

矿渣-粉煤灰-氟石膏胶结材激发及毒性

黄绪泉, 侯浩波, 朱 熙, 周 旻, 刘 奔

(武汉大学 资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要:研究了激发剂对氟石膏的激发效果和机理, 复合氟石膏胶结材的强度、软化系数和浸出毒性。通过 NaOH、Na₂SO₄ 和 NaF 对氟石膏激发试验, 确定最优掺量均为 1%。在此基础上, 采用矿渣、粉煤灰、熟料对用量 80% 以上氟石膏进一步改性, 发现 Na₂SO₄ 1%、矿渣 2.5%、粉煤灰 5% 和氟石膏 89% 复合胶结材性能最好, 28 d 抗压强度可达 12.25 MPa, 软化系数可达 0.70, 浸出氟离子浓度降低到 0.748 5 mg/L。SEM 和 XRD 分析发现水化形成的二水石膏晶体与少量水化硅酸钙、钙矾石及氟化钙互相填充包裹, 阻碍了水分进入, 改善了复合胶结材耐水性能和降低了浸出毒性。

关键词: 氟石膏; 激发; 矿渣; 粉煤灰; 毒性; 钙矾石

中图分类号: X754 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2011)05-0150-07

Activation and Toxicity of Slag-fly Ash-fluorgypsum Cementitious Material

HUANG Xu-quan, HOU Hao-bo, ZHU Xi, ZHOU Min, LIU Ben

(Department of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, P. R. China)

Abstract: Effect and mechanism of activation of activator to fluorgypsum, strength, softening coefficient and leaching toxicity of composite cementitious material are studied. Through activation testing of NaOH, Na₂SO₄ and NaF, the optimum adding quantity was defined as 1%. On the basis of it, 80% fluorgypsum was further processed to improve its quality with slag, fly ash and clinker. With 1% Na₂SO₄, 2.5% slag, 5% fly ash and 89% fluorgypsum, the cementitious material properties were excellent; the 28-day compressive strength could reach 12.25 MPa; the softening coefficient was 0.70; and the concentration of fluoride could be reduced to 0.7485 mg/L. The analysis of SEM and XRD show that gypsum, a few calcium silicate hydrate, ettringite and calcium fluoride are filled and packed each other, which hampers water enter particle structures, increases the water resistance of cementitious material and reduces leaching toxicity of cementitious material.

Key words: fluorgypsum; activation; blast furnace slag; fly ash; toxicity; ettringite

氟石膏是氟化盐厂或氢氟酸厂生产中的副产品, 排放量大, 占用大量土地, 由于含残余氢氟酸和硫酸, PH 值在 1.5~2.1 左右, 腐蚀性强。尤其是氟离子, 容易进入水体, 造成严重环境危害。氟是一种能破坏原生质的全身性毒物, 过量的氟对骨骼、牙

齿、神经系统、遗传系统、生殖系统都有很大损害^[1], 研究表明氟化物是一种致癌物。

氟石膏中无水石膏含量在 90% 以上, 水化极慢, 生成二水石膏晶体存在大量热力学不稳定的结晶接触点, 耐水性差, 软化系数在 0.2~0.3 左右^[2]。

收稿日期: 2010-12-04

基金项目: 国家高技术研究发展专项计划(863 计划)(2009AA064004)

作者简介: 黄绪泉(1975-), 男, 博士生, 主要从事固体废弃物资源化处理和处置研究, (E-mail) huangxuquan@126.com。

侯浩波(通讯作者), 男, 教授, 博士生导师, (E-mail) hhb-bhh@163.com。

采用活性激发加速二水石膏结晶网形成,适当改性其结构,生成耐水性物质填充或包裹二水石膏晶体,增强结构密实度,阻断水分子进入结晶体内,是提高氟石膏利用率、降低F⁻离子溶出的关键。

粉煤灰和矿渣作为硅铝基工业废渣,同水泥一起对氟石膏改性具有很好效果。阎培渝^[3-5]、周万良^[6]、王加荣^[7]等人利用粉煤灰和硅酸盐水泥对氟石膏进行改性研究。Fraire-Luna P. E^[8-9]、O. A. Martinez-Aguilar 等^[10]利用矿渣、复合激发剂以及超塑化剂对50%~75%对超细氟石膏进行激发改性,在水中养护试件强度可以持续增长。彭家惠^[11-12]发现采用5%水泥、激发20%矿渣、Na₂SO₄或KAl(SO₄)₂激发掺有FDN的超细硬石膏,软化系数可达到0.78以上。

国内外氟石膏或无水石膏研究多集中在粉煤灰或矿渣、熟料对氟石膏进行改性研究,多采用粉磨至超细或高温烘制,或掺加高效减水剂,氟石膏用量不高,对采用粉煤灰、矿渣和熟料对用量在80%以上的氟石膏进行复合改性和改性硬化体毒性研究不

多。粉煤灰含有大量玻璃微珠,浆体具有良好的流动性和填充性,由于火山灰效应,后期强度增长也很快,但初始反应慢;矿渣与粉煤灰相比,潜在水硬活性更高,在合适激发剂作用下早期强度高,但不能改善浆体流动性。采用粉煤灰和矿渣复合改性氟石膏,可以优势互补,持续生成耐水产物,改善氟石膏水硬性能。

本文主要研究了氟化钠、硫酸钠和氢氧化钠对氟石膏激发,不同激发剂最佳掺量下和粉煤灰、矿渣及熟料对氟石膏复合改性,并对胶结体的氟离子毒性进行研究。

1 原材料与实验方法

1.1 原材料

原状氟石膏比表面积159 m²/kg,PH值1.90,矿相成分主要是无水石膏,含少量的氟化钙。粉煤灰比表面积400.3 m²/kg,矿渣比表面积321.3 m²/kg,熟料比表面积334.6 m²/kg,化学组成见表1。生石灰为市售,有效CaO含量85%,比表面积247.2 m²/kg。

表1 主要原材料化学组成

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
原状氟石膏	40.62	0.61	0.15	—	58.0	0.13	—	0.04	—	—
矿渣	38.65	29.94	15.94	7.98	3.74	1.18	0.653	0.62	0.34	0.36
粉煤灰	19.23	35.24	20.70	1.31	12.93	5.40	0.94	1.06	0.50	
熟料	65.47	20.02	4.36	1.64	1.92	3.33	0.23	1.27	0.34	0.18

1.2 实验方法

1.2.1 氟石膏预处理 采用生石灰与氟石膏同掺入方法,根据此前试验结果需内掺1.5%生石灰,即可将氟石膏中和至PH值在8以上。

1.2.2 凝结时间测试 参照《GB/T 1346—2001 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行。

1.2.3 微观测试试样制备 采用水胶比=0.25,20 mm×20 mm×20 mm试模成型,室温静放1 d后,拆模转入Rh=95%、温度为20±1℃下标准养护至龄期,破型后取核心样,无水乙醇终止水化,在70℃烘12 h,做XRD和SEM测试。

1.2.4 胶砂实验及浸出毒性测试 胶砂实验参照《水泥胶砂强度检验方法 GB/T 17671—1999》进行,制件及拆模后均在Rh=95%,温度为20±1℃下标准养护,至龄期测试强度。测试完毕取样于在70℃烘12 h烘干,粉碎至3 mm以下,取50 g与500 mL去离子水混合,按《固体废物浸出毒性浸出方法 水

平振荡法 HJ557—2009》进行,取上清液测氟离子浸出毒性。

1.3 实验设备

JJ-5型水泥胶砂搅拌机,NJ-160水泥净浆搅拌机,精度为0.1 mv的PHSJ-4A精密PH计(氟离子复合电极),85-2型恒温磁力搅拌器,SHZ-C型恒温水平振荡器。X射线衍射仪为日本RIGAKU公司生产的D/MAX-III A型X射线衍射仪,步长0.02°,靶材为铜靶。扫描电镜为日本株式会社JSM-5610LV扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间和胶砂强度分析

2.1.1 凝结时间 从图1可以看出,随着NaOH掺量增加,凝结时间缩短,凝结时间与掺量成单调递减;掺用NaF时,掺量1%时出现拐点,掺量大于1%,凝结时间开始缓慢增大;掺用Na₂SO₄时,掺量

在 1% 最低, 大于或小于 1%, 凝结时间均迅速增大。
 2.1.2 胶砂强度 从图 2、3 可清楚看出, 3 种激发剂主要激发胶结体 3 d 早期强度, 在 1% 达到最大, 胶结体的抗折强度表现尤为明显。整体上看, 在

1.5% 前, 加激发剂能迅速提高早期抗压强度, $R7 > R3 > R28$ 。但 NaF 略有不同, 7 d 抗压强度低于 3 d 强度; 抗折强度则表现为 $R3 > R7 > R28$ 。

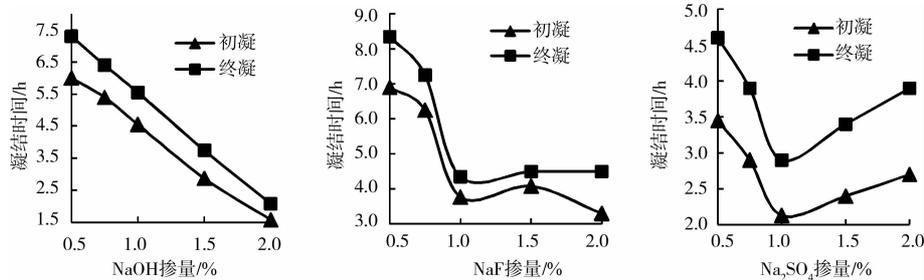


图 1 激发剂掺量对凝结时间的影响

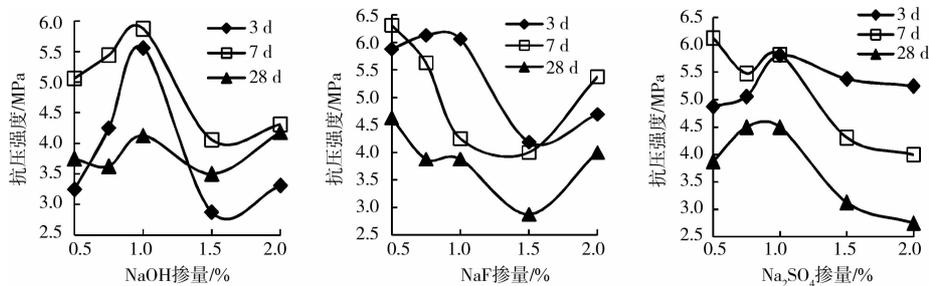


图 2 不同激发剂掺量对抗压强度的影响

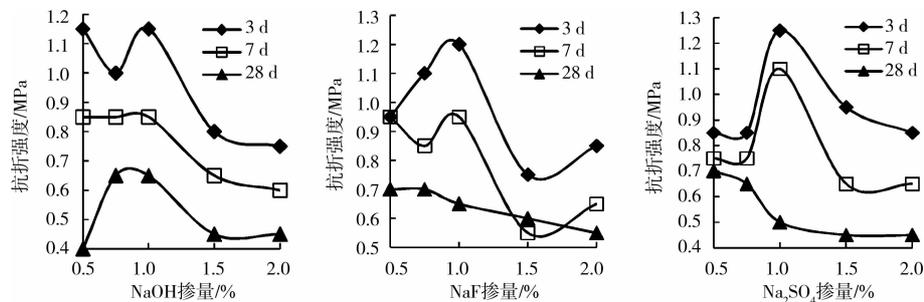


图 3 不同激发剂掺量对抗折强度的影响

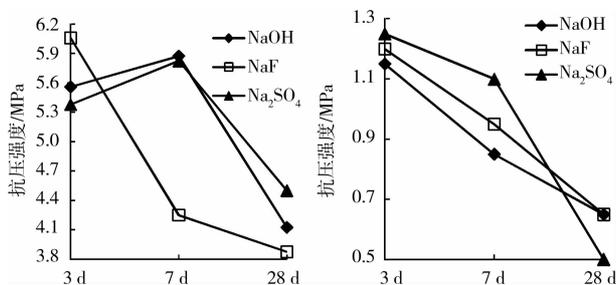


图 4 不同龄期、掺 1% 不同激发剂对强度的影响

从图 4 可知, 在最佳掺量 1% 激发剂作用下, 掺 NaF 的胶结体 3 d 抗压强度最高, 并随着龄期延长迅速降低, 7 d 后变缓, 抗折强度随龄期延长迅速降低。掺 NaOH 和 Na₂SO₄ 抗压强度均在 7 d 达到最大值, 然后迅速降低, 掺 NaOH 的抗折强度在 7 d 后

下降平缓, 而掺 Na₂SO₄ 的抗折强度在这 3 种激发剂则下降最快。

2.1.3 激发机理分析 掺用 NaOH 时, 胶结材凝结时间随掺量增加而迅速变短, 掺量为 1% 时强度达到最大。这是因为加入 NaOH 能促使无水石膏颗粒水化并迅速形成二水石膏微小晶体, 并交叉连生形成结构骨架^[13], 直接表现为随掺量增加凝结时间缩短。但是这个塑性强度是在短短几个小时内形成的, 孔隙较大, 当激发剂掺量较小时, 不断生成二水石膏晶体逐渐填充到孔隙中, 在晶体表面较大处产生粘附, 孔隙尺寸减小, 强度因而增强; 而当激发剂掺量较大时, 产生的液相过饱和度过高, 在已形成的密实结构中生成过多的二水石膏微小晶体, 将结构孔

隙填充完全后仍有剩余,多余微晶的生成和长大对结晶网产生结晶压力,导致结构破坏,使强度降低。

掺用 NaF 时,掺量小于 1%,凝结时间随掺量增加而变小,到 1%后,凝结时间开始缓慢增大,这可能是因为加入 NaF,NaF 迅速与 CaSO_4 (容积常数为 4.93×10^{-5}) 反应生成更难溶的 CaF_2 (容积常数为 3.45×10^{-11}),造成局部 SO_4^{2-} 过饱和,加速二水石膏微小晶体的形成,随着掺量增加,生成 CaF_2 难溶物逐渐覆盖在未水化的无水石膏表面,阻止水分进入,二水石膏微小晶体形成数量减少,凝结时间延长。NaF 掺量小时,生成 CaF_2 难溶物比较少,局部 SO_4^{2-} 的过饱和促使二水石膏微小晶体生成,相互碰撞并交叉连生成结构网,形成强度;NaF 掺量大时,一方面生成 CaF_2 难溶物多覆盖在未水化的无水石膏表面阻止其水化,另一方面由于局部 SO_4^{2-} 过饱和过高,二水石膏微小晶体生成过多,在已填充密实的二水石膏结晶网中长大造成结晶压,导致结构体强度下降。

掺用 Na_2SO_4 时,掺量小于 1%,凝结时间随掺

量增加而变小缩短,超过 1%后,凝结时间迅速增大,。这是因为一方面, Na_2SO_4 能很快溶解,水化生成的二水石膏形成少量 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 复盐^[14],加速无水石膏的水化,另一方面随着 Na_2SO_4 掺量的增加,溶解进入溶液中 SO_4^{2-} 量增大,易形成局部 SO_4^{2-} 过饱和,加速二水石膏微小晶体的形成产生和结晶网的形成。当 Na_2SO_4 量超过 1%,过量的 Na_2SO_4 要优先消耗部分水化的二水石膏晶体形成复盐,这个速度比无水石膏溶解生成二水石膏晶体速度要快^[14],会和结晶网中二水石膏微晶反应,破坏胶结体的结构,使强度下降,凝结时间延长。

2.2 复合改性氟石膏性能分析

2.2.1 复合正交试验 采用 $L_9(3^3)$ 正交表,选择矿渣、Ⅱ级粉煤灰和激发剂 3 个因素,矿渣和Ⅱ级粉煤灰采用掺量 2.5%、5.0%、和 7.5%,激发剂选择 1%的 NaOH、 Na_2SO_4 和 NaF,熟料用量固定为 3.5%。方案及结果如表 2、表 3。

表 2 试验方案

编号	矿渣/%	Ⅱ级灰/%	氟石膏/%	熟料/%	激发剂/1.0%
0	空白	空白	100	空白	空白
1	2.5	2.5	90	3.5	NaOH
2	5	2.5	87.5	3.5	Na_2SO_4
3	7.5	2.5	85	3.5	NaF
4	2.5	5	87.5	3.5	Na_2SO_4
5	5	5	85	3.5	NaF
6	7.5	5	82.5	3.5	NaOH
7	2.5	7.5	85	3.5	NaF
8	5	7.5	82.5	3.5	NaOH
9	7.5	7.5	80	3.5	Na_2SO_4

从表 3 中不同龄期强度结果可知,3~7 d 胶结体强度发展最快,7 d 之后发展缓慢,28 d 胶结体的抗压强度仅比 7 d 强度增加 0.56~1.5 MPa,28 d 胶结体的抗折强度基本与 7 d 强度相同或略有下降,总体上均比空白氟石膏强度高,尤其是胶结体的软化系数提高 3.4~5.8 倍,28 d 强度普遍比前面单纯掺激发剂强度高。

极差分析知:以 28 d 抗压强度或 28 d 抗折强度为指标,极差 $R_{\text{矿渣}} = 1.88$, $R_{\text{粉煤灰}} = 1.42$, $R_{\text{激发剂}} =$

1.71,主次顺序为矿渣>激发剂>Ⅱ级粉煤灰,最优组合是矿渣 2.5%、Ⅱ级粉煤灰 2.5%、 Na_2SO_4 (1%);以 28 d 软化系数为指标,极差 $R_{\text{矿渣}} = 0.06$, $R_{\text{粉煤灰}} = 0.02$, $R_{\text{激发剂}} = 0.16$,主次顺序为激发剂>矿渣>Ⅱ级粉煤灰,最优组合是 Na_2SO_4 1%、矿渣 2.5%、Ⅱ级粉煤灰 5%。综合看,在氟石膏用量在 80%以上时,最优配合比是 Na_2SO_4 1%、矿渣 2.5%、Ⅱ级粉煤灰 5%。

表 3 改性后氟石膏胶砂性能

编号	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa			28 d 软化系数
	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d	
0	0.6	1.1	0.7	1.88	5.0	4.63	0.12
1	1.25	1.15	1.15	8.69	6.31	6.00	0.41
2	1.15	1.40	1.45	6.88	7.75	9.25	0.59
3	1.20	1.25	1.40	6.75	6.81	7.75	0.63
4	1.60	2.20	2.45	9.88	10.9	12.25	0.70
5	1.45	1.45	1.50	6.88	7.44	8.38	0.63
6	1.10	1.60	1.70	4.50	7.31	8.00	0.48
7	1.25	1.75	1.65	6.31	7.63	8.25	0.59
8	1.45	2.15	1.95	7.25	10.1	9.13	0.54
9	0.80	1.25	1.45	3.31	6.19	6.75	0.63

2.2.2 浸出毒性

原状氟石膏浸出液氟离子浓度为 49.506 0 mg/L, 直接利用会对环境甚至人体健康造成极大影响, 掺加 1.5% 生石灰处理后浓度为 2.428 3 mg/L, 从图 5 可以看出, 未改性氟石膏以及改性氟石膏胶砂试块的浸出液中氟离子浓度远远低于原状氟石膏, 均小于 10 mg/L, 达到课题浸出毒性要求。掺用激发剂进行激发改性的胶砂试块比未改性氟石膏浓度减少了 16.7%~64.7%, 其中掺加激发剂 NaF 试块降低较少, 这是因为外加了氟离子, 且随矿渣掺量增加降低, 矿渣掺量在 7.5% 迅速降低, 但仍低于未改性氟石膏试块, 说明改性后氟石膏的固氟效果较好, 减少了对环境的污染以及人体的危害。

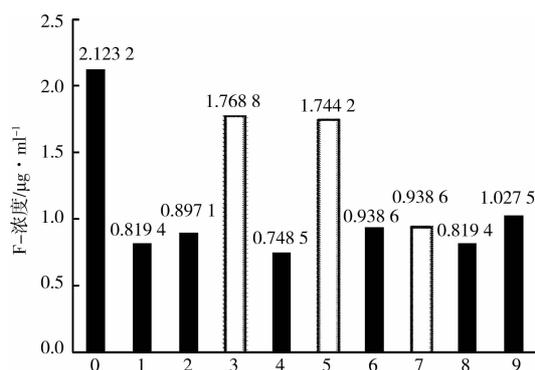


图 5 不同配比 28 d 胶砂的氟石膏浸出液氟离子浓度

2.2.3 微观分析 取上述胶凝材料最佳配比即序号为 4, Na₂SO₄ 1%、矿渣 2.5%、II 级粉煤灰 5%、熟料 3.5%、氟石膏 89%, 制备微观分析试样。

由图 6 可见, 3 d 水化即有少量钙矾石, 特征衍射峰不明显, 一直到 28 d 也没有明显变化, 这是因为浆体里面二水石膏晶体量大, 初始生成的钙矾石量小, 且已消耗完矿渣和粉煤灰中铝酸三钙, 无法转

化成单硫型水化硫铝酸钙生成; SiO₂ 和氟化钙不参与水化反应^[15], 图中出现很强的 SiO₂ 和氟化钙特征衍射峰, 其中 SiO₂ 特征峰 7 d 时衍射峰基本消失, 而氟化钙特征峰也在 7 d 和 28 d 变弱, 可能是因为数量较少, 后期被大量二水石膏所包裹, 淹没在背景中了。随着水化进行, 二水石膏衍射峰逐渐增强, 而无水石膏衍射峰逐渐降低, 在 28 d 时仍然存在数量很大无水石膏晶体。

由图 7 可知: 3 d 可见大量薄板状二水石膏晶体生成, 发现存在粉煤灰特有的玻璃微珠, 进一步说明粉煤灰参与初始水化反应极慢^[16], 随着水化进行, 二水石膏晶体生成逐渐增多长大, 3 d 基本上是些微小的二水石膏晶体, 28 d 晶体明显比 7 d 大, 呈菱形板状, 3 d 可以看到厚板状的无水石膏颗粒, 28 d 图中还可看到部分交叉连生、细小的钙矾石晶体和小块锡箔状的 C-S-H 凝胶, 硬化体比早期密实很多。在硬化体中, 未水化的无水石膏和钙矾石、氟化钙晶体、衍射峰不可见的少量水化硅酸钙等不溶于水的水化产物一起, 与生成的二水石膏晶体互相包裹覆盖, 并填充在结构空隙中, 增大了胶结体密实度, 阻碍了水进入颗粒内部溶解二水石膏接触点, 这是改性石膏胶结体最后耐水性提高和氟离子浓度大大降低的主要原因。

3 结论

1) 采用 NaOH、NaSO₄ 和 NaF 激发氟石膏活性, 在湿度为 95% 的潮湿环境下进行的凝结时间、强度实验结果和激发机理分析表明, 掺量为氟石膏用量的 1% 时, 凝结时间最短, 早期强度较高。掺量过大或过小, 均直接影响液相过饱和度, 影响晶核大

小或结晶网形成速度,进而影响到最终结构的形成。

2)在氟石膏用量 89%时,对其进行复合改性处理和潮湿养护,试块胶砂抗压强度仍可达到

12.25 MPa,软化系数最高可达 0.70,氟离子浓度最低为 0.748 5 mg/L。

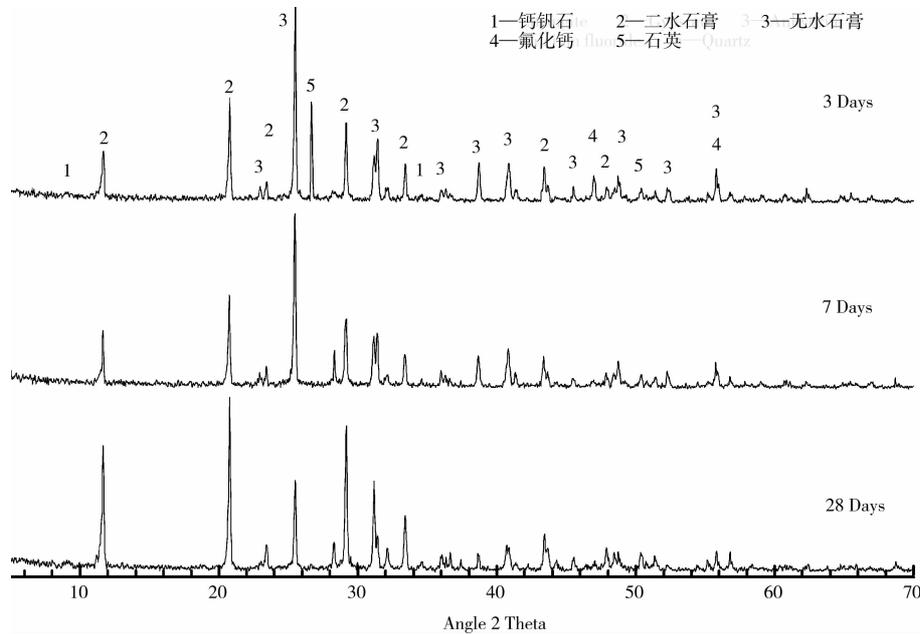


图6 3 d、7 d 和 28 d 净浆试样 XRD 图谱

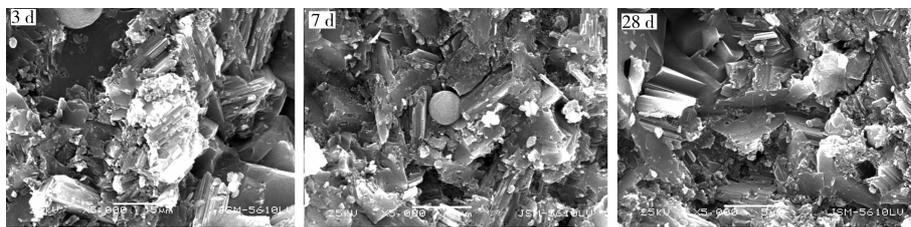


图7 3 d、7 d 和 28 d 净浆试样 SEM 图

3)无论是化学激发剂还是矿物改性剂,均对 7 d 早期抗压强度影响较大,掺激发剂氟石膏胶砂 28 d 均下降,采用化学激发剂和矿物改性剂激发,28 d 强度略有增长。

4)通过化学激发和矿物改性,氟石膏中氟离子浓度可以降低 16.7%~64.7%。矿渣在对氟石膏改性作用明显,在掺量 7.5%,外加 NaF 激发剂,氟离子浓度也可降低 16.7%,微观分析结果证实:改性后各种水化产物将氟化钙包裹覆盖后形成了密实结构体,阻碍水的进入,直接导致外加氟离子情况下氟离子浓度仍能大幅下降。

参考文献:

[1] TSUTSUI J, SUSUKI N, OHMORI M. Sodium fluoride induced morphological and neoplastic transformation, chromosome aberrations, sister-DNA

synthesis in culture Syrian hamster embryocell [J].

Cancer Res, 1984, 44 (3): 938-941.

[2] 袁润章. 胶凝材料学 [M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996.

[3] 阎培渝, 游轶. 氟石膏粉煤灰胶结材的研究 [J]. 新型建筑材料, 1998(6): 28-30.

YAN PEI-YU, YOU YI. Research of binder with fluorgypsum and fly ash [J]. New Building Materials, 1998(6): 28-30.

[4] 阎培渝, 游轶. 在不同条件养护的氟石膏粉煤灰胶结材的水化硬化性能 [J]. 硅酸盐学报, 1998(6): 689-694.

YAN PEI-YU, YOU YI. Hydraulic properties of the binder consisting of fluorgypsum and fly ash under different curing conditions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998(6): 689-694.

[5] YAN P, YOU Y. Studies on the binder of fly ash-fluorgypsum-cement [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(1): 135-140.

- [6] 周万良,詹炳根,龙靖华. 粉煤灰-氟石膏-水泥复合胶凝材料性能的深入研究[J]. 建筑材料学报, 2008(4): 179-182.
ZHOU WAN-LIANG, ZHAN BING-GEN, LONG JING-HUA. Further study on property of fly ash-fluorogypsum-cement composite binder[J]. Journal of Building Materials, 2008(4): 179-182.
- [7] 王加荣,刘家祥. 氟石膏、粉煤灰配制胶结材和混凝土的研究[J]. 矿产综合利用, 2009(6): 38-41.
WANG JIA-RONG, LIU JIA-XIANG. Research on the preparation of binding material and concrete by fluorogypsum and fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2009(6): 38-41.
- [8] FRAIRE-LUNA P E, ESCALANTE-GARCIA J I, GOROKHOVSKY A. Mechanical properties and reaction products in the ternary hydraulic system anhydrite-Blast furnace slag-Metakaolin [C]//2005 International Congress-Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, Scotland, United Kingdom, July 5-7, 2005. 407-414.
- [9] FRAIRE-LUNA P E, ESCALANTE-GARCIA J I, GOROKHOVSKY A. Composite systems fluorgypsum-blastfurnance slag-metakaolin, strength and microstructures [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(6): 1048-1055.
- [10] MARTINE-AGUILAR P O A, CASTRO-BORGES J I, ESCALANTE-GARCIA. Hydraulic binders of Fluorgypsum-Portland cement and blast furnace slag, stability and mechanical properties [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(5): 631-639.
- [11] 彭家惠,张建新,白冷,等. 矿渣改性硬石膏基胶结材水化硬化研究[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2009(2): 934-937, 959.
PENG JIA-HUI, ZHANG JIAN-XIN, BAI LENG. Hydration and hardening characteristics of anhydrite binder modified with slag [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2009(2): 934-937, 959.
- [12] 彭家惠,张桂红,白冷等. 硫酸盐激发与矿渣改性硬石膏胶结材[J]. 硅酸盐学报, 2008(4): 837-842.
PENG JIA-HUI, ZHANG GUI-HONG; BAI LENG. Study on anhydrite binder activated by sulfate salt and modified with slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2008(4): 837-842.
- [13] 高祥鑫. 天然硬石膏水化活性及耐久性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学材料科学与工程学院, 2009.
- [14] 王锦华. 硫酸钙复盐的合成、特性及无水硫酸钙水化机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学材料科学与工程学院, 2008.
- [15] 阎培渝,杨文言,覃肖,等. 氟石膏粉煤灰混凝土的水化特性与抗压强度[J]. 建筑材料学报, 1998(4): 320-324.
YAN PEI-YU, YANG WEN-YAN, QIN XIAO, et al. Hydration characteristics and compressive strength of fluorgypsum fly ash concrete [J]. Journal of Building Materials, 1998(4): 320-324.
- [16] YAN PEI-YU, YANG WEN-YAN, QIN XIAN, et al. Microstructure and properties of the binder of fly ash-fluorogypsum-Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(3): 349-354.

(编辑 胡玲)