

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2026.044



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



煤矸石制备低收缩增强型混凝土矿物促凝剂及其性能

崔建勤¹, 郭浩翔^{2,3}, 刘东升², 甘季中²

(1. 甘肃土木工程科学研究院有限公司, 兰州 730020; 2. 西北民族大学 土木工程学院, 兰州 730124; 3. 中科国发(南通)环保科技有限公司, 江苏 南通 226000)

摘要:针对目前水泥促凝剂存在的后期强度倒缩和干缩量大的问题,以煤矸石为原料,经煅烧和酸浸制备一种无氯低碱矿物促凝剂,并探究其制备工艺参数、促凝机理及对水泥胶砂性能的影响。结果表明:制备的矿物促凝剂主要成分为硫酸铝和无定形 SiO_2 , 其能显著缩短水泥浆的凝结时间。当其以 10% 质量比替代水泥时,相应水泥浆的初、终凝时间分别缩短了 42.1% 和 37.4%, 28 d 抗压强度较基准组提升 16.7%。矿物促凝剂在内掺 30% 范围内后期强度不倒缩。当矿物促凝剂的内掺比例为 10%~30% 时,水泥胶砂的干缩率为 0.075%~0.080%, 与空白组的干缩率 0.074% 接近, 体积稳定性好。XRD 和 SEM 研究表明,矿物促凝剂中的硅铝组分具有协同作用:铝离子诱导钙矾石快速生成的同时,无定形氧化硅提供成核位点和火山灰效应,实现对水泥的促凝、增强和抗干缩。

关键词:煤矸石;促凝剂;工艺参数;促凝机理;干燥收缩

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-12

Performance of a low-shrinkage and strength-enhancing mineral concrete accelerator prepared from coal gangue

CUI Jianqin¹, GUO Haoxiang^{2,3}, LIU Dongsheng², GAN Jizhong²

(1. Gansu Civil Engineering Research Institute Co. Ltd., Lanzhou 730020, P. R. China; 2. College of Civil Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730124, P. R. China; 3. Zhongke Guofa (Nantong) Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nantong 226000, Jiangsu, P. R. China)

Abstract: To address the problems of late-stage strength regression and high drying shrinkage associated with traditional cement accelerators, this study utilized coal gangue as a raw material to prepare a chlorine-free and low-alkali mineral setting accelerator via calcination and acid leaching. The preparation process parameters,

收稿日期: 2026-02-26

基金项目: 甘肃省重大专项科技计划(中央引导地方科技发展资金 25ZYJA004); 2025 年度国有资本经营预算支持省属企业科研项目(2025GZ029)

作者简介: 崔建勤(1987-), 男, 高级工程师, 主要从事大宗工业固废资源化综合利用研究, E-mail: 497557326@qq.com。
刘东升(通信作者), 博士, E-mail: lds@yznu.edu.cn。

Received: 2026-02-26

Foundation items: Major Special Project of Gansu Provincial Science and Technology Program (Central Government Guides Local Science and Technology Development Fund, No. 25ZYJA004); 2025 Scientific Research Project for Provincial Enterprises Supported by State-owned Capital Operation Budget (No. 2025GZ029)

Author brief: CUI Jianqin (1987-), senior engineer, main research interest: comprehensive resource utilization of bulk industrial solid waste, E-mail: 497557326@qq.com.

LIU Dongsheng (corresponding author), PhD, E-mail: lds@yznu.edu.cn.

acceleration mechanism, and the influence on the properties of cement-based materials were investigated. The results indicate that the prepared mineral setting accelerator primarily consists of aluminum sulfate and amorphous SiO_2 particles. When replacing cement at a mass ratio of 10%, the initial and final setting times of the cement paste were shortened by 42.1% and 37.4%, respectively, and the 28-day compressive strength increased by 16.7% compared to the control group. Moreover, no regression in later-age strength was observed within the 30% incorporation range. When the mineral setting accelerator dosage was 10%-30%, the drying shrinkage rate of the cement mortar ranged from 0.075% to 0.080%, which is close to the 0.074% of the blank group, indicating ideal volume stability. XRD and SEM analyses reveal a synergistic effect between the silicon and aluminum components in the mineral setting accelerator: aluminum ions induce the rapid formation of ettringite, while the amorphous silica provides nucleation sites and a high pozzolanic effect, thereby achieving cement acceleration, strengthening, and drying shrinkage resistance.

Keywords: coal gangue; accelerator; process parameters; acceleration mechanism; drying shrinkage

促凝剂是一种用于缩短水泥基材料凝结时间的外加剂,其通过加速水泥的早期水化进程,促使体系快速完成由塑性流动状态向刚性固体状态的转变。在冬季低温施工中,促凝可有效加速浆体结构形成,使混凝土尽早达到临界受冻强度^[1];在混凝土表面与防水堵漏抢修工程中,能大幅缩短施工等待期^[2]。此外,促凝剂也是解决大掺量矿物掺合料混凝土早期水化慢、凝结时间长这一问题的重要手段^[3]。根据化学组成的不同,常用水泥基材料的促凝剂可分为无机、有机以及复合型3类。其中无机促凝剂主要有氯盐类、硫酸盐类、硝酸盐类、硅酸盐类、碳酸盐类和各种纳米晶种等。由于无机类促凝剂具有成本低、掺量范围宽且工程应用经验丰富的优势,因此,其在实际工程中具有更广泛的应用。

虽然无机促凝剂能显著促进水泥基材料的凝结硬化过程从而满足快硬混凝土工程的要求,但常用无机促凝剂存在的后期强度倒退和体积收缩剧烈的问题直接制约了其在水泥基材料中的应用效果。例如,文献[4]报道了氯化钙和氢氧化钠对普通硅酸盐水泥后期抗压强度的影响,发现掺氯化钙水泥的28 d抗压强度从59.91 MPa下降到49.47 MPa,掺氢氧化钠水泥的28 d抗压强度下降到51.48 MPa,分别下降17.43%和14.07%。因此,美国材料与试验协会发布的关于混凝土促凝剂的标准ASTM C-494中规定,掺促凝剂混凝土的长期抗压强度最低仅为基准混凝土的90%。而在欧洲有关混凝土外加剂的相关标准(EN-934-2)中关于掺促凝剂混凝土28 d抗压强度仅为空白组的80%^[2]。除导致长期强度倒退外,无机促凝剂还会显著增大水泥基材料的体积收缩。例如,掺氯化钙混凝土的干缩量较空白组通常可增加10%~15%^[5];而硝酸钙引起的混凝土体积收缩相比于氯

化钙则更加剧烈^[2]。甲酸钙类无机促凝剂的使用同样也会造成水泥石收缩量的增加^[6]。此外,铝酸钠、氟铝酸盐和硫铝酸盐等无机促凝剂或速凝剂都会增加硬化水泥石的体积收缩^[7-8]。因此,在《混凝土外加剂》(GB/T 8076—2025)中将掺早强剂混凝土的干缩率放宽到基准组的135%。除此之外,氯盐类促凝剂所含氯离子会显著加速钢筋的锈蚀,因而已被禁止在含钢筋的混凝土中应用,而高含碱促凝剂可能引发碱-骨料反应,且防护不当时也会对环境 and 工程操作人员造成不良影响。因此,研发后期强度高且体积收缩小的新型无氯低碱促凝剂,对于满足快硬混凝土工程的实际需求具有重要意义。

煤矸石是中国排放量最大的工业固废之一,累积总量达60亿t,年增超5亿t^[9-10]。因热值低、灰分高,大量煤矸石不得不堆存处理。据统计,现存煤矸石堆积山已超2 600座^[11],占地200 km²。这不仅占用土地、污染土壤与地下水,还存在崩塌、滑坡和自燃等安全隐患,威胁生态环境与居民安全。煤矸石现有的资源化利用方式主要包括:井下/地面充填与路基填筑、制砖和砌块、生产水泥熟料或水泥混凝土用矿物外加剂、烧制混凝土用轻质骨料、土地复垦与生态修复等^[12-14]。上述利用方法虽然都取得了良好的实际效果,但普遍面临着附加值低、市场需求不足、产品运输距离受限等问题。关于煤矸石的高值化利用方式,包括煤矸石提铝及稀有元素,煤矸石制备白炭黑、水玻璃,以及橡胶填料等^[15-17];虽在技术上已有不少小试、中试甚至示范项目,但也常常受到原料特性复杂、成分波动大,投资和能耗高、工艺复杂等因素的制约,难以实现煤矸石的规模化、大宗化、高值化利用。

煤矸石的化学组成主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,且碱含量低,原始状态下结构致密、结晶度较高,因而化学活性很低。但经适宜温度600~900 °C煅烧活化

后,煤矸石中高岭石等黏土矿物发生脱羟基反应,原有的有序层状晶格结构崩塌,转变为富含无定形氧化硅和氧化铝的高活性偏高岭石相,比表面积显著增大,活性显著增加。鉴于煤矸石的上述结构和理化特性,笔者以煤矸石为主要原料,采用煅烧活化和一步酸浸工艺,制备一种适用于水泥混凝土的硅铝质矿物促凝剂。

1 试验

1.1 原材料

试验用煤矸石来源于甘肃省张掖市某矸石堆场,形状为不规则块状,灰黑色。将上述煤矸石经破碎、球磨和干燥压片后采用X射线荧光光谱(XRF)测试其化学成分,结果如表1所示。由表1可知,所用煤矸石主要成分为SiO₂和Al₂O₃,二者总含量达到了72.77%。同时煤矸石中还含有少量的Na₂O和K₂O等碱性组分,但二者质量仅为试样总质量的2.4%,说明煤矸石制备硅铝质低碱促凝剂具有成分基础。

试验用水泥为市售普通硅酸盐水泥(P·O 42.5)符合国家标准《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2023)。采用XRF测得其化学组成如表1所示。试验用标准砂为符合《水泥胶砂强度检验方法(ISO)法》(GB/T 17671—2021)规定的市售ISO标准砂,粒径分布在0.08~2.0 mm。浓硫酸为分析纯,H₂SO₄含量为95%~98%。

1.2 煤矸石基矿物促凝剂的制备方法和酸浸实验设计

煤矸石基矿物促凝剂的制备过程如图1所示。

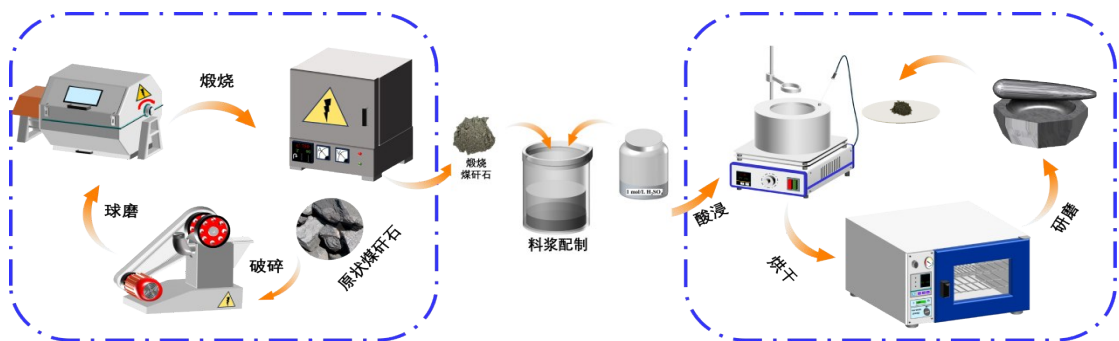


图1 煤矸石制备矿物促凝剂的实验流程

Fig.1 Schematic diagram of the experimental procedure for preparing mineral setting accelerator from coal gangue.

1.3 促凝剂对水泥凝结时间、流变性及力学性能的影响试验

水泥净浆制备及凝结时间测试参考《水泥标准稠度用水量、凝结时间与安定性检验方法》(GB/T 1346—2024)中规定的步骤进行。试验中将制备的粉状促凝剂分别以0%、10%、20%、30%的比例等

表1 实验用原材料化学组成
Table1 Chemical composition of raw materials

原材料	单位:%								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量
煤矸石	1.54	43.82	28.95	0.80	0.12	0.91	1.10	1.30	21.32
水泥	54.26	25.01	7.22	4.56	2.77	1.81	0.55	1.31	2.51

将实验用煤矸石放入颚式破碎机(PES100*60)中进行初碎,初碎后的煤矸石颗粒(≤5 mm)送入卧式球磨机(SM-50)中球磨到粉体通过200目方孔筛。将球磨后的粉体放入箱式电阻炉中在(750±10)℃下恒温煅烧90 min^[15],煅烧结束后随炉冷却至室温备用。在通风橱中,将煅烧活化后的煤矸石粉与稀硫酸溶液按照设定的固液质量比加入到水浴反应器中并在不同的反应条件下进行酸浸反应,酸浸结束后趁热将酸浸反应产物移入石英表面皿中并置于恒温干燥箱中进行干燥,以8℃/min的升温速率快速升温到(105±2)℃,并在此温度下连续烘干,烘干过程中每隔3 h将试样从烘箱中取出并放入干燥器中冷却到室温后称量,直到连续两次称量质量差小于0.1 g时,烘干到恒重即得水泥混凝土用煤矸石基矿物促凝剂。煅烧煤矸石酸浸时溶出的铝离子量直接决定所制备矿物促凝剂的实际促凝效果。然而,酸浸过程酸用量过大会导致所制备促凝剂的pH值过低,这不仅会降低促凝效果,同时还会腐蚀设备并对操作人员带来潜在风险。因此,实际应用促凝剂的pH值一般应控制在2.0~3.5^[18]。在酸浸实验设计中充分考虑了浸取温度、浸取时间,液固质量比,硫酸浓度等实验条件对浸取过程的影响,酸浸实验的具体参数如表2所示。

质量替代普通硅酸盐水泥掺到水泥浆中,并固定水灰比为0.5。在净浆抗压强度测试过程中将完成搅拌的水泥净浆放入尺寸为20 mm×20 mm×20 mm的六联试模进行振捣和抹平,制样完成后覆盖保鲜膜放于室温下养护1 d后拆模,再放入水泥标准养护箱中养护到1、3、7、28 d时测试其抗压强度,测试

表2 煅烧煤矸石酸浸单因素实验条件
Table 2 Details of single-factor acid leaching
experimental of calcined coal gangue

编号	H ₂ SO ₄ 浓度/(mol/L)	固液质量比	时间/h	温度/°C
A-1	1.0	3:1	2	90
A-2	1.0	3:1	2	95
A-3	1.0	3:1	2	100
A-4	1.0	3:1	2	105
B-1	1.0	3:1	2	95
B-2	1.0	3:1	3	95
B-3	1.0	3:1	4	95
B-4	1.0	3:1	5	95
C-1	1.0	1:1	4	95
C-2	1.0	2:1	4	95
C-3	1.0	3:1	4	95
C-4	1.0	4:1	4	95
D-1	0.5	3:1	4	95
D-2	1.0	3:1	4	95
D-3	1.5	3:1	4	95
D-4	2.0	3:1	4	95

过程中采用位移传感器记录其形变。砂浆流动性测试按照《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T 2419—2005)采用圆模进行砂浆流动度试验。净浆流变性测试时,将上述不同配比的净浆搅拌结束后,采用旋转流变仪(HTD-D12S)对浆体的流变特性进行表征。测试流程分为4个阶段:首先,施加600 s⁻¹的预剪切作用,持续10 s,以消除样品的历史结构效应,确保初始状态均一;随后,在120 s内将剪切速率由600 s⁻¹线性降至1 s⁻¹,并同步记录对应的剪切应力数据。采用宾汉姆模型对下降流曲线进行拟合以求得浆体的相应流变学参数。

$$\tau = \tau_0 + \mu\gamma \quad (1)$$

式中: τ 为剪切应力,Pa; τ_0 为屈服强度,Pa; μ 为黏度系数,Pa·s; γ 为剪切速率,s⁻¹。

1.4 水泥胶砂干缩性能实验设计

干缩测试用水泥胶砂的制备测试按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)规定的步骤进行。实验用配合比为水泥:标准砂:水=1:3:0.5(水泥(450±2)g,标准砂(1 350±5)g,水(225±1)mL),其中所制备的矿物促凝剂分别以0%、10%、20%、30%的比例替代水泥内掺到水泥浆中,成型尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的标准胶砂试件。依据《水泥砂浆和混凝土干燥收缩开裂性能试验方法》(GB/T 29417—2012),在上述标准胶砂试件制作的过程中通过干燥收缩模具在试件两端埋置测量头,脱模后测量初始长度 L ;然后放入(20±2)°C的水中养护3 d,再转入温度为(20±2)°C,相对湿度为(60±5)%的干燥养护箱中放置和养护,

在规定龄期时取出并采用比长仪测量并按照下式计算试件的长度变化率。

$$\epsilon_t = \frac{L_t - L}{L_0} \quad (2)$$

式中: ϵ_t 为 t 龄期时的长度变化率,%,计算值精确至0.001%; L_t 为龄期 t 时的试体长度测量值,mm; L 为初始长度测量值,mm; L_0 为试体的基准长度,mm,水泥砂浆试体取130 mm。

1.5 物相组成和微观形貌分析

采用LynxEye一维阵列探测器的Powder X-Ray Diffractometer对待测样品进行X射线衍射(XRD)分析,X-射线光管为Cu靶。将待测样品置于无水乙醇中浸泡72 h后取出并放入烘箱中,在105 °C鼓风烘干48 h终止水化,将待测样品研磨至粒径小于20 μm,测试角度为广角(范围:2 θ =5°~90°),扫描速率为5 (°)/min。采用EVO18型扫描电子显微镜对待测样品进行微观形貌分析,加速电压为0.2~30 kV,分辨率3.0 nm。试验前对样品表面进行喷金。

2 结果与讨论

2.1 水泥用矿物促凝剂的制备和物相组成分析

图2所示为固液比、硫酸浓度、反应时间和反应温度对煤矸石基矿物促凝剂pH值的影响。结果表明,硫酸浓度和液固比是调控pH的关键因素,二者升高均导致pH值下降;反应温度和时间对pH值的影响相对温和,二者升高使pH值略有上升。含铝促凝剂的作用机理在于其溶出的铝离子与水泥体系中的石膏、铝酸三钙(C₃A)快速反应生成钙矾石(Aft)晶体。因此,酸浸实验需确保煅烧煤矸石中的铝离子充分溶出,以提高促凝效果和煤矸石的利用效率。同时,参考《喷射混凝土用速凝剂》(GB/T 35159—2017),为防止铝盐在强碱性水泥浆中过度水解生成氢氧化铝沉淀,保障液相Al³⁺的有效浓度和促凝效果,减轻对设备管路的腐蚀及对操作人员的刺激,所制备的矿物促凝剂pH值控制在2.0~3.5^[15]。采用一步酸浸法制备煤矸石基矿物促凝剂时,既要确保煅烧煤矸石中的铝尽可能溶出,也要控制促凝剂的pH在上述数值范围内。结合煤矸石基促凝剂pH值的控制要求,一般优选的酸浸参数为:硫酸浓度1.0 mol/L、液固比3:1、反应温度95 °C、反应时间4 h,此时pH值约为2.51。该条件下制备的促凝剂中硫酸盐质量含量约为22.43%(以SO₄²⁻计),既保证了铝离子的充分溶出,又避免了酸性过强带来的环境和人员风险。

图3所示为煤矸石基矿物促凝剂的宏观与微观

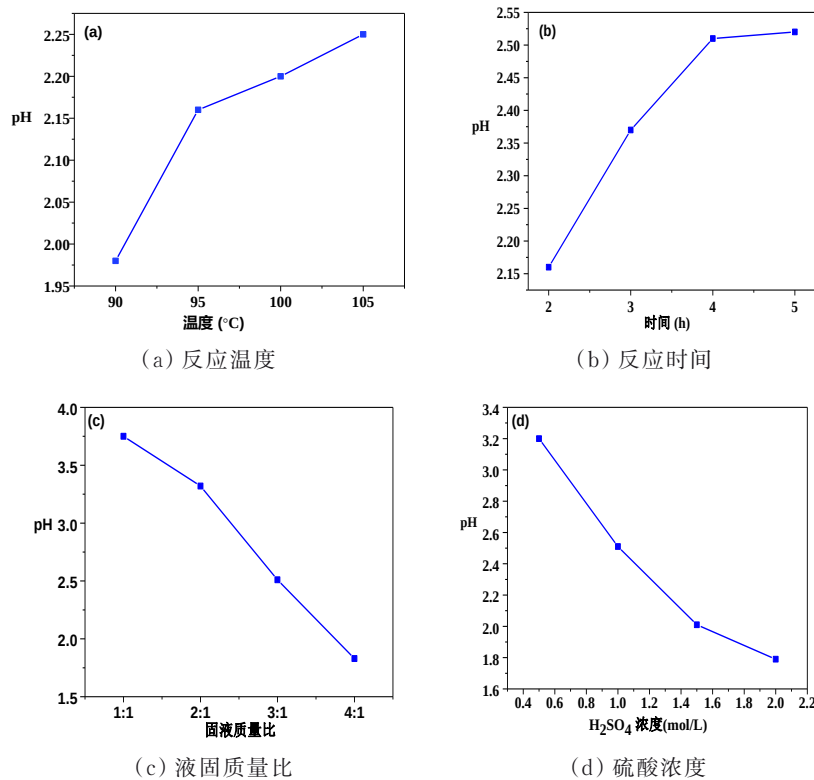
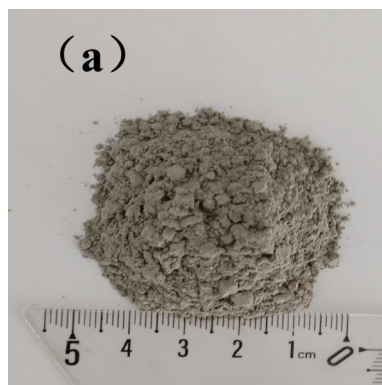
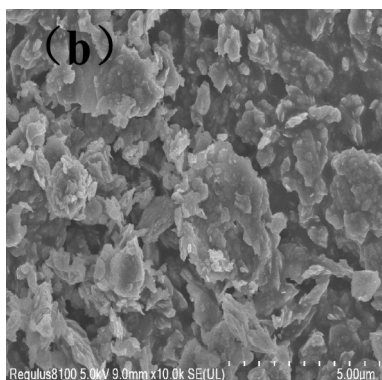


图2 酸浸条件对煤矸石基矿物促凝剂 pH 的影响

Fig.2 Effect of different acid leaching conditions on the pH value of coal gangue-based mineral setting accelerator



(a) 实物图



(b) 所制备促凝剂的 SEM 照片

图3 煤矸石制备的矿物促凝剂

Fig.3 Mineral setting accelerator prepared from coal gangue

形貌图。从图3(a)可知,采用煤矸石制备的矿物促凝剂呈灰褐色,与普通硅酸盐水泥颜色相近,粉体呈自然松散状堆积。从图3(b)的SEM照片可知,所制备促凝剂颗粒呈不规则的片状或块状形貌,由于硫酸的侵蚀,矿物促凝剂表面粗糙且存在褶皱、孔隙等微观结构特征,颗粒间存在相互堆积或搭接现象。

图4为煤矸石煅烧、酸浸制备矿物促凝剂过程中物相组成的变化。从图4可知,原状煤矸石中的矿物组成主要为高岭石和石英。750℃下恒温煅烧90 min后,高岭石相对应的XRD特征衍射峰消失或变弱。这主要是由于高岭石属于层状硅酸盐矿物,其晶体结构中存在结构水(羟基),当温度升高至500~750℃时,高岭石会发生脱羟基反应,破坏层状结构,生成偏高岭石^[19-20]。由于偏高岭石多为无定形结构,结晶程度低,其XRD衍射峰强度显著减弱^[21]。煅烧后的煤矸石进行酸浸后,可观察到对应于石英晶体的较尖锐的XRD衍射峰变弱,而在相应位置($2\theta \approx 20^\circ$)出现了一个弥散状的对应于无定形石英的XRD衍射峰。同时,酸浸后的样品中新出现了碱式硫酸铝和石膏的XRD衍射峰^[22-23]。这是由于煅烧后煤矸石中形成的偏高岭石的Si—O、Al—O键不稳定,暴露出大量未饱和Al³⁺、Si⁴⁺活性位点;加之煅烧过程中煤矸石中高岭石脱除结构水,

增大了比表面积与孔隙率,这都显著提升了煤矸石的反应活性。因此,在硫酸的作用下,煅烧煤矸石中的Si—O和Al—O断裂,大量溶出的 Si^{4+} 与水结合生成硅酸。由于硅酸是弱酸,在酸性条件下溶解度低,通常以胶体形式存在,在后续干燥过程中可进一步脱水生成无定形二氧化硅,从而在XRD谱中出现弥散状衍射峰。在铝离子过量的条件下,溶出的 Al^{3+} 可与 SO_4^{2-} 反应并形成碱式硫酸铝。

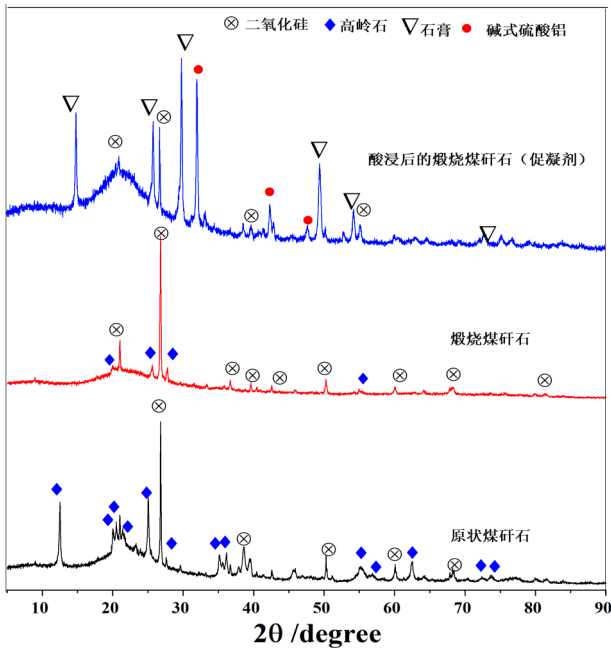


图4 煤矸石煅烧、酸浸制备矿物促凝剂过程中物相组成变化(酸浸条件为:硫酸浓度1.0 mol/L、液固比3:1、反应温度95℃、反应时间4 h)

Fig.4 Phase composition changes during coal gangue calcination and acid leaching for mineral setting accelerator preparation (acid leaching conditions: 1.0 mol/L H_2SO_4 , L/S=3:1, 95℃, 4 h)

煅烧后煤矸石化学活性显著增强,酸浸后形成的碱式硫酸铝和无定形二氧化硅粒子构成了所制备矿物促凝剂的主要成分。通过煅烧和一步酸浸法制备煤矸石基矿物促凝剂具有工艺简单、成本低、环境友好且pH易控的特点。

2.2 矿物促凝剂对水泥凝结时间和强度的影响

图5为不同掺量煤矸石基矿物促凝剂对水泥净浆凝结时间的影响。实验结果显示,当水灰比固定为0.5时,随着矿物促凝剂掺量的增加,水泥浆体的初凝和终凝时间均呈明显的线性下降趋势。空白组的初凝和终凝时间分别为521、575 min,当内掺10%、20%、30%的促凝剂时,相应水泥浆的初凝时间分别缩短了42.1%、63.1%、88.7%,终凝时间分别缩短了37.4%、57.0%、81.4%。可见,煅烧煤矸石经酸浸后制备的矿物促凝剂对水泥浆具有显著

的促凝效果,这一结果有望较好解决未酸浸煅烧煤矸石用于水泥基材料时引起的缓凝问题^[24-25],从而进一步促进煅烧煤矸石在水泥基材料中的应用。

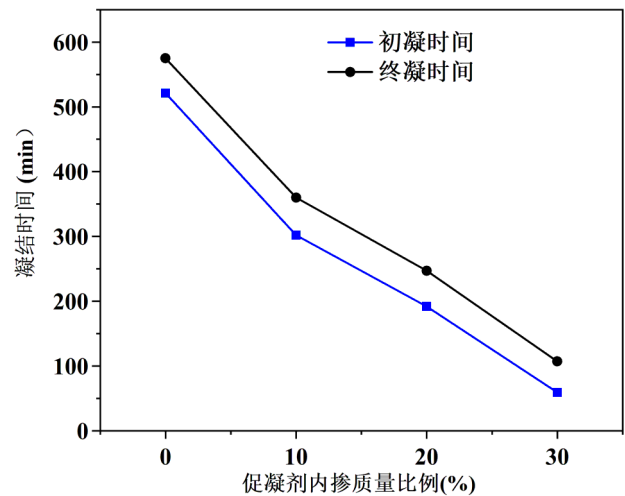


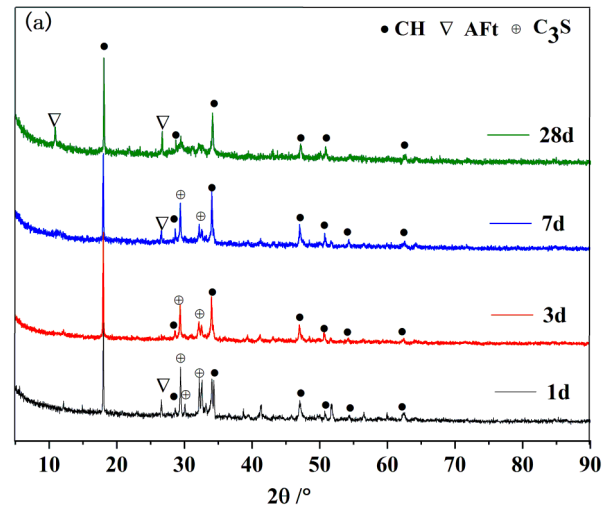
图5 矿物促凝剂掺量对水泥净浆凝结时间的影响

Fig.5 Effect of mineral setting accelerator addition on setting time of cement paste

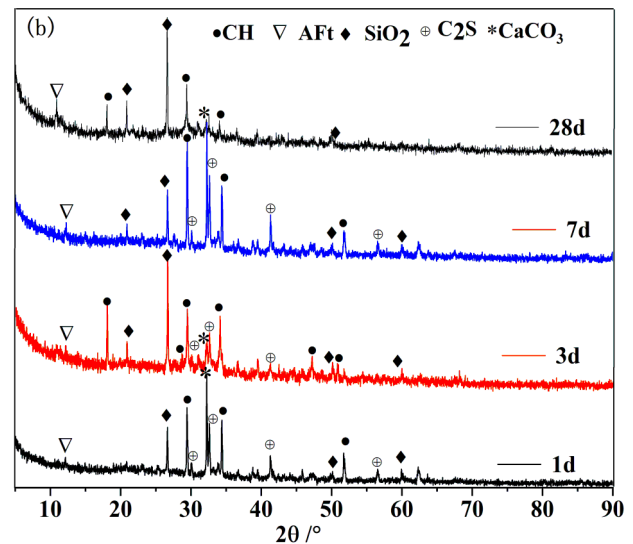
关于煤矸石基矿物促凝剂对水泥浆的促凝机理主要有如下几方面:第一,从掺矿物促凝剂水泥不同龄期水化产物组成的XRD谱(图6)可知,与纯水泥不同龄期水化产物(图6(a))相比,含促凝剂水泥早期水化产物(图6(b))中可明显观察到新出现的AFt的衍射峰。同时,与纯水泥水化1 d时产物的微观形貌(图7(a))相比,掺矿物促凝剂水泥水化1 d时的水化产物(图7(b))中可观察到大量针棒状AFt晶体。这主要是由于矿物促凝剂中所含的硫酸铝成分可快速溶出 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} ,与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 快速反应生成针棒AFt晶体,针棒状AFt在水泥颗粒间交叉搭接并形成三维网状结构,降低浆体流动性^[26]。上述分析都说明了钙矾石的快速形成是该矿物促凝剂促使水泥浆快速凝结的重要原因之一。除此之外,水泥浆液相中的 Ca^{2+} 由于AFt的大量形成而被持续消耗,从而使其在浆液中的浓度快速降低,这可有效推动 C_3S 快速溶解并加速水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的生成。上述两个过程的进行都可缩短水泥浆的初凝与终凝时间并提高早期强度。第二,矿物促凝剂中含有的 SiO_2 粒子具有极高的比表面积和表面活性^[27],可为水泥水化产物(如C-S-H凝胶)提供大量成核位点,降低C-S-H成核能垒,加速水化反应的进程,缩短水泥浆的诱导期,从而促进水泥浆体凝结^[28]。第三,制备的矿物促凝剂pH值低(约为2.51)、酸性强,等比例替代水泥后会降低水泥浆体的pH值。随着矿物促凝剂用量的增加和水泥的减少,酸性环境会更加显著,这可进一步促进 C_3S 和 C_2S 等矿物相的水化进程,从

而缩短凝结时间并提高早期强度。第四,矿物促凝剂的加入会显著改变水泥浆的流变特性。从图 8 可知,随着剪切速率增加,内掺不同质量比促凝剂的水泥浆剪切应力均呈上升趋势,符合宾汉姆流体的流变特性。但从不同矿物促凝剂掺量的曲线来看,随着矿物促凝剂内掺质量比的增加,浆体的屈服应力和塑性黏度均线性增大。从表 3 可知,随着矿物促凝剂内掺质量比从 0 增加至 30%,水泥浆的屈服应力从 200.10 Pa 显著提升至 537.03 Pa。屈服应力的增加说明浆体开始流动所需的最小剪切应力增加,浆体的流动性随矿物促凝剂掺量增加而降低。同时,随矿物促凝剂掺量的增加,浆体的塑性黏度从空白组的 1.11 Pa·s 加到 2.24 Pa·s,说明浆体抵抗剪切变形的能力增强,黏度升高。这与图 9 所示采用圆模测定的浆体流动扩展度随矿物促凝剂掺量降低的规律一致。浆体黏度的升高和流动度的降低,一方面是由于钙矾石的快速形成在水泥浆中形成的三维网状结构所致,另一方面是由于矿物促凝剂中含有的 SiO_2 表面通常带电,会吸附水泥颗粒并形成絮凝结构并造成自由水减少,从而表现为流动度下降、黏度增大和凝结时间缩短。总之,矿物促凝剂中硫酸铝与二氧化硅通过促进 AFt 快速生成、降低 C-S-H 成核能垒、降低体系 pH 值与增大浆体黏度,共同实现对水泥的促凝和早强。

图 10 所示为不同矿物促凝剂掺量下水泥抗压强度随养护龄期的变化规律。结果表明,在相同龄期时,随着矿物促凝剂取代水泥比例的增加,水泥石的抗压强度呈先增大后降低的变化规律。在研究范围内,当矿物促凝剂以 10% 的质量比等量取代水泥时,水泥石各水化龄期的抗压强度达到最大值,且与空白组相比,其 1、3 d 抗压强度变化并不明显,而 7、28 d 的抗压强度都有明显提升。当促凝剂取代水泥的质量增加到 20% 时,水泥石早龄期(1、3 d)的抗压强度与空白组相当,但 7、28 d 龄期的强度仍明显高于空白组。当矿物促凝剂取代水泥的质量继续增加到 30% 时,相应水泥石早龄期(1、3、7 d)的抗压强度都低于空白组,但其 28 d 抗压强度与空白组相比仍略有增加。因此,制备的矿物促凝剂在 10% 掺量下不仅可以等比例取代水泥,且能起到良好的增强效果。尤其是,在以 10% 的质量比取代水泥时,所制备水泥石的 28 d 抗压强度从空白组的 41.2 MPa 增加到 49.2 MPa,增幅达到了 16.7%;即使矿物促凝剂取代水泥质量达到 30% 时,所制备水泥石的 28 d 抗压强度仍略高于空白组。可见,该矿物促凝剂可促进水泥石后期强度稳定发展,从而避免出现传统促凝剂常见的后期强度



(a) 无促凝剂水泥净浆的 XRD 图



(b) 含 10% 矿物促凝剂水泥净浆的 XRD 谱

图 6 矿物促凝剂对不同龄期水泥水化产物组成的影响
Fig.6 Effect of accelerator on cement hydration products at different ages

倒缩问题。上述实验结果也说明酸浸处理可有效解决大掺量煅烧高岭土应用于水泥基材料时普遍面临的强度下降问题^[29-31]。

与纯水泥各龄期水化产物的组成相比(图 6(a)),掺矿物促凝剂水泥相应龄期水化产物(图 6(b))中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 XRD 衍射峰明显减弱。这主要是由于矿物促凝剂中的无定形 SiO_2 具有高火山灰活性,能与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应,持续生成 C-S-H 凝胶。这一反应在水泥水化 28 d 以后仍可进行。同时,由于矿物促凝剂中无定形 SiO_2 粒子粒径较小,其可填充水泥颗粒间及水化产物间的微小孔隙,降低孔隙率并细化孔径,优化水泥石的微观结构,增强颗粒间结合力。这都有效保证了掺矿物促凝剂水泥石的后期强度发展。但当所制备的促凝剂取代水泥的质量比超过 20% 时,

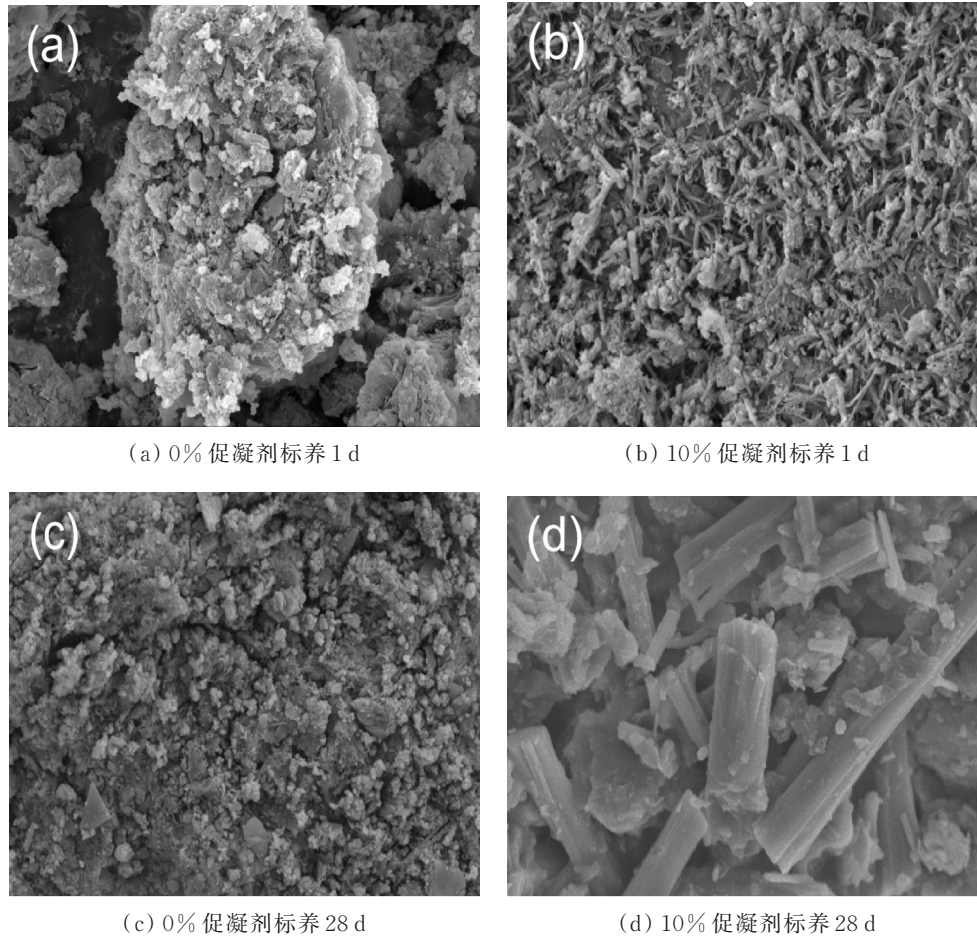


图 7 矿物促凝剂对水泥水化产物微观形貌的影响 (SEM)

Fig.7 Effect of mineral setting accelerator on the microstructure of cement hydration products (SEM)

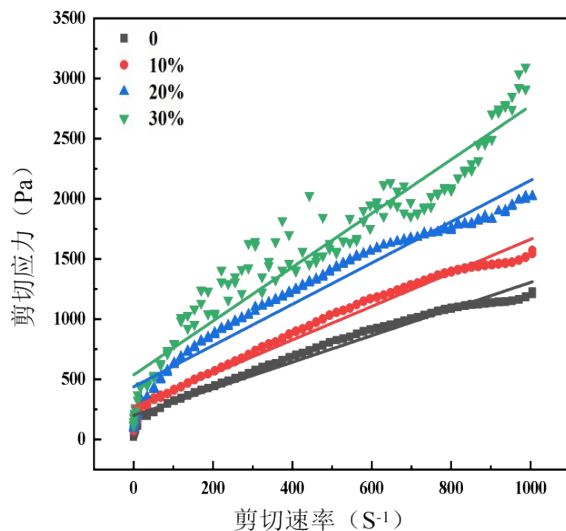


图 8 矿物促凝剂掺量对水泥浆流变性的影响

Fig.8 Effect of mineral setting accelerator dosage on the fluidity of the cement paste

胶材体系中水泥用量的减少,会导致早期抗压强度的降低。

2.3 矿物促凝剂对水泥胶砂干缩性能的影响

传统促凝剂虽能有效加快水泥水化、缩短凝结时间,但普遍存在干缩率增大的缺陷,这易导致水

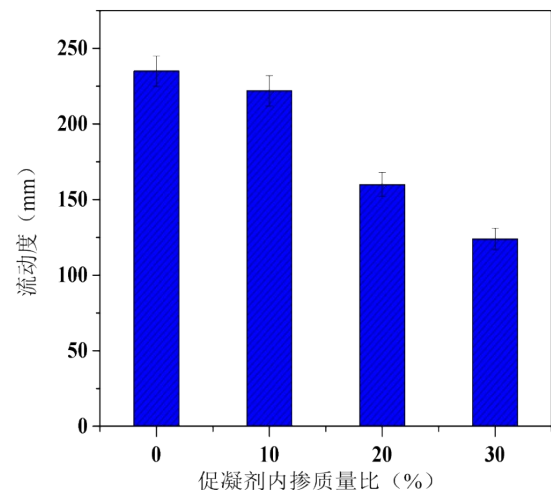


图 9 矿物促凝剂掺量对水泥浆流动度的影响

Fig.9 Effect of accelerator dosage on the rheology of cement paste

泥基材料尺寸稳定性变差、开裂风险增加、耐久性下降^[32-33]。因此,降低促凝剂对干燥收缩的负面影响,对其在高性能、长寿命水泥基材料中的应用至关重要。图 11 对比了不同质量掺量(0、10%、20%、30%)矿物促凝剂等比例取代水泥时对水泥胶砂干缩率的影响。结果显示,内掺不同量促凝剂胶砂的

表 3 基于宾汉姆模型拟合得到的不同浆体的流变学参数
Table 3 Rheological parameters obtained by fitting flow-sweep test data to the Bingham model

掺量/%	屈服应力/Pa	拟合方程	R ²
0	200.10±9.57	y=200.09+1.11x	0.97
10	270.23±11.15	y=270.22+1.39x	0.98
20	438.13±20.22	y=438.11+1.72x	0.95
30	537.03±32.78	y=537.03+2.24x	0.93

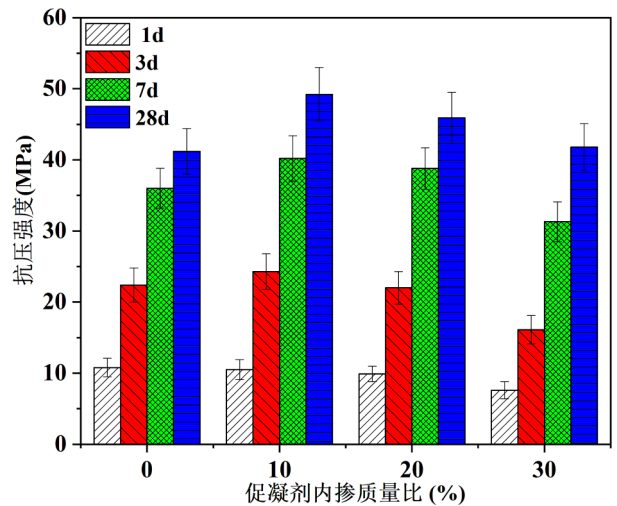


图 10 矿物促凝剂掺量对不同龄期水泥净浆抗压强度的影响
Fig.10 Effect of mineral setting accelerator dosage on the compressive strength of cement paste at different ages

干燥收缩发展规律与空白组基本一致,其收缩发展过程都可划分为3个阶段:初始快速收缩阶段、减速收缩阶段及最终收缩稳定阶段。在初始快速收缩阶段(0~20 d),掺量0、10%、20%和30%组的干燥收缩率分别为0.070%、0.071%、0.073%和0.076%,组间差异较小;进入第2阶段(20~40 d)后,收缩速率明显减缓,各组收缩率分别发展至0.074%、0.075%、0.076%和0.080%,随后逐渐趋于稳定。不同矿物促凝剂掺量组收缩稳定时收缩率均在0.075%~0.080%范围内,彼此差异极小,且各组均在30~40 d内达到体积稳定状态,未随矿物促凝剂掺量变化产生明显波动。综上,该矿物促凝剂对水泥基材料干燥收缩的影响较小,其在使用过程中可有效保证水泥胶砂的体积稳定。

为了定量预测掺矿物促凝剂水泥胶砂干缩变形的发展规律,采用式(3)的水泥基材料干燥收缩模型^[34]对图 11 中干缩率与时间的关系数据进行拟合,回归参数列于表 4。

$$\Delta L = \frac{at^b}{(c+t^b)}$$

(3)

式中:a、b、c为参数;ΔL为不同矿物促凝剂掺量水泥胶砂的干燥收缩率,%;t为测试时间,d。

由表 4 可见,实验结果与模型预测之间具有强

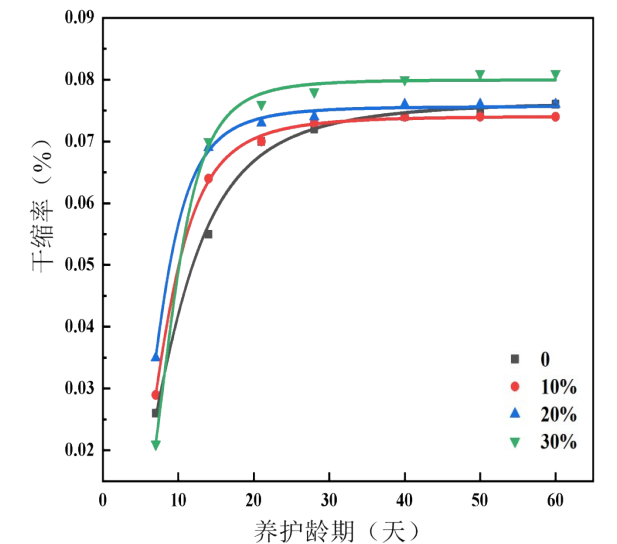


图 11 矿物促凝剂掺量对水泥胶砂干缩性能的影响
Fig.11 Influence of mineral setting accelerator content on the drying shrinkage of cement mortar

表 4 不同矿物促凝剂掺量下水泥胶砂干缩模型拟合参数
Table 4 Fitting parameters of the drying shrinkage model for cement mortar with different mineral setting accelerator dosages

掺量/%	a	b	c	R ²
0	0.077	2.489	253.295	0.994
10	0.074	3.220	827.795	0.999
20	0.076	3.465	983.567	0.997
30	0.079	4.155	9 014.859	0.996

相关性,模型的R²都超过了0.99。图 1 中的拟合曲线(实线)表明,上述用于描述普通水泥基材料干燥收缩行为的数学模型,同样能有效预测和描述掺不同矿物促凝剂的水泥胶砂干燥收缩发展规律。

水泥石干缩的本质是水分蒸发后毛细孔负压引发的体积收缩。提高水泥石中 C-S-H 凝胶的密实度和水泥石的弹性模量可有效降低干缩率。该矿物促凝剂之所以未显著增加水泥石的干缩率,主要是由于以下几方面的原因:第一,矿物促凝剂中无定形 SiO₂ 的火山灰反应形成的补充性 C-S-H 凝胶可有效细化水泥石的孔结构、提高水泥石的密实度。同时,由于矿物促凝剂的硅含量高,其掺入降低了胶凝体系中 C-S-H 凝胶的钙硅比(Ca/Si)。Ca/Si 的降低促进了硅氧四面体的聚合,增加了 C-S-H 凝胶中硅氧链的长度,进而使 C-S-H 凝胶结构更加致密^[35-36]。C-S-H 凝胶的致密化可有效减少水泥石的收缩率。第二,图 12 所示为不同矿物促凝剂掺量下水泥石的应力-应变曲线。从图 12 可知,随着促凝剂掺量的增加,水泥石破坏过程中应力-应变曲线的斜率(即弹性模量)明显增加。这主要是由于含矿物促凝剂水泥石中 C-S-H 凝胶密度的增加

以及硅氧链的增长显著提高了水泥石的弹性模量,这可显著抑制水泥石干缩的发生。第三,与传统高碱性促凝剂不同,煤矸石基矿物促凝剂因碱含量低,避免了大量强碱性离子(Na^+ 、 K^+)的引入,从而防止了C-S-H凝胶因 Ca^{2+} 置换和 SiO_4^{4-} 链断裂而发生的分解与结构疏松^[37-38],故不会显著增加水泥石的干燥收缩。第三,煤矸石基矿物促凝剂溶出的 Al^{3+} 与 SO_4^{2-} 可与水泥浆中的氢氧化钙结合生成具有微膨胀特性的针棒状AFt(如图8d所示),这在一定程度上可补偿水泥石的干燥收缩。

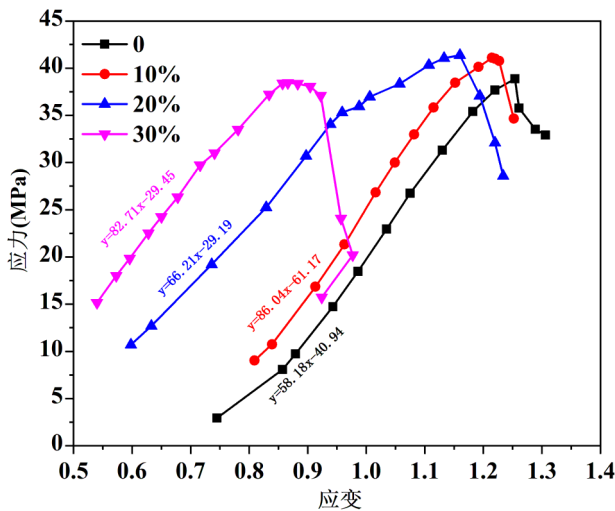


图 12 不同矿物促凝剂掺量下水泥石的应力-应变曲线

Fig.12 Stress-strain curves of cement paste with different mineral setting accelerator dosages

3 结论

1)采用煅烧活化和一步酸浸法制备水泥混凝土用煤矸石基矿物促凝剂。通过单因素实验确定了最优酸浸工艺参数:硫酸浓度 1.0 mol/L、液固质量比 3:1、反应温度 95 °C、反应时间 4 h。在此条件下制备的矿物促凝剂 pH 值约为 2.51,主要促凝组分为碱式硫酸铝和无定形二氧化硅。

2)该矿物促凝剂具有优异的促凝和早强性能。随着掺量增加,水泥浆初、终凝时间均呈显著线性缩短。以 10% 比例等质量替代水泥时,各龄期抗压强度均达到最大值,28 d 抗压强度较基准组提升 16.7%;即使内掺比例增加到 30%,其 28 d 强度仍略高于基准组,有效克服了传统促凝剂后期强度倒缩的缺陷。

3)该矿物促凝剂有效改善了水泥基材料的体积稳定性。与传统促凝剂不同,掺入该矿物促凝剂的水泥胶砂干燥收缩率与基准组接近,最终稳定收缩率在 0.075%~0.080% 之间,无收缩增大现象发生。这主要归因于矿物促凝剂引入的活性 SiO_2 通过火山灰反应和降低 C-S-H 凝胶的钙硅比,提高了

水泥石的密实度和弹性模量,且矿物促凝剂的低碱特性避免了强碱离子对凝胶结构的破坏。

4)利用煤矸石制备无氯低碱矿物促凝剂,实现了煤矸石的高值化利用,不仅具有显著的环保效益,也为新型水泥促凝剂的制备提供了新的技术思路。

参考文献

- [1] GB 50666—2011 混凝土结构工程施工规范[S]. GB 50666—2011 Code for construction of concrete structures[S]. (in Chinese)
- [2] Wang Y F, Lei L, Liu J H, et al. Accelerators for normal concrete: a critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 134: 104762.
- [3] 董必钦, 张泉, 刘源涛, 等. 复合促凝剂对 CFBFA 基泡沫混凝土性能的影响[J]. 深圳大学学报(理工版), 2025, 42(1): 1-9. Dong B Q, Zhang X, Liu Y T, et al. Effect of hybrid accelerator on the property of CFBFA-based foamed concrete[J]. Journal of Shenzhen University (Science and Engineering), 2025, 42(1): 1-9. (in Chinese)
- [4] Raval A D, Patel C G. The influence of accelerators on compressive strength and setting time of cement to achieve high early strength for 3D concrete printing technology[J/OL]. Materials Today: Proceedings, 2024-05-11. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785324003328>.
- [5] Saeed H. A review study of the use of calcium chloride in concrete[J]. Journal of Engineering and Sustainable Development, 2023, 27(3): 339-349.
- [6] Ramachandran V S. Accelerators[M]//Concrete Admixtures Handbook. Amsterdam: Elsevier, 1996: 185-285.
- [7] Wan Z M, He T S. Chemical admixtures for concrete: Effects of accelerators on the volume stability of cement-based materials[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 106256.
- [8] Xie X B, Wan Z M, Zheng B G, et al. Effects of curing temperature on setting/hardening characteristics, mechanical properties, and shrinkage of mortar incorporating various accelerators[J]. Drying Technology, 2025, 43(13): 1914-1933.
- [9] 原野, 宋慧平, 张圆圆, 等. 煤矸石综合利用政策及生态回填技术进展[J]. 环境工程技术学报, 2025, 15(3): 788-797. Yuan Y, Song H P, Zhang Y Y, et al. Recent developments in coal gangue comprehensive utilization policies and ecological backfilling technology[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2025, 15(3): 788-797. (in Chinese)

- [10] 王玉涛. 煤矸石固废无害化处置与资源化综合利用现状与展望[J]. 煤田地质与勘探, 2022, 50(10): 54-66.
Wang Y T. Status and prospect of harmless disposal and resource comprehensive utilization of solid waste of coal gangue[J]. Coal Geology & Exploration, 2022, 50(10): 54-66. (in Chinese)
- [11] 侯波, 马超, 田向勤, 等. 实现我国煤矸石“无废”化目标的路径研究[J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(5): 1948-1957.
Hou B, Ma C, Tian X Q, et al. Research on the path to achieve the goal of realizing “zero-waste” of coal gangue in China[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(5): 1948-1957. (in Chinese)
- [12] 王萧萧, 张浩东, 朝鲁门, 等. 煤矸石-粉煤灰细骨料的制备及保温性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(8): 2924-2932.
Wang X X, Zhang H D, Chao L M, et al. Preparation and thermal insulation performance of coal gangue-fly ash fine aggregate[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2025, 44(8): 2924-2932. (in Chinese)
- [13] 万小梅, 李辉, 朱亚光, 等. 基于工业固废进行矿山胶结充填的应用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 118-127.
Wan X M, Li H, Zhu Y G, et al. Application and research progress of cementitious filling with industrial solid wastes in mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 118-127. (in Chinese)
- [14] Wang A G, Pan Y H, Zhao J, et al. Research progress of resourceful and efficient utilization of coal gangue in the field of building materials[J]. Journal of Building Engineering, 2025, 99: 111526.
- [15] 朱磊, 古文哲, 何志伟, 等. 煤矸石综合利用现状及高值化利用途径探索: 以中国中煤能源集团有限公司为例[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 104-124.
Zhu L, Gu W Z, He Z W, et al. Current situation of comprehensive utilization of coal gangue and exploration of ways of high-value utilization: a case study of China National Coal Group Corporation[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 104-124. (in Chinese)
- [16] 贾建慧, 马宁, 董阳, 等. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(增刊1): 36-45.
Jia J H, Ma N, Dong Y, et al. Review on the comprehensive utilization of coal gangue[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(Sup 1): 36-45. (in Chinese)
- [17] Liu D S, Lv L, Cao W Z, et al. Development of a rapid-hardening cement for low-shrinkage foamed concrete production: Synergistic activation of $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for calcined coal gangue[J]. Construction and Building Materials, 2026, 506: 144979.
- [18] GB/T 35159—2017 喷射混凝土用速凝剂[S].
GB/T 35159—2017 Flash setting admixtures for shotcrete[S]. (in Chinese)
- [19] Fan W T, Chen Y, Zhang R X, et al. Impacts of thermal activation on physical properties of coal gangue: integration of microstructural and leaching data[J]. Buildings, 2025, 15(2): 159.
- [20] Zhang K F, Yang Y X, Li H. Cementitious properties of coal-based metakaolin prepared from coal gangue via Fe_3O_4 -assisted microwave activation[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 448: 141277.
- [21] Ilic B, Mitrovic A, Milicic L. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin[J]. Hemijska Industrija, 2010, 64(4): 351-356.
- [22] 刘维海, 李淑敏, 武泽民, 等. 煤矸石酸碱一步催化法制备 SiO_2 气凝胶[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 165-171.
Liu W H, Li S M, Wu Z M, et al. Preparation of SiO_2 aerogel from coal gangue by one-step acid-base catalytic method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(1): 165-171. (in Chinese)
- [23] 孔德顺, 肖杰, 吴红, 等. 煤矸石碱熔提取白炭黑的研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(2): 114-116, 131.
Kong D S, Xiao J, Wu H, et al. Study on extracting silica from the coal gangue by alkali fusion[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(2): 114-116, 131. (in Chinese)
- [24] 宋旭艳, 张康, 韩静云, 等. 热活化煤矸石的火山灰效应及其对水泥性能的影响[J]. 材料导报, 2011, 25(22): 118-121, 129.
Song X Y, Zhang K, Han J Y, et al. Effect of thermal activated coal gangue on pozzolanic effect and cement properties[J]. Materials Reports, 2011, 25(22): 118-121, 129. (in Chinese)
- [25] 但建明, 王培铭. 煤矸石细度和掺量对水泥性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(1): 77-82.
Dan J M, Wang P M. Influence of fineness and content of coal gangue on properties of cement pastes[J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(1): 77-82. (in Chinese)
- [26] Zhang Z W, Niu M D, Liu Z T, et al. The mechanism of accelerator types on calcium leaching in shotcrete[J]. Construction and Building Materials, 2024, 457: 139353.
- [27] Kong D S, Gao Y, Song S J, et al. Kinetics and mechanism of SiO_2 extraction from acid-leached coal gangue residue by alkaline hydrothermal treatment[J]. Materials, 2024, 17(17): 4168.
- [28] Bai S, Guan X C, Li H, et al. Effect of the specific surface area of nano-silica particle on the properties of cement paste[J]. Powder Technology, 2021, 392: 680-689.
- [29] Garba M J, Tian Y, Xie Z L, et al. Effect of accelerators on the long-term performance of shotcrete and its improvement strategies: a review[J]. Journal of

- Building Engineering, 2024, 89: 109364.
- [30] 刘渊. 基于煅烧煤矸石的复合水泥强度研究[J]. 水泥工程, 2023(4): 19-20, 28.
- Liu Y. Strength investigation of composite cement prepared with calcined coal gangue[J]. Cement Engineering, 2023(4): 19-20, 28. (in Chinese)
- [31] 王朝蓬, 杨洋, 刘宇鹏, 等. 煤矸石制备水泥辅助胶凝材料的应用研究[J]. 水泥工程, 2023(5): 1-4.
- Wang Z P, Yang Y, Liu Y P, et al. Research on the application of coal gangue to prepare cement assisted cementitious materials[J]. Cement Engineering, 2023(5): 1-4. (in Chinese)
- [32] 周梅, 瞿宏霖, 赵华民, 等. 煅烧煤矸石粉对混凝土工作性和强度的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(1): 273-279.
- Zhou M, Qu H L, Zhao H M, et al. Effect of calcined coal gangue powder on workability and strength of concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(1): 273-279. (in Chinese)
- [33] Wang J H, Wang J X, Gao Y, et al. Effect of accelerator dosage on the moisture transfer properties of shotcrete: From the perspective of pore structures[J]. Construction and Building Materials, 2025, 493: 143113.
- [34] 关蕾蕾, 陈永贵, 叶为民, 等. 泡沫混凝土收缩及其抑制方法研究进展[J]. 土木工程学报, 2023, 56(3): 32-43.
- Guan L L, Chen Y G, Ye W M, et al. Research developments in shrinkage and shrinkage inhibition methods of foamed concrete[J]. China Civil Engineering Journal, 2023, 56(3): 32-43. (in Chinese)
- [35] Madadi A, Wei J Q. New insights into the role of Ca/Si ratio in regulating the formation, phase evolution, atomic structure, and macro-performance of calcium silicate hydrates[J]. Journal of Building Engineering, 2026, 119: 115170.
- [36] Pelisser F, Gleize P J P, Mikowski A. Effect of the Ca/Si molar ratio on the micro/nanomechanical properties of synthetic C-S-H measured by nanoindentation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(32): 17219-17227.
- [37] L'Hôpital E, Lothenbach B, Scrivener K, et al. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H)[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 85: 122-136.
- [38] Yan Y R, Yang S Y, Miron G D, et al. Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (C-S-H) [J]. Cement and Concrete Research, 2022, 151: 106636.

(编辑 XXX)