

煤矸石基地聚合物的制备与性能研究

陈彦文, 范博雯, 赵明宇, 刘天琦, 周永盛

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究一种制备煤矸石基地聚合物方法,探究温度、硅酸钠掺量以及制备工艺对煤矸石基地聚合物的影响。方法 以煤矸石粉作为主要原料,以3%掺量的氢氧化钠和15%,20%,25%,30%的硅酸钠水溶液进行激发,反应温度为70~90℃,采用水热合成工艺制备煤矸石基地聚合物。结果 XRD、FT-IR测试发现反应过程中硅酸钠掺量、制备温度引起煤矸石粉中的硅铝酸盐胶凝相发生了变化,Si-O-Al键位置发生向右偏移10~30 cm^{-1} ,硅酸钠掺量25%时Si-O-Al键向右最多偏移13 cm^{-1} ,形成了更多的地聚合物键;SEM测试表明,提高硅酸钠掺量可以促进煤矸石基地聚合物的生成,但掺量过高会产生裂纹降低地聚合物的性能;MAS-NMR分析地聚合物的结构为无定形态,地聚合物中化学位移在 -108.6×10^{-6} 的 Q^4 结构态谱峰较弱,煤矸石参与地质聚合反应较充分,残留煤矸石原料少。结论 基于水热合成工艺的制备煤矸石基地聚合物最优条件为在常温常压下,反应温度为70℃、硅酸钠掺量为25%。

关键词 煤矸石;地聚合物;水热合成法;核磁共振

中图分类号 TU528

文献标志码 A

Preparation and Research of Coal Gangue-based Geopolymers

CHEN Yanwen, FAN Bowen, ZHAO Mingyu, LIU Tianqi, ZHOU Yongsheng
(School of Material Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: A coal gangue geopolymer was prepared by hydrothermal synthesis using spontaneous combustion coal gangue. The phase composition and microstructure of geopolymer were characterized by XRD, FT-IR, SEM and NMR. The effects of temperature and sodium silicate mass ratio on coal gangue geopolymer were studied. XRD analysis showed that the diffraction peaks of $15^\circ \sim 40^\circ$ were diffuse and steamed bread. FT-IR analysis showed that the aluminosilicate gel phase in coal gangue powder changed during the reaction, and the Si-O-Al bond position shifted to the right by 10~30 cm^{-1} , forming more geopolymer bonds. SEM tests show that the alkali mass ratio

收稿日期:2021-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51908378);沈阳市重点研发计划项目(Z19-4-011)

作者简介:陈彦文(1965—),女,教授研究员级高级试验师,主要从事高性能混凝土、固体废弃物利用等方面研究。

will affect the performance of coal gangue based geopolymer. MAS-NMR analysis shows that the structure of geopolymer is amorphous, coal gangue participates in geological polymerization more fully, and there are few residual coal gangue raw materials. The performance of coal gangue based geopolymer is affected by the mass ratio of sodium silicate. The high mass ratio of sodium silicate promotes the formation of geopolymer, and the high mass ratio will produce cracks and reduce the performance of geopolymer. The preparation temperature will affect the shift of Si-O-Al bond, and the amount of gel phase will increase when it shifts to the right.

Key words: coal gangue ; geopolymer ; hydrothermal synthesis ; nuclear magnetic resonance

煤矸石是煤炭开采和洗选时产生的固体废弃物,是一种黑灰色岩石^[1]。煤矸石长期堆放占用大量土地,同时污染地下水以及空气^[2]。J. Davidovits^[3]认为地聚合物是一种由 AlO_4 和 SiO_4 四面体结构单元组成三维立体网状结构的无机聚合物,他将其反应机理解释为“解聚-缩聚”的反应过程^[4]。J. G. S. Van Jaarsveld 等^[5]经过研究证明粉煤灰中 CaO 及超细颗粒的数量越多,制备的地聚合物的强度越高。A. J. Foder 等^[6]将碳纤维作为增韧材料,制备的地聚合物复合材料,其抗弯强度能够达到 245 MPa,抗拉强度达 327 MPa,抗剪强度达 14 MPa。王玉江等^[7]以经煅烧的黏土作为原料,选用 Na_2O 作为碱性激发剂,制备的地聚合物 28 d 抗压强度最高值能够到 106 MPa。王爱国等^[8]选用煅烧的偏高岭土为原料,激发剂选用硅酸钠,制备的地聚合物材料 28 d 抗压强度能够高达 136 MPa。李化建等^[9]选用煅烧后的煤

矸石作为原料,用改性后的硅酸钠溶液作为激发剂,制备的煤矸石基聚合物材料强度高。丁兆洋等^[10]选用工业废渣和废弃混凝土替代水泥和天然石材制备地聚合物再生骨料混凝土,采用 NaOH 改性的水玻璃处理再生骨料可以有效地提升再生骨料混凝土的抗压强度。

现有对地聚合物材料制备方法较为复杂,形成产物时间较长。因此,笔者采用水热合成法制备煤矸石地聚合物,探究温度、硅酸钠掺量、制备工艺对煤矸石地聚合物的影响,方法操作简便,可缩短产物的形成周期。

1 试验

1.1 原材料

煤矸石取自辽宁省铁法煤业(集团)有限责任公司,砖红色,主要成分包括石英、方解石、高岭土以及钙长石等(见表1)。硅酸钠($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$)、NaOH 为天津市某化学试剂厂生产,分析纯。

表1 煤矸石主要化学成分

Table 1 Main chemical components of coal gangue

$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(K_2O)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(Na_2O)$	$w(TiO_2)$	%
58.07	23.19	7.04	3.34	2.69	2.10	1.60	1.00	

1.2 试验仪器

采用 XRD 对煤矸石进行物相分析;采用日本岛津 MAXima 型号 X-射线衍射仪对产物进行晶相分析;采用 FT-IR6600 型傅里叶红外光谱仪分析聚合物键结构,傅里叶红外光谱仪对不同波数的红外光吸收波长不一致,测定样品官能团或化学键;采用 HitachiS-4800

型扫描电子显微镜观测物质的表面形貌及赋存状态;采用瑞士-德国生产的带魔角自旋装置的 Bruker Avance-400 (CP/MAS) 型核磁共振谱仪测量样品的核磁共振谱。

1.3 试验方法

先将煤矸石粗碎,再利用球磨机将粗碎后的煤矸石磨成粉状,采用干法球磨后,45 μm

粒径通过率大于90%。煤矸石基地聚合物制备采用常温常压水热合成法工艺。选择氢氧化钠和固体硅酸钠作为复合碱激发剂,其中,固体氢氧化钠掺量不变,为3%;固体硅酸钠占固体掺量的为15%,20%,25%和30%;去离子水固比为30%;经查阅文献,笔者设置反应温度分别为70、80、90℃,试验方案见表2。

表2 试验方案

Table 2 Mass proportions of samples

试样编号	m (煤矸石)/g	m (硅酸钠)/g	m (氢氧化钠)/g	m (去离子水)/g	反应温度/℃
CGGP1-1	50	7.50	1.5	17.70	70
CGGP2-1	50	7.50	1.5	17.70	80
CGGP3-1	50	7.50	1.5	17.70	90
CGGP1-2	50	10.0	1.5	18.45	70
CGGP2-2	50	10.0	1.5	18.45	80
CGGP3-2	50	10.0	1.5	18.45	90
CGGP1-3	50	12.5	1.5	19.20	70
CGGP2-3	50	12.5	1.5	19.20	80
CGGP3-3	50	12.5	1.5	19.20	90
CGGP1-4	50	15.0	1.5	19.95	70
CGGP2-4	50	15.0	1.5	19.95	80
CGGP3-4	50	15.0	1.5	19.95	90

将称量的固体硅酸钠溶于去离子水中,加热至50℃搅拌均匀;在去离子水中放入称量好的氢氧化钠,使其溶化;然后把已配置好的硅酸钠水溶液和氢氧化钠水溶液搅拌融合,形成复合碱激发溶液;再将煤矸石粉与复合碱激发溶液融合在一起。将不同配比的样品装入烧杯,放入电热鼓风干燥箱中加热,控制反应温度分别在70、80、90℃下反应6h。反应完成后取出,自然冷却至室温,陈化10h后,抽滤、固液分离,经70℃干燥2h后,得到煤矸石基地聚合物试样(见图1)。

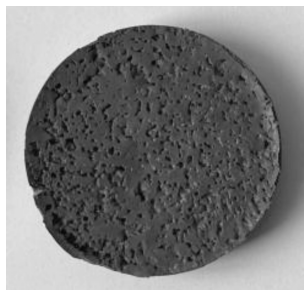


图1 煤矸石基地聚合物

Fig. 1 Coal gangue geopolymer

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图2为煤矸石基地聚合物与煤矸石原样XRD对比分析结果。自燃煤矸石中处于稳态的晶体被断裂分解,促使无定型的 α -石英、无定形 SiO_2 、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 Al_2O_3 等活性非晶体形成^[12]。与自燃煤矸石相比,在70~90℃条件下制备的煤矸石基地聚合物样品衍射峰值发生部分变化。

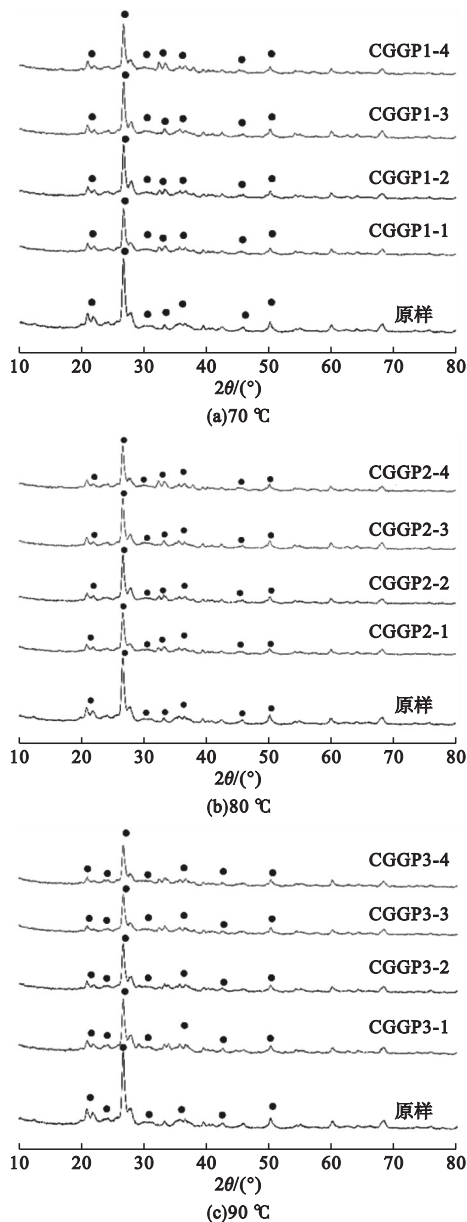


图2 煤矸石基地聚合物 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of coal gangue base polymer

从图 2 可以看出, 19.41° 、 25.92° 和 31.12° 附近处的高岭石衍射峰几乎消失, 21.47° 、 22.79° 和 27.56° 的衍射峰降低, 表明煤矸石中稳定高岭石晶体结构被破坏。在 34.57° 附近出现新的衍射峰, 证明煤矸石中有新结构的生成。70 ~ 90 $^\circ\text{C}$ 条件下的 XRD 谱图差异不明显, 具体的键结构变化可结合 FT-IR 结果进行分析。

在 XRD 谱线中, 煤矸石地聚合物样品在衍射角在 $30^\circ \sim 34^\circ$ 处呈现为宽峰, 表明了无定形硅酸盐含石英微峰地聚合物的非晶态结构。地质聚合反应中的石英具有明显的不溶性。通过地质聚合反应形成的聚合物中增加了更多的 Si-O-Si 链。衍射角在 $15^\circ \sim 40^\circ$ 的衍射峰呈现出馒头状、弥散的形态, 也就是说它对应的铝硅酸盐凝胶是无定形态的。与原料煤矸石粉进行比较, 地聚合物样品的衍射包峰强度有了明显下降, 并向右侧偏移, 通过反应, 煤矸石中的硅铝酸盐胶凝随之产生改变, 说明有煤矸石基聚合物生成。

2.2 FT-IR 分析

在波数 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处^[13] 产生了 -OH 基团的振动伸缩, 在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处^[14] 形成水分子的弯曲模式。证明在这一地质聚合反应过程中, NaOH 中的 -OH 基团, 溶液中的水分子中的 -OH 基团都有参与; 在 $1\ 100 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处含 Si-O-Si 或 Si-O-Al 的伸缩振动^[15-16], 红外光谱线中 $781\ \text{cm}^{-1}$ 为非晶态 Al-O 键拉伸振动, $475\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰值是 O-Si-O 振动。

煤矸石基地聚合物试样的红外图谱如图 3 所示。图中两个峰的强度在光谱中明显下降, 表明煤矸石和 N-A-S-H 凝胶发生了相对反应。据分析可知, N-A-S-H 凝胶中, Si-O-Al 键桥形成较多。在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波数附近吸收峰, 说明 Si-O-Si 键, Si-O-Al 键是非对称伸缩振动。原因一是发生了铝硅玻璃体的解聚; 另一种原因是硅氧四面体结构聚合, 从而使这些峰出现。因为产物以 Si-O 键和 Al-O 键为主, 所以地聚合物的结构是以 Si-O-

Al 键为主。

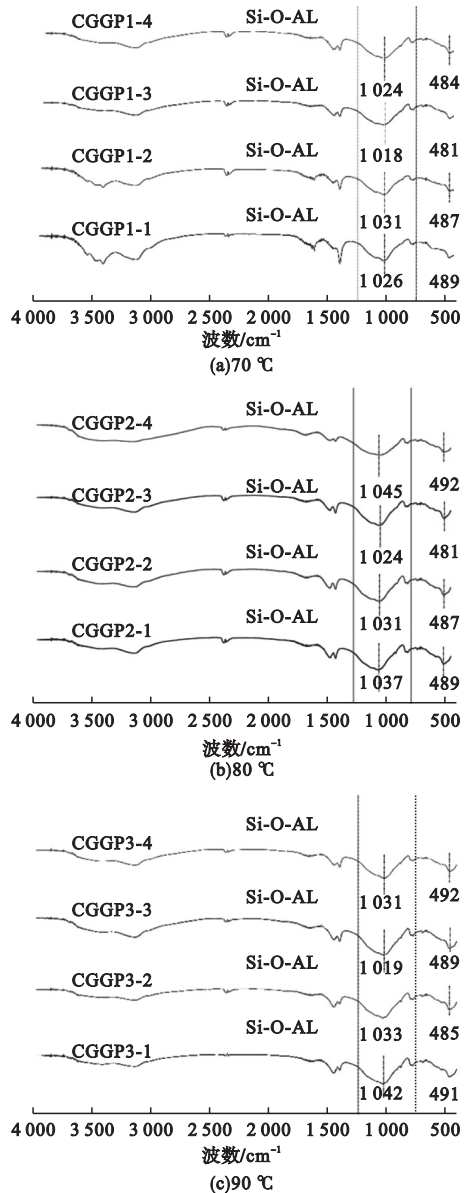


图 3 煤矸石基地聚合物 FT-IR 图

Fig. 3 FTIR pattern of coal gangue base polymer

由图 3 (a) 可见, 在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波数附近出现 Si-O-Al 键, 与 CGGP1-1 在 $1\ 026\ \text{cm}^{-1}$ 波数、CGGP1-2 在 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 波数、CGGP1-4 在 $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$ 波数相比 CGGP1-3 在 $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现 Si-O-Al 键相比向右移, 表明硅铝长链变长, 凝胶相变多, 证明原料中发生变化的是 Si-O 键和 Al-O 键的结合方式, Si-O-Al 键的结构由开始的晶体状结构向非晶态网络转化, 这一变化充分说明

在反应过程中形成了更加多的地聚合物键。从图3(b)看出,在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波数附近出现 Si-O-Al 键,与 CGGP2-1 在 $1\ 037\ \text{cm}^{-1}$ 波数、CGGP2-2 在 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 波数、CGGP2-4 在 $1\ 045\ \text{cm}^{-1}$ 波数相比 CGGP2-3 在 $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现 Si-O-Al 键右移,表明硅铝键长链增长,凝胶相增多。从图3(c)看出,在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波数附近出现 Si-O-Al 键,与 CGGP3-1 在 $1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ 波数、CGGP3-2 在 $1\ 033\ \text{cm}^{-1}$ 波数、CGGP3-4 在 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 波数相比 CGGP3-3 在 $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现 Si-O-Al 键右移,通过这一现象能够得知,硅铝长链与之前相比有了明显的增长,凝胶也随之变多。

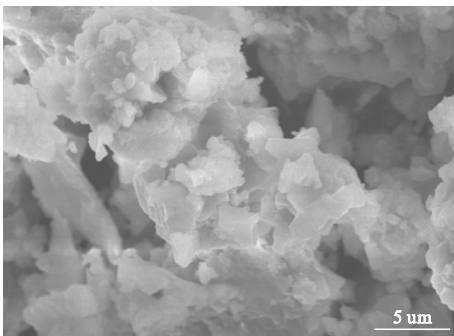
FT-IR 测试结果发现,在常压水热合成反应温度为 $70\ ^\circ\text{C}$ 、硅酸钠掺量为25%时煤矸石基地聚合物试样 CGGP3-1 的 Si-O-Al 键所在位置向右偏移最多,聚合反应更充分。

2.3 SEM 分析

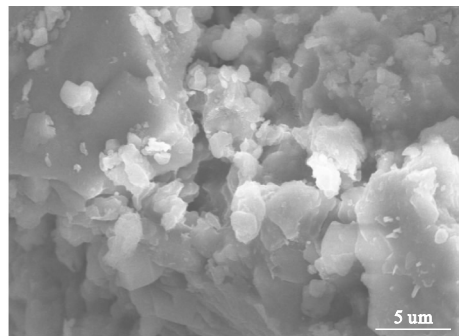
对 $70\ ^\circ\text{C}$ 水热合成的不同硅酸钠掺量的煤矸石基地聚合物试样进行表面形貌测试(见图4)。从图4中可以看出,硅酸钠掺量为15%的 CGGP1-1 和硅酸钠掺量为20%的 CGGP1-2 煤矸石基地聚合物试样表观形态是一个非完全均匀的无定型的凝胶状,在不连续的无定型物质之间有部分未参与反应的煤矸石粉末存在,说明聚合反应程度较低。硅酸钠掺量为25% CGGP1-3 和硅酸钠掺量

为30%的 CGGP1-4 煤矸石基地聚合物试样反应产生无定型凝胶较多,凝胶中的沸石类产物呈现片状,这些产物大量地包裹在煤矸石粉体表面,说明聚合反应程度较高。

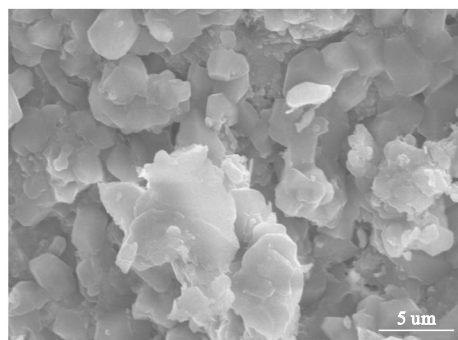
通过 SEM 图发现,地聚合物试样中存在着一定数量的孔隙。图4(d)中的 CGGP1-4 明显比图4(a)、图4(b)和图4(c)中样品呈现出更加密实的结构状态,并且,其中存在数量更大的片状沸石类产物。由图4(a)可以看出断面呈为疏松状态,且具有较多的微孔,这也说明样品缺陷较多,这样会造成其力学性能下降。图4(b)情况较图4(a)有所好转,尽管样品中还是存在微孔,但是,微孔的数量和尺寸较前者相比均有明显减少,这说明了适当增加硅酸钠掺量,能够促进产生地质聚合反应,并且,适当增加硅酸钠掺量,还能够减少结构中的孔隙率。当硅酸钠掺量为25%时,样品的结构发生了较为明显的变化。图4(c)中样品呈现出的结构状态较为均匀致密,不难看出样品断面是一种为紧密连接的凝胶相结构。图4(d)中 CGGP1-4 微观结构也呈现出均匀密实状态,但出现了明显的裂纹。硅酸钠掺量直接影响到煤矸石基地聚合物的整体性能,硅酸钠掺量会对地聚合物的形成起到相对明显的促进作用,但是硅酸钠掺量过高,会导致其出现裂纹,使地聚合物出现缺陷。



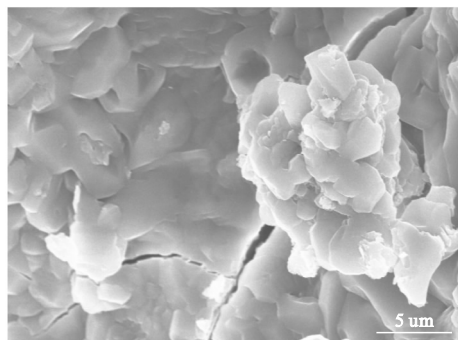
(a)CGGP1-1



(b)CGGP1-2



(c)CGGP1-3



(d)CGGP1-4

图4 不同硅酸钠掺量下煤矸石基地聚合物试样的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of coal gangue base polymer samples at different alkali doping concentrations

2.4 NMR 分析

图5为煤矸石基地聚合物 CGGP1-3 与煤矸石原样的 ^{29}Si MAS-NMR 谱线。从图5中可以看出,煤矸石基地聚合物的 ^{29}Si MAS-NMR 谱线没有呈线出晶体的尖锐特征峰,相反呈现出来的是弥散的宽峰。这能够说明无定形态的沸石对应的 ^{29}Si MAS-NMR 谱线会呈弥散的宽峰。在此基础上,可以将地聚合物的结构判定为无定形态。煤矸石基地聚合物的 ^{29}Si MAS-NMR 谱线特征峰的峰位依次是 -92.45 , -103.5 和 -108.6 ,由文献[17]中对于地聚合物的概述能够得知,地聚合物凝胶是由硅氧正四面体及铝氧正四面体的结构构成, $\text{Q}_4(m\text{Al})$ (m 为 $0 \sim 4$ 中的整数)。结合 Gaussian 理论分峰地聚合物的凝胶 ^{29}Si NMR 谱线,能够了解在硅氧正四面体和铝氧正四面体的组合样式中 $\text{Q}_4(4\text{Al})$, $\text{Q}_4(3\text{Al})$, $\text{Q}_4(2\text{Al})$, $\text{Q}_4(1\text{Al})$ 及 $\text{Q}_4(0\text{Al})$ 的比率各在于 -84×10^{-6} 、 -89×10^{-6} 、 -93×10^{-6} 、 -99×10^{-6} 和 -108×10^{-6} 处^[18]。CGGP1-3 在化学位移 -97.93×10^{-6} 处出现 Q^3 结构态的 ^{29}Si , 归属于高岭石层状结构。化学位移在 -103.5×10^{-6} 处出现 Q^4 结构态的网络状 ^{29}Si , 结合 XRD 谱图可知, 主要归属于石英结构。原煤矸石化学位移在 -92.63×10^{-6} 处的主峰偏移至 -97.93×10^{-6} 处, Si 的化学位移变动较大。一是因为煤矸石结构中无定形物质的出现; 二是因为高度无序环境的出现。说明 Q^4 结构态 Si 相

对较多,煤矸石中的结构发生改变,高岭石由层状结构转变为架状结构。煤矸石基地聚合物中出现化学位移 $-80 \times 10^{-6} \sim -110 \times 10^{-6}$ 的峰,谱峰较宽,地聚合物中化学位移在 -108.6×10^{-6} 处 Q^4 结构态谱峰较弱,说明煤矸石参与地质聚合反应较充分,残留煤矸石原料少。

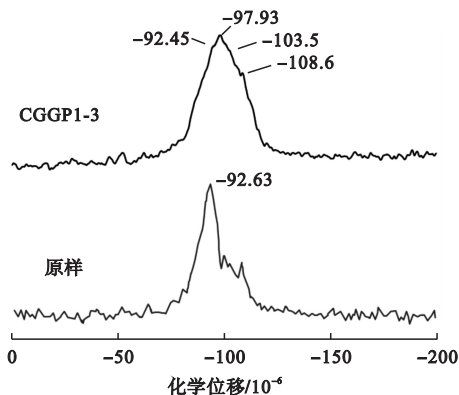


图5 煤矸石基地聚合物 MAS-NMR 图

Fig. 5 MAS-NMR pattern of coal gangue base polymere

3 结论

(1) XRD 分析,衍射角在 $15^\circ \sim 40^\circ$ 的衍射峰都是弥散、馒头状,结合 FT-IR 测试,地聚合物的衍射包峰强度下降,并向右侧偏移。煤矸石粉中的硅铝酸盐胶凝相发生了改变,合成了煤矸石聚合物。

(2) SEM 分析,煤矸石基地聚合物的性能会因硅酸钠掺量不同而受到不同影响。提高硅酸钠掺量会促进地聚合物的生成,但是掺量过高时则会产生裂纹,降低地聚合物的

性能。

(3) MAS-NMR 分析, 水热合成反应温度为70 ℃、硅酸钠掺量为25%地聚合物的结构是无定形态, 煤矸石参与地质聚合反应较充分, 残留煤矸石原料少。

参考文献

- [1] 王鹏涛. 煤矸石综合利用的现状及其存在的问题研究[J]. 科学技术创新, 2019(16): 182 - 183.
(WANG Pengtao. Research on the current situation and existing problems of comprehensive utilization of coal gangue [J]. Science and technology innovation, 2019(16): 182 - 183.)
- [2] 梁宏伟. 煤矸石堆放地周边地下水环境污染特性及评价[J]. 江西煤炭科技, 2019(4): 79 - 83.
(LIANG Hongwei. Polluting properties and evaluation of groundwater environment around gangue stocking area [J]. Jiangxi coal science & technology, 2019(4): 79 - 83.)
- [3] DAVIDOVITS J. Inorganic polymeric new materials [J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 1991, 37(8): 1611 - 1656.
- [4] 李珍, 韩炜, 邵晓妹. 地聚合物在材料领域的应用及其发展方向 [J]. 长江科学报, 2008(4): 93 - 96.
(LI Zhen, HAN Wei, SHAO Xiaomei. Application of geopolymer in material field and its development [J]. Journal of yangtze river scientific research, 2008(4): 93 - 96.)
- [5] VAN JAARSVELD J G S, LUKEY G C, VAN DEVENTER J, et al. The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation [J]. Publ australas inst min metall, 2000, 5: 363 - 371.
- [6] FODEN A J, BALAGURU P, LYON R E. Mechanical properties and fire response of geopolymer structural composites [J]. Society for the advancement of material & process engineering covina, 1996, (1): 741 - 748.
- [7] 王玉江, 李和平, 任和平. 土聚水泥的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2003, 22(4): 70 - 74.
(WANG Yujiang, LI Heping, REN Heping. Study on geopolymer cement [J]. Bulletin of the chinese ceramic society, 2003, 22(4): 70 - 74.)
- [8] 王爱国, 孙道胜, 胡普华, 等. 碱激发偏高岭土制备土聚水泥的试验研究 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2008, 31(4): 617 - 621.
(WANG Aiguo, SUN Daosheng, HU Puhua, et al. Experimental research on preparing geopolymeric cement with metakaolin activated by alkali activators [J]. Journal of Hefei university of technology (natural science), 2008, 31(4): 617 - 621.)
- [9] 李化建, 孙恒虎, 肖雪军. 煤矸石质硅铝基胶凝材料的试验研究 [J]. 煤炭学报, 2005, 30(6): 778 - 782.
(LI Huajian, SUN Henghu, XIAO Xuejun. Study on gangue-containing aluminosilicate based cementitious materials [J]. Journal of china coal society, 2005, 30(6): 778 - 782.)
- [10] 丁兆洋, 周静海, 苏群, 等. 地聚合物再生骨料混凝土的力学性能研究 [J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2021, 37(1): 138 - 146.
(DING Zhaoyang, ZHOU Jinghai, SU Qun, et al. Mechanical properties of geopolymer recycled aggregate concrete [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2021, 37(1): 138 - 146.)
- [11] 毕舒, 谢先德, 方邝森, 等. 鲁西南煤夹矸的矿物学特性研究及应用前景 [J]. 地球化学, 2003, 32(3): 291 - 296.
(BI Shu, XIE Xiande, FANG Yesen, et al. Research on mineralogical characteristics and application prospect of coal gangue in southwest shandong geochemistry, 2003, 32(3): 291 - 296.)
- [12] 孙志华, 刘开平, 汪敏强, 等. 自燃煤矸石活性对水泥砂浆性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2012(3): 67 - 70.
(SUN Zhihua, LIU Kaiping, WANG Minqiang et al. Influences of activation properties of spontaneous combustion gangue on properties of cement mortar coal [J]. China concrete and cement products, 2012(3): 67 - 70.)
- [13] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册: 光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
(KE Yikan, DONG Huiru. Analytical chemistry manual: spectral analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.)
- [14] LECOMTE I, HENRIST C, LIEGEOIS M, et al. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali activated slag cement and Portland cement [J]. Journal of the european ceramic society, 2006, 26(16): 3789 - 3797.
- [15] DEVENTER J V, PROVVIS J L, Hajimohammadi A. Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation [J]. Chemistry of materials, 2010, 22(18): 5199 - 5208.
- [16] MOSTAFA N Y, EL-HEMALY S A S, AL-WAKEEL E I, et al. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of egyptian activity of egyptian industrial byproducts I: silica fume and dealuminated kaolin [J]. Cement & concrete research, 2001, 31(3): 467 - 474.
- [17] RICHARDSON L G. The nature of C-S-H in hardened cements [J]. Cement and concrete research, 1999, 29(8): 1131 - 1147.
- [18] WAN Q, RAN F, SONG S, et al. Consolidation of mine tailing through geopolymerization at ambient temperature [J]. Journal of the american ceramic society, 2019, 102(5): 2451 - 2461.
(责任编辑: 王国业 英文审校: 刘永军)