

石膏对硫铝酸盐水泥水化特性的影响

徐玲琳¹, 周向艺², 李楠¹, 王培铭¹

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 云南省建筑科学研究院, 云南 昆明 650223)

摘要: 研究了无水石膏及脱硫石膏对硫铝酸盐水泥抗压强度、干燥收缩率、早期水化放热及浆体组成的影响。结果表明: 石膏能加速硫铝酸盐水泥的早期水化, 低掺量($\leq 20\%$, 质量分数)时 1 d 抗压强度提高, 干燥收缩有所降低; 随石膏掺量增加, 3 d 和 28 d 抗压强度先增后减; 掺量过高时硬化浆体的后期强度甚至会倒缩; 抗压强度与钙矾石生成量并无直接关联, 与铝胶量成正相关。脱硫石膏可替代无水石膏配制出更优良的硫铝酸盐水泥, 具有广阔前景。

关键词: 石膏; 硫铝酸盐水泥; 水化; 钙矾石; 铝胶

中图分类号: TU528.41

文献标志码: A

Impact of Calcium Sulfate on Hydration Features of Calcium Sulfoaluminate Cement

XU Linglin¹, ZHOU Xiangyi², LI Nan¹, WANG Peiming¹

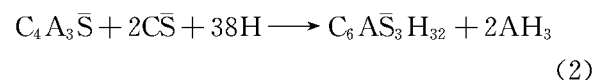
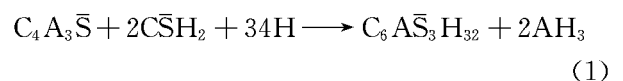
(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Yunnan Research Institute of Building Science, Kunming 650223, China)

Abstract: The impact of calcium sulfate (anhydrite and desulphurization gypsum) on the hydration of calcium sulfoaluminate (CSA) cement, such as compressive strength, drying shrinkage ratio, hydration heat of early stage and microstructure evolution, was measured. Results reveal that, the early hydration of CSA cement is accelerated by the addition of calcium sulfate, resulting in higher 1-day compressive strength and lower drying shrinkage once the dosage is less than 20% (mass ratio). However, with the increasing amount of calcium sulfate, 3-day and 28-day strength is prominently decreased, and even the retraction of strength happens when doping with excessive calcium sulfate. Compressive strength has no direct correlations with ettringite amount, while it has positive correlation with the alumina gel amount. Additionally, to achieve CSA cement with better properties, it is very promising to replace anhydrite with desulphurization gypsum.

Key words: calcium sulfate; calcium sulfoaluminate cement; hydration; ettringite; alumina gel

20 世纪 70 年代, 中国建筑材料研究院的学者们研发了以 $C_4A_3\bar{S}$ 和 C_2S 为主要熟料矿物的硫铝酸盐水泥。该水泥不但比传统硅酸盐水泥烧成温度低、熟料更易磨, 而且具有水化热集中、快硬早强、耐蚀、抗冻融等优良特性^[1], 被成功应用于冬季施工、快速修补、地下及海洋工程等特殊施工环境^[2-4], 因此近年来备受国内外学者及建材企业的关注。通过后期调整石膏的掺量(常用无水石膏), 还可直接制备出快硬、膨胀、自应力、高强和低碱度硫铝酸盐水泥等多个品种^[5]。

已有研究多集中在无水石膏或二水石膏对硫铝酸盐水泥水化性能的影响^[6-10]。结果表明, 两种石膏在溶解度及溶解速度等方面存在显著差异^[11-12], 直接影响并决定着所得水泥中熟料矿物的水化速率、水化产物组成, 但均通过参与钙矾石(Aft)的生成从而影响整个水化^[6, 13-14], 尤其是水化早期, 具体见反应式(1)和(2)。同时受石膏溶解特性及其掺量的影响, 当浆体孔溶液中的硫酸根不足时, 最终水化产物中也伴有单硫型水化硫铝酸钙(AFm)和铝胶(见反应式(3))。



脱硫石膏(FGD)虽主要成分同天然二水石膏一样^[15], 但因源自燃煤热电厂和炼钢企业的烟气脱硫过程, 所以具有良好的环保和经济效应。目前该石膏仅主要用于硅酸盐水泥的缓凝剂^[16], 或煅烧处理后

收稿日期: 2016-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51402216); 国家重点研发计划(2016YFB0303503, 2016YFC0700905); 高性能土木工程材料国家重点实验室开放基金

第一作者: 徐玲琳(1986—), 女, 工学博士, 主要研究方向为水泥基材料。E-mail: xulinglin@126.com

再生产建筑石膏^[15],若能将其用于发展迅速的硫铝酸盐水泥的生产及后期应用中,将直接推进固废产品的利用进程.许多学者利用固废石膏生产硫铝酸盐水泥(熟料),如:陈文娟等^[17]、周立志等^[18]采用脱硫石膏为原料制备硫铝酸盐水泥,Shen 等^[19]采用磷石膏生产高硫型贝利特-硫铝酸盐水泥.然而,目前尚无脱硫石膏直接用于调控硫铝酸盐水泥的性能及品种的报导.基于此,本文在硫铝酸盐水泥熟料中分别掺入脱硫石膏和无水石膏,对所得水泥浆体的抗压强度、干燥收缩率、水化放热和水化产物进行系统表征,为未来拓展硫铝酸盐水泥生产中石膏的选用奠定基础.

1 实验

1.1 原材料

实验用硫铝酸盐水泥熟料(CSA)由唐山北极熊水泥厂生产,分别采用脱硫石膏、天然无水石膏(A)掺入硫铝酸盐水泥熟料中.其中,脱硫石膏取自北京石景山电厂,是湿法脱硫排出的工业废物,经烘干、球磨而成;无水石膏由安徽恒泰新型建筑材料有限责任公司生产.水泥及石膏的化学组成如表 1 所示.两种石膏的粒径分布如图 1 所示,由图可知,无水石膏比脱硫石膏的粒度更细.拌和水为自来水.

表 1 原材料化学组成分析

Tab.1 Chemical composition of raw materials %

原材料	w_F	w_{MgO}	$w_{Al_2O_3}$	w_{SiO_2}	w_{SO_3}	w_{Cl}	w_{K_2O}	w_{CaO}	$w_{Fe_2O_3}$
CSA	—	1.69	33.36	8.28	7.90	0.11	0.23	43.00	1.95
FDG	0.79	1.01	0.69	2.89	44.20	0.59	0.43	29.80	0.41
A	—	1.80	0.35	1.72	51.96	—	—	39.44	0.16

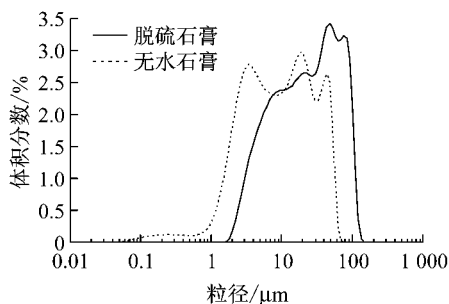


图 1 石膏的粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of calcium sulfate

1.2 配合比

基于硫铝酸盐水泥熟料中的石膏种类和掺量的差异,共选择 9 个配合比开展实验,分别称为 A0、A1、A2、A3、A4、F1、F2、F3、F4. 其中,首字母代表石膏种类,如:A 代表无水石膏,F 代表脱硫石膏;数字

代表石膏的掺量,数字越大则石膏掺量越高.选取未掺石膏的硫铝酸盐水泥熟料作为参照样品(A0).水固比为 0.5,各配合比的组成如表 2 所示.

表 2 实验用配合比

Tab.2 Mix proportion of experiment %

水泥浆编号	w_{CSA}	w_A	w_F
A0	100		
A1	90	10	
A2	80	20	
A3	67	33	
A4	55	45	
F1	90		10
F2	80		20
F3	67		33
F4	55		45

1.3 方法

(1) 水泥净浆抗压强度测定

参照 GB/T 17671—1999(ISO679:1989)《水泥胶砂强度检验方法》标准,试件尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm,分别在相对湿度(60±5)%、温度(20±1)℃条件下养护到 1、3、28 d,用水泥强度试验机测试其抗压强度,加压速率为(2 400±200) N·s⁻¹.

(2) 水泥净浆干燥收缩性能测定

参照 JC/T 313—2009《膨胀水泥膨胀率试验方法》,试件尺寸为 25 mm×25 mm×280 mm,试件成型后在相对湿度(60±5)%、温度(20±1)℃条件下养护 1 d 后测基准长度,再分别测其在上述条件下养护至 1、3、5、7、14、21、28 d 后的试件长度变化以计算相应龄期的干燥收缩率,计算公式如下:

$$S_x = \frac{(L_1 - L_x)}{250} \times 100\% \quad (1)$$

式中: S_x 表示试块某龄期的干燥收缩率,%; L_1 表示试块某龄期长度读数,mm; L_x 表示试块初始长度,mm;250 表示试块的有效长度为 250 mm.

(3) 量热仪测试

采用 TAM Air 等温微量热仪,量程设定为 600 mW,称取 10 g 胶凝材料粉末试样、5 g 水,迅速搅拌后放至温度为(20±2)℃、湿度为(60±5)%的样品腔中,仪器每分钟自动记录一次数据.

(4) X 射线衍射样品制备及测试

将水灰比为 0.5 的同配合比净浆与上述砂浆同等条件下养护至一定龄期,取中间部分敲碎后用酒精在玛瑙研钵中边粉磨边终止水化,磨至所得悬浮液肉眼观察全无颗粒感时将其倒在表面皿上,放入真空干燥器中 40℃ 下干燥至质量恒定.采用日本 Rigaku D/max2550 型 X 射线衍射仪(XRD)测试,工作电压 100 kV,工作电流 250 mA,滤波片为石墨

弯晶单色器,连续扫描模式, 2θ 扫描范围为 $5^\circ \sim 75^\circ$, 步长 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

(5) 综合热分析仪(DSC-TG)样品制备及测试

样品制备同 XRD 测试. 选择 N_2 氛围, 升温速率为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 从常温升至 $1\,000^\circ \text{C}$, 最后采用 TA 软件计算水化浆体中各物相的含量.

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

图 2 显示了硫铝酸盐水泥养护 1、3、28 d 所得硬化浆体的抗压强度. 由图 2a 可见, 水化 1 d 后, 少量无水石膏(10%质量分数, 下同)的掺入, 有利于硫铝酸盐水泥熟料浆体强度的发展, 但掺量较大时会导致浆体强度大幅降低. 随着水化的发展, 3 d 龄期时所有掺无水石膏浆体强度均低于未掺石膏的 A0 浆体. A2、A3、A4 浆体强度仍比较接近, 均远低于 A1 浆体的强度, 这与 1 d 龄期抗压强度的发展规律相似, 也与 Winnefeld 等^[20]的研究结果相同. 至 28 d 龄期时, 掺无水石膏浆体的抗压强度仍明显低于空白样品. 由图还可看出, 无水石膏掺量增至 45% 时, 所得 A4 浆体的 28 d 抗压强度却较 3 d 时有所倒缩. 这说明, 无水石膏的掺入会在不同程度上降低硫铝酸盐水泥熟料浆体的 3 d 和 28 d 抗压强度, 掺量(45%)过大时甚至会导致浆体后期强度倒缩. 因此, 少量无水石膏的掺入促使硬化浆体 1 d 内强度发展较快, 且保证了 28 d 内强度不倒缩.

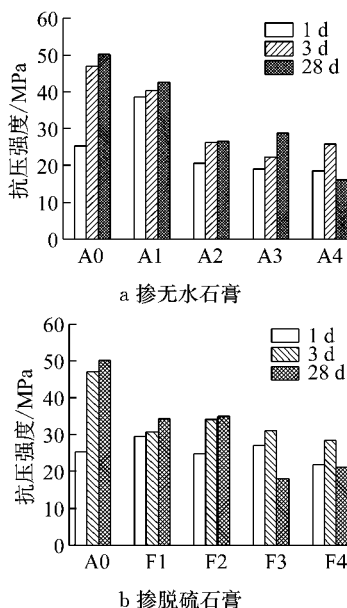


图 2 硫铝酸盐水泥浆体的抗压强度
Fig. 2 Compressive strength of calcium sulfoaluminate cement pastes

图 2b 显示了掺脱硫石膏所得的硫铝酸盐水泥硬化浆体 1、3、28 d 抗压强度. 由图可见, 水化 1 d 后, 掺脱硫石膏的浆体强度均与 A0 接近, 部分样品的强度较 A0 略有提升. 水化 3 d 后, 掺脱硫石膏的浆体强度差别不大, 但远低于 A0 浆体. 至 28 d 龄期时, 脱硫石膏掺量较低的 F1 和 F2 浆体的强度几乎相同, 仍远低于 A0 浆体的强度; 脱硫石膏掺量较高的 F3 和 F4 浆体 28 d 强度则出现了倒缩现象, 明显低于 3 d 强度.

因此, 无论无水石膏还是脱硫石膏, 均有利于硫铝酸盐水泥浆体 1 d 内强度的发展, 脱硫石膏的促进效果优于无水石膏. 石膏掺入后所得硬化浆体的 3 d 和 28 d 强度都低于空白样, 尤其是石膏掺量(无水石膏掺量 $\geq 45\%$, 脱硫石膏掺量 $\geq 33\%$)过高时, 硬化浆体的后期强度甚至会倒缩. 总而言之, 掺少量无水石膏(10%)和脱硫石膏(10%~20%)后, 硫铝酸盐水泥浆体 1 d 内强度发展较快, 28 d 内强度未缩减, 且能保持较大值.

2.2 干燥收缩率

图 3a 为掺无水石膏所得硫铝酸盐水泥硬化浆体的干燥收缩率. 由图可见, 未掺石膏时, 硫铝酸盐水泥熟料硬化浆体 A0 的干燥收缩率在 5 d 内显著增大, 随后变化不大. 掺无水石膏后, 硫铝酸盐水泥硬化浆体的干燥收缩率均有不同程度的下降. 随着无水石膏掺量增大, 干燥收缩率先大幅减小后增大,

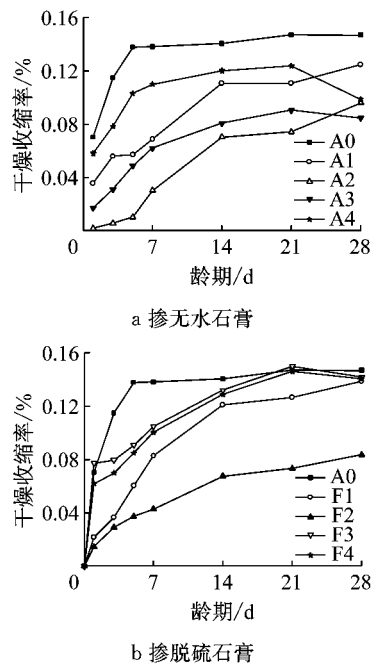


图 3 硫铝酸盐水泥浆体的干燥收缩率
Fig. 3 Drying shrinkage ratio of calcium sulfoaluminate cement pastes

掺量为 20% 时达到最小. 由图还可看出, 无水石膏掺量较低时(A1 和 A2 试样), 硬化浆体的干燥收缩率随着龄期的增长持续增长; 而石膏掺量较高时(A3 和 A4 试样), 硬化浆体的干燥收缩率则先增后减. 脱硫石膏的掺入亦能不同程度上降低干燥收缩率(见图 3b). 随着脱硫石膏掺量的增加, 干燥收缩率亦先减后增, 掺量 20% 时 F2 硬化浆体在 28 d 内干燥收缩率最小, 这均与上述掺无水石膏时所得硬化浆体的干缩情况类似. 此外, 对于高掺量脱硫石膏的水泥浆体而言, 也出现了 28 d 的干燥收缩较 21 d 时有所降低的情况.

总体而言, 掺入少量石膏($\leq 20\%$)后, 硬化浆体早期(7 d 内)干燥收缩率明显小于未掺石膏的硫铝酸盐水泥熟料浆体, 但 28 d 内干燥收缩率均持续增加; 掺 20% 脱硫石膏的 F2 浆体在各龄期时干燥收缩率都较小. 掺入大量石膏($\geq 33\%$)后, 硬化浆体 28 d 干燥收缩率较 21 d 时略有减小. 因此, 掺适量无水石膏或脱硫石膏均有利于保持 28 d 内的体积稳定性, 无水石膏适宜掺量为 20%~33%, 脱硫石膏适宜掺量为 20%.

2.3 水化热

图 4 显示了分别掺无水石膏或脱硫石膏后所得硫铝酸盐水泥浆体水化 24 h 内的放热速率. 与硫铝酸盐水泥熟料相比^[14](初始反应期、诱导期、加速期、减速期及缓慢反应期), 外掺石膏所得水泥浆体在水化早期的水化放热更为复杂. 由图 4a 可见, 除遇水后的第一水化放热峰以外, 均在水化 9 h 内还出现了另外两个明显的水化放热峰, 且除掺 33% 脱硫石膏的 F3 浆体外, 这两个放热峰的出现时间均较参比样明显提前, 这表明两种石膏的掺入加速了早期水化. 掺无水石膏时, 第二、第三水化放热峰的放热速率均高于掺脱硫石膏时, 说明无水石膏对早期水化的加速作用更显著. 然而, 结合抗压强度的发展可知, 硫铝酸盐水泥的水化速度与抗压强度并无直接关联.

2.4 水化产物

基于上述宏观测试结果的差异, 选取 A0、A3、A4、F1 和 F4 进行浆体微结构分析. 图 5 是硫铝酸盐水泥养护 1 d 后浆体的 XRD 谱. 由图可知, 水化 1 d 后, 所选各浆体中均有一定量的无水硫铝酸钙熟料剩余(特征峰 $2\theta=23.7^\circ$ 左右), 其中硫铝酸盐水泥熟料 A0 浆体中的无水硫铝酸钙剩余量较大. 这存在两种可能: 一方面, 因 A0 初始配比中的无水硫铝酸钙相含量较高, 所以剩余得多; 另一方面, 掺入石膏后,

无水硫铝酸钙的水化速度有所加快^[21], 因此其余样品中无水硫铝酸钙剩余得少. 从水化产物种类来看, 无论是否掺入石膏, 各浆体水化 1 d 后的主要水化产物都是 AFt, 仅在 F1 浆体的衍射谱中能明显观察到 AFm(2θ 在 10° 左右).

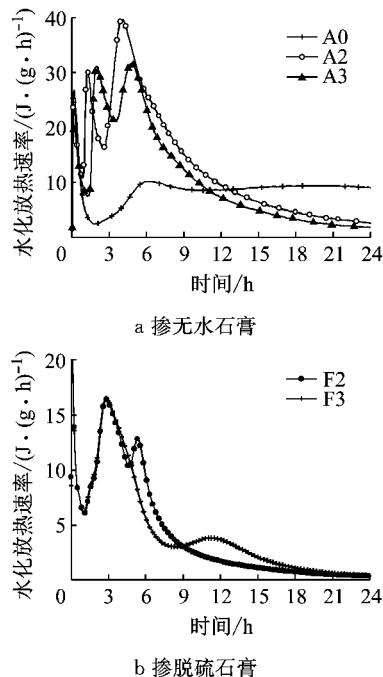


图 4 硫铝酸盐水泥浆体水化放热速率曲线
Fig. 4 Curves for heat evolution rate of calcium sulfoaluminate cement pastes

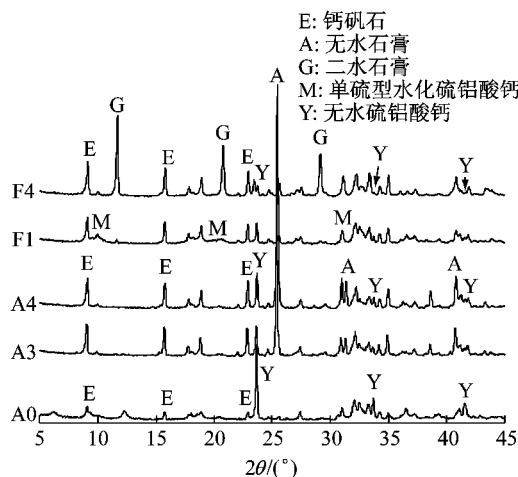


图 5 硫铝酸盐水泥浆体养护 1 d 后的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of calcium sulfoaluminate cement pastes cured for 1 d

养护至 28 d 时(见图 6), 硫铝酸盐水泥熟料 A0 浆体中也生成了一定量的 AFm; 其余浆体中的水化产物种类与上述 1 d 时基本一致. 结合图 5 和 6 可知, 1 d 和 28 d 时掺 45% 脱硫石膏的 F4 浆体中 AFt 的特征衍射峰强度高于掺 45% 无水石膏的 A4 浆

体,这说明脱硫石膏较无水石膏更能促进 AFt 的形成.此外,即便水化至 28 d(见图 6),石膏掺量较高的 A3、A4 和 F4 浆体中仍有大量石膏剩余,这并不利于保持硬化浆体的抗压强度及体积稳定^[1],也进一步解释了为何石膏掺量较高时浆体的强度较低(见图 2)、后期干燥收缩率减小(见图 3)。

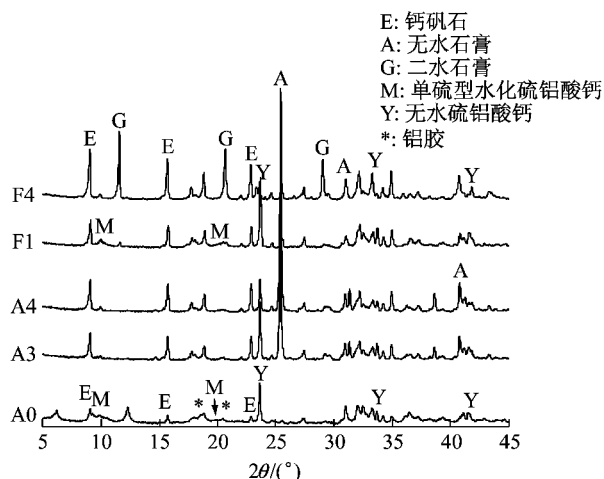


图 6 硫铝酸盐水泥浆体养护 28 d 后的 XRD 谱
Fig.6 XRD pattern of calcium sulfoaluminate cement pastes cured for 28 d

基于硫铝酸盐水泥熟料的主要水化产物 AH_3 、AFm 的结晶性较差,多以铝胶等非晶状态存在,难以在 XRD 测试中得以体现,因此本文进一步采用 DSC-TG 测试来分析、计算浆体中 AFt 和 AH_3 的含量,并同步确定二水石膏和 AFm 的变化趋势.结合相关文献及样品测试条件,将各物质的分解温度分别界定如下:AFt, 50~120 °C,此阶段每摩尔 AFt 失去 20 摩尔结合水^[22];二水石膏, 150 °C 附近;AFm, 170 °C 附近; AH_3 , 220~300 °C,每摩尔 AH_3 失去 3 摩尔结合水.图 7 和 8 是浆体养护 1、28 d 后所得浆体的 DSC-TG 曲线.由图 7 可见, 20 °C 下水化 1 d 后,仅在 A0 和 F1 浆体对应的曲线上有明显的 AFm 失重峰,这说明 10% 的脱硫石膏掺量并不能为硫铝酸盐水泥浆体中 AFt 的稳定生成提供足够的硫酸根离子,也进一步验证了上述 XRD 测试结果。

由 DSC-TG 曲线可进一步算得养护 1 d 和 28 d 后的浆体中 AFt 和 AH_3 含量(见表 3).由表可知,石膏加速了浆体中 AFt 的生成,水化 1 d 时效果尤为显著,但明显降低了 AH_3 的生成量,尤其是石膏掺量过大时(A3、A4 和 F4 浆体),这可能主要源自掺石膏样品的配比中铝质来源的降低——无水硫铝酸钙熟料的含量较参比样 A0 大幅减少.对比 A4 和 F4 浆体可知,脱硫石膏较无水石膏更有利于水化后

期 AFt 和 AH_3 的生成.结合表 2 中所列不同龄期浆体的抗压强度可见,浆体的抗压强度与 AFt 的生成量并无直接的关系,却与 AH_3 的生成量成正相关关系。

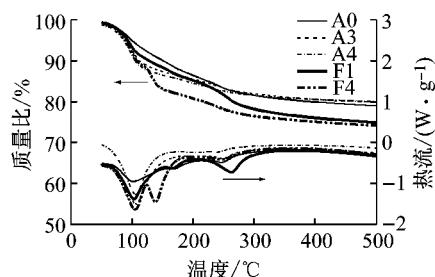


图 7 硫铝酸盐水泥浆体养护 1 d 后的 DSC-TG 谱
Fig. 7 DSC-TG pattern of calcium sulfoaluminate cement pastes cured for 1 d

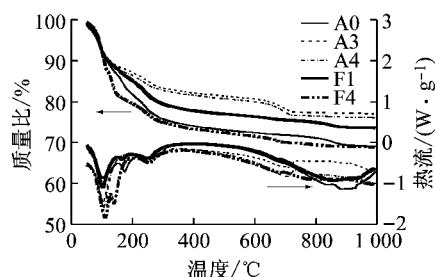


图 8 硫铝酸盐水泥浆体养护 28 d 后的 DSC-TG 谱
Fig.8 DSC-TG pattern of calcium sulfoaluminate cement pastes cured for 28 d

表 3 硫铝酸盐水泥浆体养护 1 d 和 28 d 后
浆体中 AFt 和 AH_3 质量百分数

Tab.3 Mass ratio of AFt and AH_3 in calcium sulfoaluminate cement pastes cured for 1 d and 28 d

水泥浆 体编号	1 d			28 d		
	$w_{AFt}/\%$	$w_{AH_3}/\%$	抗压强度/ MPa	$w_{AFt}/\%$	$w_{AH_3}/\%$	抗压强度/ MPa
A0	22.71	6.05	25.4	31.31	7.59	50.2
A3	34.23	4.55	19.0	31.77	5.02	28.8
A4	37.34	3.50	18.5	35.21	4.54	16.0
F1	30.35	6.57	29.5	30.61	7.24	34.2
F4	36.64	5.44	23.9	42.04	6.00	21.4

3 结论

(1) 无论掺入何种石膏,硫铝酸盐水泥的早期水化均被加速,低掺量时($\leq 20\%$)的 1 d 抗压强度有所提高,硬化浆体的干燥收缩率有不同程度降低。

(2) 随着石膏掺量增加,3 d 和 28 d 抗压强度先增后减;当掺量过高时(无水石膏掺量 $\geq 45\%$,脱硫石膏掺量 $\geq 33\%$),硫铝酸盐水泥硬化浆体后期强度

甚至会出现倒缩。

(3) 硫铝酸盐水泥硬化浆体的抗压强度与钙矾石的生成量并无直接关联,与铝胶的生成量成正相关趋势。

(4) 脱硫石膏所配硫铝酸盐水泥的性能较无水石膏更为优越,更有利于水化后期钙矾石和铝胶的生成,即脱硫石膏完全具有在硫铝酸盐水泥生产中应用的前景。

(5) 为实现较高的力学强度、较低的干燥收缩率,保证浆体中所生成的钙矾石稳定,两种石膏掺量均宜控制在 20% 以内。

参考文献:

- [1] 苏慕珍,王燕谋,张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京:北京工业大学出版社,1999.
SU Muzhen, WANG Yanmou ZHANG Liang. Calcium sulfoaluminate cement [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1999.
- [2] SONG M M, PURNELL P, RICHARDSON I. Microstructure of interface between fibre and matrix in 10-year aged GRC modified by calcium sulfoaluminate cement[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 76: 20.
- [3] CHAUNALI P, MONDAL P. Influence of calcium sulfoaluminate (CSA) cement content on expansion and hydration behavior of various ordinary portland cement: CSA blends[J]. Journal of American Ceramic Society, 2015, 98(8): 2617.
- [4] BRIEN J V. Development of cementitious materials for adhesion type applications comprising calcium sulfoaluminate (CSA) cement and latex polymer[D]. Kentucky: University of Kentucky, 2014.
- [5] TELESKA A, MARROCCOLI M, PACE M L, *et al.* A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 53: 224.
- [6] ALLEVI S, MARCHI M, SCOTTI F, *et al.* Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources[J]. Materials and Structure, 2016, 49: 453.
- [7] HAN F, CHEN H, LI X, *et al.* Improvement of mechanical properties of concrete canvas by anhydrite-modified calcium sulfoaluminate cement[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(14): 1937.
- [8] GARCIA-MATE M, ANGELES G, LEON-REINA L, *et al.* Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 55: 53.
- [9] TRAUCHESSEC R, MECHLING J M, LECOMTE A, *et al.* Impact of anhydrite proportion in a calcium sulfoaluminate cement and Portland cement blend[J]. Advances in Cement Research, 2014, 26(6): 325.
- [10] HARGIS C W, KIRCHHEIM A P, MONTEIRO P J M, *et al.* Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 48: 105.
- [11] 冯修吉,王卉. 石膏对硫铝酸早强水泥一些性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(2): 166.
FENG Xiuji, WANG Hui. The influence of gyspm on some properties of sulfoaluminate high early strength cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1984, 12(2): 166.
- [12] 沈梅非,邓中言,刘克忠. 双快型砂水泥中不同石膏形态的研究[J]. 硅酸盐学报, 1982, 10(3): 298.
SHEN Meifei, DENG Zhongyan, LIU Kezhong. Effect of different forms of calcium sulfate on the hydration and properties of casting cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1982, 10(3): 298.
- [13] WINEFELD F, LOTHENBACH B, FIGI R, *et al.* The influence of different calcium sulfates on the hydration of Portland cement: a practical study[J]. ZKG International, 2005, 58(3): 62.
- [14] TANG S W, ZHU H G, LI Z J, *et al.* Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age [J]. Construction and Building Materials, 2015, 75: 11.
- [15] 权刘权,张菁燕,李东旭,等. 煅烧脱硫石膏细度对其性能的影响[J]. 非金属矿, 2016, 39(1): 21.
QUAN Liuquan, ZHANG Jingyan, LI Dongxu, *et al.* Effect of fineness on the performance of calcined FGD gypsum[J]. Non-Metallic Mines, 2016, 39(1): 21.
- [16] 苏清发,周勇敏,陈永瑞,等. 脱硫灰/脱硫石膏作为水泥缓凝剂的水化行为[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 663.
SU Qingfa, ZHOU Yongmin, CHEN Yongrui, *et al.* Hydration behavior of clinker with dry flue gas desulfurization byproduct and desulfurization gypsum[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(5): 663.
- [17] 陈文娟,李海涛,蔡序珩,等. 用脱硫石膏制备硫铝酸盐水泥熟料研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1158.
CHEN Wenjuan, LI Haitao, CAI Xuyan, *et al.* Research on preparation of sulphoaluminate cement clinker by desulphogypsum[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(6): 1158.
- [18] 周立志,王文龙. 利用脱硫石膏等为原料制备硫铝酸盐水泥[C]//2014 中国工程热物理学会. 北京:[出版者不详], 2014: 55-59.
ZHOU Lizhi, WANG Wenlong. Utilization of desulfurization gypsum in calcium sulfoaluminate cement manufacture[C]//Conference of Chinese Academy of Engineering Thermophysics in 2014. Beijing: [s. n.], 2014: 55-59.
- [19] SHEN Y, QIAN J S. Utilisation of phosphogypsum for sulfate-rich belite sulfoaluminate cement production[J]. Advances in Cement Research, 2015, 27(9): 515.
- [20] WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Thermodynamic modelling of the hydration of calcium sulfoaluminate cements [C]//Proceedings of the International Summit on the Hydration Kinetics, Laval University, Canada. [S. l.]: Elsevier, 2009: 256-260.
- [21] WINNEFELD F, BARLAG S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 101(3): 949.
- [22] PELLETIER-CHAIGNAT L, WINNEFELD F, LOTHENBACH B, *et al.* Beneficial use of limestone filler with calcium sulphoaluminate cement [J]. Construction and Building Materials, 2012, 26(1): 619.