

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 244 – 252

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

Preparation and properties of desulfurization gypsum-slag hydraulic cementitious materials

Honggen Qin^{1*}, Xiaoqin Liu¹, Gang Li²

1. Key Laboratory of Civil Engineering Materials of Jiangsu Province; Southeast University; Nanjing 211189; China; 2. Nanjing Wall Materials Innovation & Building Energy Saving Administration Office; Nanjing 210029; China

Abstract

Desulfurization gypsum is the desulphurization products of wet FGD process in coal-fired power plants. However, it has not been widely used by far. In order to expand the application scope of desulphurization gypsum, desulphurization gypsum-industrial waste composite cementing material, a new type of hydraulic cementing material prepared by a lot of desulphurization gypsum, granulated blast furnace slag and some activator is studied in this paper. Its performance is also studied.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: desulfurization gypsum; cementing material; activator; Preparation; water resistance; micro-analysis

脱硫石膏-矿渣水硬性胶结料的制备与性能研究

秦鸿根^{1*}, 刘小琴¹, 李岗²

*1 东南大学江苏省土木工程材料重点实验室, 南京, 211189
2 南京市墙体材料革新与建筑节能管理办公室, 南京, 210029*

摘要

脱硫石膏是燃煤电厂石灰石-石膏法烟气脱硫工艺的脱硫产物, 目前仍未得到广泛利用。为了扩宽脱硫石膏的利用范围, 本文以大量脱硫石膏和工业废渣中的粒化高炉矿渣为主要原料, 掺以矿物激发剂和化学激发剂, 制备了一种新型耐水性好的胶凝材料—脱硫石膏-废渣复合胶凝材料, 并对其性能进行了研究。

关键字: 脱硫石膏; 胶凝材料; 激发剂; 制备技术; 耐水性能; 微观分析

1. 前言

脱硫石膏是燃煤电厂石灰石-石膏法烟气脱硫工艺的脱硫产物。随着我国电力工业不断发展和环境保护要求的逐日提高,我国烟气脱硫工艺排放的脱硫石膏的产量将日益增多。目前,脱硫石膏的利用可分为两类^[1]:一类是脱硫石膏不经煅烧,代替天然石膏用作硅酸盐水泥调凝剂、用作道路基础或回填、土壤改良剂等;另一类是将脱硫石膏煅烧制备建筑石膏、石膏制品及自流平地面材料。但这两种途径因为利用量少、能耗高、公众意识不够等原因而使得脱硫石膏不能得到充分利用,成为固体废弃物,污染环境^[2]。因此,如能将脱硫石膏不经煅烧便可投入使用,制备成新型的胶凝材料,既对拓宽脱硫石膏的应用领域,提高其利用率具有重大的意义,又符合我国加快发展循环经济和建设节约型社会的要求^[3]。

本文以脱硫石膏、磨细粒化高炉矿渣为主要原料,以添加矿物激发剂和化学激发剂为技术手段,以提高脱硫石膏的用量和保证强度为目的,通过一系列试验,研究脱硫二水石膏与磨细矿渣掺配比例、矿物激发剂和化学激发剂掺量、养护方式等对脱硫石膏-矿渣复合胶凝材料性能的影响,制备出一种耐水性好、强度高、脱硫石膏废渣利用率高的新型胶凝材料—脱硫石膏-矿渣复合胶凝料,并对其宏观性能、水化产物和微观结构进行了分析和探讨。其目的是大量利用废弃的脱硫石膏,制备一种耐水性好、性价比高的石膏胶凝材料,突破传统石膏矿渣水泥中石膏用量不大于15%的局限,以促进我国工业生产的节能减排、环境保护和材料资源的循环利用。

2. 原材料及试验方法

2.1. 原材料

脱硫石膏:产自梅山钢铁厂。外观呈黄褐色,颗粒粒径为 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$,结晶水含量为18.6%,附着水含量为10.22%,表观密度 $2397\text{kg}/\text{m}^3$ 。化学成分结果见表1。

矿渣微粉:江南S95级矿渣微粉,比表面积 $416\text{m}^2/\text{kg}$,烧失量2.88%,化学成分见表1。水泥:金宁羊42.5级P-II R硅酸盐水泥。

生石灰:南京市售产品。

化学激发剂:南京市售或自主研发产品。其中, K_1 为自主研发的激发剂。

表1 原材料的化学成分(%)

Table1 Chemical compositions (by mass) of raw materials (%)

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	Others
Gypsum	34.525	4.33	4.54	1.724	0.046	1.5	53.01	/	0.283
Slag	34.54	28.15	16.0	1.1	0.45	0.46	0.32	6.00	12.98

2.2. 试验方法

将原状的脱硫石膏与矿渣、矿物激发剂、化学激发剂按不同的配比复配,水固比为0.25,制备尺寸为 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$ 的试件,脱模后标准养护至规定龄期,参照GB/T1346-2001及GB/T17671-1999分别测定凝结时间、安定性和强度。用德国Bruker公司X射线衍射分析仪,对水化28d不同矿渣/脱硫石膏比试样粉磨后进行物相分析,采用德国耐驰公司生产的STA449 F3综合热分析仪对标准养护和水中养护28d净浆试件粉碎后的粉末样品进行DSC-TG分析,并用Sirion场发射扫描电子显微镜对试样断面进行观察。

3. 试验结果与讨论

3.1. 矿物激发剂的影响

在保持脱硫石膏和化学激发剂的比例不变的条件下,采用内掺技术,分别将占胶凝材料总质量0, 5%, 7.5%, 10%的生石灰和水泥作为矿物激发剂取代部分矿渣,来研究矿物激发剂的种类及掺量对胶凝材料强度的影响。胶凝材料的配比为:脱硫石膏:矿渣+矿物激发剂:化学激发剂=50:45:4。生石灰掺量对胶凝材料的抗折、抗压强度影响见图1。水泥掺量对胶凝材料的抗折、抗压强度影响见图2。

由图 1 可看出, 相对于空白组, 掺加少量生石灰后体系的强度, 随着生石灰的掺量增加而提高, 特别是早期强度增加明显。但继续增大掺量至一定值时, 不论是早期强度还是后期强度, 都呈下降趋势。当生石灰掺量为 5% 时, 体系的强度最高, 28d 抗折强度达到 4.49MPa, 抗压强度达 45.4MPa。

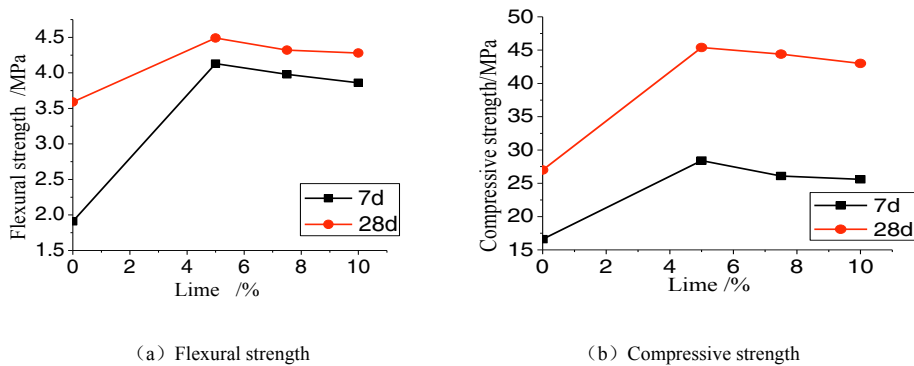


图 1 生石灰掺量对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料强度的影响

Fig.1 Variation of gypsum-slag cementitious materials strength with lime content

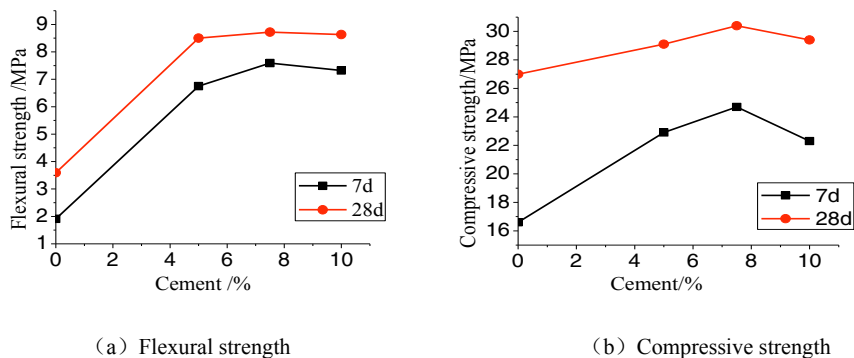


图 2 水泥掺量对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料强度的影响

Fig.2 Variation of gypsum-slag cementitious materials strength with cement content

由图 2 可看出, 水泥掺量为 7.5% 时, 体系的强度最高。相对于基准组, 当掺加少量水泥后, 体系的强度随着水泥的掺量增加而提高, 特别是早期抗折强度增加明显。但继续增大水泥掺量时, 体系的强度同样呈下降趋势。当水泥掺量增加至 7.5% 时, 体系达到最高强度, 28d 抗折强度达到 8.72MPa, 抗压强度达 30.4MPa。

矿物激发剂如水泥、石灰等溶解于液相中, 释放出 OH^- , 提高了体系的碱性, 碱的存在打破了石膏-矿渣复合胶凝材料的玻璃体结构, 激发矿渣的活性, 生成更多的水化产物, 提高体系的强度。当碱度在适宜范围时, 随着矿物激发剂的掺量提高, 体系的强度增加。但当继续增加生石灰或水泥的掺量后, 由于体系中二水石膏量较多, 与过量碱激发下矿渣生成的更多水化产物反应, 生成更多的钙矾石, 钙矾石具有膨胀性, 会破坏已形成的硬化体结构, 使得整个体系的强度降低。

3.2. 化学激发剂的影响

试验选取 K_1 、 N_1 、 N_2 作为碱性激发剂, 研究不同的化学激发剂对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料性能的影响。试验配合比见表 2。

由各试验组的凝结时间看, 3 种激发剂的掺入都缩短了胶凝材料的凝结时间。其中, 掺硅酸钠的缩凝效果最好, 凝结时间最短, 与未掺化学激发剂的基准组初凝 12h10min、终凝 15h 相比, 初凝和终凝时间缩短了 8h, 有利于施工操作。 K_1 的凝结时间较氢氧化钠的短。不同化学激发剂对脱

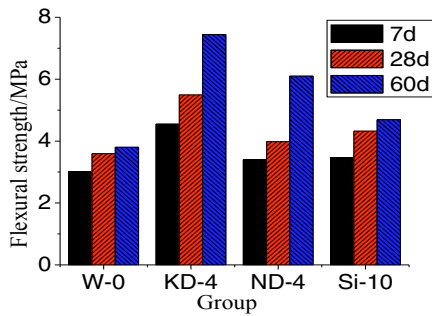
硫石膏-废渣复合胶凝材料强度的影响见图 3。

由图 3 可看出, K_1 的掺入大大提高了早期强度, 且后期强度增长也最为迅速。相对于未掺化学激发剂的基准组, 其 7d 抗折强度增加了 51%, 抗压强度增加 48%, 28d 抗折强度增加 53%, 28d 抗压强度增加 74%; 硅酸钠的掺入对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的强度发展无不利影响。氢氧化钠对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的力学性能的影响优于硅酸钠, 但次于 K_1 。综合考虑凝结时间和力学性能, 化学激发剂以 4% 的 K_1 为宜。

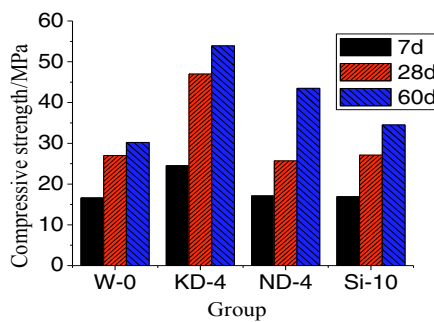
表 2 掺不同化学激发剂的脱硫石膏-废渣复合胶凝材料试验配合比

Table2 Test mix of gypsum-slag cementitious materials with different chemical activator

Group	Gypsum(%)	Slag(%)	Lime(%)	Activator	
				Species	Content(%)
W-0	50	45	5	-	0
KD-4	50	41	5	K_1	4
ND-4	50	41	5	N_1	4
Si-10	50	41	5	N_2	5



(a) Flexural strength

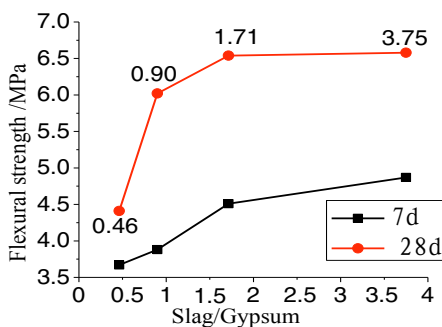


(b) Compressive strength

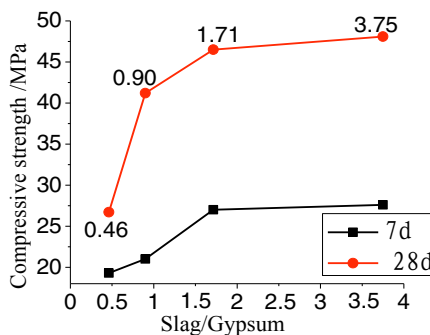
图 3 化学激发剂对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料强度的影响

Fig.3 Variation of gypsum-slag cementitious materials strength with different chemical activator

3.3. 矿渣/脱硫石膏比的影响



(a) Flexural strength



(b) Compressive strength

图 4 矿渣/脱硫石膏比对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料强度的影响

Fig.4 Variation of gypsum-slag cementitious materials strength with different ratio of slag/gypsum

脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的最主要组成材料为矿渣和脱硫石膏，因此矿渣和脱硫石膏的用量比例必然对此体系的各方面性能特别是强度有着较大的影响。为了达到提高脱硫石膏掺量的同时保证强度的目的，本文在保持生石灰及化学激发剂不变的条件下，改变矿渣/脱硫石膏的比值（3:6.5, 4.5:5, 6:3.5, 7.5:2），通过试验确定矿渣/脱硫石膏的最佳比例。矿渣/脱硫石膏比对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料强度的影响见图 4。

由图 4 可看出，当矿渣/脱硫石膏比值在 3:6.5~6:3.5 范围内时，随着矿渣/脱硫石膏值逐渐增大，胶凝材料的强度提高，且 3:6.5~4.5:5（即 0.46~0.9）区间内提高最显著；当继续增大矿渣/脱硫石膏值，胶凝材料的强度提高不显著。

3.4. 养护方式的影响

为了探索养护方式对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料力学性能的影响，本文以矿渣/脱硫石膏=4.5:5，生石灰掺量 5%，激发剂采用 4%K₁ 为基本配比，分别采取了 5 种不同的养护方式：蒸汽养护(80℃蒸养 6h)、蒸压养护(0.8MPa 压力下蒸压 3h)、自然养护、标准养护和水中养护进行研究。养护方式对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料力学性能的影响见图 5。

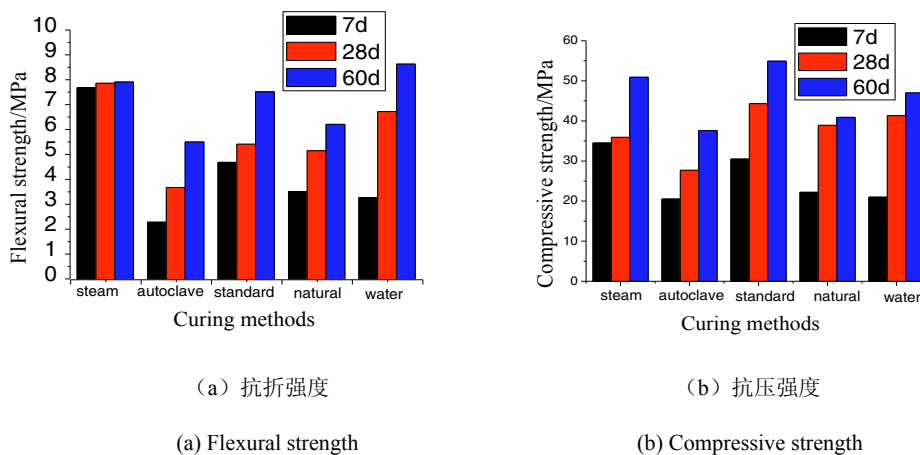


图 5 养护方式对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料强度的影响

Fig.5 Variation of gypsum-slag cementitious materials strength with different curing methods

由图 5 可知，蒸汽养护体系早期强度最高，后期强度发展缓慢；标准养护体系强度发展迅速，后期强度最高；水中养护体系早期强度较低，后期强度仅次于标准养护；自然养护体系后期强度发展较缓慢；蒸压养护早、后期强度均最低。此外，由水中养护试件的强度随龄期增长而不断增加可知，脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的耐水性良好。

3.5. 脱硫石膏-废渣复合胶凝材料耐水性

脱硫石膏-矿渣胶结料和 1:3 胶砂试件 28d 抗压强度与软化系数试验结果列于表 4 中。

表 4 脱硫石膏-矿渣复合胶凝材料 28d 抗压强度与软化系数

Table4 28d compressive strength and softening coefficient of gypsum-slag cementitious materials

Project	Cementitious materials		1:3 Mortar	
	B1	B2	M1	M2
Saturated compressive strength /MPa	43.0	41.7	28.1	24.4
Dry compressive strength /MPa	44.0	47.9	29.1	25.0
Softening coefficient	0.98	0.87	0.97	0.98

注：表中矿渣/脱硫石膏比例为 0.9:1,其中 B1 组胶结料初凝时间 8h50m、终凝时间 10h40m, 60d 抗折强度为 7.6MPa, 抗压强度为 48.7MPa; B2 组胶结料初凝初凝时间 2h50m、终凝时间 7h15m, 60d 抗折强度为 7.5MPa, 抗压强度为 49.1MPa。

表 4 试验结果表明, 脱硫石膏-矿渣胶结料 28d 抗压强度达 40MPa 以上, 1:3 胶砂 28d 抗压强度达 25MPa 以上, 软化系数均大于 0.85。后期强度增长大, 耐水性好。并由此胶结料成功配制出了 M20 建筑砂浆和 C30 混凝土。

3.6. 水化产物的 XRD 分析

将矿渣/脱硫石膏比值分别为 3:6.5, 4.5:5, 6:3.5, 7.5:2 的 K-1、K-2、K-3、K-4 组水化产物进行了 XRD 分析, 分析图谱见图 6。

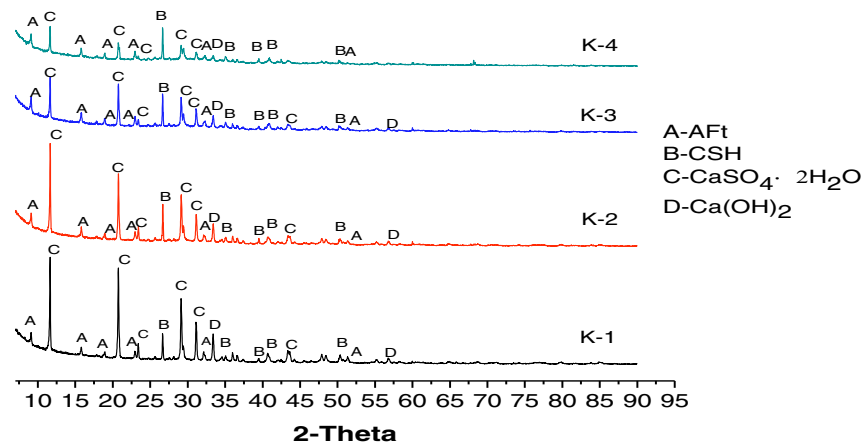


图 6 不同矿渣/脱硫石膏比较凝材料的水化产物 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of cementitious materials hydrate in different ratio of slag/gypsum

由图 6 可看出, 脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的主要水化产物为钙矾石和水化硅酸钙, 此外还含有部分未参与反应的二水石膏和氢氧化钙。由于二水石膏存在, 因此不可能生成单硫型水化硫铝酸钙。

当矿渣/脱硫石膏比最小时, K-1 组水化产物中二水石膏的衍射峰峰强很强, 氢氧化钙的衍射峰也清晰可见, 生成的水化硅酸钙和钙矾石的衍射峰峰强也较弱。随着矿渣/脱硫石膏比值逐步增大, 二水石膏不断减少, 衍射峰峰强明显减弱; 氢氧化钙的衍射峰峰强也逐渐减弱; 水化硅酸钙和钙矾石的衍射峰峰强逐渐增强。当矿渣/脱硫石膏比增大到 7.5:2 时, 水化产物中的二水石膏衍射峰峰强明显减弱, 且在 2θ 值为 43.5° 附近的二水石膏衍射峰消失, 2θ 值为 33° 处氢氧化钙的衍射峰变得微弱可见, 2θ 值为 57.5° 处的氢氧化钙的衍射峰消失, 钙矾石和水化硅酸钙数量不断增多, 衍射峰峰强明显增大。

这说明随着矿渣/脱硫石膏比值的增大, 脱硫石膏-废渣复合胶凝材料体系中矿渣的含量增多, 使得氢氧化钙的数量逐渐减少, 矿渣活性增大。随着矿渣的水化反应不断进行, 水化程度不断加深, 生成的水化硅酸钙和水化铝酸钙数量增多, 由于水化铝酸钙能与二水石膏反应生成钙矾石, 参与反应的二水石膏数量增加, 生成的钙矾石数量也不断增加, 从而使得脱硫石膏-废渣胶凝材料的强度不断提高。钙矾石和水化硅酸钙对脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的强度起主要贡献^[4]。这个结论与试验得出的结果一致。

3.7. 水化产物的 DSC-TG 分析

分别选取标准养护和水中养护 28d 净浆试件粉碎后的粉末样品进行差热分析, 结果见图 7, 图中(a)、(b)代表标准养护试件的 DSC-TG 图, (c)、(d) 代表水中养护试件的 DSC-TG 图。

由图 7 可发现, 试样的 DSC 曲线上都出现了以下 4 个主要峰: $80^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 的吸热峰、 $130^\circ\text{C}\sim 145^\circ\text{C}$ 的吸热峰、 670°C 左右的吸热峰、 $835^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 的放热峰, 此外还有较微弱的 780°C 左右的吸热峰^[5]。有研究结果显示“如果混凝土内部温度超过 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$, 则会使钙矾石分解为单硫型水化硫铝酸钙 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 简称 AFm)、 SO_4^{2-} 和 Al^{3+} , 被 C-S-H 凝胶所吸收”^[6]。

这几个特征峰代表的含义分别是：80℃~110℃的吸热峰是钙矾石的特征峰^[7]，代表钙矾石吸热脱水转变为低硫型硫铝酸钙，质量减小；130℃~145℃的吸热峰代表水化产物中的水化硅酸钙吸热脱水自由水、二水石膏吸热脱水成半水石膏，此时质量损失最大；670℃和 780℃左右的吸热峰代表部分碳化生成的碳酸钙吸热分解，质量损失曲线较平缓；835℃~850℃的放热峰，是水化硅酸钙的放热特征峰，代表此时水化硅酸钙转化成β-硅灰石，质量减小。

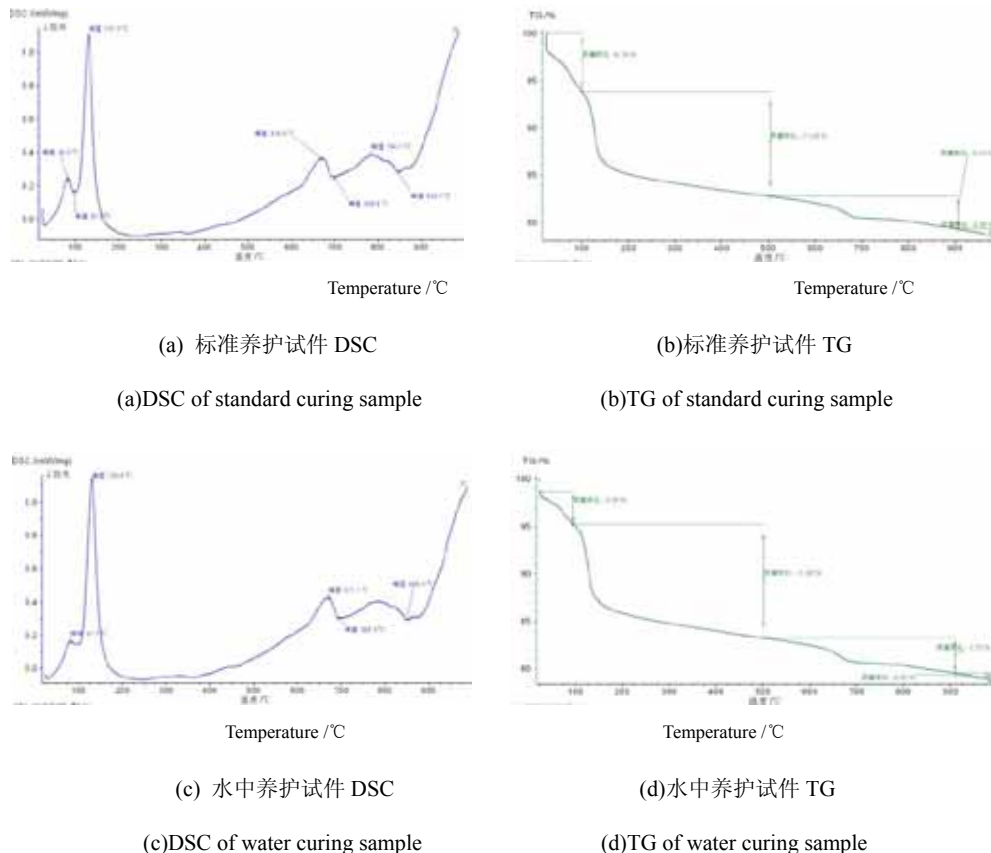


图 7 脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的 DSC-TG 图

Fig.7 DSC-TG pattern of gypsum-slag cementitious materials

将各试样标准养护和水中养护后的 DSC 曲线对比，发现存在的峰都一样，只是质量损失量不同。脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的 TG 分析试验结果见表 5。

表 5 不同养护方式脱硫石膏-废渣复合胶凝材料 TG 分析试验结果

Table5 Result of TG in different curing methods of gypsum-slag cementitious materials

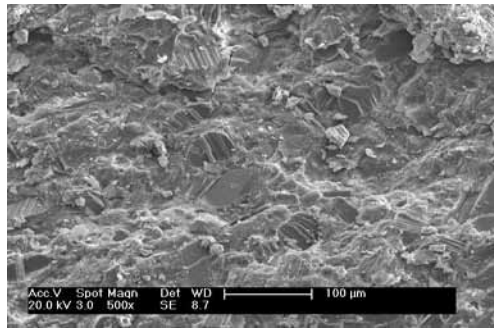
Group	Weight loss(%)		
	80℃~110℃	130℃~145℃	835℃~850℃
Standard curing sample	2.069	2.336	0.0869
Water curing sample	1.727	2.337	0.1181

由表 5 知，与标准养护试样相比，水中养护的试样 80℃~110℃时质量损失小 0.342%，说明水中养护试样钙矾石较少；835℃~850℃时质量损失大 0.0312%，说明水中养护试样中存在的水化硅酸钙较多，转变为β-硅灰石引起较大的质量损失；130℃~145℃处质量损失相差不大。

综合 DSC-TG 分析的结果表明，脱硫石膏-废渣复合胶凝材料的主要水化产物是钙矾石和水化硅酸钙凝胶，另外还存在部分未参与反应的二水石膏。水中养护和标准养护试件的水化产物种类相同，只是水中养护的试件水化生成的钙矾石较少，水化硅酸钙较多。

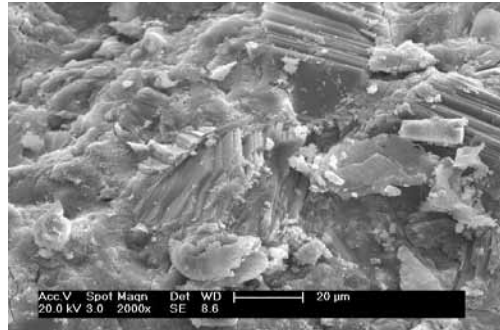
3.8. 水化产物的SEM分析

试验选取标准养护和水中养护 28d 净浆试件破碎断面进行 SEM 分析, 结果见图 8。图中(a)、(b)分别为标准养护试件的低倍率和高倍率电镜图, (c)、(d) 分别为水中养护试件的低倍率和高倍率电镜图。



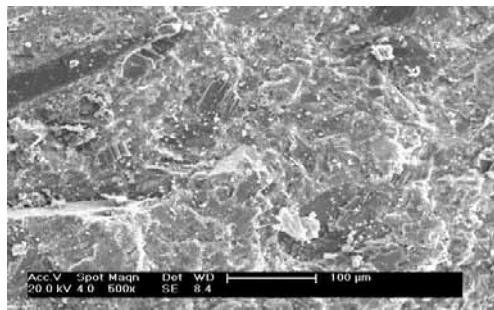
(a) 标准养护试件(500 倍)

(a) Standard curing sample(500X)



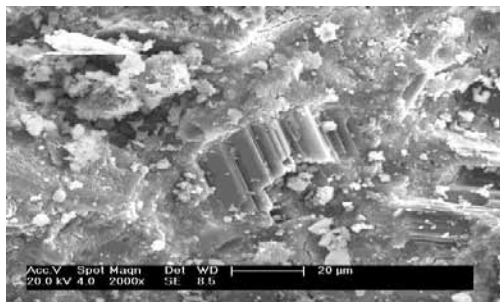
(b)标准养护试件(2000 倍)

(b) Standard curing sample(2000X)



(c)水中养护试件(500 倍)

(c) Water curing sample(500X)



(d)水中养护试件(2000 倍)

(d) Water curing sample(2000X)

图 8 脱硫石膏-废渣复合胶凝材料试样内部扫描电镜图

Fig.8 SEM pattern of gypsum-slag cementitious materials

由图 8 中可看到, 脱硫石膏-废渣复合胶凝材料内部存在一些黑色块状物, 这是未水化完全的二水石膏, 但二水石膏表面已经被侵蚀, 周边存在水化反应环, 水化产物在被侵蚀界面处开始生长, 生成的絮状水化产物呈团状将二水石膏包裹在其中, 并粘结在一起。可见孔隙少, 结构致密。大量的钙矾石被 C-S-H 凝胶包裹覆盖。

将标准养护试件与水中养护试件的 SEM 图对比, 发现水中养护试件水泥石中可明显看到相互堆积或交叉的棒状钙矾石晶体, 它们在孔隙中生长, 填充孔隙, 使得结构致密; 标准养护试件的钙矾石较多, 但尺寸细小, 呈短片状团簇生长, 且除了在硬化体中的微细的空间部份可确认外, 完全被凝胶状物质所覆盖, 使得其结晶压力得到缓冲或削弱, 对强度和耐久性有利。此外, 水中养护试件中可见较多的小圆球状物质和絮状凝胶, 这些小球状物质和 J. Bensted 和 P. Barnes^[8]通过环境扫描电镜看见的水化铝酸钙形貌极为相似, 说明该小球极有可能为水化铝酸钙。由于水化产物的增多, 提高了复合胶凝材料的密实程度, 使得强度得以增加^[9]。此外由于溶解度高的二水石膏被大量的钙矾石和 C-S-H 凝胶包裹, 减少了与水接触的机会, 且钙矾石和 C-S-H 凝胶是低溶解度的水硬性物质, 水的存在有利于胶结材继续水化, 从而提高了胶凝材料的耐水性。这结果与力学试验结果和 DSC-TG 分析结果一致。

4. 结语

1. 以大掺量的原状脱硫石膏和工业废渣为原料, 掺入矿物激发剂和化学激发剂, 成功配制出一种新型水硬性石膏胶凝材料。该材料特点为耐水性好、水化热低、后期强度增长率高、性价比高,

突破了传统的石膏-矿渣水泥石膏掺量不大于 15% 的局限。

2. 采用矿物激发和化学激发相复合的技术手段, 改善了脱硫石膏-矿渣胶结料的性能, 调节凝结时间, 并提高了强度, 但存在着最佳掺量的问题。当掺量超过该值后, 材料的强度反而呈下降趋势。生石灰的最佳掺量为 5%, 水泥的最佳掺量为 7.5%, 不同化学激发剂也有其最佳配伍和掺量。
3. 矿渣/脱硫石膏比值在一定范围内时, 胶凝材料的强度随其比值增大而提高; 超过该范围后, 不但成本会提高, 胶凝材料的强度提高也不大, 一般以 0.9~1.7 为好。
4. 养护方式对脱硫石膏-矿渣胶结料的强度影响较大。比较四种养护方式表明, 蒸汽养护时早期强度最高, 标准养护时后期强度最高, 水中养护各龄期强度均较高; 缺水情况下的自然养护强度较低, 脱硫石膏-矿渣胶结料不适宜蒸压养护。
5. 微观分析表明, 脱硫石膏-矿渣胶结料的水化产物中, 具有低溶解度的钙矾石与水化硅酸钙共同构成了硬化体的骨架, 残留的未水化的二水石膏作为微集料稳定存在, 均匀分布于基体中并被钙矾石和 C-S-H 凝胶状物质包裹, 形成稳定的、结构密实的水硬性胶凝材料。
6. 脱硫石膏-矿渣胶结料 28d 抗压强度达 40MPa, 后期强度增长率大, 耐水性好。并由此胶结料成功配制出了 M20 建筑砂浆和 C30 混凝土, 可用于砌筑砂浆和抹面砂浆、混凝土垫层、建筑保温砌块和道路基层材料等。脱硫石膏-矿渣胶结料相对于建筑石膏、高强石膏和硬石膏水泥, 具有耐水性好、强度高、能耗低等特点。该成果的应用具有良好的经济效益和社会效益, 为脱硫石膏的资源化利用提供了一条新途径, 对促进我国电力工业生产的节能减排、环境保护和资源的循环利用具有重要的意义。

参考文献

- [1] Chen Y, Yue WH, Dong RL. Beijing: China building materials industry press. *Gypsum building materials* 2003:22-34.
- [2] Zhang Y, Li DX, Fa LX. Preparation of gypsum cementitious materials with original industrial by-product. *Cement Branch of Chinese Ceramic Society First Annual Conference Proceeding*; 2009.
- [3] Wang Y, Duan PX, Zhang Y. The basic properties of the flue gas gypsum. *Applied Research* 2009;1:60-63.
- [4] Jiang FH. Research on alkali-activated slag cementitious material composition, structure and properties. [PhD thesis] Xi'an: Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology; 2008.
- [5] Li L. Metallurgical slag cement in the application of ultra-sulfate and its mechanism of enhanced:[Master thesis] Wuhan: Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology; 2010.
- [6] Zhou WL, Zhan BG, Long JH. Fly ash-lime-gypsum and cementitious materials, dimensional stability and properties of hydration products. *Fly ash* 2010;1:8-10.
- [7] Yang WY. Microscopic morphology of ettringite of generated under different curing conditions. *Journal of Electron Microscopy* 2000;19(4):523-524.
- [8] J. Bensted, P. Barnes. Structure and performance of cements. London: Taylor and Francis(2nd edition); 2002.
- [9] Wu M, Shi HS. Research on Slag and gypsum-fly ash composite cementitious material modification. *Cement* 2008;7:1-5.