	30.39	69.61	0.5

烧成制度A:将水热产物放入高温炉,分别升温至500、600、800 $^{\circ}\text{C}$,在最高温度保温1.0 h,而后随炉冷却,样品分别记为A500、A600、A800.烧成制度B:将水热产物放入高温炉,先升温至500 $^{\circ}\text{C}$ 预烧

1.0 h,再分别升至600 $^{\circ}\text{C}$ 或800 $^{\circ}\text{C}$,恒温1.0 h,最后随炉冷却,样品分别记为B600、B800.

1.3 测试方法

采用德国布鲁克公司SRS3400型X射线荧光光谱仪(XRF)分析稻壳灰的化学成分.采用日本Rigaku公司D/Max2550型X射线衍射仪(XRD)探究烧成物料及水化产物的物相组成.测试条件为:铜靶,管压40 kV,管流100 mA,2 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 连续扫描,扫描速率为2($^{\circ}$)/min.采用德国Netzsch公司STA449C型热分析仪进行热重(TG)分析,升温范围为30~1 000 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 氛围.采用美国TA公司TAM Air C80型八通道等热量热仪测量硅酸二钙的水化放热,表征其早期反应活性,测试温度为(20 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,样品总质量为2.0 g,加水量为2.1 g.根据GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行水泥胶砂强度测试.

2 结果与讨论

2.1 预处理对稻壳灰活性的影响

为探索预处理工艺和煅烧温度对稻壳灰活性的

影响,将不同的稻壳灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以质量比1:1混合,按照水固比为1加入去离子水,密封放置于60℃烘箱中,水化3 d后测试其水化产物的XRD图谱,结果见图1.由图1可见:煅烧温度为600℃以下的PRHA谱图中已基本看不到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰,在 $2\theta=29.0^\circ$ 附近有较为明显的水化硅酸钙(C-S-H)衍射峰,这表明400~600℃煅烧所得PRHA水化3 d后将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 基本消耗完,且有大量C-S-H生成;600℃以上煅烧后,PRHA的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰强度逐渐增强,说明其活性逐渐降低;未预处理稻壳灰RHA也出现类似的规律,经400、500、

600℃煅烧的RHA谱图中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰强度较低.

对比水化后剩余 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰强度,可见相同煅烧温度下,PRHA的水化活性高于RHA,即酸洗工艺有利于提升稻壳灰的水化活性.此外,当煅烧温度高于900℃,RHA中大量无定形 SiO_2 转化为方石英($2\theta=21.7^\circ$);而PRHA在1000℃只能观察到极低的方石英衍射峰,这可能是由于未预处理稻壳中碱金属含量较高,会降低方石英的形成温度,而稀硫酸预处理可以有效降低稻壳中钾等碱金属氧化物含量(见表1),从而提高了方石英的形成温度,即预处理工艺利于稳定无定形 SiO_2 .

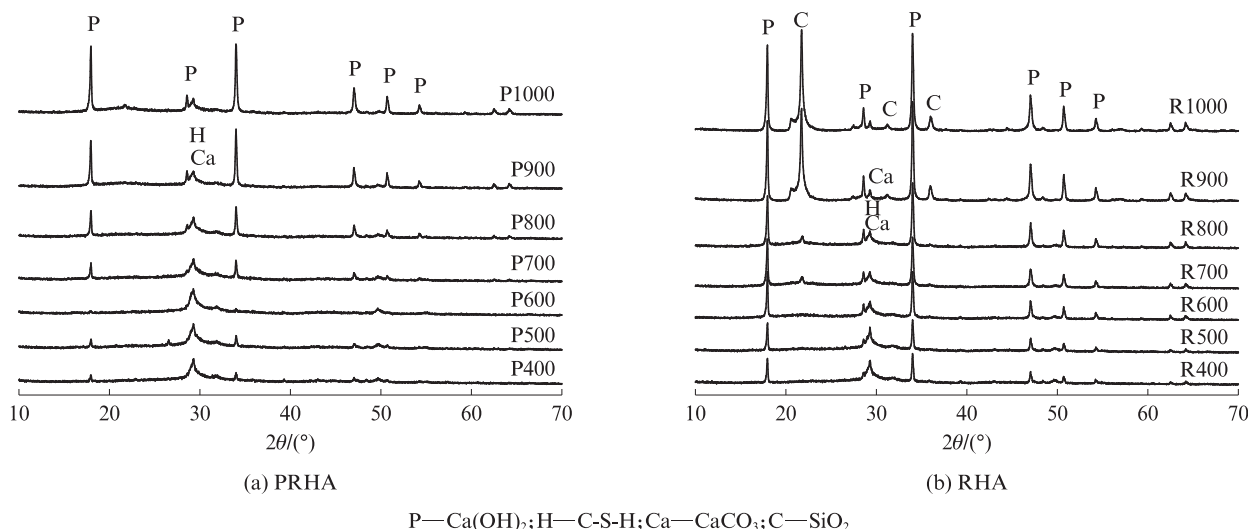


图1 不同稻壳灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应3 d后水化产物的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of hydration products from reaction of different rice husk ashes and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for 3 d

为进一步考察煅烧温度为400~600℃的预处理稻壳灰和未预处理稻壳灰的水化活性,对其与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应3 d时的水化产物进行TG分析,结果见图2.由图2可见:30~105℃的质量损失对应失去的自由水和吸附水;120℃左右的放热峰源自C-S-H脱水^[17];400~500℃对应未反应 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水分解^[18]; CaCO_3 的理论分解温度在750~850℃^[19],但实际分解温度低至620~650℃^[20].

经计算,400、500、600℃煅烧稻壳灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应3 d后,预处理稻壳灰剩余的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量分别为8.96%、7.16%、6.04%,而未预处理稻壳灰的为9.01%、8.46%、10.95%.由此可见,预处理稻壳灰及未预处理稻壳灰煅烧至600、500℃均具有较高的反应活性.因此,后续选择600℃煅烧的预处理稻壳灰(P600)和500℃煅烧的未预处理稻壳灰(R500)作为合成高活性硅酸二钙的硅质原料.P600中含有98.53%的 SiO_2 (见表1),R500中的 SiO_2 含量低于P600,这也证实了PRHA具有更高的反应活性.这是

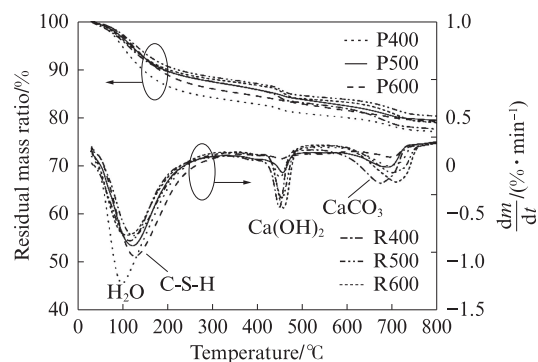


图2 不同温度下煅烧所得稻壳灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应3 d水化产物的TG-DTG曲线

Fig. 2 TG-DTG patterns of hydration products from reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and rice husk ash calcinated at different temperatures

因为:稻壳中K、Na等碱金属氧化物在燃烧过程中可与 SiO_2 发生共晶反应,生成低熔点盐^[21],使稻壳灰的纯度降低,进而影响其成分、形貌、晶相和比表面积;而酸洗预处理可有效减少碱金属及其氧化物含量,且不引入硫离子等杂质离子.

2.2 高活性硅酸二钙的制备和表征

样品的XRD图谱见图3.由图3可见:样品HPB中无 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰,而其他样品中还存在明显的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰,说明球磨2.0 h并水热4.0 h后,这3组样品中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 未反应完全;对比采用不同处理方式稻壳灰的样品HP和HR,发现掺预处理稻壳灰的样品HR中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰较低,证明活性较高的预处理稻壳灰有利于合成硅酸钙水合物;掺入 B_2O_3 后,样品HPB中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰消失,表明掺入 B_2O_3 亦促进了硅酸钙水合物的生成;除存在明显 CaCO_3 衍射峰外,其他衍射峰强度较低,几乎无针状硅钙石、羟硅钙石等硅酸钙水合物晶体,这表明所得硅酸钙水合物结晶度较低,多以无定形态存在;样品HPB中的 CaCO_3 衍射峰相较于其他组略高,因样品中除 CaCO_3 外,无其他晶体.综上,本文选择样品HPB的水热产物煅烧制备高活性硅酸二钙.

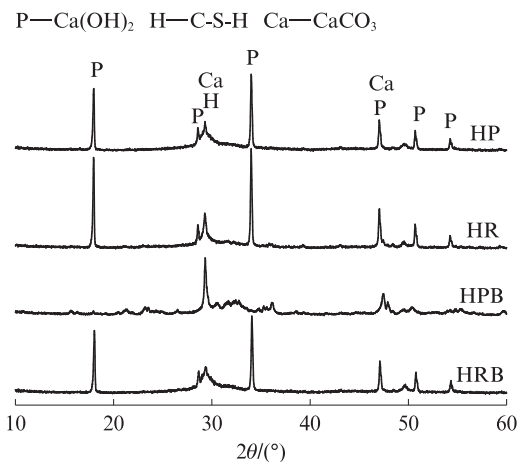


图3 样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples

样品HPB水热产物经不同烧成制度所得硅酸二钙的XRD图谱见图4.由图4可见:样品A500中只能观察到 CaCO_3 特征峰,而在 $2\theta=32^\circ$ 附近出现较弱的衍射峰,说明或有少量 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 生成,且呈无定形态;样品A600、B600中主要有 CaCO_3 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 晶体,且样品B600中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 含量更高,这是由于在 500°C 预烧1.0 h后会生成大量无定形相(如A500),说明其结构中存在更多空穴、位错等缺陷,更有利于新的晶核形成,且延长煅烧时间也有利于晶体生长^[10];当煅烧温度升至 800°C 时,样品A800、B800中 CaCO_3 已基本分解,且样品B800的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 特征衍射峰 32.1° 、 32.7° 处强度高于样品A800^[22],表明分段煅烧有利于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的形成^[22].此外,虽然A、B这2种制度均采用缓慢冷却,但试样A600、B600、A800和B800中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 依然稳定存在,这是因为:一方面 B_2O_3 能够与

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ 形成固溶体,使其在常温下稳定^[23];另一方面,经水热合成、低温煅烧制备的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 颗粒较小,室温下可稳定存在^[2, 22].

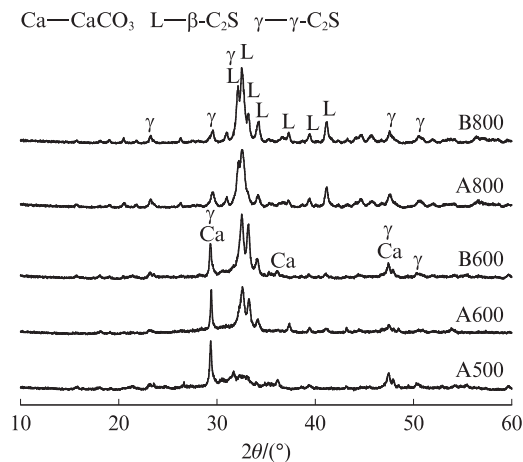


图4 样品HPB水热产物经不同烧成制度所得硅酸二钙的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of C_2S from products of sample HPB

2.3 高活性硅酸二钙的水化活性

根据相关研究^[24]和前期探究,低温制备的硅酸二钙中,无定形相活性最高, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 其次,然后是 $\beta\text{-C}_2\text{S}$,而 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 基本无水化活性.不同烧成制度所得硅酸二钙水化放热速率和累计放热曲线见图5.由图5可见:由于硅酸二钙具有较高的水化活性,除了样品A800存在极短的诱导期外,其他样品均未无明显诱导期;样品A500因存在大量无定形相,其主要反应放热峰与溶解放热峰几乎重叠;样品A600无定形相含量相对较少,故水化1 h左右观察到第2个不完整的放热峰,但与样品B600相比,样品A600中主要水化放热峰提前1 h,这是因为其含有更多无定形相;升高煅烧温度后,硅酸二钙结晶度提高,早期水化活性明显降低,样品B800水化4 h后才出现主要的水化放热峰,且最大放热速率也大幅降低;相比之下,A800反应活性最低,基本观察不到主要的水化放热峰;样品A500各阶段的累计放热量都最高,样品A600和B600的48 h累计放热量接近,而样品B800的累计放热量远高于样品A800,表明分段煅烧有利于提高硅酸二钙早期活性.

为厘清硅酸二钙早期放热行为及分析水化过程中的相变化,对不同龄期水化产物进行XRD分析,结果见图6、7.由图6可见:样品A500在 $2\theta=32^\circ$ 左右的衍射峰峰强随着水化时间的延长略有降低,同时观察到 $2\theta=29^\circ$ 附近的衍射峰明显变宽,说明样品中的少量 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 均已水化,并伴随C-S-H生成;样品B600在10 h内 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 大量水化,样品B800在30 h内 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 大

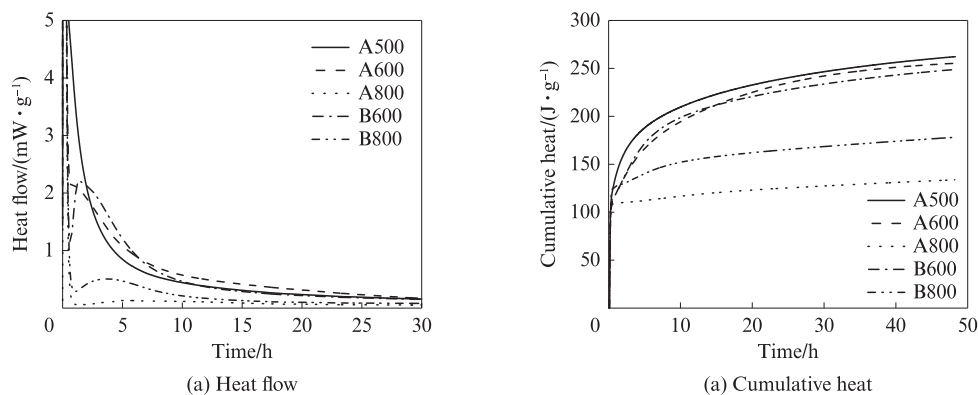


图5 不同烧成制度所得硅酸二钙水化放热速率和累计放热曲线
Fig. 5 Rate of heat flow and cumulative heat of C_2S obtained at different sintering regimes

量水化,而样品 A800 中 $\beta-C_2S$ 的衍射峰峰强稍有降低,表明其 $\beta-C_2S$ 未开始水化.由图 7 可见:水化时间为 7 d 时,样品 A800 和 B800 中存在未水化的 $\beta-C_2S$,且样品 A800 在 $2\theta=32^\circ$ 左右的衍射峰峰强略高,而样品 B600 只有极少量 $\beta-C_2S$ 还未水化;水化时间为 28 d 时,各样品中 $\beta-C_2S$ 基本反应完全,除 A800 中还有部

分 $\gamma-C_2S$,其他样品中的 $\gamma-C_2S$ 含量甚少,这说明样品 A600、B600、A800 和 B800 中 C_2S 矿物主要为 $\beta-C_2S$,煅烧温度升高导致 $\gamma-C_2S$ 含量增加,且分段煅烧有利于 $\beta-C_2S$ 生成,并抑制 $\gamma-C_2S$ 形成;此外,在样品 A800、B800 中发现了 $Ca(OH)_2$ 衍射峰,这多源自 $\beta-C_2S$ 的水化,而 600 $^\circ C$ 煅烧促使 SiO_2 仍以高活性无定形态存在.

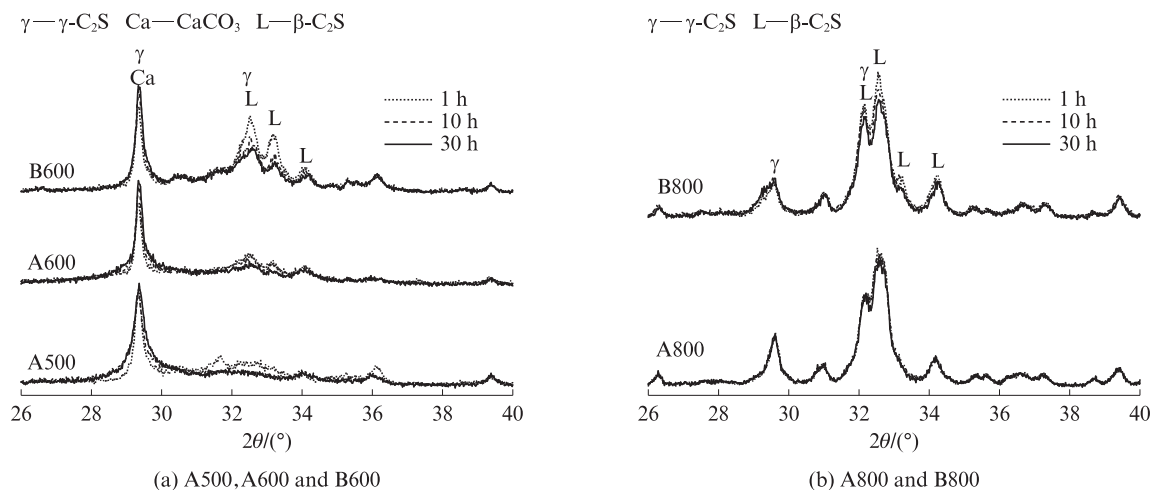


图6 水化时间为 30 h 内硅酸二钙水化产物的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of C_2S hydration products with of hydration time at 30 h

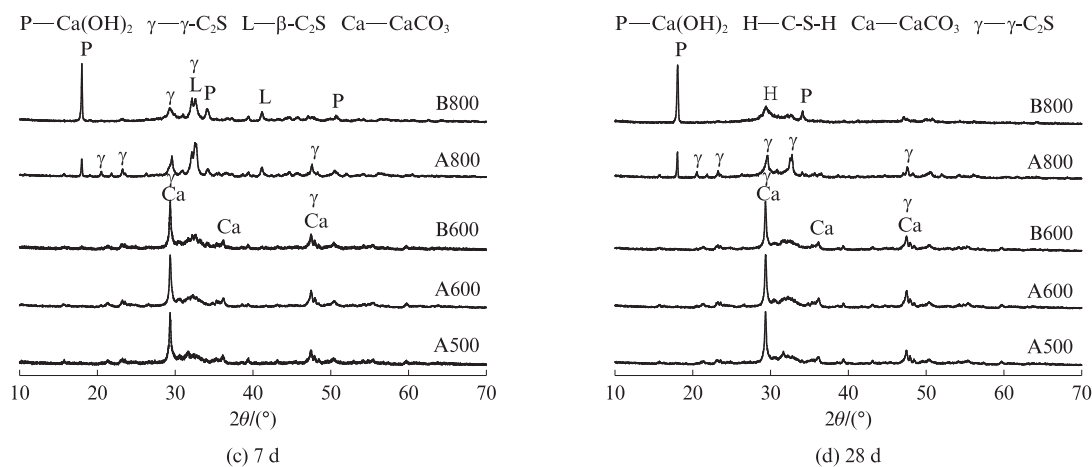


图7 水化时间为 7、28 d 的硅酸二钙水化产物的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of C_2S hydration products with hydration time at 7 d and 28 d

不同煅烧制度所得硅酸二钙水化7、28 d后的抗压强度见表3。由表3可见:样品A500几乎无抗压强度,样品A600的7 d抗压强度较低,且7 d至28 d之间强度增长较小;样品B600的7、28 d抗压强度最高,分别为33.0、41.1 MPa,进一步说明了分段煅烧有利于 β -C₂S生成;样品A800、B800的28 d抗压强度接近,但因分段煅烧有利于提高 β -C₂S早期活性,所以样品B800早期活性较高,使得其7 d抗压强度高于样品A800。综上,采用机械-水热联合工艺,在500℃预烧1 h或600℃煅烧1 h均可制备出较高早期活性的高活性硅酸二钙。

表3 不同烧成制度所得硅酸二钙水化7、28 d后的抗压强度
Table 3 7 d and 28 d compressive strength of C₂S obtained at different sintering regimes

MPa					
Time/d	A500	A600	B600	A800	B800
7	0	7.2	33.0	13.7	21.1
28	0	8.3	41.1	38.8	39.8

3 结论

(1)经1%稀硫酸溶液预处理2.5 h,再升温至600℃煅烧1.5 h可得较高反应活性的稻壳灰,其无定形SiO₂含量达到98.53%。

(2)以稻壳灰、Ca(OH)₂和B₂O₃为原料,采用球磨2.0 h、水热合成4.0 h的机械-水热联合工艺可得硅酸钙水合物,稻壳灰活性越高,越有利于合成。此外,0.5% B₂O₃的掺入也有利于高活性硅酸二钙的形成。

(3)机械-水热合成产物经煅烧可得到以 β -C₂S为主要物相的高活性硅酸二钙,分段煅烧制度利于形成 β -C₂S,且可有效提升 β -C₂S的早期水化活性。煅烧温度过低(500℃)会导致 β -C₂S生成量较少,烧成矿物强度低,甚至无强度;温度过高(800℃)易导致硅酸二钙结晶度较高,早期水化延缓,早期强度发展较慢。

(4)先在500℃下预烧1.0 h,再升温至600℃煅烧1.0 h所得高活性硅酸二钙的7、28 d抗压强度分别为33.0、41.1 MPa。

参考文献:

[1] DAMTOFT J S, LUKASIK J, HERFORT D, et al. Sustainable development and climate change initiatives [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(2):115-127.

[2] 杨南如,钟白茜.活性 β -C₂S的研究[J].硅酸盐学报,1982,10(2):35-40.

YANG Nanru, ZHONG Baiqian. A study on active β -C₂S[J].

Journal of the Chinese Ceramic Society, 1982, 10(2):35-40. (in Chinese)

[3] CHATTERJEE A K. High belite cements—Present status and future technological options: Part I[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(8):1213-1225.

[4] ROY D M, OYEFESOBI S O. Preparation of very reactive Ca₂SiO₄ powder[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1977, 60(3/4):178-180.

[5] CHATTERJEE A K. Future technological options: Part II[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(8):1227-1237.

[6] HONG S H, YOUNG J F. Hydration kinetics and phase stability of dicalcium silicate synthesized by the pechini process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(7):1681-1686.

[7] MI G, SAITO F, HANADA M. Mechanochemical synthesis of alite by room temperature grinding[J]. Inorganic Materials, 1996, 3(11):587-591.

[8] BAKI V A, KE X, HEATH A, et al. The impact of mechanochemical activation on the physicochemical properties and pozzolanic reactivity of kaolinite, muscovite and montmorillonite [J]. Cement and Concrete Research, 2022, 162:106962.

[9] 朱明,胡曙光,杨文.机械力化学作用对硅酸二钙晶体结构的影响[J].水泥工程,2006(2):9-13.

ZHU Ming, HU Shuguang, YANG Wen. Effect of mechanochemical action on crystal structure of dicalcium silicate [J]. Cement Engineering, 2006(2):9-13. (in Chinese)

[10] 杨南如.非传统胶凝材料化学[M].武汉:武汉理工大学出版社,2018:338-339.

YANG Nanru. Non-traditional cementitious materials chemistry [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2018: 338-339. (in Chinese)

[11] 杨南如.水热合成 β -C₂S的研究进展[J].建筑材料学报,2011,14(2):5-14.

YANG Nanru. Progress in study of β -C₂S by hydrothermal processing[J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(2):5-14. (in Chinese)

[12] ISHIDA H, MABUCHI K, SASAKI K, et al. Low temperature synthesis of β -Ca₂SiO₄ from hillebrandite [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 75(9):2427-2432.

[13] HARTMANN A, KHAKHUTOV M, BUHL J C. Hydrothermal synthesis of CSH-phases (tobermorite) under influence of Ca-formate[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 51:389-396.

[14] 兰浩然,景镇子,萧礼标,等.陶瓷废料水热固化技术在室内薄板材料上的应用[J].建筑材料学报,2020,23(4):882-888.

LAN Haoran, JING Zhenzi, XIAO Libiao, et al. Application of ceramic waste hydrothermal curing technology on indoor sheet materials [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4): 882-888. (in Chinese)

[15] LU J S, CONG X Q, LI Y D, et al. Scalable recycling of oyster shells into high purity calcite powders by the mechanochemical and hydrothermal treatments [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 172:1978-1985.

[16] SKUBISZEWSKA-ZIEBA J, CHARMAS B, WANIAK-

- NOWICKA H. Hydrothermal and mechanochemical synthesis of crystalline CaCO_3 [J]. Absorption Science and Technology, 2017, 35(7/8):668-676.
- [17] 陆诗洋. 稻壳的预处理及煅烧条件对稻壳灰活性的影响研究[D]. 沈阳:沈阳化工大学, 2019.
- LU Shiyang. Effects of pretreatment and calcination conditions of rice husk on the activity of rice husk ash[D]. Shenyang:Shenyang University of Chemical Technology, 2019.(in Chinese)
- [18] MA B, LI X R, SHEN Y Y, et al. Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement[J]. Construction and Building Materials, 2014, 52:261-266.
- [19] RAMACHANDRAN V, PAROLI R M, BEAUDOIN J J, et al. Handbook of thermal analysis of construction materials[M]. New York:Noyes Publications, 2003:111.
- [20] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. London:Thomas Telford Publications, 1997:24.
- [21] RODRIGUES F A. Low-temperature synthesis of cements from rice husk ash[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(10):1525-1529.
- [22] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 2000:275.
- YANG Nanru, YUE Wenhui. Manual of atlas of inorganic nonmetallic materials [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000:275. (in Chinese)
- [23] SINGH N B. Hydrothermal synthesis of β -dicalcium silicate ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2006, 52(1/2):77-83.
- [24] LIINK T, BELLMANN F, LUDWIG H M, et al. Reactivity and phase composition of Ca_2SiO_4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 67:131-137.
-

(上接第815页)

- [17] LI G Y, MORLOR C S, LEUNG C, et al. Mechanical properties and fractal analysis of cement mortar incorporating styrene-butadiene rubber latex and carboxylated MWCNTs[J]. Construction and Building Materials, 2021, 309:125175.
- [18] 张鹏, 亢洛宜, 郭进军, 等. 纳米 SiO_2 和 PVA 纤维增强水泥基复合材料断裂性能[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5):908-915.
- ZHANG Peng, KANG Luoyi, GUO Jinjun, et al. Fracture properties of nano- SiO_2 and PVA fiber reinforced cementitious composites [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5):908-915. (in Chinese)