

透辉石粉的火山灰反应特性

崔孝炜^{1,2)}, 倪文^{1)✉}, 耿碧瑶¹⁾, 王佳佳¹⁾, 仇夏杰¹⁾

1) 北京科技大学工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083 2) 商洛学院陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 商洛 726000

✉通信作者, E-mail: niwen@ces.ustb.edu.cn

摘要 透辉石作为矽卡岩型尾矿中的重要组成部分, 研究其火山灰反应活性对于该类型尾矿的综合利用具有重要意义, 但是目前还未见到相关报道. 以透辉石、天然石膏和氢氧化钙为原料制备净浆试块, 研究了磨细透辉石的火山灰反应活性, 并利用 X 射线衍射、扫描电镜、傅里叶红外光谱、差示扫描量热法和核磁共振对净浆试块的水化产物进行分析, 为初步判断矽卡岩型尾矿是否具有火山灰反应活性提供重要依据. 结果表明, 磨细的透辉石净浆试块抗压强度在 3、7 和 28 d 龄期时分别为 9.83、12.79 和 18.87 MPa, 显示出磨细的透辉石具有火山灰反应活性. 磨细透辉石的水化产物以 C-S-H 凝胶为主. 核磁共振结果显示, 随着水化反应的不断加深, 处于 Q^2 结构状态的硅原子比例有所减少, 生成的 C-S-H 凝胶的铝/硅比低于原始结构的透辉石. 随着养护龄期的增加, 仅有少量石膏参与反应, $Ca(OH)_2$ 会被大量消耗, 水化产物逐渐增多. 未参与反应的石膏颗粒起到填充作用, 也有助于促进体系强度的持续增长.

关键词 透辉石; 火山灰反应活性; 抗压强度; 水化产物; C-S-H 凝胶

分类号 TU528

Ash reactivity characteristics of diopside powder

CUI Xiao-wei^{1,2)}, NI Wen^{1)✉}, GENG Bi-yao¹⁾, WANG Jia-jia¹⁾, QIU Xia-jie¹⁾

1) Beijing Key Laboratory on Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China

✉Corresponding author, E-mail: niwen@ces.ustb.edu.cn

ABSTRACT Diopside [$CaMg(SiO_3)_2$] is a common mineral form of calcium magnesium silicate. Apart from diopside quarries, diopside also appears in skarn tailings. Diopside is a novel energy-saving raw material, mainly used in the ceramics industry. Glazed tiles prepared with diopside have the characteristics of low-temperature fast curing, which offers significant advantages to the building materials industry. The results reported in this paper show that the silicate and quartz composition in skarn lead and zinc tailings are likely to participate in the generation of ettringite and C-S-H gel in hydration reactions, respectively. Therefore, lead/zinc tailings can be used as concrete admixtures. As an important component of skarn tailings, the study of the ash reactivity of this type of tailings has great significance for comprehensive utilization in industry, but the relevant literature is incomplete. Paste samples were prepared with diopside, gypsum, and calcium hydroxide in this paper. The ash reactivity of fine-ground diopside was studied and hydration products were investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimeter and nuclear magnetic resonance. The results show that the compressive strength of the paste prepared from fine-ground diopside can reach 9.83, 12.79, and 18.87 MPa at curing ages of 3, 7, and 28 d, suggesting that fine-ground diopside has good ash reactivity. The hydration products of cement prepared with fine-ground diopside are mainly accounted for by the C-S-H gel. Nuclear magnetic

收稿日期: 2017-10-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2012AA062405); 陕西省自然科学基金资助项目(2017JM5125); 商洛学院自然科学研究资助项目(17SKY026)

resonance results show that with the deepening of the hydration reaction, the percentage of silicon atoms in the Q^2 structure state reduces and the Al/Si ratio in the C-S-H gel is lower than that in the original diopside material. With an increasing curing age, a small amount of gypsum and a large amount of $Ca(OH)_2$ participate in the reaction. The amount of C-S-H gel hydration products increases gradually. The filling effect of the gypsum particles promotes the growth of the structure's strength with an increasing curing time, although this effect does not alter the chemical reactions. These results will provide sufficient evidence for preliminary judgments of whether skarn tailings possess ash reactivity.

KEY WORDS diopside; ash reactivity; compressive strength; hydration products; C-S-H gel

透辉石 [$CaMg(SiO_3)_2$] 是一种常见的钙镁硅酸盐矿物,是透辉石矿的主要矿物,另外在矽卡岩型尾矿中也有赋存。刘敬等^[1]开展了矽卡岩型透辉石矿的选矿试验,得到的透辉石精矿品位可以达到 80%,实现了矽卡岩型透辉石矿的高效回收利用。刘少峰等^[2]的研究结果表明,目前透辉石主要作为陶瓷制品的原料来使用。诸华军等^[3]利用透辉石对粉煤灰基莫来石进行改性,结果表明透辉石在高温下有助于莫来石晶相的形成,使得晶相的致密程度更高。刘长霞等^[4]以透辉石为烧结助剂制备出 Al_2O_3 陶瓷,并开展了陶瓷的力学性能研究,结果表明,透辉石可以减弱 Al_2O_3 晶界的移动,有效抑制 Al_2O_3 晶粒的异常长大^[5]。添加透辉石的 Al_2O_3 陶瓷在 1520 °C 烧结 140 min 时可以制备出综合性能优异的陶瓷产品。耿碧瑶等^[6-7]研究结果表明,矽卡岩型铅锌尾矿中硅酸盐成分和石英均可能参与了生成钙矾石和 C-S-H 凝胶的反应,铅锌尾矿可以作为混凝土的活性掺合料。

透辉石作为矽卡岩型尾矿中的重要组成部分,研究其火山灰反应活性对于该类型尾矿的综合利用

具有重要意义,但是目前还未见到相关报道。因此,本文以透辉石单矿物为主要原料,制备净浆试块,研究透辉石的火山灰反应活性和水化产物,为初步判断矽卡岩型尾矿是否具有火山灰反应活性提供重要依据。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

(1) 透辉石:由北京水远山长矿物标本有限公司提供,其化学成分见表 1。从表 1 中可以看出,透辉石中 SiO_2 质量分数高达 54.75%,同时还含有较为丰富的 MgO 和 CaO 。图 1 是透辉石的 X 射线衍射图谱,可以看出试验中用的透辉石单矿物晶相含量较高。

(2) 天然石膏:由北京房山区双山水泥厂提供,其化学成分见表 1。

(3) 氢氧化钙:国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯。

(4) 减水剂:聚羧酸系高效减水剂,由北京慕湖外加剂有限公司提供。

表 1 主要原料的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of raw materials

试样	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	SO_3	烧失量
透辉石	54.75	0.83	0.62	0.91	18.09	23.85	0.44	0.19	0.11	0.013	0.052	—	0.23
石膏	3.91	3.61	0.19	0.33	8.94	30.93	0.15	0.25	0.080	0.017	0.081	26.28	25.49

1.2 试验方法

首先将透辉石用颚式破碎机破碎,利用制样机粉磨 60 min,得到比表面积为 $542 m^2 \cdot kg^{-1}$ 的磨细透辉石,其粒度分布见图 2。从图 2 中可以看出,经过粉磨以后,尾矿粉中出现了大量微米及亚微米级的颗粒,粒径 10 μm 以下部分占到 90% 以上,这为透辉石参与火山灰活性反应提供了可能。

将磨细的透辉石、天然石膏和氢氧化钙按照 91:3:6 的质量比混合均匀,外掺胶凝材料质量分数 0.3% 的聚羧酸高效减水剂,制备出混合干粉(G)。以混合干粉 G 为原料,水胶质量比为 0.20,制备出

30 mm × 30 mm × 50 mm 的净浆试块,采用标准养护(温度为 20 ± 1 °C、湿度不低于 95%),分别养护至 3、7 和 28 d,分别记为 S1、S2 和 S3。利用 X 射线衍射、扫描电镜、傅里叶红外光谱、差示扫描量热法和核磁共振进行分析。其中,X 射线衍射分析使用日本理学 Rigaku D/MAX-RC 12KW 旋转阳极衍射仪,衍射仪为 Cu 靶,波长 0.15406 nm,工作电压 40 kV,工作电流 150 mA,扫描范围 $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 。扫描电子显微镜采用英国剑桥 S250 型扫描电镜,加速电压为 20 kV。差式扫描量热分析采用德国耐驰 Netzsch STA 449C,升温速度为 $10 K \cdot min^{-1}$,温度范围为

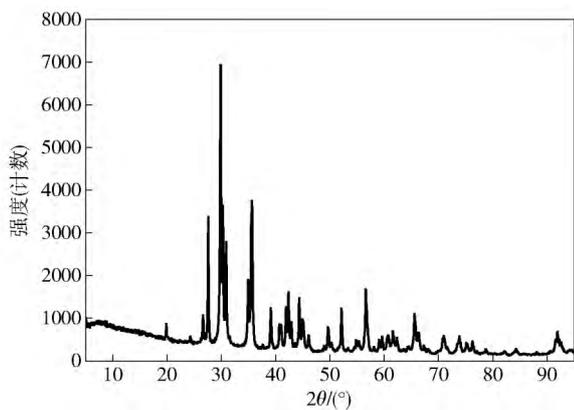


图 1 透辉石的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD spectrum of diopside

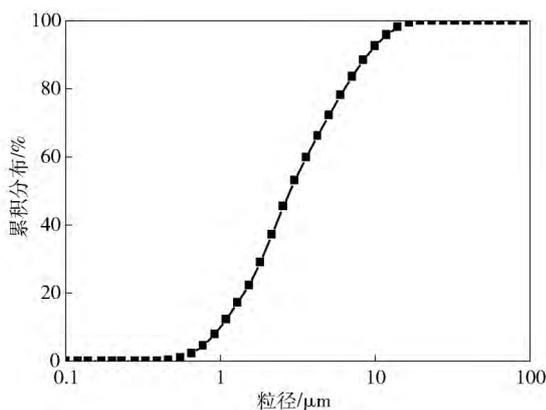


图 2 磨细透辉石的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of fine-ground diopside

20 ~ 1000 °C 空气介质. 红外光谱采用 NEXUS70 型傅里叶红外光谱仪 (350 ~ 7000 cm^{-1}), 分辨率为 3 cm^{-1} . 工作条件: 湿度 68%, 温度 27 °C, 频率 56 ~ 60 Hz, 电压 220 ~ 240 V.

2 结果分析与讨论

2.1 透辉石净浆试样抗压强度

表 2 为透辉石净浆试块的各龄期抗压强度测试结果. 由表 2 可以看出, 透辉石净浆试块的抗压强度在 3、7 和 28 d 龄期时分别为 9.83、12.79 和 18.87 MPa, 表明磨细的透辉石颗粒在该体系条件下发生了实质的胶凝性水化反应, 具有火山灰反应活性.

表 2 透辉石净浆试样的抗压强度

Table 2 Compressive strength of paste samples		MPa
3 d	7 d	28 d
9.83	12.79	18.87

2.2 透辉石净浆试样 X 射线衍射分析

图 3 为透辉石混合干粉 (G) 及不同净浆试样的 X 射线衍射测试结果.

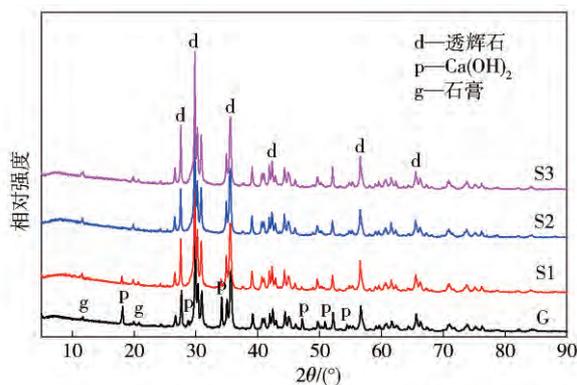


图 3 混合干粉及不同龄期净浆试样 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD spectra of the mixed powder and the paste samples with different ages

由图 3 可以看出, 氢氧化钙的特征峰 ($2\theta \approx 18.04^\circ, 28.67^\circ, 34.04^\circ, 47.11^\circ, 50.81^\circ, 54.35^\circ$) 随着龄期的增长逐渐变弱^[8], 至 28 d 时部分峰已经消失, 表明随着反应龄期的增加, 氢氧化钙几乎全部被反应所消耗. 在图 3 中可以看出, 随着养护龄期在的增长, 在 2θ 为 $26^\circ \sim 34^\circ$ 范围内, 特征峰出现微弱的“凸包”现象, 表明随着养护龄期的延长, 样品中 C-S-H 凝胶有增加的趋势^[9]. C-S-H 凝胶的生成解释了试块强度的来源. 石膏的特征峰 ($2\theta \approx 11.63^\circ, 20.72^\circ$) 随龄期增长有微弱变化, 表明石膏在此体系中起到硫酸盐激发作用, 并促进了水化产物的生成^[10].

2.3 透辉石净浆试样扫描电镜分析

图 4 为透辉石净浆试样各龄期的扫描电镜图片.

从图 4(a) 中可以看出, 在水化龄期为 3 d 的胶凝材料中已经有大量的微米级凝胶状的水化产物, 从图 4(b) 可以看出, 该水化产物中主要有 Ca、Si、O 等元素, 说明该水化产物为 C-S-H 凝胶^[11]. 在 3 d 龄期时, 硬化浆体结构基本形成, 使得净浆试块在早期就具有一定的强度. 从图 4(c) 中可以看出, 在 7 d 龄期时, 体系中 C-S-H 凝胶明显增多, 已经和未发生水化反应的透辉石颗粒以及石膏颗粒相互交织在一起, 使得体系结构更为密实. 水化龄期为 28 d 时, 如图 4(d) 所示, 水化浆体中的空隙明显减少, 未参与反应的透辉石颗粒和石膏颗粒已经完全被 C-S-H 凝胶所包裹, 使得硬化浆体的结构更加致密, 促进了透辉石净浆试块强度的持续增长.

2.4 透辉石净浆试样傅里叶红外光谱分析

图 5 是透辉石混合干粉及净浆试样各龄期傅里叶红外光谱图. 图中位于 $3800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收峰为体系中 O-H 键的伸缩振动带, 3641 cm^{-1}

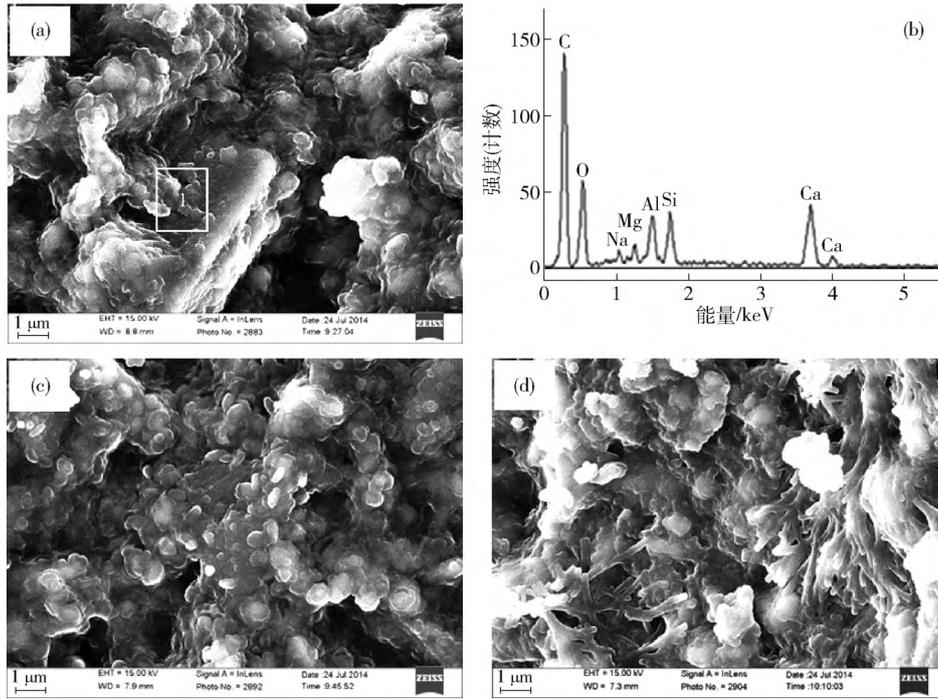


图4 不同龄期透辉石净浆试样的扫描电镜图片。(a) 3 d; (b) 图4(a) 能量色散谱分析; (c) 7 d; (d) 28 d

Fig. 4 SEM images and EDS spectrum of paste samples with different ages: (a) 3 d; (b) EDS analysis of (a); (c) 7 d; (d) 28 d

处的吸收峰为氢氧化钙中 O—H 键的非对称伸缩振动吸收峰^[12-15], 该吸收峰随着龄期的增长逐渐变弱, 至 28 d 龄期时几乎消失, 表明随着水化龄期的增加, 氢氧化钙全部被反应所消耗, 和 X 射线衍射测试结果相一致。

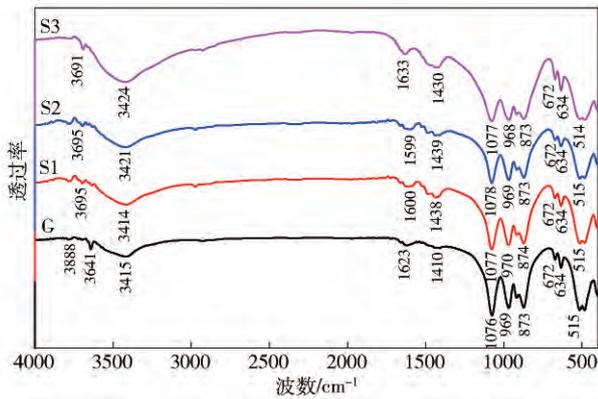


图5 混合干粉及不同龄期净浆试样傅里叶红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of the mixed powder and the paste samples with different ages

试样 G 中 3415 cm^{-1} 处的吸收峰为与硅原子的 O—H 键的不对称伸缩振动峰, 同时磨细透辉石表面与空气中水分子发生反应生成的羟基也会对 3415 cm^{-1} 处吸收峰有贡献。试样 S1、S2 和 S3 分别位于 3414 、 3421 、 3424 cm^{-1} 处的吸收峰是由与硅原子连接的 O—H 键和与 C—S—H 凝胶连接的 O—H 键共同叠加形成的。对比混合干粉试样 G 和净浆试

块 S1、S2 和 S3 试样, 随着龄期的增加, 峰的波数也有所增加, 表明 O—H 键的平均键能随着龄期的增长不断增加, 出现这一现象主要是由于新生成的 C—S—H 凝胶中的 O—H 键的键能要高于硅酸盐矿物中的 O—H 键的键能。这也验证了随着龄期的增长, C—S—H 凝胶在不断生成的结论。这也与 X 射线衍射和扫描电镜分析所得出的结果相吻合。

试样 G 中 1623 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基或结晶水中 O—H 键的弯曲振动峰。相似的吸收峰还分别在试样 S1、S2 和 S3 中的 1600 、 1599 及 1633 cm^{-1} 处出现, 表明随着龄期的增加, 该吸收峰的波数和锐度都在增加, C—S—H 凝胶在不断生成。

试样 G 中 1410 cm^{-1} 处的吸收峰是 CO_3^{2-} 的伸缩振动峰^[12, 16], 可能是由于干粉试样与空气中的 CO_2 反应发生碳化反应造成的, 相似的吸收峰还分别在试样 S1、S2 和 S3 中的 1438 、 1439 及 1430 cm^{-1} 处出现, 吸收峰面积随着龄期延长不断增加, 表明样品会与空气中的 CO_2 不断发生碳化反应。

试样 G 中 1076 cm^{-1} 处的吸收峰是由硅酸盐矿物中 Si—O 键的伸缩振动峰及天然石膏中 S—O 键的不对称伸缩振动峰共同叠加而成的^[17-18], 相似吸收峰还分别在试样 S1、S2 和 S3 中的 1077 、 1078 及 1077 cm^{-1} 处出现, 但波数随龄期增长无明显变化, 但是该峰锐度略有降低, 面积也有所减少, 表明随着反应的进行, 透辉石中部分 Si—O 键转移到了 C—S—

H 凝胶中,使得结晶度降低,从而会导致峰的锐度下降、面积变小.

2.5 透辉石净浆试样差示扫描量热法分析

图 6 为透辉石净浆试样各龄期的差示扫描量热曲线.

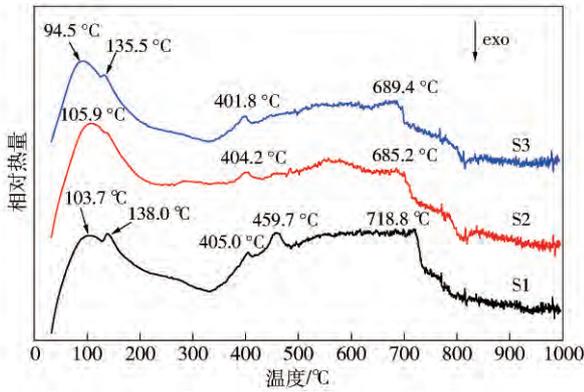


图 6 不同龄期净浆试样差示扫描量热图谱
Fig. 6 DSC spectra of the paste samples with different ages

从图 6 中可以看出,718.7 °C 左右的吸热峰绝大部分是由于样品中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生碳化生成的 CaCO_3 受热分解所导致^[19]. 459.7 °C 处的吸收峰是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解造成的^[19],该吸收峰在 3 d 试样中出现,但在 7 d 和 28 d 的试样中消失,说明在水化过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断被消耗,至 7 d 时已经被大量消耗,至 28 d 时体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量极低,这与 X-射线衍射和傅里叶红外光谱分析结果是一致的. 103.7、105.9 和 94.5 °C 3 处的吸收峰是由于 C-S-H 凝胶的脱水造成的^[19-20],这 3 个吸收峰较窄,高度也较高,这说明在 3 d 龄期时,体系内已经有数量可观的 C-S-H 凝胶生成,这与 X-射线衍射、扫描电镜和傅里叶红外光谱分析结果是吻合的. 138 °C 处较弱的峰是由于半水石膏脱水造成的^[21],这说明在反应过程中体系中始终存在着未参与反应的石膏.

2.6 透辉石净浆试样核磁共振分析

核磁共振波谱中 ^{29}Si 所处的化学环境习惯用 Q^n 来表示,其中 n 为每个硅氧四面体单元与其他 Si 原子相连的桥氧数,随着硅氧阴离子聚合度的增加,由于屏蔽常数增大, ^{29}Si 的化学位移向负值方向移动.除了最邻近原子配位外,次邻近原子效应对化学位移的影响也很大.当次邻近配位中有 Al 原子时, ^{29}Si 核磁共振化学位移向较小的负值方向移动,这时习惯用 $Q^n(m\text{Al})$ 来表示与铝氧四面体相连处的硅氧四面体^[22].

图 7 为透辉石混合干粉及净浆试样不同龄期的 ^{29}Si 核磁共振谱图.从图 7 中可以看出,位于

-84.87×10^{-6} 处的主吸收峰为 Q^2 的峰位,透辉石经过机械力活化,颗粒表面 Q^2 的单链结构遭到不同程度破坏,从而在干粉试样中存在少量其他形式的 Q^0 及 Q^1 .随着反应的进行,主峰的高度降低,峰的宽度增加,表现出由低场集中向高场分散的趋势^[23],表明水加入以后,随着水化反应的不加深,硅原子所处的化学环境不一致性增加,体系的整体结晶度下降,处于 Q^2 结构状态的硅原子数量有所减少.从 3 d 龄期至 28 d 龄期峰的位置没有变化,可以看出此转化过程在 3 d 龄期时已经完成.

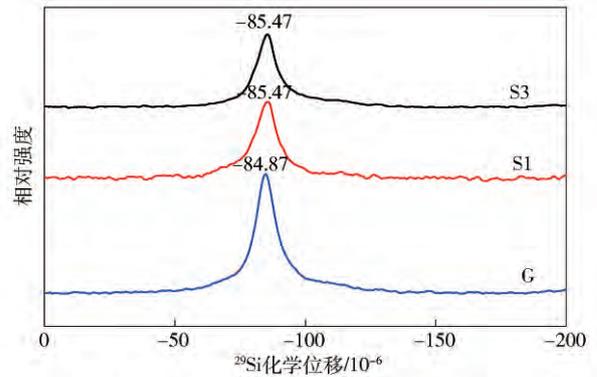


图 7 混合干粉及不同龄期净浆试样 ^{29}Si 核磁共振图谱
Fig. 7 ^{29}Si NMR spectra of mixed powder and paste samples with different ages

2.7 透辉石的火山灰反应机理

石膏作为激发剂可以有效的激发透辉石的火山灰反应活性,使胶凝体系发生水化反应并凝结硬化.透辉石是钙镁硅酸盐矿物,在经过机械力粉磨以后,晶格应变变大,结构发生畸变,结晶度下降使得矿物晶体的结合键减小,水分子容易进入矿物内部,水化反应活性也得到提高^[24].透辉石发生水化反应的模型见图 8 所示.

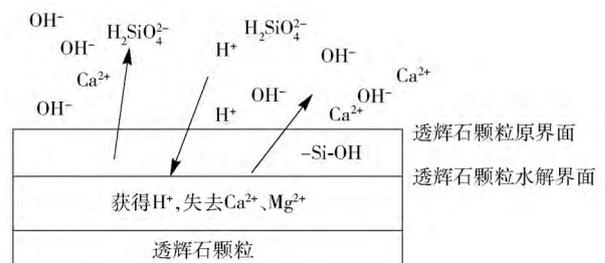


图 8 透辉石水化过程模型
Fig. 8 Hydration process model of diopside particles

透辉石细粉与水接触后,其颗粒表面的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子率先溶解进入溶液,使浆体碱度迅速提高,同时由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子的溶出导致透辉石粉体颗粒表面的硅氧四面体电荷不平衡加剧,硅氧四面体的硅氧键发生断裂,溶出部分可溶硅,在

石膏的激发作用下,吸收体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,促进 C-S-H 凝胶的生成.随着水化产物的逐渐形成,透辉石颗粒表面与溶液之间的溶解平衡被不断打破,促进硅氧四面体从粉体颗粒表面不断迁移出来,使颗粒表面的硅氧四面体聚合度快速下降,剩余的硅氧四面体的活性又再次被激发,体系中硅溶解物的浓度也逐渐增大.而发生解离的粉体颗粒溶出的低聚硅酸根离子又可吸收一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成 C-S-H 凝胶,这也是胶凝材料强度持续增长的主要原因^[25].另一方面,体系中未参与水化反应的石膏填充于 C-S-H 凝胶和未反应的透辉石粉颗粒之间,使得体系孔隙率下降,对于强度的增长也有促进作用.从图 4~7 可以看出,随着水化反应龄期的增加,C-S-H 凝胶不断生成,水化浆体中的空隙明显减少,促进了体系强度的持续增长.

3 结论

(1) 以透辉石、氢氧化钙和石膏为原料制备胶凝材料.试验结果表明,透辉石粉具有火山灰反应活性,随着反应龄期的增加,力学性能不断增加.其净浆试块在 3、7 和 28 d 龄期时抗压强度分别可以达到 9.83、12.79 和 18.87 MPa.

(2) 在透辉石粉胶凝材料体系中,XRD、SEM、IR、DSC、NMR 等测试结果表明,在石膏的激发作用下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会被大量消耗,胶凝材料发生火山灰反应的主要水化产物是 C-S-H 凝胶.随着水化反应龄期的增加,C-S-H 凝胶不断生成,另一方面,未参与反应的石膏颗粒起到填充作用,也促进了体系强度的持续增长.

参 考 文 献

- [1] Liu J, He R M, Gui Y J, et al. Experimental research on beneficiation for diopside in skarn deposits. *Multipurp Utiliz Miner Res*, 2015(6): 29
(刘敬,何瑞明,桂亚军,等.矽卡岩型透辉石矿选矿试验.矿产综合利用,2015(6): 29)
- [2] Liu S F, Zhai Y C, Zhang X Y, et al. The status of exploitation and utilize, also the prospecting potential of diopside in Longbao Area of Shaanxi. *Gansu Metall*, 2014, 36(2): 56
(刘少峰,翟义存,张旭宇,等.陕西陇宝地区透辉石矿开发利用现状及找矿潜力.甘肃冶金,2014,36(2): 56)
- [3] Zhu H J, Yao X, Guo Z Y, et al. Properties and microstructure of fly ash based mullite modified by diopside. *J Synth Cryst*, 2013, 42(10): 2092
(诸华军,姚晓,郭宗艳,等.透辉石改性粉煤灰基莫来石的性能和微观结构.人工晶体学报,2013,42(10): 2092)
- [4] Liu C X, Sun J L, Feng B F. Mechanical properties and microstructures of Al_2O_3 ceramics using diopside as additives. *J Synth Cryst*, 2010, 39(6): 1549
(刘长霞,孙军龙,冯宝富.以透辉石为烧结助剂的 Al_2O_3 陶瓷的力学性能和显微结构.人工晶体学报,2010,39(6): 1549)
- [5] Sathiyakumar M, Gnanam F D. Role of wollastonite additive on density, microstructure and mechanical properties of alumina. *Ceram Int*, 2003, 29(8): 869
- [6] Geng B Y, Ni W, Wang J J, et al. An initiative investigation of the pozzolanic reaction of ground lead-zinc ore tailings. *Int J Earth Sci Eng*, 2015, 8(3): 1271
- [7] Geng B Y, Ni W, Wang J J, et al. Grey connection analysis between particle size distribution of lead-zinc tailings and its performance as cement mixture. *Met Mine*, 2014(5): 176
(耿碧瑶,倪文,王佳佳,等.某铅锌尾矿粒度与其作水泥混合材性能的灰色关联.金属矿山,2014(5): 176)
- [8] Gomes S, Francois M, Pellissier C, et al. Characterization and comparative study of coal combustion residues from a primary and additional flue gas secondary desulfurization process. *Cem Concr Res*, 1998, 28(11): 1605
- [9] Bensted J, Barnes P. *Structure and Performance of Cements*. New York: CRC Press, 2014
- [10] Yu B Y, Gao Y X, Wang J. Hydration behavior of super sulphated cement with different types of gypsum. *J Build Mater*, 2014, 17(6): 965
(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.建筑材料学报,2014,17(6): 965)
- [11] Ylmén R, Jäglid U, Steenari B M, et al. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. *Cem Concr Res*, 2009, 39(5): 433
- [12] Wang Q, Yan P Y. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Constr Build Mater*, 2010, 24(7): 1134
- [13] Silva D A, Roman H R, Gleize P J P. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cem Concr Res*, 2002, 32(9): 1383
- [14] Lee T C, Wang W J, Shih P Y, et al. Enhancement in early strengths of slag-cement mortars by adjusting basicity of the slag prepared from fly-ash of MSWI. *Cem Concr Res*, 2009, 39(8): 651
- [15] Mollah M Y A, Yu W H, Schennach R, et al. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cem Concr Res*, 2000, 30(2): 267
- [16] Trezza M A, Lavat A E. Analysis of the system $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy. *Cem Concr Res*, 2001, 31(6): 869
- [17] Carmona-Quiroga P M, Blanco-Varela M T. Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate. *Cem Concr Res*, 2013, 52: 140
- [18] Yang N R, Yue W H. *The Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas*. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000

- (杨南如,岳文海.无机非金属材料图谱手册.武汉:武汉工业大学出版社,2000)
- [19] Soin A V, Catalan L J J, Kinrade S D. A combined QXRD/TG method to quantify the phase composition of hydrated Portland cements. *Cem Concr Res*, 2013, 48: 17
- [20] Yu P, Kirkpatrick R J, Poe B, et al. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(3): 742
- [21] Gomes S, Francois M, Pellissier C, et al. Characterization and comparative study of coal combustion residues from a primary and additional flue gas secondary desulfurization process. *Cem Concr Res*, 1998, 28(11): 1605
- [22] Zhu L P, Ni W, Gao S J, et al. Adaptability and early hydration of a cementing agent prepared with red mud, slag, flue gas desulfurization gypsum and a little cement clinker. *Chin J Eng*, 2015, 37(4): 414
(祝丽萍,倪文,高术杰,等.赤泥-矿渣-脱硫石膏-少熟料胶结剂的适应性及早期水化.工程科学学报,2015,37(4): 414)
- [23] He Y J, Hu S G. Application of ^{29}Si nuclear magnetic resonance (NMR) in research of cement chemistry. *J Mater Sci Eng*, 2007, 25(1): 147
(何永佳,胡曙光. ^{29}Si 固体核磁共振技术在水泥化学研究中的应用.材料科学与工程学报,2007,25(1): 147)
- [24] Jiao X K, Zhang Y M. Activation of a low-reactive and silica-rich tailing and evaluation of its reactivity in geopolymeric reaction. *Bull Chin Ceram Soc*, 2015, 34(1): 112
(焦向科,张一敏.低活性高硅尾矿的活化及其在矿物聚合反应中的活性评价.硅酸盐通报,2015,34(1): 112)
- [25] Cui X W, Ni W, Ren C. Hydration mechanism of all solid waste cementitious materials based on steel slag and blast furnace slag. *Chin J Mater Res*, 2017, 31(9): 687
(崔孝炜,倪文,任超.钢渣矿渣基全固废胶凝材料的水化反应机理.材料研究学报,2017,31(9): 687)