

煅烧煤矸石胶凝活性评价方法分析

张吉秀, 孙恒虎, 万建华, 张 娜

(清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084, zhangjixiu06@ mails. tsinghua. edu. cn)

摘 要: 为了研究煅烧煤矸石不同活性评价方法之间的关系, 利用 NMR、XPS、ICP 等分析手段, 分别采用强度评价法、聚合度评价法、活性硅铝溶出评价法以及 XPS 评价法, 对不同温度煅烧煤矸石的火山灰活性进行了评价, 并分析了不同评价方法之间的关系. 结果表明不同活性评价方法均可以在一定程度上反映煤矸石胶凝活性的变化规律. 其中, 强度评价法、聚合度评价法对煅烧煤矸石的火山灰活性变化更为敏感, 而 XPS 评价法、活性硅铝溶出法相对较差. 其中就煅烧煤矸石而言, 强度评价法和聚合度评价法更适合于煤矸石火山灰活性评价, 并且二者者之间存在较好的相关性.

关键词: 火山灰活性; 活性评价; 煤矸石; 胶凝材料

中图分类号: TU98

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)09-1438-06

Analysis of pozzolanic activity evaluation methods for calcined coal gangue

ZHANG Ji-xiu, SUN Heng-hu, WAN Jian-hua, ZHANG Na

(Dept. of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China,
zhangjixiu06@ mails. tsinghua. edu. cn)

Abstract: In order to study the correlations between different pozzolanic activity evaluation methods of calcined coal gangue, NMR, XPS, ICP, XRD techniques are employed. The pozzolanic activity of coal gangue calcined at different temperatures is evaluated by strength method, polymerization degree method, chemical method and XPS method. The correlations of these results obtained from different methods are analyzed. It is found that these evaluation methods can reflect the changes of pozzolanic activities, among which strength method and polymerization degree method are more sensitive to pozzolanic activity of calcined gangue than chemical method and XPS method. For calcined coal gangue, strength method and polymerization degree method are more appropriate for pozzolanic activity evaluation. There is an obvious correlation between strength method and polymerization degree method.

Key words: pozzolanic activity; evaluation methods; coal gangue; cementitious materials

煤矸石是煤炭行业排放量最大的固体废弃物, 其对环境的危害越来越受到人们的重视, 而针对煤矸石的无害化处理以及煤矸石综合利用方法的研究也逐步成为众多学者研究的课题. 将煤矸石用作建筑用胶凝材料既能够解决煤矸石所带来的环境问题又具有良好的经济效益^[1-2]. 影响煤矸石火山灰活性大小的因素很多, 人们一直希望

能够找到一种快速而可靠的方法来评定活化煤矸石的火山灰活性. 目前来说火山灰活性评价方法可以分为 3 类: 微观结构评价法、化学及电化学评价法、强度评价法. 这些方法从不同方面对活性进行评价, 例如微观结构评价法主要通过研究煤矸石物料中的结晶度、玻晶比、聚合度以及颗粒表面能量状态进而反映其火山灰活性; 化学评价法主要通过分析活性物质含量以及活性物质在与溶液中的碱性物质反应过程中, 相关指标如碱度、石灰含量等的变化幅度来反映其活性的大小^[3]; 强度评价法则是将活化煤矸石制备成一定规格的试块, 通过测量其不同养护时间硬化体的力学性能,

收稿日期: 2009-09-08.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674062); 国家科技支撑计划资助项目(2006BAC21B03); 北京市科技计划资助项目(D07040300690000).

作者简介: 张吉秀(1980—), 男, 博士研究生

来反映其火山灰活性. 本文以北京房山煤矸石为研究对象, 分别采用强度评价法、聚合度评价法、活性硅铝溶出评价法以及 XPS 评价法, 对不同温度煅烧煤矸石的火山灰活性进行了评价. 并分析了不同评价方法之间的相关性.

1 实 验

1.1 实验原料

本文试验所用的煤矸石来自北京房山, 水泥熟料来自北京新港水泥制造有限公司, 其相应的化学组成如表 1 所示. 粉磨后煤矸石表面积为 $545\text{ m}^2/\text{kg}$, 其相应的粒度分布如图 1 所示.

表 1 原料的化学组成						%
原料	w_{SiO_2}	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	w_{CaO}	$w_{\text{K}_2\text{O}}$	w_{MgO}	$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
煤矸石	45.57	16.35	1.93	2.85	1.56	6.02
熟料	21.94	5.27	64.1	1.77	1.88	2.96

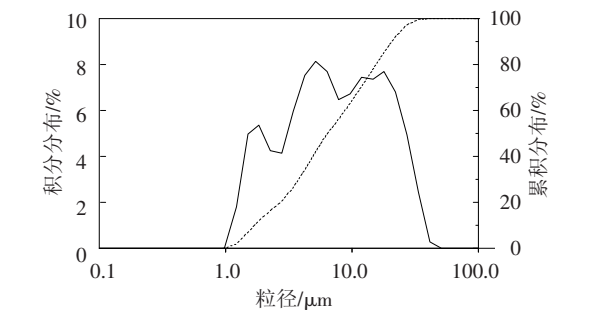


图 1 煤矸石粒度分布

1.2 实验方法

首先用鄂式破碎机将煤矸石破碎呈小块 (平均粒径 $<3\text{ mm}$), 然后在小型球磨机 (最大工作量为 5 kg) 干法粉磨 30 min 备用.

利用 SZB-5 型勃氏比表面积测定仪测定原料的比表面积, 利用 LS-603 型激光粒度分布仪测定原料的大致粒度分布情况.

运用 X 射线荧光光谱分析仪 (XRF) (XRF-1700, 岛津) 分析其相应的化学组成.

试样相关力学性能测试参照 GB/T17671-1999 进行. 煤矸石、水泥熟料以及石膏掺和比为 $50:45:5$, 水灰比为 0.3 . 将制备好的胶砂试块放入养护箱中养护 24 h 后拆模, 并继续养护至适当龄期. 养护温度为 $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, 养护湿度为 95% .

X 射线衍射仪 (XRD) 型号为 (D/max-RB, Rigaku), 实验条件: 40 kV , 100 mA , Cu 靶, 扫描速度 $4\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$; 步进扫描条件: 40 kV , 120 mA , Cu 靶, 步宽 0.01 , 步进 3 s .

采用型号为 BRUKER-AM300 超导核磁共振波谱仪分析煤矸石 ^{29}Si NMR 谱图. ^{29}Si NMR 使用直径为 7 mm , 长 20 mm 的带有塑料帽的氧化

锆转子, 共振频率为 59.62 MHz , 转子工作频率为 $4\text{ }000\text{ r/s}$, 重复延迟时间 2 s , 采样时间 0.246 s , 脉宽为 45° , 谱宽 30 kHz , 数据采集 $4\text{ }000$ 点, 测试温度为室温. 采用 NUTS 软件对 ^{29}Si NMR 数据进行分峰, 拟合以及面积计算.

取 1 g 磨细煤矸石试样, 分别置于装有 $1\text{ mol/l NaOH } 100\text{ ml}$ 溶液的塑料瓶中, 经密封后置于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的养护室中至 7 d , 然后过滤, 滤液密封保存于塑料瓶中, 利用 (ICP-ELAN6000 PE) 等离子体质谱仪分析溶出液中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 含量.

用 PHI-5300ESCA 能谱仪进行 XPS 线形分析, 采用 Mg/Al 阳极靶, 功率为 400 W 分析器的通过能量统一设定为 37.25 eV , 为提高碳能量分辨率, 分析器的通过能量设置在 17.50 eV , 并采用位置灵敏检测器进行检测. 在 XPS 分析时, 分析室的真空度优于 $6 \times 10^{-8}\text{ Pa}$. 用 C (1s) 石墨的电子结合能进行峰位校正, 取值 285 eV .

2 结果及讨论

2.1 煅烧煤矸石物相分析

图 2 是不同温度煅烧煤矸石的 XRD 图谱. 由图 2 可知, 煤矸石中不同物相的衍射峰清晰尖锐, 这表明煤矸石中非晶相物质较少, 并且其各物相的结晶程度较高. 通过对其物相分析表明, 煤矸石中的主要物相组成是石英、白云母、绿泥石及少量长石. 石英、长石在 $600 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧过程中的物相没有明显的变化.

XRD 图谱中 $2\theta = 45.34^\circ$ 表征白云母 (117) 的衍射峰, 从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 开始减弱, 表明其结构水开始脱出. 随着温度的继续升高, 白云母的衍射峰明显减弱, 当温度升高到 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 白云母的衍射峰消失.

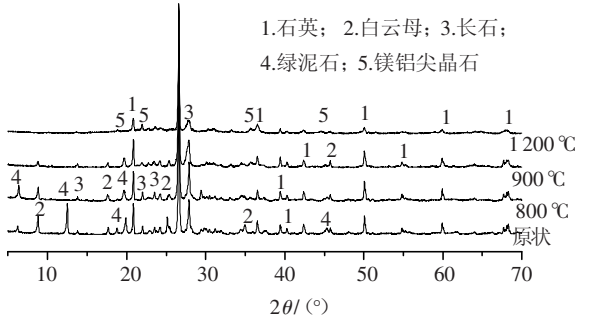


图 2 不同温度煅烧煤矸石 XRD 图谱

绿泥石的 (002) 衍射峰在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 开始消失, (001) 衍射峰在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处略有增强. 三八面体绿泥石加热到一定温度后, 绿泥石脱去层间片中的羟基, 但 $2:1$ 层的羟基还保留着, 这使得 $d = 14.2\text{ \AA}$ 处的衍射峰增强, 而其他衍射峰减弱甚至

消失^[4]. 因此表现为 600 ℃ 煅烧煤矸石中 d (002) = 14.2 Å 衍射峰有所增强. 但随着煅烧温度的继续升高, 该衍射峰开始减弱, 当煅烧温度达到 900 ℃ 时绿泥石结构中滑石层结构水脱出, 绿泥石结构发生破坏, 导致其衍射峰基本消失. 而当温度继续升高至 1 200 ℃, 在 ($2\theta = 35.56^\circ$ 、 18.8° 、 30.99° 即 $d = 2.46$ 、 4.70 、 2.88 Å) 等位置出现新的衍射峰, 经标定分别为镁铝尖晶石的 (311) 和 (111)、(220) 衍射峰. 这是绿泥石在高温分解的产物.

2.2 强度评价法

强度法是将火山灰质材料与其它胶凝材料 (通常是指石灰或水泥熟料) 结合, 以其硬化体所呈现的强度作为评价火山灰活性的指标. 硬化体强度是反映该硬化体结构的一个综合性指标. 它不仅能够反映物料在硬化过程中的二次反应作用, 还能够体现物料的填充效应、减水效应等. 因此, 强度试验法能综合反映火山灰质材料在整个体系的作用.

本文参照 GB/T17671 - 1999 研究了相同配合比情况下煅烧煤矸石胶砂试块在不同养护龄期的抗压强度. 其相应的结果如图 3 所示. 由图 3 可知对于直接煅烧煤矸石而言, 煅烧温度为 600 ℃ 和 900 ℃ 其相应的胶砂试块力学性能与原状煤矸石相比有明显的提高, 其中, 600 ℃ 煅烧煤矸石的 28 d 抗压强度略高于 900 ℃ 煅烧煤矸石的抗压强度, 当煅烧温度提高到 1 200 ℃ 时, 胶砂试块的力学性能出现明显下降, 其 28 d 抗压强度甚至低于原状煤矸石试块的抗压强度. 这表明煤矸石活性随煅烧温度的变化较为明显, 其中, 600 ℃ 和 900 ℃ 煅烧煤矸石的火山灰活性提高最为明显.

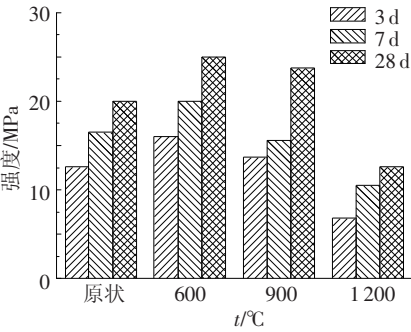


图 3 不同煅烧温度处理后煤矸石胶砂试块抗压强度

尽管强度评价法可以综合反映整个体系的胶凝活性, 但该方法不能对掺合料的活性进行量化, 不能准确判定活性的高低, 特别是不能判定掺量变化以及养护龄期对整体性能的影响. 为解决普通强度法的不足, 蒲心诚^[5]提出了比强度法, 并提出了火山灰效应贡献度的概念. 本文在对不同

煅烧温度处理后煤矸石胶砂试块抗压强度分析的基础上, 根据蒲心诚提出的比强度法计算了火山灰效应比强度系数 E 值及火山灰效应强度贡献率 K 值其相应的结果如表 2 所示.

表 2 不同活化方法处理后煤矸石试样比强度数值

煅烧温度/℃	强度/MPa	归一化数值	R_1 比	R_2 比	E	$K/\%$
原状	20.0	0.800	0.400	0.585	0.684	-46.25
600	25.0	1.000	0.500	0.585	0.854	-17.00
900	23.7	0.948	0.474	0.585	0.810	-23.40
1 200	12.6	0.504	0.252	0.585	0.430	-132.14

由表 2 可知, 根据比强度法计算所得的火山灰效应比强度系数 E 以及火山灰效应强度贡献率 K 与归一化后的强度数值变化规律基本一致. 这是由于针对不同温度煅烧煤矸石的火山灰活性进行评价, 胶砂试块中的各组分比值不变, 因此采用比强度评价法与直接采用强度评价法基本一致.

强度评价方法虽然能较为综合直观的反映物料整体的火山灰活性, 但所需要的周期通常较长^[6]. 由此 Lee^[7] 提出通过高温养护来加速强度发展的方法来评价火山灰活性的方法. 但总的来说强度法是反映硬化体整体结构的一个指标, 所以从严格意义上来说, 用它来评价火山灰质材料的活性是不准确的.

2.3 聚合度评价法

杨南如^[8]指出, 胶凝材料制备与使用过程其本质是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体从聚合态 $\rightarrow$ 孤立态 $\rightarrow$ 聚合态的过程. 物料的活化是聚合的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的解聚 (即 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的断裂) 过程. 李化建^[9] 在研究煤矸石质硅铝基胶凝材料时也发现, 煤矸石的热活化其实质是铝氧八面体中铝的四配位转化以及铝氧四面体和硅氧四面体解聚过程. 袁润章^[10] 在研究矿渣结构特性对其水硬活性的影响时指出, 一般而言, 网络体的聚合度越小, 其水硬活性越高. 因此通过对物料中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的聚合度进行评价可以反映其火山灰活性. 目前关于 Si 聚合度的分析方法主要有光散射法^[11]、三甲基硅烷基化法 (TMS)^[12-13] 等, 这些方法主要用来分析溶液中硅酸根的聚合度以及聚合态, 不能直接反映固体物料中 $\text{Si}-\text{O}$ 多面体聚合度.

NMR 是分析原子近邻配位结构的有效方法, 根据 Si 周围的配位桥氧数可以将其分为 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 . 其中, Q^n 中的 n 代表 Si 周围的配位桥氧数. 硅氧多面体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的断裂会造成桥氧周围 Si 配位结构的变化, 即由 Q^n 变为 Q^{n-1} , 反之如果 $\text{Si}-\text{O}^\oplus$ 和 $\text{Si}-\text{O}^\oplus$ 发生聚合生成 $\text{Si}-\text{O}$

- Si 键则桥氧周围 Si 配位结构由 Q^n 变为 Q^{n+1} , 因此桥氧数的变化可以用来反映体系中聚合反应或解聚反应发生的相对程度. 基于此提出了相对桥氧数的概念 (RBO) 来评价硅氧多面体的聚合度, 进而用来反映煅烧煤矸石的活化程度.

$$RBO = \frac{1}{4} \cdot \frac{\sum n \cdot Q^n}{\sum Q^n}.$$

(1)

式中: Q^n 为对应共振峰的相对面积. 要准确计算各个共振峰的相对面积必须确定共振峰的位置、归属, 并对叠加的共振峰进行分峰处理, 然后面积积分. 由于 Al 对 Si 的取代会造成 ^{29}Si 的化学位移发生偏移, 并且偏移量随取代数的增加而增加^[14]. 为了避免 Al 对 Si 的取代所形成的化学偏移, 对 Si 结构归属判定的影响, 在正常 Q^n 结构范围内不考虑 Al 对 Si 的取代作用, 而对于化学位移介于 $Q^n \sim Q^{n+1}$ 的结构, 主要是由于次邻近硅原子被其它取代所造成的, 因而将其归为 Q^{n+1} .

利用 NMR 测试了煅烧煤矸石 ^{29}Si 核磁共振谱图如图 4 所示, 并利用 NUTS 专业软件对各共振峰进行分峰及相对面积计算, 将计算结果带入式(1), 计算所得 RBO 数值如表 3 所示.

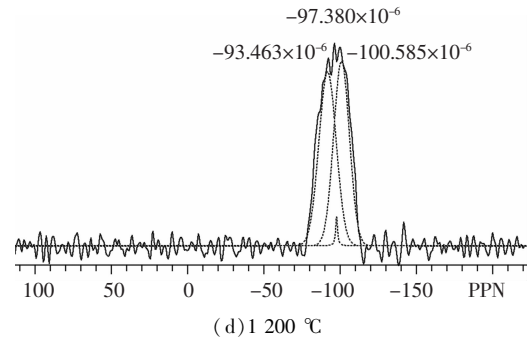
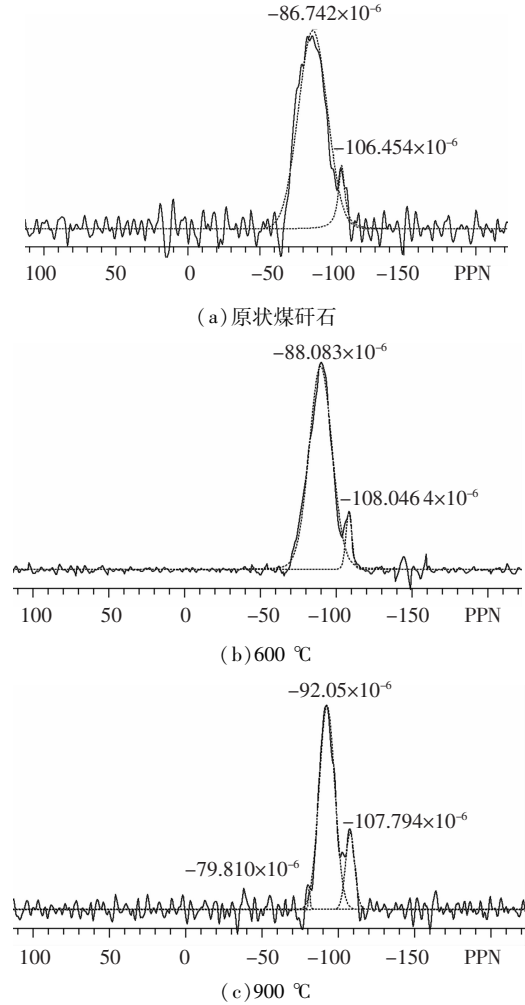


图 4 不同煅烧温度处理后煤矸石的 ^{29}Si NMR 谱图

表 3 不同温度煅烧煤矸石的相对桥氧数

煅烧温度/℃	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4	RBO
原状	-	-	100	-	7.37	0.535 0
600	-	-	100	-	3.58	0.517 7
900	-	2.36	100	-	7.70	0.527 0
1 200	-	-	-	93.69	100	0.879 0

由表 3 中 RBO 的数据分析可知, 600 °C 与 900 °C 的 RBO 与原状煤矸石相比有所降低, 而当煅烧温度升高至 1 200 °C 时 RBO 出现大幅度升高. 这表明煤矸石在 1 200 °C 煅烧时, 由于煤矸石发生熔融导致 Si-O 多面体发生聚合反应的程度要远远高于发生解聚反应的程度, 从而使 1 200 °C 煅烧煤矸石的相对桥氧数出现大幅度增加. 这表明煤矸石在煅烧过程中 RBO 呈现先降低后升高的规律, 与文献[15]中提到的煤矸石在煅烧过程中聚合度先降低后升高的规律相一致. 表明其活性随着煅烧温度的提高先升高后降低, 与强度评价法所体现的出来的规律一致.

2.4 硅、铝溶出评价法

粘土矿物分解产生的活性氧化硅及活性氧化铝被认为是煅烧煤矸石火山灰活性的主要来源, 因此通过研究煅烧煤矸石活性组分在酸或碱溶液中溶出量, 根据溶液中可溶物质的组分和含量作为评价火山灰活性的指标, 是一种较为直接的评价方法. 袁润章等在以前溶出法的基础上提出了 WYZ 法, 以特定条件下单位比表面积可溶硅的含量来评价粉煤灰的火山灰活性. 廉惠珍^[16]根据活性氧化硅与氧化铝的含量占全部氧化硅氧化铝总量的比例, 提出了活性率指标 Ka. 郭伟^[17-18]利用碱溶出法研究活化煤矸石的硅铝溶出量与活性之间的关系, 发现在一定实验条件下, 各种活化煤矸石的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 离子溶出量与其火山灰活性具有良好的相关性. 本文采用 ICP 研究煅烧煤矸石在 1 mol/L NaOH 溶液中的硅、铝溶出量, 根据硅铝溶出量的高低来判定不同温度煅烧煤矸石的活性高低. 其相应的结果如表 4 所示.

表 4 活化煤矸石硅、铝溶出量 ug · mL⁻¹

煅烧温度/℃	ρ _{Al}	ρ _{Si}
原状	83. 79	61. 09
600	109. 2	74. 91
900	93. 22	65. 26
1 200	73. 22	60. 26

表 4 是煅烧煤矸石在碱溶液中硅、铝的溶出量,从表 4 中可以发现活性硅铝溶出量与煅烧温度之间也存在先增大后减小的规律,但各数值之间差异较小,数据的波动会对实验结果产生较大影响。

溶出评价法必须选择合适的条件,可以将其中的活性组分与惰性组份分离开,但由于在该方法实施过程中影响因素很多,如:酸或碱溶液的种类、浓度、溶出时间、溶出温度、物料颗粒大小及均匀性等等,会导致实验结果存在较大误差。

2.5 XPS 评价法

根据电子能谱原理,表面元素的能级电子结合能与该元素的原子在表面所处的化学环境(如化学态,化学价等)有关^[19-20],并且表面各组分元素的含量也与活性有密切关系,因此利用 XPS 通过对材料表面状态进行分析,可以反映颗粒表面的能量状态进而表征其活性,并且该方法可以对不同物料不同活性胶凝材料颗粒表面进行综合分析。

本文利用 PHI-5300ESCA 能谱仪,对煅烧煤矸石粉末的 Si2p 电子结合能进行分析,其相应的结果如图 5 所示。由图 5 可知原状煤矸石的 Si2p 电子结合能最高约为 102. 97 eV,煅烧煤矸石与原状煤矸石相比电子结合能有明显的降低。其中,900 ℃煅烧煤矸石的 Si2p 电子结合能降低幅度最大约为 102. 36 eV,1 200 ℃煅烧煤矸石与原状煤矸石相比降低幅度最小,其 Si2p 电子结合能为 102. 81 eV。

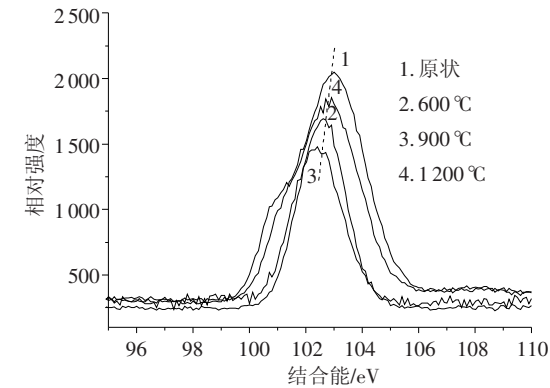


图 5 活化煤矸石 Si2p 电子结合能

2.6 不同评价方法关联性分析

将不同方法得到的数据进行归一化处理,其

中,XPS 分析方法由于电子结合能敏感性较高,并且电子结合能与活性之间存在负相关性,因此数据处理采用对 $\frac{1}{E-100}$ 进行归一化处理,而聚合度评价法则对 $\frac{1}{RBO}$ 进行归一化处理,经归一化处理后的活性评价数据与煅烧温度的关系曲线如图 6 所示。

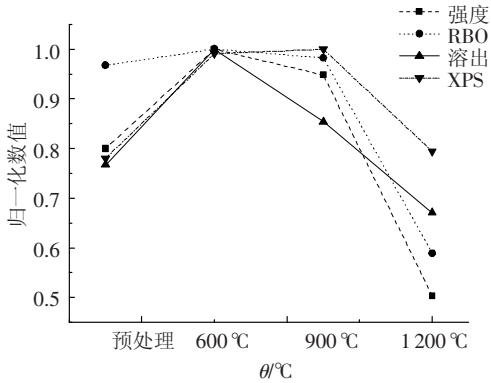


图 6 不同评价方法关联性分析图

通过分析图 6 可以发现,对于煅烧煤矸石而言,不同活性评价方法均可以反映其活性变化规律,但不同评价方法之间具有一定的分散性。强度评价法由于是活性的综合反映,因此该方法的结果能够较好的反应其它几种分析方法的平均值。聚合度评价法由于反应的是煤矸石物料微观结构的一方面,而原状煤矸石与煅烧煤矸石之间除了聚合度存在差异之外,还由于结构水的存在,以及结晶度的差异,因而使聚合度评价法在对原状煤矸石评价方面与其他评价方法之间存在较大的差异,而对于煅烧煤矸石而言,由于煤矸石粘土矿物中的结构水已经脱除,该因素对活性的影响已基本消除,因此聚合度评价法对于煅烧煤矸石的火山灰活性评价具有更高的灵敏性。活性硅铝溶出法与其他评价方法相比,其分散度最大,表明其对于煅烧煤矸石活性的敏感性相对较低,该方法在操作过程中易产生较大误差。XPS 评价法由于是物料颗粒表面能量状态的综合反映,因此该方法与强度评价法相比具有一定的相关性,但在该试验中对于 600 ℃和 900 ℃煅烧煤矸石的活性评价结果与其它几种方法所获得的结果存在偏差。

3 结 论

- 1)北京房山煤矸石在煅烧过程,活性有了明显提高,其中,600, 900 ℃煅烧煤矸石活性提高最为明显。
- 2)强度评价法、聚合度评价法、活性硅铝溶出法以及 XPS 评价法,均可以在一定程度上反映

活化煤矸石胶凝活性变化规律.

3)强度评价法与其他几种评价方法相比更具有综合性,聚合度评价法对于煅烧煤矸石的胶凝活性变化更灵敏,但对于煅烧前后煤矸石活性对比敏感性较低.XPS评价法及活性硅铝溶出法也能够综合反映活化煤矸石胶凝活性的变化规律,但其敏感性相对较低,误差较大.

4)强度评价法和聚合度评价法更适合于煤矸石的火山灰活性评价.

参考文献:

- [1] LI Dongxu, SONG Xuyan, GONG Chenchen. Research on cementitious behavior and mechanism of pozzolanic cement with coal gangue [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(9): 1752 - 1759.
- [2] SUN Henghu, LI Huajian, LI Yu, *et al.* Establishment of silica-alumina based cementitious system-Sialite [J]. Rare Metal Mat Eng, 2004, 33(S): 114 - 119.
- [3] RAHHAL V, TALERO R. Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 78(1): 191 - 205.
- [4] YANG Yaxiu. A Study on the thermal behaviour of chlorite-group minerals [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1992, 12(1): 36 - 44.
- [5] 蒲心诚. 应用比强度指标研究活性矿物掺料在水泥与混凝土中的火山灰效应 [J]. 混凝土与水泥制品, 1997, 3(6): 6 - 14.
- [6] 袁润章. 胶凝材料学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996: 179 - 180.
- [7] SWAMY R N. Cement Replacement Materials [M]. Surrey: Surrey University Press, 1986: 11 - 13.
- [8] 杨南如. 充分利用资源, 开发新型胶凝材料 [J]. 建筑材料学报, 1998, 1(1): 19 - 25.
- [9] 李化建, 孙恒虎, 铁旭初, 等. 热处理煤矸石活性评价方法的研究 [J]. 煤炭学报, 2006, 31(5): 654 - 658.
- [10] 袁润章, 朱颀安, 章丽云. 评定粉煤灰的火山灰活性方法的研究 [J]. 武汉建材学院学报, 1982, (2): 169 - 176.
- [11] STRAUSS U P, SMITH E H, WINEMAN P L. Polyphosphates as polyelectrolytes I light scattering and viscosity of sodium polyphosphates in electrolyte solutions [J]. American Chemical Society, 1953, 75(16): 3935 - 3940.
- [12] TAMAS F D, SARKAR A K, ROY D M. Proceedings of the conference on hydraulic cement pastes: Their structure and properties [J]. Sheffield, 1976, 55.
- [13] CHEN Xiaolan, WANG Zhanwen, YANG Nanru. A study on the polymeric distribution of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedron in silicate glass part I. analytic method of trimethylsilylation gas chromatography [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1987, 15(1): 84 - 89.
- [14] ENGELHARDT G. High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites [M]. Berlin: German Democratic Republic, 1987.
- [15] 宋旭艳. 煤矸石作为辅助性胶凝组分的活化研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2004.
- [16] 廉慧珍, 张志龄, 王英华. 火山灰质材料活性的快速评定方法 [J]. 建筑材料学报, 2001, 4(3): 299 - 303.
- [17] 郭伟, 李东旭, 陈建华, 等. 煤矸石火山灰活性的快速评价方法 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(4): 439 - 494.
- [18] 郭伟, 李东旭, 杨南如. 煅烧煤矸石在碱溶液中的离子溶出特性及其结构 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1229 - 1234.
- [19] JAWED I, SKALNY J. Surface phenomena during tricalcium silicate hydration [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1982, 85(1): 235 - 243.
- [20] 罗兴华, 袁润章. 胶凝材料颗粒表面活性的 XPS 研究 [J]. 真空科学与技术, 1985, 5(2): 30 - 32.

(编辑 张 红)