

超硫酸盐水泥水化、性能及耐久性研究进展

黄永波^{1a}, 宋源浩², 段广彬^{1b}, 李京军², 巴乐乐², 于 粮^{1a}, 王学成^{1a}

1. 济南大学 a. 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, b. 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022;

2. 内蒙古科技大学 土木工程学院, 内蒙古 包头 014010

摘要:【目的】为了降低水泥行业能耗,实现水泥行业绿色低碳发展,对超硫酸盐水泥(supersulfated cement, SSC)研究成果进行分析。【研究现状】综述SSC的组成及水化、性能和耐久性;总结粒化高炉矿渣、石膏、碱性激发剂对SSC水化的影响,在SSC中使用高活性粒化高炉矿渣可以有效地促进水化,固废石膏的使用有利于SSC后期水化和强度发展,不同种类的激发剂对水化促进作用不同,在SSC中加入适量的甲酸钙和纳米SiO₂等,可以促进水化反应,提升早期强度;总结SSC的性能,包括凝结时间、力学性能和体积安定性,SSC凝结时间普遍较长、体积安定性好;概述SSC的耐久性,包括抗硫酸盐侵蚀、抗酸性侵蚀、抗碳化和抗冻性能,SSC具有良好的耐硫酸盐和酸性侵蚀的能力,但是抗碳化和抗冻性能较差。【结论与展望】为了解决SSC在工程应用中的障碍,研究者应重点解决SSC存在的早期力学性能低、抗碳化和抗冻性能较差的问题。

关键词: 超硫酸盐水泥; 水化机制; 力学性能; 耐久性

中图分类号: TB4; TU525.9; TQ172.7

文献标志码: A

引用格式:

黄永波, 宋源浩, 段广彬, 等. 超硫酸盐水泥水化、性能及耐久性研究进展[J]. 中国粉体技术, 2025, 31(2): 122-130.

HUANG Yongbo, SONG Yuanhao, DUAN Guangbin, et al. Research progress on hydration, properties, and durability of supersulfated cement[J]. China Powder Science and Technology, 2025, 31(2): 122-130.

随着我国城市化进程日益加快,基础设施建设的迅速发展,国内对水泥的需求量一直居高不下。自1985年以来,我国水泥年产量已连续38年稳居世界第一位,其中在2014年我国水泥年产量达到了阶段性高点24.8亿t,此后每年水泥产量基本在22亿~24亿t之间波动^[1]。

在如此庞大的水泥产量中,硅酸盐水泥作为最常用的水泥产量占比最多,在世界范围内被广泛用作混凝土黏结剂,但是大规模的硅酸盐水泥生产会排放大量的温室气体,造成严重的环境污染,因此研究者们一直在寻求硅酸盐水泥的替代品^[2-5]。现如今,降低水泥用量,提高工业废弃物在水泥中的利用率,推动水泥行业的绿色低碳发展已成为水泥行业发展的新方向。

针对如何降低水泥用量、提高工业废弃物利用率的问题,超硫酸盐水泥可以作为解决该问题的选择。超硫酸盐水泥(supersulfated cement, SSC)是一种绿色低碳水泥,在生产过程中使用大量工业废弃物,而且不再需要高温煅烧工序,仅须将材料进行粉磨后混合均匀或共同粉磨即可,在生产过程中使用熟料的用量很少,与硅酸盐水泥相比降低了大量能耗和CO₂排放量^[6]。

近年来,国内外学者对SSC进行了系统研究,本文中根据目前SSC在水化、性能和耐久性的研究进展,对SSC的组成、水化机制、凝结时间、力学性能、体积安定性、抗硫酸盐侵蚀、抗酸性侵蚀、抗碳化性能和抗冻性能等进行分析,并展望SSC的应用前景。

1 超硫酸盐水泥组成及水化

1.1 超硫酸盐水泥的组成

SSC主要是以粒化高炉矿渣(质量分数为75%~85%)为主要原料,以石膏(通常为硬石膏、二水石

收稿日期: 2024-01-31, 修回日期: 2024-06-15, 上线日期: 2024-11-30。

基金项目: 国家重点研发计划项目, 编号: 2022YFE0208200; 国家自然科学基金项目, 编号: 52002144, 52372027; 内蒙古自治区科技计划项目, 编号: 2022YFHH0118, 2023YFHH0085, 2023YFHH0086。

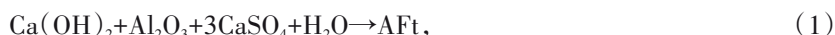
第一作者简介: 黄永波(1986—),男,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为低碳胶凝材料。E-mail: mse_huangyb@ujn.edu.cn。

通信作者简介: 段广彬(1983—),男,教授,博士,硕士生导师,研究方向为固体废弃物综合利用。E-mail: mse_duangb@ujn.edu.cn。

膏、磷石膏或氟石膏等)为硫酸盐激发剂(质量分数为10%~20%),以熟料、氢氧化钙或石灰等为碱性激发剂(质量分数为1%~5%)组成^[7]。

1.2 超硫酸盐水泥的水化

在SSC水化过程中,水泥熟料中游离的氧化钙可以快速水解生成氢氧化钙,氢氧化钙中的OH⁻可以促进矿渣粉的Si—O—Si、Si—O—Al和Al—O—Al的键断裂,促使Ca²⁺、Al³⁺、SiO₄⁴⁻溶出量不断增加,与石膏中析出的Ca²⁺和SO₄²⁻离子快速反应生成钙矾石^[8]。随着水化反应的进行,从硫酸盐和熟料溶解析出OH⁻、Ca²⁺和SO₄²⁻离子以及少量的Al³⁺和Si⁴⁺等,此时会生成少量水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和水化铝酸钙(C-A-H)凝胶,C-A-H凝胶可以进一步与SO₄²⁻离子反应生成钙矾石(AFt)。反应过程^[9]所示如下:



1.2.1 粒化高炉矿渣对水化的影响

在SSC中矿渣粉所占的含量最多,因此矿渣粉的细度、化学成分和占比的不同都会对SSC的水化产生较大的影响。对于矿渣粉体,细度足够才有较高的水化活性。已有研究发现,粒径大小会影响粉体的活性,在胶凝材料中充当主要活性组分的粉体粒径为3~30 μm,当粉体粒径小于10 μm时可以更好地促进水化,而粉体粒径大于60 μm时不利于水化的进行,当矿渣颗粒大于90 μm时,粉体主要是起到微集料的作用,此时矿渣粉只是表面水化^[10]。Matschei等^[11]研究发现,矿渣粉的细度会影响SSC的水化反应程度,矿渣粉的细度越小时矿渣的水化反应程度就越高。不同的矿渣具有不同的化学成分和矿物成分,矿渣中Al₂O₃含量是影响其水化的另一个重要因素,在SSC体系中,矿渣粉的Al₂O₃的质量分数建议大于13%^[12]。因为矿渣中Al₂O₃质量分数较少时其初始溶解速率较低,水化反应产生的钙矾石相对较少^[13]。当矿渣中拥有的Al₂O₃含量较高时,相对于低Al₂O₃含量的矿渣,高水化可以形成更多的AFt^[14]。郭玉萍等^[15]研究发现,在保持SSC中石膏的配比保持不变,改变熟料与矿粉的含量时,增加熟料含量,降低矿粉含量时,可以缩短SSC的凝结时间,先促进水化的进行后抑制水化反应。

1.2.2 石膏对水化的影响

石膏作为SSC体系中的硫酸盐激发剂,其种类及掺量(质量分数,下同)也会对体系的水化产生影响。硬石膏的溶解度小,通常用于制备SSC^[16]。与硬石膏相比,半水石膏和二水石膏制备的SSC具有更高的强度,因为它的溶解性较高,但是早期凝结硬化较为缓慢^[17]。在SSC中也经常使用工业固废石膏(氟石膏或磷石膏)作为硫酸盐激发剂来激发,在早期时水化反应缓慢,但在水化后期会生成更多的钙矾石和C-S-H凝胶^[18-19]。如余保英等^[20]对磷石膏、硬石膏及二水石膏在SSC中的水化进行了研究,发现了磷石膏基SSC水化体系后期水化硅酸钙与钙矾石数量上要多于硬石膏或二水石膏基SSC水化体系。SSC中硫酸盐激发剂的含量会影响钙矾石的形成和稳定性,当硫酸钙含量较低(质量分数为10%)时,体系中缺少硫酸盐离子,钙矾石会转化为AFm^[21-22]。当硫酸钙含量较高时,更多的钙矾石被析出并黏附在矿渣颗粒表面,不利于后续水化的进行^[23]。

1.2.3 碱性激发剂对水化的影响

在SSC体系中,矿渣粉自身只能溶解析出的少部分离子,需要碱性激发剂参与反应,确保足够的OH⁻才有利于促进矿渣的分解。Masoudi等^[24]研究发现,碱性激发剂的含量不宜过高,碱性激发剂含量过高,反而不利于水化反应的发生,矿渣的水化程度降低,水化产物的生成量减少。孙鹏金等^[23]使用不同掺量的石灰作为碱性激发剂(质量分数为1%~10%)制备SSC,发现当碱激发剂太强或数量过多时会产生pH13以上的强碱性,可能会阻碍钙矾石的生成。近些年,CaO被研究用于激活粒化高炉矿渣,使用CaO激发作为激发剂时可以有效促进钙矾石的形成,而且与Ca(OH)₂相比,CaO用作碱性激发剂水化可以产生更多的C-S-H凝胶^[25-26]。路遥等^[27]研究了不同碱性激发剂对SSC体系水化的影响,选取了生石灰、消石灰、硅酸钠和水泥熟料等4种碱激发剂,发现当消石灰作为碱激发剂时,SSC水化程度最高,水化产物主要有纤维状的C-S-H凝胶、短柱状或细针棒状AFt。孙正宁等^[28]以高贝利特硫铝酸盐水泥熟

料为碱性激发剂制备出新型SSC,相较于普通硅酸盐水泥,新型SSC的水化程度更高,因为高贝利特硫铝酸盐水泥熟料中含有适量的游离硫酸钙和游离氧化钙,可有效提高矿渣粉离子的溶出速度,促进钙矾石和C-S-H凝胶的大量生成。

2 超硫酸盐水泥的性能

2.1 凝结时间

在水泥体系中,水泥的成分、拌合用水量和水泥细度等都会影响水泥砂浆的凝结时间。SSC中主要成分为活性较差的矿渣,活性较高的熟料占比很少,其水硬化速率缓慢,因此凝结时间较长。朱林^[29]发现SSC初凝时间约为260 min,终凝时间约为450 min。郭玉萍等^[15]针对不同配比的SSC凝结时间进行了测定,发现增大熟料的掺量可以促进SSC的凝结硬化,在熟料掺量为10%时,SSC的初凝和终凝时间分别为194、300 min。

2.2 力学性能

在SSC体系中矿渣为主要成分,矿渣粉水化分解缓慢,因此需要一定的碱度来促进水化,当早期体系碱含量较低时(pH小于11),难以形成钙矾石,不利于早期强度的发展,因此早期强度低于普通硅酸盐水泥,相比之下,SSC后期强度发展较好。早期强度低一直限制着SSC的推广使用,因此探索早期强度的提升方法具有重要的现实意义。为了探究SSC的力学性能的影响因素,本文中主要针对矿渣粉、碱性激发剂、外加剂以及辅助性胶凝材料等方面进行综述。

2.2.1 粒化高炉矿渣

在SSC体系中,矿渣粉的 Al_2O_3 的含量会影响矿渣的活性, Al_2O_3 含量越高的矿渣粉活性越高,体系水化形成的AFt越多,水泥的抗压强度越高^[14,24]。高育欣等^[30]研究发现,矿渣粉的比表面积越大,制备的SSC水化后的强度越高,用不同比表面积的矿渣粉制备的SSC砂浆的力学性能如表1所示。由表可知,与用比表面积为 $227\text{ m}^2/\text{kg}$ 矿渣粉制备的SSC制备的砂浆试件相比,用比表面积为 $545\text{ m}^2/\text{kg}$ 制备的抗压和抗折强度都明显增大,其中7 d的强度增加更为明显,表明增大矿渣粉的比表面积更有利于促进SSC早期强度的增长。

表1 用不同比表面积的矿渣粉制备的SSC砂浆的力学性能^[29]

Tab. 1 Mechanical properties of supersulfated cement mortar with different specific surface areas

Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Compressive strength/MPa		Flexural strength/MPa	
	7 d	28 d	7 d	28 d
227	24.0	47.6	5.4	8.6
336	27.2	54.1	5.9	9.3
452	32.1	59.7	6.4	10.5
545	35.0	62.1	6.9	11.7

2.2.2 碱性激发剂

矿渣粉中的玻璃体在水中几乎是惰性的,因此需要合适的碱性激发剂来促进矿渣的水化分解。Sun等^[31]采用高贝利特硫铝酸盐水泥配置的SSC砂浆,水化1 d时,SSC砂浆的抗折、抗压强度就可以达到2.8、11.3 MPa,略低于硅酸盐水泥。水化2 d以后,SSC砂浆的抗折强度、抗压强度迅速增加,均大于硅酸盐水泥砂浆。到28 d时,SSC砂浆的抗压强度为68.6 MPa,比硅酸盐水泥砂浆的抗压强度高出25%。Rubert等^[32]使用不同掺量的KOH(分别为0.2%、0.5%、0.8%)作为碱性激发剂进行试验,发现早期时不同掺量的SSC砂浆的强度发展基本一致,在后期时,掺量为0.5%的砂浆试件强度发展最好。

2.2.3 外加剂

SSC在碱性和硫酸盐激发剂的基础上,可以添加一些合适的外加剂来提高SSC的早期强度。武双磊等^[33]发现掺入少量的乳酸钠能够提高SSC水泥的强度,特别是早期强度,当乳酸钠掺量为0.25%时,3 d抗压强度提高了34.4%。陈宇等^[34]发现加入适量的硝酸钙可以有效地提高SSC的强度,硝酸钙可以

提高水泥的水化速率,促进AFt由细针状变为短柱状,孔隙率也降低,其中促进早期强度发展的硝酸钙最佳掺量为1.5%,后期强度发展的最佳掺量为1.0%。曲宇鹏^[35]研究发现,加入掺量为1%~3%的甲酸钙能够提高SSC的水化速率,增加水化程度,显著提高了SSC的力学性能;与空白组相比,甲酸钙掺量为3%的SSC在3 d时抗压强度提高了126%,28 d的抗压强度提高了172%。

2.2.4 辅助性胶凝材料

在SSC中添加合适的辅助性胶凝材料,可以促进体系的水化反应,提高其强度,同时还能填充体系的孔隙,使结构更加密实。Nguyen等^[36]研究发现,在SSC中使用掺量为10%~30%的低钙粉煤灰取代矿渣粉,可以促进AFt的生成,有利于早期强度的发展,而且还能在硬化SSC浆体中起到填充作用。李贝贝等^[37]研究发现,在SSC中加入掺量为3%的纳米SiO₂可以促进SSC水化,使AFt由针棒状变为短柱状,提高早期和后期的抗压强度,其中3 d抗压强度提高了32%,90 d抗压强度提高了81%。

2.3 体积安定性

硬化水泥浆体的体积安定性是衡量水泥性能的一项重要指标。如果硬化的水泥浆体产生不均匀的体积变化,将有可能出现安定性不良,导致开裂。朱林^[29]对2种配比的SSC和普通硅酸盐水泥的体积安定性进行了比较,发现在SSC中虽然有较多的石膏,但体积安定性表现良好,雷氏膨胀值分别为0、0.2 mm,远小于普通硅酸盐水泥的1.4 mm。郭玉萍等^[15]研究了熟料掺量分别为5%、7.5%、10%的SSC的体积安定性,发现虽然配比不同,但是体积安定性都为良好。说明虽然在SSC中石膏的含量较高,但是水化后的产物主要填充于孔隙内,不会引起试件的膨胀和破坏。

3 超硫酸盐水泥耐久性

目前,关于混凝土结构的耐久性问题一直是研究人员重点关注的方向,SSC耐久性的研究主要包括抗硫酸盐侵蚀、抗酸性侵蚀、抗碳化及抗冻性能等方面。

3.1 抗硫酸盐侵蚀性能

硫酸盐侵蚀作为破坏混凝土结构耐久性的原因之一,特别是硅酸盐水泥混凝土在遭受硫酸盐侵蚀的恶劣环境时,混凝土结构容易被侵蚀破坏^[38]。硅酸盐水泥在硫酸盐环境中容易受到侵蚀破坏,而SSC则表现出了良好的抗硫酸盐侵蚀性能。金英^[39]研究发现,与普通硅酸盐水泥相比,SSC具有更加密实的内部结构,在干湿循环120次后,SSC的抗蚀系数保持在1.0左右,大于普通硅酸盐水泥0.85,因此SSC的抗硫酸盐侵蚀性能优于普通硅酸盐水泥。刘浩然^[40]使用高贝利特硫铝酸盐水泥熟料制备的新型SSC,在硫酸钠质量分数为3%的溶液中浸泡330 d的抗蚀系数一直大于1,普通硅酸盐水泥试件在浸泡30 d后抗蚀系数为1.10,浸泡时间为60 d时试件遭受严重的侵蚀破坏,抗蚀系数迅速下降为0.46,并且在后续的龄期中继续被侵蚀破坏,浸泡时间为330 d时抗蚀系数仅为0.22。

3.2 抗酸性侵蚀性能

水泥基材料在酸性环境中容易被侵蚀破坏,因为水泥水化生成以水化硅酸钙凝胶、钙矾石、氢氧化钙和水化铝酸钙为主的水化产物,而这些物质在酸性环境容易受到破坏,使水泥基材料的性能劣化^[41-42]。研究发现,硅酸盐水泥体系在酸性环境下容易受到破坏,是因为硅酸盐水泥体系的水化产物氢氧化钙,在酸性环境中容易被快速分解,而SSC表现出较好的抗酸性侵蚀性能,是因为氢氧化钙在水化产物中占比很少,主要为AFt,在酸性环境中其溶解速率更低^[43-44]。高富豪等^[45]研究发现,与硅酸盐水泥体系中的氢氧化钙相比,SSC的水化产物AFt与酸反应的能力更弱,SSC具有较优的抗盐酸性侵蚀性能。

3.3 抗碳化性能

易碳化是超硫酸盐水泥的一个主要缺点,主要原因在于SSC主要是由矿渣粉和石膏促成,是一种低碱度水泥,而且SSC的水化产物中氢氧化钙含量很少,体系中的Ca²⁺易于与环境中的二氧化碳发生中和作用生成碳酸钙,影响AFt的结构稳定性。此外SSC水化生成的钙矾石难以被较少的C-S-H覆盖,AFt在碳化作用下容易破坏、解体,同时还会有“起砂”的现象发生。有研究发现,碱度会影响水泥基材料的抗碳化性能,可以通过适量地提高碱度改善水泥基材料的抗碳化性能^[46]。Loannou等^[47]研究了使用粒

化高炉矿渣(掺量为80%)、硫酸钙(掺量为15%)、硅酸盐水泥(掺量为4%)和氢氧化钠(掺量为1%)制作了SSC。在试件成型之前,使用织物覆盖模具,织物促进了试件对多余水的吸收,缩小了试样的孔隙率,从而降低了碳化深度。Pinto等^[48]使用磷石膏制备SSC,在CO₂体积质量分数为3%环境中碳化,发现氢氧化钙在碳化作用下形成了方解石和文石,钙矾石和C-S-H形成文石、方解石和球霏石。C-S-H和钙矾石相是SSC混凝土的力学强度的主要来源,SSC混凝土在碳化84 d后降低约27%。Zhou等^[49]研究发现,在SSC中加入乳酸盐溶液,提高了矿渣的溶解度,使得水泥的水化程度更高,水化产物的增加减少了混凝土基体中大孔的数量,增大了二氧化碳及水分子进入的阻力,可以改善其抗碳化性能。王亮等^[50]研究发现改变SSC的水胶比和砂率时,可以影响其碳化深度。随着水胶比的增大,SSC混凝土的碳化深度逐渐增加。随着砂率的增大,SSC混凝土的碳化深度变化为先减小后增大;而且当砂率为40%时,SSC混凝土的抗碳化性能达到最佳。

3.4 抗冻性能

SSC因为具有易碳化的缺点,所以抗冻融性也较差。在碳化作用下,SSC会出现稳态碳酸钙的变体文石和球霏石,该变体不具有良好的抗冻性能,在冻盐的作用下会快速溶解,进而导致在持续的冻融下结构不稳定易被破坏^[51]。陆遥等^[27]研究发现,在SSC制备的混凝土中加入引气剂后,试件达到F100抗冻等级要求。彭泽川^[52]研究发现,在超硫酸盐水泥混凝土中加入氢氧化钠,不仅使得SSC混凝土强度下降,同时抗冻性也变差。添加引气剂,可以通过减少SSC混凝土气孔间距系数来改善抗冻性。添加乳酸钠可以促进SSC混凝土后期的水化和抗压强度的发展,提高SSC混凝土后期的抗盐冻性能。Xing等^[53]发现在SSC中加入乳酸钠质量分数为1%时,试件在28 d时的抗压、抗折强度发展良好,而且SSC的抗冻性显著提高。添加酒石酸钠时,低含量会显著降低强度,但随着酒石酸钠掺量的增加,SSC获得较好的力学性能和防冻性能。添加柠檬酸钠质量分数为0.1%时,SSC的28 d强度略有降低,但抗冻性明显提高。

4 结论与展望

1)在SSC水化过程中,各组成部分对水泥的水化均有不同的影响。高活性矿渣粉对SSC水化的性能至关重要,固废的石膏可以获得更好的后期水化,不同的碱性激发剂会影响后期水化程度,目前高贝利特硫铝酸盐水泥熟料作为碱性激发剂具有较好的应用前景。

2)由于早期时矿渣分解缓慢,SSC砂浆或混凝土的早期强度较低,因此提升SSC早期强度有利于其应用推广。如选取高活性的矿渣、选取合适的碱性激发剂以及适当的外加剂,有利于SSC早期强度的发展。

3)在耐久性方面,SSC具有良好的抗硫酸盐和酸性侵蚀能力,但其抗碳化和抗冻性能较差,特别是在养护不充分的情况下。目前,通过添加引气剂和乳酸钠,可以提升抗碳化性能;添加引气剂、乳酸钠及柠檬酸钠等外加剂可以改善其抗冻性能。改善SSC的抗碳化和抗冻性能还须进一步研究,只要解决该问题就能基本解决其在工程应用中的障碍。

4)SSC具有水化热低、抗渗性好、后期强度高、耐硫酸盐和酸性侵蚀等优良等特性,而且相对于传统的硅酸盐水泥,SSC在生产过程中能耗更低,但是早期强度低、抗碳化性能和抗冻性能较差等缺点一直阻碍着其在工程中的应用。尽管对SSC强度和耐久性方面的研究已经有诸多进展,但是,要进一步改善这些缺点,将其投入到实际生成应用上,还须要进一步研究。只有通过对SSC系统性研究,进一步明确早期强度提升机制及耐久性提升措施,才能为该水泥以后的工程应用奠定良好的基础,从而真正将这一低碳绿色水泥进行推广应用。

利益冲突声明(Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

作者贡献 (Authors' Contributions)

宋源浩、黄永波和巴乐乐进行了论文的写作,李京军和段广彬参与了论文的审核和修改,于粮和王学成参与了论文的修改。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

The manuscript was written by SONG Yuanhao, HUANG Yongbo and BA Lele. The manuscript was reviewed and revised by Li Jingjun and DUAN Guangbin. The manuscript modification was completed by YU Liang and WANG Xuecheng. All authors have read the final version of the paper and consented to its submission.

参考文献 (References)

- [1] 贺晋瑜, 何捷, 王郁涛, 等. 中国水泥行业二氧化碳排放达峰路径研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 347–355.
HE J Y, HE J, WANG Y T, et al. Pathway of carbon emissions peak for cement industry in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(2): 347–355.
- [2] KAMECHE Z E A, DJELIL M, DAHMANI B. Effects of incorporating silica glass powder as a supplementary cementitious material on selected properties of Portland cement mortar[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 78: 107550.
- [3] MOHANRAJ D E K, VASANTH R. A review: the effect and behaviour of concrete using lime stone powder[J]. International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology, 2022, 10(12): 2400–2403.
- [4] ASTUDILLO B, MARTÍN D A, COSTAFREDA J L, et al. Improvement of the mechanical properties of mortars manufactured with partial substitution of Portland cement by kaolinitic clays[J]. Buildings, 2023, 13(7): 1647.
- [5] ZOU Z M, PROVOOST S, GRUYAERT E. Utilization of waste brick powder as a partial replacement of Portland cement in mortars[J]. Sustainability, 2024, 16(2): 624.
- [6] DOUSSANG L, SAMSON G, DEBY F, et al. Durability parameters of three low-carbon concretes (low clinker, alkali-activated slag and supersulfated cement)[J]. Construction and Building Materials, 2023, 407: 133511.
- [7] WANG L, GAO Z Y, GAO F H, et al. Comparing study on the evolution characteristics of performance and microstructure between Portland slag cement and supersulfated cement under chemical attacks[J]. Construction and Building Materials, 2024, 425: 135969.
- [8] 李成业. 改性超硫酸盐水泥反应机理及早期收缩研究[D]. 广州: 广州大学, 2022.
LI C Y. Study on reaction mechanism and early shrinkage of modified supersulfate cement[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2022.
- [9] WU Q Y, XUE Q Z, YU Z Q. Research status of super sulfate cement[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 294: 126228.
- [10] 唐明, 王涛, 戚无恙. 激光仪下矿渣粉颗粒群分形特征的快速评价[J]. 沈阳建筑工程学院学报(自然科学版), 2003, 19(3): 200–202.
TANG M, WANG T, QI W Y. Fast evaluating of fractal characteristics of superfine slag powder by laser fineness gage[J]. Journal of Shenyang Architectural and Civil Engineering Institute, 2003, 19(3): 200–202.
- [11] MATSCHEI T, BELLMANN F, STARK J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements[J]. Advances in Cement Research, 2005, 17(4): 167–178.
- [12] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVIS J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(12): 1232–1243.
- [13] PIMENTA S, ANGULSKI DA LUZ C, PELISSER F. The use of metakaolin as a source of alumina in supersulfated in cements order to increase the formation of ettringite[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2023, 148(9): 3301–3309.
- [14] 吴亚男, 王璜琪, 王栋民, 等. 矿渣种类对新型石膏矿渣硫铝酸盐水泥水化硬化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(4): 1352–1361.
WU Y N, WANG H Q, WANG D M, et al. Effects of slag types on hydration and hardening of new gypsum slag sulphoaluminate cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(4): 1352–1361.
- [15] 郭玉萍, 王海波, 牛全林. 超硫酸盐水泥的组成、制备及性能[J]. 工程质量, 2016, 34(11): 66–68.
GUO Y P, WANG H B, NIU Q L. Composition, preparation and properties of supersulfated cement[J]. Construction Quality, 2016, 34(11): 66–68.

- [16] CABRERA-LUNA K, MALDONADO-BANDALA E E, NIEVES-MENDOZA D, et al. Supersulfated cements based on pumice with quicklime, anhydrite and hemihydrate: characterization and environmental impact[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 124: 104236.
- [17] SINGH M, GARG M. Calcium sulfate hemihydrate activated low heat sulfate resistant cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2002, 16(3): 181–186.
- [18] GRACIOLI B, ANGULSKI DA LUZ C, BEUTLER C S, et al. Influence of the calcination temperature of phosphogypsum on the performance of supersulfated cements[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 119961.
- [19] LIU S H, OUYANG J Y, REN J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243: 118226.
- [20] 余保英, 高育欣, 王军. 含不同石膏种类的超硫酸盐水泥的水化行为[J]. *建筑材料学报*, 2014, 17(6): 965–971.
YU B Y, GAO Y X, WANG J. Hydration behavior of super sulphated cement with different types of gypsum[J]. *Journal of Building Materials*, 2014, 17(6): 965–971.
- [21] DE WEERDT K, BEN HAHM M, LE SAOUT G, et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(3): 279–291.
- [22] SCHÖLER A, LOTHENBACH B, WINNEFELD F, et al. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 55: 374–382.
- [23] 孙鹏金. 石膏与矿渣配比及减水剂掺量对超硫酸盐水泥的影响[J]. *黑龙江工业学院学报(综合版)*, 2023, 23(3): 82–86.
SUN P J. Effect of the ratio of gypsum and slag and water-reducing agent admixture on super-sulfate cement[J]. *Journal of Heilongjiang University of Technology (Comprehensive Edition)*, 2023, 23(3): 82–86.
- [24] MASOUDI R, HOOTON R D. Examining the hydration mechanism of supersulfated cements made with high and low-alumina slags[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 103: 193–203.
- [25] PARK H, JEONG Y, JUN Y B, et al. Strength enhancement and pore-size refinement in clinker-free CaO-activated GGBFS systems through substitution with gypsum[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 68: 57–65.
- [26] CABRERA-LUNA K, MALDONADO-BANDALA E E, NIEVES-MENDOZA D, et al. Novel low emissions supersulfated cements of pumice in concrete: mechanical and electrochemical characterization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272: 122520.
- [27] 陆瑶, 李双喜, 田亚超, 等. 碱激发剂对超硫酸盐水泥及其混凝土性能的影响[J]. *粉煤灰综合利用*, 2020, 34(6): 59–63.
LU Y, LI S X, TIAN Y C, et al. The effect of alkali activator on the properties of super sulfate cement and concrete[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2020, 34(6): 59–63.
- [28] 孙正宁, 周健, 慕儒, 等. 新型超硫酸盐水泥水硬化机理[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(8): 2362–2368.
SUN Z N, ZHOU J, MU R, et al. Hydration and hardening mechanisms of newly developed supersulfated cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(8): 2362–2368.
- [29] 朱林. 超硫酸盐水泥及其稳定碎石若干性能研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2014.
ZHU L. Study on some properties of super sulfate cement and its stabilized macadam[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2014.
- [30] 高育欣, 王军, 向佳瑜, 等. 基于粉料粒径变化的超硫酸盐水泥力学性能研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 2014(3): 14–18.
GAO Y X, WANG J, XIANG J Y, et al. Mechanical properties study on super sulphate cement(SSC) based on powder particle diameter change[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2014(3): 14–18.
- [31] SUN Z N, NIE S, ZHOU J, et al. Hydration mechanism of calcium sulfoaluminate-activated supersulfated cement[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 333: 130094.
- [32] RUBERT S, ANGULSKI DA LUZ C, FVARELA M V, et al. Hydration mechanisms of supersulfated cement[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 134(2): 971–980.
- [33] 武双磊, 季军荣, 周威杰, 等. 乳酸钠对超硫酸盐水泥强度的影响及作用机理[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(9): 3008–3015.
WU S L, JI J R, ZHOU W J, et al. Effect and mechanism of sodium lactate on strength of supersulfate cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(9): 3008–3015.

- [34] 陈宇, 严金生, 章迪, 等. 硝酸钙对超硫酸盐水泥强度的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2023, 41(4): 576–582.
CHEN Y, YAN J S, ZHANG D, et al. Effects of calcium nitrate on strength of supersulfate cement[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2023, 41(4): 576–582.
- [35] 曲宇鹏. 甲酸钙对超硫酸盐水泥性能影响研究[D]. 济南: 济南大学, 2022.
QU Y P. Study on the influence of calcium formate on the properties of ultra-sulfate cement[D]. Jinan: University of Jinan, 2022.
- [36] NGUYEN H A, CHANG T P, SHIH J Y, et al. Influence of low calcium fly ash on compressive strength and hydration product of low energy super sulfated cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 99: 40–48.
- [37] 李贝贝, 陈衡, 侯鹏坤, 等. 纳米SiO₂对超硫酸盐水泥性能影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(5): 1494–1501.
LI B B, CHEN H, HOU P K, et al. Effect of nano-SiO₂ on properties of supersulfated cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(5): 1494–1501.
- [38] SAHA A, TONMOY T M, SOBUZ M H R, et al. Assessment of mechanical, durability and microstructural performance of sulphate-resisting cement concrete over Portland cement in the presence of salinity[J]. Construction and Building Materials, 2024, 420: 135527.
- [39] 金英. 超硫酸盐水泥制备高性能混凝土的研究与应用[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.
JIN Y. Research and application of preparing high performance concrete with super sulfate cement[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017.
- [40] 刘浩然. 高抗折低热矿渣硫铝酸盐水泥抗化学侵蚀性能及机理[D]. 天津: 河北工业大学, 2019.
LIU H R. Chemical corrosion resistance and mechanism of slag sulphoaluminate cement with high flexural strength and low heat[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2019.
- [41] CAO R Z, YANG J F, LI G X, et al. Resistance of the composite cementitious system of ordinary Portland/calcium sulfoaluminate cement to sulfuric acid attack[J]. Construction and Building Materials, 2022, 329: 127171.
- [42] DAMION T, CHAUNALI P. Evaluating acid resistance of Portland cement, calcium aluminate cement, and calcium sulfoaluminate based cement using acid neutralisation[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 162: 107000.
- [43] MADRASZEWSKI S, SIELAFF A M, STEPHAN D. Acid attack on concrete-damage zones of concrete and kinetics of damage in a simulating laboratory test method for wastewater systems[J]. Construction and Building Materials, 2023, 366: 130121.
- [44] CHANG S, GAO F H, WANG L, et al. Deterioration mechanism of supersulfated cement paste exposed to sulfate attack and combined acid-sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2024, 414: 134978.
- [45] 高富豪, 王露, 刘数华. 超硫酸盐水泥净浆的酸性侵蚀劣化机制[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(8): 2618–2627.
GAO F H, WANG L, LIU S H. Deterioration mechanism of supersulfated cement paste by acid erosion[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(8): 2618–2627.
- [46] YU B Y, FANG Z, GAO Y X, et al. Carbonation of supersulfated cement concrete after 8 years of natural exposure[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 142: 105165.
- [47] LOANNOU S, BADR A, KOSTOVA K, et al. Utilization of fabric formwork for improving the durability of concrete from supersulfated cement[J]. Key Engineering Materials, 2016, 711: 615–621.
- [48] PINTO S R, ANGULSKI DA LUZ C, MUNHOZ G S, et al. Resistance of phosphogypsum-based supersulfated cement to carbonation and chloride ingress[J]. Construction and Building Materials, 2020, 263: 120640.
- [49] ZHOU Y, PENG Z C, CHEN L C, et al. The influence of two types of alkali activators on the microstructure and performance of supersulfated cement concrete: mitigating the strength and carbonation resistance[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 118: 103947.
- [50] 王亮, 周扬, 彭泽川, 等. 脱硫石膏基超硫酸盐水泥混凝土强度和抗碳化性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2022(3): 85–90.
WANG L, ZHOU Y, PENG Z C, et al. Study on the strength and carbonation resistance of desulfurized gypsum-based supersulfate cement concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2022(3): 85–90.
- [51] 高育欣, 余保英, 徐芬莲, 等. 超硫酸盐水泥在国内外的研究与应用现状[C]//2011年混凝土与水泥制品学术讨论会论文集, 无锡, 2011: 235–241.
GAO Y X, YU B Y, XU F L, et al. Research and application status of supersulfate cement at home and abroad [C]// Proceedings of the 2011 Concrete and Cement Products Symposium, Wuxi, 2011: 235–241.
- [52] 彭泽川. 强/弱碱激发剂对超硫酸盐水泥混凝土微结构与性能的影响机制[D]. 南京: 东南大学, 2022.

PENG Z C. Influence mechanism of strong/weak alkali activator on microstructure and properties of supersulfate cement concrete[D]. Nanjing: Southeast University, 2022.

- [53] XING J R, ZHOU Y, PENG Z C, et al. The influence of different kinds of weak acid salts on the macro-performance, micro-structure, and hydration mechanism of the supersulfated cement[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 66: 105937.

Research progress on hydration, properties, and durability of supersulfated cement

HUANG Yongbo^{1a}, SONG Yuanhao², DUAN Guangbin^{1b}, LI Jingjun², BA Lele², YU Liang^{1a}, WANG Xuecheng^{1a}

1a. Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, 1b. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

Abstract

Objective To reduce energy consumption in the cement industry, this paper reviews and analyzes research findings on supersulfated cement (SSC), which could contribute to the green and low-carbon development of the cement industry.

Progress The primary research focus on SSC includes its hydration, performance, and durability. SSC is a new type of low-carbon cement composed of granulated blast furnace slag (GBFS), gypsum, and an alkaline activator. The use of highly reactive GBFS in SSC effectively promotes hydration, while waste gypsum supports later-stage hydration and strength development. Different types of activators have varying effects on hydration promotion, and high-belite sulfoaluminate cement clinker has shown excellent performance in enhancing early strength development. Adding appropriate amounts of calcium formate and nano-SiO₂ to SSC can further accelerate hydration reactions and improve early strength. SSC generally has a long setting time, good volume stability, and strong resistance to sulfate and acid attack. However, its poor carbonation resistance and freeze-thaw performance are significant obstacles to wider application.

Conclusions and Prospects During the hydration process of SSC, different components play distinct roles in the cement's hydration. High-activity slag powder is of paramount importance for the overall hydration performance of SSC. Solid-waste gypsum can contribute to better later-stage hydration. Moreover, various alkaline activators have an impact on the later-stage hydration degree. Among them, high-belite sulfoaluminate cement clinker as an alkaline activator shows promising application prospects. In terms of durability, SSC exhibits good resistance to sulphate and acid erosion. Nevertheless, its carbonation resistance and frost resistance are relatively poor, especially under insufficient curing conditions. Currently, adding an air-entraining agent and sodium lactate can improve the carbonation resistance, while adding admixtures like an air-entraining agent, sodium lactate, and sodium citrate can enhance the frost resistance. Further research is required to effectively improve these two aspects of durability. Once these issues are resolved, the main obstacles in its engineering application can be substantially overcome. SSC possesses excellent characteristics, including low hydration heat, good impermeability, high later-stage strength, and resistance to sulphate and acid erosion. Additionally, compared with traditional portland cement, SSC consumes less energy during the production process. However, the disadvantages of low early strength, poor carbonation resistance, and poor frost resistance have long restricted its engineering application.

Keywords: supersulfated cement; hydration mechanism; mechanical properties; durability

(责任编辑:武秀娟)