



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202112190 中图分类号 TB32 文献标识码 A

徐晓珊, 吴锋, 李辉. 煤化工高盐废水拌合水泥制备生态胶凝材料的

性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1909-1916. [XU Xiaoshan, WU Feng, LI Hui. Properties of eco-cementitious materials prepared by mixing cement with high-salt wastewater from coal chemical industry[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(6): 1909-1916.]

# 煤化工高盐废水拌合水泥制备生态胶凝材料的性能

徐晓珊<sup>1</sup>, 吴锋<sup>1,2,3</sup>, 李辉<sup>1,2,3</sup>✉

1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 教育部生态水泥工程研究中心, 西安 710055; 3. 陕西省生态水泥混凝土工程技术研究中心, 西安 710055

**摘要** 针对目前处理高盐废水成本较高且处理不彻底等问题, 采用掺入高盐废水拌合水泥制备生态胶凝材料的方法, 以达处理和利用高盐废水的目的。同时, 探究了不同养护温度下不同掺量高盐废水拌合水泥制备的生态胶凝材料的相关性能。结果表明, 高盐废水的掺入可以有效促进水泥拌和过程中 C-S-H 凝胶和 Friedel's 盐、钙矾石的生成, 进而优化试样内部的孔隙结构。这不仅有利于胶凝材料强度的发展, 而且可以减少危害物的浸出。在常温养护条件下, 掺入 50% 高盐废水拌合水泥制备的生态胶凝材料的 28 d 抗压强度可以达到 55.5 MPa, 且对重金属元素的固化率可以达到 50% 以上。本研究结果可为煤化工高盐废水拌合水泥制备生态胶凝材料提供参考。  
**关键词** 无机非金属; 高盐废水; 水化产物; 氯盐; 硫酸盐

煤化工是煤炭清洁利用的主要方式, 但煤化工在煤炭催化裂解为产品的过程中会产生大量煤化工废水。大规模发展的煤化工产业用水量高达  $2 \sim 3 \times 10^7 \text{ m}^3$ , 每年产生近  $4.75 \times 10^8 \text{ t}$  的煤化工高盐废水<sup>[1]</sup>。高盐废水中含有许多无机含盐离子、重金属物质和有机杂物, 成分比较复杂, 可生化性较差, 大量存储会带来严重的污染, 危害环境。

煤气化废水是在使用气化炉生产煤气的洗涤、冷凝、分馏工序中产生的废水<sup>[2]</sup>。煤气化废水经过初步气浮、混凝、过滤等步骤后进入膜浓缩系统进行超滤和反渗透, 后续通过蒸发结晶工艺进行进一步的提浓和固化<sup>[1]</sup>。现阶段, 高盐废水的处理方式多为蒸发结晶、膜分离技术等, 这些处理方式普遍存在于处理成本较高、得到的结晶盐成分复杂难以利用的问题。随着我国对工业含盐废水排放标准的不断提高, 煤化工企业实现含盐废水零排放是未来的发展方向<sup>[2]</sup>。

多项研究表明, 建筑工业废水可以被用作混凝土拌合水来使用。何春玫等<sup>[3]</sup>采用水泥固化法处理高校实验废水, 将重金属离子与有机污染物以不溶性沉淀, 络合物等形式固封于水泥固溶体中, 从而有效降低实验废水污染环境的危害。向亚军<sup>[4]</sup>通过掺入粉煤灰, 河砂等形成固溶体, 用水泥固化电厂脱硫废水。MOJAPELO 等<sup>[5]</sup>发现, 混凝土可以固化废水中的污染物, 且废水的加入

收稿日期: 2021-12-27; 录用日期: 2022-04-05

基金项目: 国家省部共建西部绿色建筑国家重点实验室资助项目 (LSZZ202021); 国家自然科学基金海外及港澳学者合作研究基金资助项目 (Z20180222)

第一作者: 徐晓珊 (1996—), 女, 硕士研究生, 514515799@qq.com; ✉通信作者: 李辉 (1971—), 女, 博士, 教授, sunshineli@vip.sina.com

可以减少饮用水的使用。煤化工高盐废水中含有一定量的硫酸盐与氯盐，硫酸盐与氯盐在和水泥内掺时会加速水泥水化提高早期强度，是无机盐型早强剂，且反应产生的水化产物不会膨胀破坏，而使结构更加密实<sup>[6]</sup>。BALONIS等<sup>[7]</sup>发现，体系中Cl<sup>-</sup>浓度较低时，可与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>发生置换反应形成Kuzel's盐，而Cl<sup>-</sup>浓度过高则可形成Friedel's盐。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与体系中C<sub>3</sub>A形成AFt，从而引起体系宏观上表现出体积更密实或在微观上封闭孔隙或两者兼有。张路等<sup>[8]</sup>发现，在有硫酸钠存在的情况下，加速了水泥水化，水化早期硫酸钠能够在一定程度上细化毛细孔，且细小孔隙数量和硫酸钠掺量呈正相关。曹文章等<sup>[9]</sup>发现，NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对水泥水化具有交互作用，同时掺入可以显著地缩短水泥的进程。

基于高盐废水难以处理以及我国西部水资源短缺的现状，本研究将高盐废水作为拌合水，按照不同掺量在不同养护温度下与胶凝材料进行拌合制备砂浆与净浆试块，研究观察后续试块宏观力学及微观性能的变化；并研究水化产物对胶凝材料微观结构的影响。本研究拟实现在不降低胶凝材料性能的同时，利用高盐废水作为拌合水的目标，以为高盐废水的利用提供一种新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

1) 基准水泥。实验所用基准水泥为95%的熟料加入5%的石膏混合磨制而成，其组成如表1所示，其物理性能如表2所示。

2) 高盐废水。本实验所用到的高盐废水取自某煤业公司，高盐废水中阴、阳离子种类及含量如表3所示。总氮的测定采用流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法，氨氮、总磷的测定采用哈希多功能参数测试仪，其余阴离子的测定方法均采用离子色谱法。阳离子浓度的测定采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)。

表1 基准水泥化学分析结果 %  
Table 1 Chemical composition of cement %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> Oeq	f-CaO	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	其他
20.58	5.03	63.32	3.38	2.01	0.55	0.68	2.06	0.018	1.76

表2 基准水泥物理性能检测结果  
Table 2 Physical properties of cement

比表面积/ (m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	标准 稠度/%	凝结时间/min		抗折强度/Mpa			抗压强度/Mpa		
		初凝	终凝	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
354	24.60	98	157	6.2	7.6	9.4	27.6	38.5	53.8

表3 高盐废水化学组成

Table 3 Chemical composition of high-salt wastewater mg·L<sup>-1</sup>

硫酸盐	氯盐	磷酸盐	总磷	硝氮	亚硝氮	氨氮	总氮	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
61.44	84.70	21.10	25.96	1 145.00	92.34	25.58	1 283.00	0.12	0.33	0.47	0.17	0.56	0.02	—

注：“—”表示待测样元素质量浓度低于检出限。

### 1.2 实验方法

1) 净浆与砂浆的配比与制备。净浆试块的配比如表4所示，水胶比为0.4。将配好的拌合水倒入水泥净浆搅拌机(NJ-160A型，无锡市锡仪建材仪器厂)中，将称量好的基准水泥倒入锅中，搅拌均匀后倒入20 mm×20 mm×20 mm试模，24 h后脱模。脱模后的试样置于不同养护温度的养护箱中养护3、7、28、56、90 d后取出。取出后的样品夹碎后置于带盖塑料瓶中加入无水乙醇终止水化，每隔2 d换1次无水乙醇，更换2~3次即可备用。

砂浆试块的配比如表5所示，水胶比为

表4 净浆水泥胶体配比  
Table 4 Water cement ratio of paste

高盐废水掺量	水泥质量/g	去离子水质量/g	高盐废水质量/g
0	550	220	0
50%	550	110	110
100%	550	0	220

0.5。采用水泥胶砂搅拌机(JJ-5型,无锡市锡仪建材仪器厂)进行搅拌,采用40 mm×40 mm×160 mm三联模成型。试样养护24 h后脱模,砂浆试样置于养护箱中养护3、7、28、56、90 d后取出。

2) 养护温度。在水泥恒温恒湿标准养护箱(HBY-40B型,无锡市锡仪建材仪器厂)内进行标准养护。在水泥砼快速养护箱(A型,上海路达实验仪器有限公司)中放入没过加热棒的水量后将温度设置为60℃后进行高温养护。

3) 表征和检测方法。参考GB/T 2419-2005《水泥胶砂流动度测定方法》<sup>[10]</sup>,采用水泥胶砂流动度测定仪(NLD-3型,无锡市迈方仪器设备有限公司)测定不同高盐废水掺量的拌合水对胶凝材料流动度的影响;参考GBT1346-2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》<sup>[11]</sup>,进行净浆凝结时间测试,分析不同高盐废水掺量的拌合水和不同养护温度对胶凝材料凝结时间的影响;采用电动式压力测试机(YMA-300型,绍兴市肯特机械电子有限公司)配合水泥胶砂抗压夹具测试胶凝材料抗压强度;采用X射线衍射仪(D/MAX-2200型,日本理学公司)分析物料的矿物组成;采用扫描电子显微镜(GeminiSEM500型,上海卡尔蔡司管理有限公司)观察不同水化龄期产物的微观形貌;采用同步热分析系统(TGA/DSC1/1600型,梅特勒-托利多仪器)进行热重分析;采用OPTIMA 8000DV型电感耦合等离子发射光谱仪定量分析不同浓度高盐废水与有害重金属浸出液中重金属含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动度

对高盐废水掺量分别为0、50%、100%,水灰比为0.5的3组砂浆试样在标准养护温度下进行流动度试验。结果如图1所示,未掺入高盐废水的空白组初始流动度最高,与掺入50%高盐废水的试样组流动度相同。这说明,掺入50%高盐废水不会降低试样流动度。掺入100%高盐废水试样组流动度最低,相较于空白组有大幅降低。这说明,掺入100%的高盐废水对初始流动度有不利影响。可见,过量高盐废水的掺入增加了矿物相离子以及作为无机盐型早强剂的氯盐和硫酸盐的含量,增加了絮凝结构的生成量,导致絮凝水含量升高、自由水含量降低;同时,促进了水化反应的进行,生成了更多的钙矾石,消耗更多的自由水。但是,掺入50%的高盐废水并不会影响试样的流动度。这说明,适量的高盐废水掺比并不会导致胶凝材料的工作性能的改变。

### 2.2 凝结时间

不同废水掺量,水胶比为0.4的胶凝材料在不同养护温度下的凝结时间如图2所示。由图2可见,随着废水掺量的增加,胶凝材料的凝结时间逐渐减少,但还在正常凝结时间范围内,高盐废水对水泥试样表现出促凝作用。这可能是因为,高盐废水中的氯盐和硫酸盐作为无机早强剂促进

表5 砂浆水泥胶体配比  
Table 5 Mortar water cement ratio

高盐废水掺量	水泥质量/g	砂子质量/g	去离子水质量/g	高盐废水质量/g
0	450	1 350	225.0	0
50%	450	1 350	112.5	112.5
100%	450	1 350	0	225.0

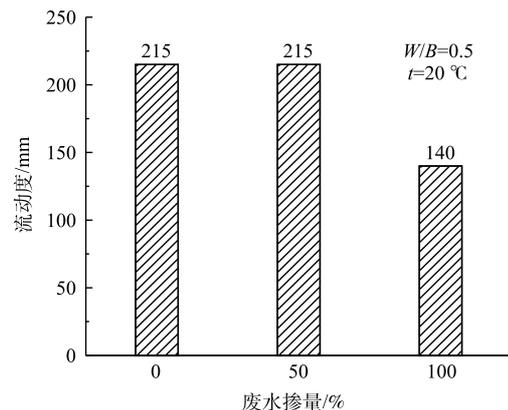


图1 不同废水掺量砂浆流动度

Fig. 1 Fluidity of mortar with different wastewater content

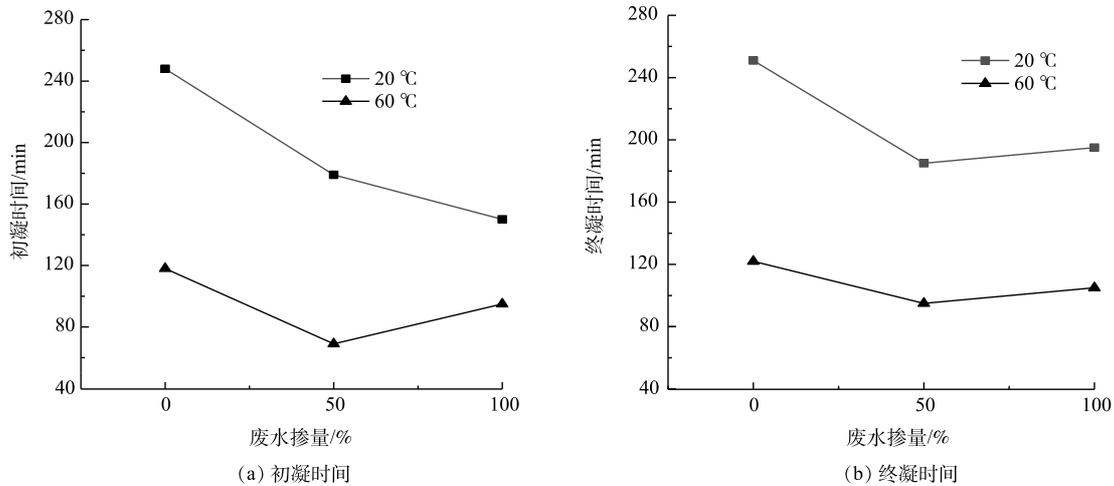


图2 不同废水掺量胶凝材料在不同养护温度下凝结时间对比

Fig. 2 Comparison of setting time of cementitious materials with different wastewater content at different curing temperatures

激发了胶凝材料早期反应，与液相中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  发生反应，消耗  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  后生成钙矾石，促进了  $\text{C}_3\text{S}$  的水化。但是，掺入 100% 的高盐废水的胶凝材料凝结时间没有掺入 50% 高盐废水的胶凝材料凝结时间长。这可能是因为，高掺量高盐废水抑制了胶凝材料的凝结。同时，养护温度的升高会缩短胶凝材料凝结时间，故致使胶凝材料的初、终凝时间均变快。

### 2.3 抗压强度

在 20 和 60 °C 养护温度下，测定水胶比为 0.5 的砂浆试块在不同龄期的抗压强度，以表征生态胶凝材料的宏观性能。生态胶凝材料抗压强度随高盐废水掺量变化的规律如图 3 所示。由图 3(a) 可知，在 20 °C 养护温度下，废水掺量为 50% 的试样组早期抗压强度相较于空白组 (未掺高盐废水，即纯水泥组) 有明显上升，在 7 d 时，抗压强度高于空白组的比例达到 10%，整体抗压强度略高于空白组，可以达到 55.5 MPa。废水掺量 100% 的试样组整体抗压强度较低，在 28 d 时抗压强度低于空白组的比例达到 25%。这说明，100% 高盐废水不利于胶凝材料强度发展。由图 3(b) 可知，在 60 °C 养护温度下，废水掺量为 50% 的试样组与空白组相比，整体抗压强度均有小幅降低，在 7、90 d 时，降低幅度分别为 9.7% 和 7.9%。废水掺量为 100% 的试样组抗压强度降低的趋势较为明显，在 7、90 d 时，抗压强度降低幅度分别为 42% 和 34%，但此掺量试样的整体强度呈现上升趋势

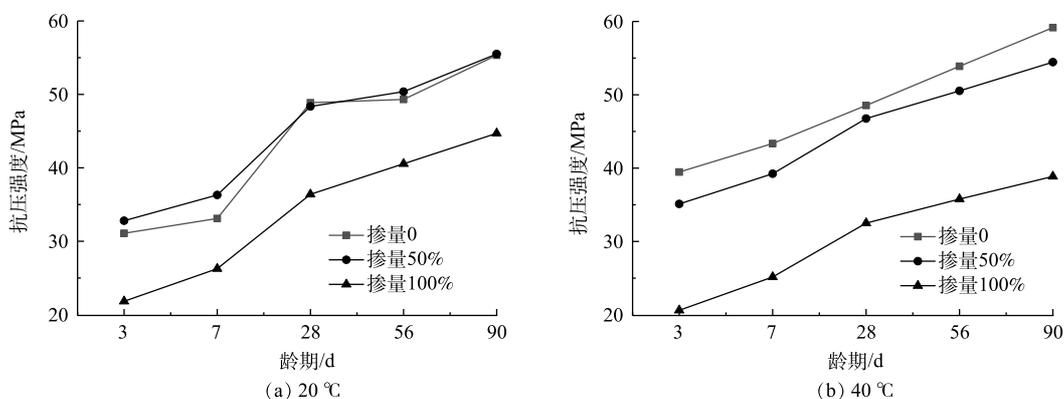


图3 同一养护温度下不同废水掺量试块在不同龄期下的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of test blocks with different waste water contents at different ages at the same curing temperature

势。可以看出，高温不利于废水掺量 100% 的试样养护。发生这种现象的原因可能是，高盐废水掺量过多和过高的养护温度，从而阻碍了水泥水化进程。

### 2.4 XRD 分析

图 4、图 5 为在同一养护温度下，高盐废水掺量为 0、50%、100% 的净浆试样养护至 3、28、90 d 龄期下的水化产物 XRD 图谱。由图 4 可知，养护温度为 20 °C 时，在水化早期 (3 d)，纯水泥试样有大量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{CaSO}_4$  的衍射峰不太明显，而掺入高盐废水的试样中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  衍射峰有较明显降低的趋势， $\text{CaSO}_4$  的衍射峰有所升高。这说明，高盐废水的掺入可以促进系统早期反应。AFm 与 AFt 的衍射峰分别位于 9.9° 与 9.2° 左右<sup>[12]</sup>，对比 20 °C 养护温度下不同掺量高盐废水的生态胶凝材料在不同龄期该位置的衍射峰强度，可以看出，AFm 和 AFt 的衍射峰均不明显。AFt 整体衍射峰强度较低，生成量较少。这可能是由于，AFt 不稳定，分解成了  $\text{SO}_4\text{-AFm}$ ，Cl 与  $\text{SO}_4\text{-AFm}$  反应生成了 Friedel's 盐<sup>[9]</sup>。Friedel's 盐的衍射峰位于 11.2° 左右<sup>[13]</sup>，在 90 d 时能看到较为明显的 Friedel's 盐衍射峰。这说明，在 20 °C 养护温度下废水掺量为 50% 的试样组抗压强度相较于空白组也有升高。其原因可能是，高盐废水中掺入的硫酸盐与氯盐和水泥生成的 Friedel's 盐。废水掺量为 100% 的试样组强度整体表现较差的原因后续结合 SEM 进一步分析。

比较图 4 与图 5，在不同养护温度下，胶凝材料 XRD 图像的峰位、峰高具有相似性。这说

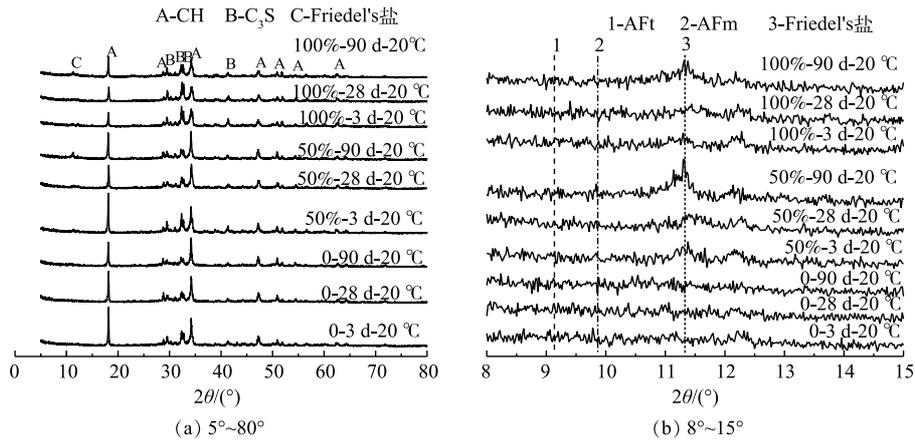


图 4 不同废水掺量净浆试样在 20 °C 养护温度下不同龄期的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of paste with different wastewater contents and curing ages at 20 °C

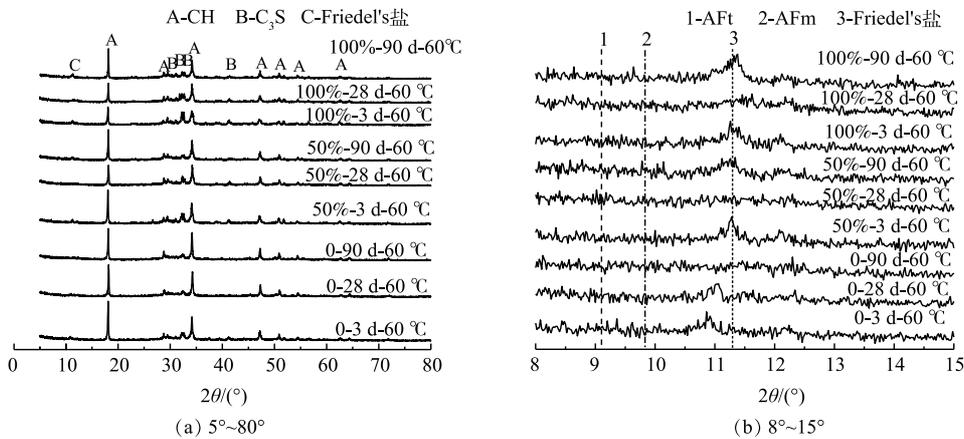


图 5 不同废水掺量净浆试样在 60 °C 养护温度下不同龄期的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of paste with different wastewater contents cured at 60 °C for different ages

明, 高温养护制度对掺入高盐废水的试样抗压强度影响不大, 这与宏观分析结果一致。

## 2.5 微观形貌分析

当养护温度为 20 °C 时, 由图 6(a) 可知, 未掺高盐废水的试样组整体结构比较致密平整。由图 6(b) 可以看出, 高盐废水掺量为 50% 的试样中存在呈六方片状的 Friedel's 盐<sup>[14]</sup>, Friedel's 盐填补了一些体系中的沟壑, 致密度变高, 使 50% 废水掺量的试样强度升高。由图 6(c)、图 6(d) 中可以看出, 高盐废水掺量为 100% 的试样存在许多盐结晶, 表面不平整、致密度较低, 在盐结晶中斜插一些六方片状的 Friedel's 盐, 在 90d 时体系中含有贯穿性裂纹, 这可能是导致此废水掺量试样抗压强度低的主要原因。

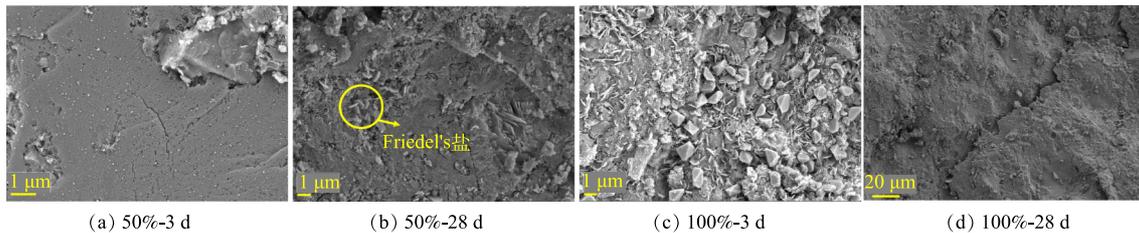


图 6 20 °C 养护温度下不同废水掺量试样 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of samples with different wastewater content at 20 °C curing temperature

当养护温度为 60 °C 时, 由图 7(a) 和图 7(b) 可以看出, 废水掺量为 50% 的试样在 3 d 时有沟壑和一些层状结构, 小型的六方片状结构少量斜插在结构中, 养护至 28 d 时可以看到较为致密平整的结构。因此可知, 掺量废水的抗压强度表现较好。由图 7(c) 和图 7(d) 可以看出, 废水掺量 100% 的试样在水化早期仍然会析出大量的盐, 覆盖在试样表面, 很难观察到其他微观结构, 养护至 28 d 时有六方片状 Friedel's 盐出现, 还有一些簇状盐结晶, 结构要比 3 d 时致密一些, 但仍不平整。这再次证明了, 50% 的高盐废水掺量优于 100% 的废水掺量。

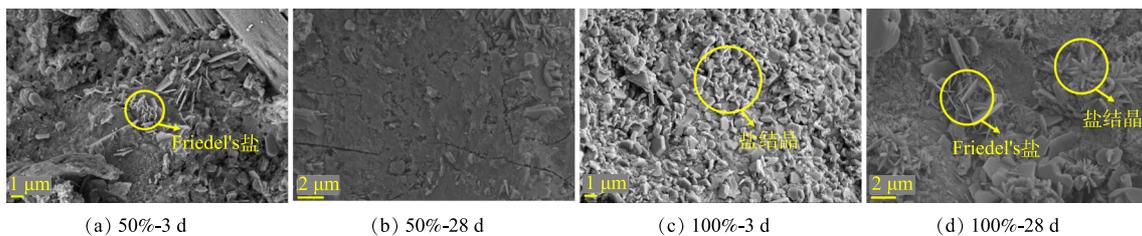


图 7 60 °C 养护温度下不同废水掺量试样 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of samples with different wastewater content at 60 °C curing temperature

## 2.6 TG 分析

对 20 和 60 °C 养护温度下不同高盐废水掺量的胶凝材料在不同龄期的粉末以  $5 \text{ k} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度在 50~1 000 °C 进行 DTG 分析, 实验所用胶凝材料 DTG 分析结果如图 8、图 9 所示。从图中可以看出, 胶凝材料粉末从 50 °C 加热到 1 000 °C 的过程中, 曲线有 3 个明显的失重阶段。对比不同物相热分析图谱发现, 在  $t_1(50\sim 200 \text{ }^\circ\text{C})$  时, 50 °C 左右有 1 个失重阶段, 对应自由水的脱水过程。相较于未掺废水的空白组, 掺入高盐废水的试样组在 70~100 °C 和 120~150 °C 有明显的 C-S-H 凝胶和 Friedel's 盐、钙矾石 DTG 吸热峰<sup>[15]</sup>, 伸缩的面积有所增加。这说明, 掺入废水后初始的 C-S-H 凝胶和 Friedel's 盐、钙矾石的生成量明显增多。在  $t_2(300\sim 600 \text{ }^\circ\text{C})$  时, 在 420 °C 左右有一个失重阶段, 对应结合水的脱水过程。可以看出, 废水掺量为 50% 时结合水生成量较大, 整体表现较好, 而废水掺量为 100% 时结合水的吸热峰明显降低。这说明, 废水掺量过多不利于胶凝材料宏观力学

性能的提高，这也与前文抗压强度分析的结论一致：废水掺量 50% 的胶凝材料抗压强度表现较好；在  $t_3$  (600~700 °C) 时，在 650 °C 左右，对应了碳酸钙的分解。

2.7 生态胶凝材料环境影响评价

本研究所制备的生态胶凝材料产品要真正使用则需要对其重金属浸出量进行分析，参考 HJ557-2009 《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》<sup>[16]</sup> 制出产品 28 d 浸出液，测定废水掺量为 0、50% 及 100% 的生态胶凝材料养护 28 d 后浸出液中的重金属含量，不同样品浸出液中几种重金属质量浓度如表 6 所示。

由表 6 可以看出，掺入不同比例高盐废水后，生态胶凝材料浸出液中的几种有害重金属的含量均低于 GB5085.3-2007 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》<sup>[17]</sup> 规定的 IV 级地下水排放限值。因此可知，在水泥中掺入煤化工高盐废水不但对环境无破坏性影响，而且水泥可以有效固化废水中的重金属。其中，Cr 和 Cd 元素的固化效率可以达到 50% 和 60%，其他重金属元素质量浓度均低于检测限，固化率更高。

3 结论

1) 拌合水中高盐废水掺量为 50% 时不会降低试样流动度且胶凝材料的凝结时间缩短。常温养护下，掺入 50% 高盐废水的试样与空白组强度相近；而用 100% 高盐废水完全替代拌合水则不利于胶凝材料抗压强度提高。养护温度的提高可以促进掺入 50% 高盐废水胶凝材料的早期强度发展，但对后期强度影响不明显。

2) 50% 高盐废水掺入有利于 Friedel’s 盐、钙矾石的生成，进而优化试样内部的孔隙结构，不仅有利于胶凝材料强度的发展，而且减少危害物的浸出，胶凝材料可以有效的固化废水中的重金属且固化效率可以达到 50% 以上。然而，100% 的高盐废水掺入则会导致试样结构出现明显的盐结晶和贯穿性裂纹，不利于试样强度的加强，故认为高盐废水掺量为 50% 时为最佳拌合比例。

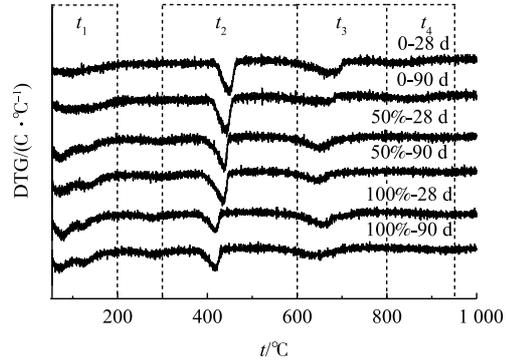


图 8 20 °C 养护温度下胶凝材料 DTG 分析图谱  
Fig. 8 DTG analysis of cementitious materials cured at 20 °C

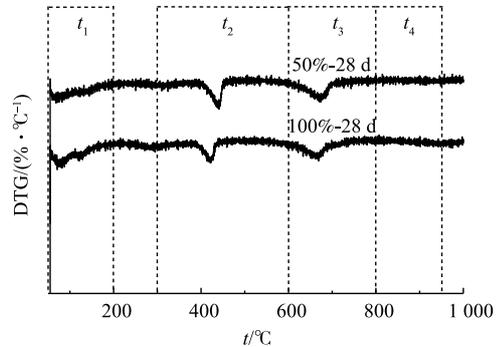


图 9 60 °C 养护温度下胶凝材料 DTG 分析图谱  
Fig. 9 DTG analysis of cementitious materials cured at 60 °C

表 6 28 d 生态胶凝材料重金属浸出质量浓度  
Table 6 Leaching content of heavy metals in 28 d ecological cementitious materials mg·L<sup>-1</sup>

高盐废水掺量或限值	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
0	0.010	—	—	—	—	—	—
50%	0.040	—	—	—	—	0.004	—
100%	0.060	—	—	—	—	—	—
待测元素检测限	0.01	0.01	0.01	0.006	0.1	0.003	0.05
IV 级地下水排放限值	0.10	0.10	1.50	5.00	0.05	0.01	0.10

注：“—”表示待测样元素质量浓度低于检出限。

## 参考文献

- [1] 陈莉荣, 邹东, 谷振超, 等. 煤化工含盐废水的处理技术应用进展[J]. *工业水处理*, 2019, 39(12): 12-18.
- [2] 赵刚. 煤化工高盐废水处理技术研究[J]. *能源与节能*, 2019(8): 73-74.
- [3] 何春玫, 梁宇宇. 固化法处理实验室综合废水的研究[J]. *轻工科技*, 2016, 32(6): 95-96.
- [4] 向亚军. 高盐废水水泥化固定技术实验研究[D]. 华北电力大学, 2019.
- [5] MOJAPPELO K S, KUPOLATI W K, NDAMBUKI J M, et al. Utilization of wastewater sludge for lightweight concrete and the use of wastewater as curing medium - ScienceDirect[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2021.
- [6] 马保国, 董荣珍, 张莉, 等. 硅酸盐水泥水化历程与初始结构形成的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2004(7): 17-19.
- [7] BALONIS M, LOTHENBACH B, SAOUT G L, et al. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems[J]. *Cement & Concrete Research*, 2010, 40(7): 1009-1022.
- [8] 张路, 杨正宏, 曲生华. 硫酸钠对水泥硬化性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2014, 41(2): 28-30+56.
- [9] 曹园章, 郭丽萍, 薛晓丽. NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对水泥水化机理的影响[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2019, 49(4): 712-719.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂流动度测定方法: GB/T 2419-2005[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法: GB/T 1346-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [12] KOCABA V. Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags[J]. *Epl*, 2009.
- [13] LOTHENBACH B, SAOUT G L, GALLUCCI E, et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(6).
- [14] 姜文斌. 水泥矿物及其水化产物对氯离子的固化机理[D]. 武汉理工大学, 2018.
- [15] JIE Z, SCHERER G W. Comparison of methods for arresting hydration of cement[J]. *Cement & Concrete Research*, 2011, 41(10): 1024-1036.
- [16] 行业标准-环保. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [17] 国家质检总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

(责任编辑: 金曙光)

## Properties of eco-cementitious materials prepared by mixing cement with high-salt wastewater from coal chemical industry

XU Xiaoshan<sup>1</sup>, WU Feng<sup>1,2,3</sup>, LI Hui<sup>1,2,3,\*</sup>

1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Ministry of Education Ecological Cement Engineering Research Center, Xi'an 710055, China; 3. Shaanxi Ecological Cement & Concrete Engineering Technology Research Center, Xi'an 710055, China

\*Corresponding author, E-mail: sunshineli@vip.sina.com

**Abstract** In order to solve current defects of high-concentration salt-containing methods such as high cost and incomplete treatment, this research dealt with the wastewater and made use of it by mixing the wastewater with cement to produce ecological cementitious materials. The related properties of ecological cementitious materials prepared by mixing cement with different dosages of high-concentration salt-containing wastewater at different curing temperatures were analyzed and studied by means of electric pressure tester, X-ray diffraction, scanning electron microscope, and synchronous thermal analysis. The results showed that the incorporation of high-concentration salt-containing wastewater can effectively promote the formation of C-S-H gel, Friedel's salt and Aft in the cement mixing process, and further optimize the pore structure of the sample, which was not only conducive to the development of the strength of the cementitious materials, but also could reduce the leaching of harmful substances. The 28 d compressive strength of the ecological cementitious materials prepared by mixing 50% high-concentration salt-containing wastewater with cement under room temperature curing could reach 55.5 MPa, and the curing rate of heavy metal elements could reach more than 50%. This research provides a reference for future use of high-concentration salt-containing wastewater.

**Keywords** inorganic non-metallic; high-concentration salt-containing wastewater; hydration products; chloride; sulfate