

文章编号:0253-9950(2008)03-0134-08

沸石改性粉煤灰地聚物水泥 固化材料的研究

安金鹏, 卢忠远*, 严 云

西南科技大学, 四川 绵阳 621002

摘要:用正交试验确定合成地聚物水泥的最优配方,以单因素试验说明改变沸石的质量分数和粒度对地聚物水泥机械性能的影响。综合 N_2 吸附测试, XRD, IR 和 SEM 分析说明添加沸石合成的地聚物水泥水化 28 d 后,有结晶的 P 型沸石和方沸石出现,无定形物质也增多,并且孔隙率和平均孔径减小,体系致密度增加。证明了在地聚物水泥中添加天然沸石能充当微集料,改善孔结构,促进地聚物水泥水化程度,提高机械性能。沸石改性粉煤灰地聚物水泥固化含 Sr 的模拟废液,其浸出实验结果满足国家规定的要求。

关键词:沸石;粉煤灰;地聚物水泥;固化材料

中图分类号:X705 文献标志码:A

Fly Ash Based Geopolymers Solidification Material Modified by Blending With Natural Zeolite

AN Jin-peng, LU Zhong-yuan*, YAN Yun

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China

Abstract: Geopolymers have a zeolite-like structure and are the precursors of zeolite. They are expected to be a kind of good materials for solidification of radwaste. The optimal feeding proportion for synthesis of geopolymers was obtained by orthogonal experiments. Single factor experiments were used to explain the impact of different mass fraction and granularity of zeolite to the mechanical performance of the geopolymers. The geopolymer products were characterized by XRD, IR, SEM, and N_2 adsorption measurements. The following phenomena were observed in 28 d hydrated polymers: the occurrence of zeolite P and analicime-C, the increase in amorphous phase proportion, and the decrease in both the total pore volume and the average pore diameter. We conclude that adding zeolite to geopolymers can improve the structure of the pores and accelerate the hydration. Simulating strontium waste solutions are solidified by this geopolymers, and its leaching rates are measured in different times according to the GB14569.1-1993.

Key words: zeolite; fly ash; geopolymers; curing materials

收稿日期:2007-09-05;修订日期:2008-05-16

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划子课题(2006BAF02A24)

作者简介:安金鹏(1982—),男,河北保定人,硕士研究生,核安全技术研究方向

* 通讯联系人:卢忠远(1961—),教授,博士,主要研究方向为功能材料,0816-2419206, luy@swust.edu.cn

地聚物水泥(geopolymer)是与传统硅酸盐水泥不同的新型材料,其研究发展迅速,在固化方面显示出很好的应用前景,并且沸石骨架能吸附重金属和放射性核素,使包容体无害化^[1]。它水化后能形成致密的结构,且抗压强度高、抗浸出性能优良,是一种新型的三维网状结构、无定形或半结晶硅铝酸盐物质^[1],被看作是某种类似合成沸石的无定形物质^[2],并且原料来源广泛,其制备能耗低,大量采用固体工业废渣,不消耗石灰石资源,属于“绿色环保材料”。许多研究者应用地聚物水泥固化放射性元素^[3-7]。它的结构长期稳定并且费用低廉,优于普通水泥,但国内研究较少。本研究以粉煤灰为主要原料,在常温下合成粉煤灰基

地聚物水泥,并采用 XRD、红外光谱和扫描电镜等分析手段,研究掺入天然沸石对粉煤灰地聚物水泥性能及微观结构的影响。

1 实验

1.1 原料和仪器

粉煤灰,湿排灰,四川省江油电厂;沸石,产地山东;激发剂 A,市售;水玻璃,工业级,模数 $M=3.16$, $w(\text{SiO}_2)=33\%$, $\rho(\text{Na}_2\text{SiO}_3)=43.8\%$,四川射洪县水玻璃厂。粉煤灰和沸石主要化学组成列入表 1,经不同时间粉磨处理,得到不同粒度分布的粉煤灰和沸石粉,分别记为 1, 2, 3, 4, 经磨细处理后粒度分布分别示于图 1, 2。

表 1 粉煤灰、沸石的化学组成
Table 1 Chemical component of fly ash and zeolite

样品(Samples)	w/ %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	总和(Total)
粉煤灰(Fly ash)	58.05	28.30	4.67	1.57	-	1.72	2.76	0.32	97.30
沸石(Zeolite)	72.70	12.69	1.98	-	0.23	0.41	0.41	5.84	94.26

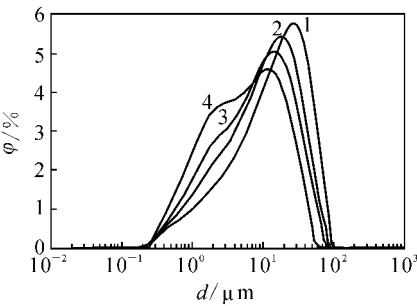


图 1 粉煤灰磨细粒度分布图
Fig.1 Particle distribution of fly ash
研磨时间(Grinding time), min:
1——0, 2——15, 3——30, 4——60

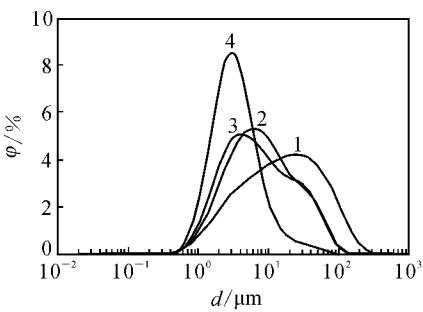


图 2 天然沸石磨细粒度分布图
Fig.2 Particle distribution of zeolite powder
研磨时间(Grinding time), min:
1——0, 2——15, 3——30, 4——60

CMT5105 型微机控制电子万能试验机,深圳新三思材料检测有限公司;HYB-35B 型混凝土标准养护箱,苏州市东华试验仪器有限公司;2MZG-38 型振动研磨机,北京虹鼎机械有限责任公司;X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;TM 1000 型扫描电子显微镜,日本 Leica Cambridge LTD 公司;Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪,英国马尔文公司;Nicolet 380 傅立叶变换红外光谱仪,美国热电;NOVA 3000 N₂

吸附法分析仪,美国康塔公司;AL104 分析天平,精度为 0.000 1 g,METTLER TOLEDO 公司;AA700 原子吸收分光光度计,美国 PE 公司;HH-28s 恒温水浴锅,金坛环保仪器厂;NJ160A 水泥净浆搅拌机,无锡建仪仪器器材有限公司;模具若干,20 mm×20 mm×20 mm。

1.2 实验方法

参考 GB1346-2001 和 GB/T 17671-1999,以标准稠度,在 20 mm×20 mm×20 mm 的钢制模

具中进行浇注成型,振动以排出微小气泡,振实后刮平样品表面,在常温下(25±1)℃水化至一定龄期后测试样品的抗压强度。将压碎的试块用无水乙醇终止水化,然后真空干燥。用 N₂ 吸附法分析仪测得粉煤灰地聚物水泥样品的孔隙率、平均孔径和比表面积;用 X'pert MPD Pro X 射线衍射仪进行物相测试,测试条件:Cu 靶、管压 40 kV、管流 40 mA、连续扫描、步宽 0.03°、每步停留 30 s;用 FTIR 对粉煤灰原料、天然沸石、粉煤灰地聚物水泥制品进行分析,其分辨率为 0.5 cm⁻¹,工作条件: *t* = 24℃,湿度 = 58%, *U* = 220~240 V, *f* = 56~60 Hz;用扫描电镜观察地聚物水泥的微观形貌;固化体的浸出实验按照 GB7023-1986,用原子吸收光谱仪测定浸出液的离子浓度。

2 结果和讨论

2.1 粉煤灰地聚物水泥最佳配方的确定

以沸石为掺料,考虑水玻璃模数、激发剂 A 的浓度、沸石的质量分数、粉煤灰细度和沸石细度,设计为 5 因素、4 水平的正交试验,因素水平列入表 2,正交试验结果列入表 3,各因素对试验结果的极差分析列入表 4。由表 4 中 7 d 和 28 d 的抗压强度(*p*)数据进行极差分析可知,影响粉煤灰地聚物水泥强度的因素总趋势为:粉煤灰细度>水玻璃模数>A 的浓度>沸石的质量分数>沸石细度,该材料的最佳合成方案为:A4B4C3D1E4,即粉煤灰中位径 8.539 μm,沸石中位径 3.261 μm,沸石的质量分数 6%,激发剂 A 浓度 0.55 mol/L,水玻璃模数 0.6。

由表 4 还可看出,粉煤灰细度是影响地聚物水泥最重要的因素,并且越细强度越好。这是因为,粉煤灰的化学活性来源于熔融后被迅速冷却

而形成的玻璃态的颗粒(多孔玻璃体和玻璃珠)中可溶性的 SiO₂, Al₂O₃ 等活性组分^[8]。机械粉磨粉煤灰,使微珠粘联体被分散成单个体,较大的玻璃体变成细屑,颗粒表面积增大;薄壁空心玻璃微珠被挤破,其内部的微珠外露分散,形成大量的新表面和表面活性中心;细小密实的玻璃微珠虽未被破碎,但其表面惰性层被磨去,增加和加快活性 Al₂O₃, SiO₂ 的溶出和水化的速度。水玻璃的模数是影响地聚物水泥的第二因素。模数表征了硅酸钠溶液中的 SiO₂ 和 Na₂O 的摩尔比,硅酸钠溶液中岛状硅氧四面体结构基团的存在是地聚物水泥聚合材料得以合成的重要因素,降低水玻璃模数正是为了增加低聚硅氧四面体基团所占的比例^[9]。

天然沸石的质量分数和细度对于整个体系来说并不是最重要的影响因素,但是添加沸石以后对于体系有了很大的改善。下面通过单因素试验具体讨论这两者对体系强度的影响。

2.2 沸石对地聚物水泥性能的影响

2.2.1 沸石质量分数对地聚物水泥强度的影响

以正交试验的最优配方为基础,改变沸石质量分数分别为 0, 3%, 6%, 9%,得到沸石质量分数对地聚物水泥分别水化 7 d 和 28 d 后的抗压强度(*p*)的影响,结果示于图 3。由图 3 可知,添加适量的沸石可以增加地聚物水泥的强度。因为沸石在地聚物水泥体系中充当微集料,适当掺入沸石可以改善体系的孔结构,使机体致密,机械强度更好;沸石和地聚物水泥界面存在“水气交换作用”^[10],当浆体中的自由水随水化龄期的增长消耗而减少后,沸石孔中所吸附的水又释放出来对界面处的浆体进行自水化,使体系水化程度增加,机械性能更好;而当加入量过多时,又破坏了材料的一致性,使强度降低。

表 2 因素水平表
Table 2 The factors and their level

水平(Level)	A	B	C	D	E
	粉煤灰细度	沸石细度	w(沸石)/%	模数	激发剂 A 浓度
	(Particle size of fly ash)	(Particle size of zeolite)			(Concentration of activator)/(mol·L ⁻¹)
1	1	1	0	0.60	0.40
2	2	2	3	0.80	0.45
3	3	3	6	1.00	0.50
4	4	4	9	1.20	0.55

表 3 L16(4⁵)正交试验结果

Table 3 L16(4⁵)orthogonal tests and their results

No	因素(Factors)					p/MPa	
	A	B	C	D	E	7 d	28 d
1	1	1	0	0.60	0.40	4.972 5	14.032 0
2	1	2	3%	0.80	0.45	3.730 8	8.730 8
3	1	3	6%	1.00	0.50	6.347 7	15.916 6
4	1	4	9%	1.20	0.55	7.690 7	20.012 7
5	2	1	3%	1.00	0.55	13.937 5	18.805 2
6	2	2	0	1.20	0.50	11.305 2	15.561 6
7	2	3	9%	0.60	0.45	15.528 0	22.373 4
8	2	4	6%	0.80	0.40	13.778 4	18.778 4
9	3	1	6%	1.20	0.45	16.305 2	24.032 0
10	3	2	9%	1.00	0.40	14.032 0	23.395 8
11	3	3	0	0.80	0.55	19.198 7	27.013 6
12	3	4	3%	0.60	0.50	24.378 1	33.359 7
13	4	1	9%	0.80	0.50	22.662 6	29.170 7
14	4	2	6%	0.60	0.55	28.992 3	39.149 8
15	4	3	3%	1.20	0.40	19.056 8	23.578 5
16	4	4	0	1.00	0.45	21.302 8	24.909 9

表 4 各因素对试验结果的极差分析

Table 4 Range analysis for the factors

极差 (Range)	p_{7d}/MPa					p_{28d}/MPa				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
K_{1j}	22.741 7	57.877 8	56.779 2	73.870 9	51.839 7	58.692 1	86.039 9	81.517 1	108.914 9	79.784 7
K_{2j}	54.549 1	58.060 3	61.103 2	59.370 5	56.866 8	75.518 6	86.838 0	84.474 2	83.693 5	80.046 1
K_{3j}	73.914 0	60.131 2	65.423 6	55.620 0	64.693 6	107.801 1	88.882 1	97.876 8	83.027 5	94.008 6
K_{4j}	92.014 5	67.150 0	59.913 3	52.301 1	69.819 2	116.808 9	97.060 7	94.952 6	76.606 3	104.981 3
$\bar{K}_{1j}$	5.685 4	14.469 5	14.194 8	18.467 8	12.959 9	14.673 0	21.510 0	20.379 3	27.228 7	19.946 2
$\bar{K}_{2j}$	13.637 3	14.515 1	15.275 8	14.842 6	14.216 7	18.879 7	21.709 5	21.118 6	20.923 4	20.011 5
$\bar{K}_{3j}$	18.478 5	15.032 8	16.355 9	13.905 0	16.173 4	26.950 3	22.220 5	24.469 2	20.756 9	23.502 2
$\bar{K}_{4j}$	23.003 6	16.787 5	14.978 3	13.075 3	17.454 8	29.202 2	24.265 2	23.738 2	19.151 6	26.245 3
R_j	17.318 2	2.318 0	2.161 1	5.392 5	4.494 9	14.529 2	2.755 2	4.089 9	8.077 1	6.308 1

注(Note): K_{ij} 为各水平收集效率的总和, $\bar{K}_{ij}$ 为各水平的收集效率的平均值; R_j 是 $\bar{K}_{ij}$ 中相差最大的二项之差 (K_{ij} , level sum of collecting efficiency; $\bar{K}_{ij}$, level average of collecting efficiency; $R_j = \bar{K}_{\max} - \bar{K}_{\min}$)

2.2.2 沸石细度对地聚物水泥强度的影响 以正交试验的最优配方为基础,改变掺入沸石的粒度(中位径=3.259, 6.325, 8.592, 15.865 μm),得到沸石的粒度对粉煤灰地聚物水泥分别水化7, 28 d 后的抗压强度影响,示于图 4。由图 4 可知,沸石越细越能增加地聚物水泥的强度。一方

面,天然沸石越细,填充能力越强,使体系密实度增加;另一方面,沸石中也含有火山灰活性的无定形 SiO_2 和 Al_2O_3 ,磨细能够使颗粒表面积增大,形成新表面活性中心^[10]。

2.3 沸石对地聚物水泥微观结构的影响
2.3.1 沸石对地聚物水泥孔结构的影响 地聚物水泥 N_2 吸附测试结果列入表 5,由表 5 可知,

添加天然沸石确实改善了地聚物水泥的微孔结构。孔隙率和平均孔径($\bar{d}$)显著下降说明材料结构均一化程度增强,也更加密实,同时比表面积也增大。水化 28 d 的地聚物水泥的孔径累积分布

图示于图 5。由图 5 可知,添加沸石合成的地聚物水泥在水化 28 d 后,和不添加沸石的地聚物水泥相比,前者的直径小于 15 nm 的孔增多,而较大直径有害孔减少。

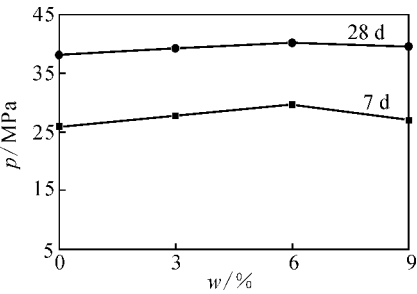


图 3 沸石质量分数对粉煤灰地聚物水泥抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of zeolite powder quantity blended to fly ash geopolymer on its compressive strength

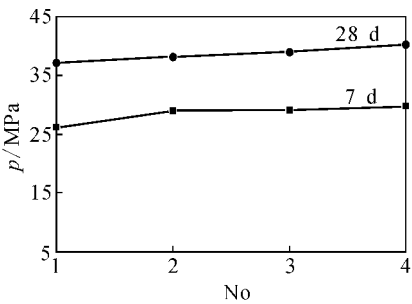


图 4 沸石细度对粉煤灰地聚物水泥抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of zeolite power fineness blended to fly ash gropolymer on its compressive strength

表 5 水化 28 d 的地聚物水泥 N₂ 吸附测试结果

Table 5 Nitrogen adsorption measurement results after hydrating for 28 d

合成条件 (Synthesis condition)	孔隙率 (Porosity)	$\bar{d}$ /nm	比表面积 (Specific surface area)
未添加沸石 (No zeolite)	0.021 57	15.180 3	5.684 5
添加沸石 (Adding zeolite)	0.006 74	4.171 0	6.464 8

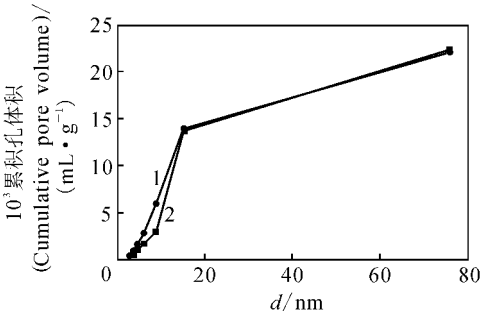


图 5 水化 28 d 的地聚物水泥的孔径累积分布图

Fig. 5 Geopolymers' pore volume cumulative distribution after hydrating 28 d

1——添加沸石 (Adding zeolite), 2——未加沸石 (No zeolite)

2.3.2 沸石对地聚物水泥水化产物的影响

1) XRD 分析

粉煤灰和水化 28 d 后的地聚物水泥 XRD 图示于图 6,由图 6 可知,曲线 1 是原灰(天然沸石

粉质量分数为 6% 的粉煤灰)的 X 衍射结果;曲线 2 是粉煤灰地聚物水泥的 X 衍射结果;曲线 3 是添加沸石的粉煤灰地聚物水泥 X 衍射结果。曲线 1 中石英、莫来石有明显的特征峰,玻璃相在 2θ 角 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 有明显的馒头峰;因为添加的沸石量较少,没有明显的沸石的特征峰出现。曲线 2 中由于碱激发粉煤灰,玻璃相发生溶解、聚合、缩聚等反应生成新的无定形或半结晶物质,馒头峰减弱,没有其它特征峰出现。曲线 3 中玻璃相的馒头峰消失,由于添加少量沸石对反应的促进作用,有结晶的 P 型沸石 ($d_1=7.095\ 2$, $d_2=3.164\ 1$, $d_3=4.101\ 2$) 和方沸石 ($d_1=3.425\ 4$, $d_2=5.590\ 0$, $d_3=2.920\ 9$) 出现。在 P 型沸石峰对应的峰值处还出现馒头峰,说明 P 型沸石结晶度仍不好,这是因为碱激发粉煤灰形成地聚物水泥要比合成沸石时间短,反应时间的差别造成了地聚物水泥是无定形结构或半结晶结构,而合成沸石是结晶态^[11]。

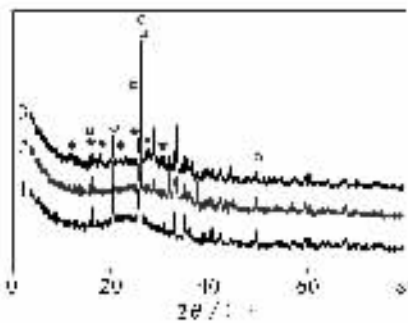


图 6 粉煤灰和水化 28 d 后的地聚物水泥 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of fly ash and geopolymer products after hydrating for 28 d

- 1——粉煤灰(Fly ash), 2——不添加沸石(No zeolite),
3——添加沸石(Adding zeolite)
○——二氧化硅(Silicon oxide), □——莫来石(Mullite),
◆——P 型沸石(Zeolite),
☆——方沸石(Analcime)

2) IR 分析

粉煤灰原料、沸石和粉煤灰地聚物水泥制品的红外光谱图示于图 7。由图 7 可知,曲线 1 的波数 $1\,078.95\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{T}-\text{O}(\text{T}=\text{Al}, \text{Si})$ 不对称伸缩振动; 460.23 cm^{-1} 处的峰是 $\text{T}-\text{O}$ 弯曲振动,这和物质的结晶程度无关; 793.77 cm^{-1} 的峰与粉煤灰里的 α -石英对应; 554.04 cm^{-1} 处的峰与粉煤灰中的莫来石对应。曲线 2 在 580 cm^{-1} 附近是沸石骨架双 6 元环的特征峰。在红外图谱中,硅铝酸盐中的环状结构的振动及新生成结晶态或半结晶态物质 $\text{T}-\text{O}$ 键振动信息都显现在红外光谱中波范围^[11]。波数 $450\sim 490\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱带反映了 $\text{T}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动。波数 560 cm^{-1} 和 $750\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 附近分别反映了 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 八面体和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体的配位状态。曲线 5 在波数 560 cm^{-1} 附近的峰说明地聚物水泥中出现 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 八面体的结构,而波数 $750\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰在曲线 3, 4 中出现弥散小峰,在曲线 5 中变得尖锐,说明水化 28 d 后的地聚物水泥中 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体的配位状态趋于一致,材料的结构均一程度增加。 $1\,010\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 的谱带是粉煤灰多相中的 $\text{T}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动区,并且在 $1\,070\sim 1\,080\text{ cm}^{-1}$ 振动谱由非晶相的铝硅酸盐所引起^[12]。从图 7 中曲线 1, 2 ($1\,078.95, 1\,037.79\text{ cm}^{-1}$)、曲线 3 ($1\,036.64\text{ cm}^{-1}$) 到曲线 4, 5 ($1\,020.97, 1\,007.23\text{ cm}^{-1}$), 峰位 $\text{T}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动向低波数方向偏移超过

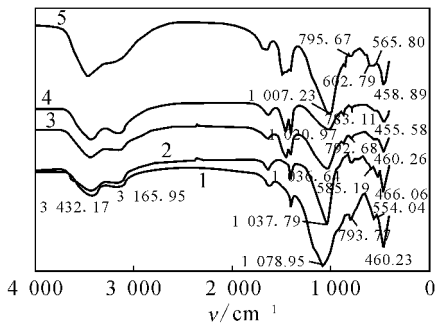


图 7 粉煤灰、沸石及地聚物水泥制品红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of fly ash,

zeolite and prepared geopolymer products

- 1——粉煤灰(Fly ash); 2——沸石(Zeolite);
3——添加沸石,水化 7 d(Adding zeolite, 7 d hydration);
4——不添加沸石,水化 28 d(No zeolite, 28 d hydration);
5——添加沸石,水化 28 d(Adding zeolite, 28 d hydration)

20 cm^{-1} , 说明材料中非晶态铝硅酸盐明显增多^[13]。曲线 5 在 602.79 cm^{-1} 出现的峰值可能对应于沸石 3 维网状结构中双 6 元环结构^[11]。

2.3.3 沸石对地聚物水泥形貌的影响 不同时期的地聚物水泥制品的断口扫描电镜图示于图 8。由图 8 可知,原料中未添加沸石的地聚物水泥水化 7 d 以后的断口形貌、材料整体均一化程度不高,还有未反应的较大粉煤灰颗粒和一些孔洞;由图 8(b)可看到一些水化生成的较小结晶态或半结晶态物质,密实度增加,孔洞变小;图 8(c)与(a)相比,水化程度增高,材料进一步密实,孔洞直径变小;图 8(d)与(b), (c)相比,看不到明显的孔洞,生成较大的结晶或半结晶相。

2.4 改性粉煤灰基地聚物水泥的固化效果

用改性后的粉煤灰基地聚物水泥固化含 Sr 模拟废液($w(\text{Sr})=1\%$),测定了固化体在 $(25\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ Sr 浸出率(Y)随浸出时间的变化,结果示于图 9。由图 9 可知, Sr 的最大浸出率出现在第 1 天,其浸出率为 $19.0\times 10^{-5}\text{ cm/d}$;第 42 天的浸出率为 $2.3\times 10^{-4}\text{ cm/d}$,远小于国标 GB14569.1-1993 中 $1\times 10^{-3}\text{ cm/d}$ 的规定。

3 结 论

(1) 采用正交试验,得到影响地聚物水泥抗压强度的因素为:粉煤灰细度>水玻璃模数>激发剂 A 浓度>沸石的质量分数>沸石细度,其最佳配方为:粉煤灰中位径为 $8.539\text{ }\mu\text{m}$,沸石中位径为 $3.261\text{ }\mu\text{m}$,沸石质量分数为 6%,激发剂 A

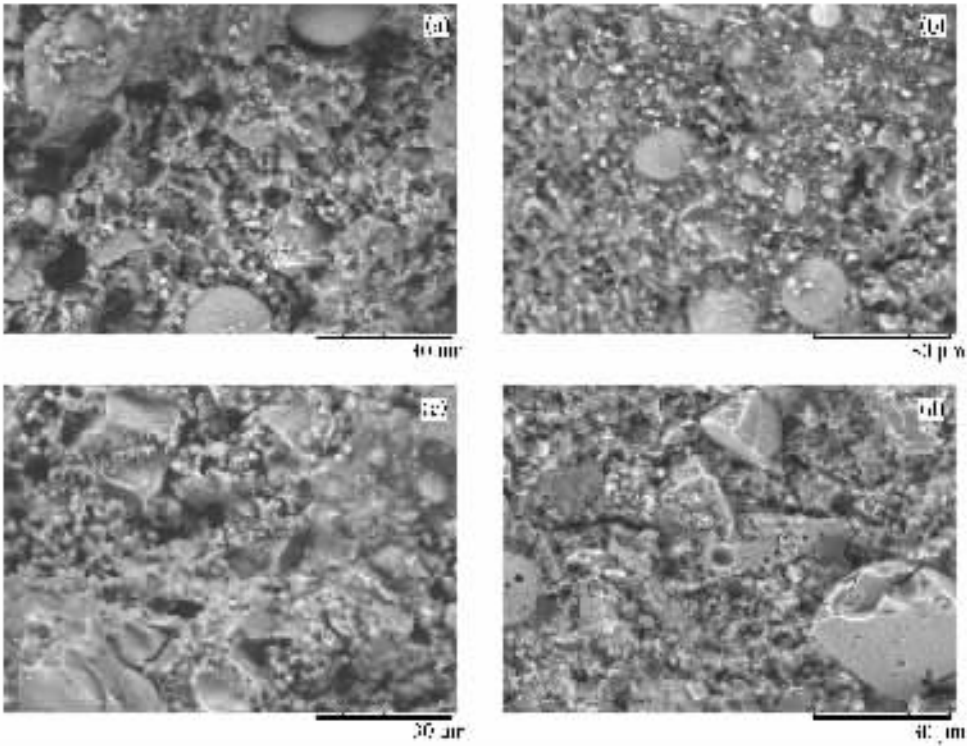


图 8 不同时期的地聚物水泥制品的扫描电镜图

Fig. 8 SEM micrographs of the prepared geopolymers after different hydration times

(a)——未添加沸石,水化 7 d (No zeolite, 7 d hydration); (b)——添加沸石,水化 7 d(Adding zeolite, 7 d hydration);
(c)——未添加沸石,水化 28 d(No zeolite, 28 d hydration); (d)——添加沸石,水化 28 d(Adding zeolite, 28 d hydration)

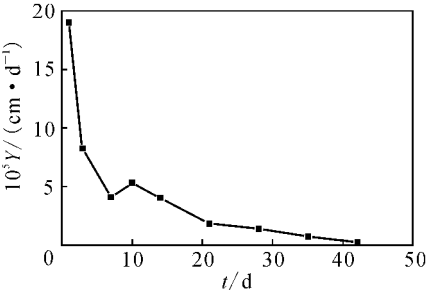


图 9 固化体中 Sr 浸出率结果

Fig. 9 Leach result of Sr condensate

浓度为 0.55 mol/L,水玻璃模数为 0.6。按最优配方合成的地聚物水泥水化 28 d 后的抗压强度达 40 MPa。

(2) 沸石在地聚物水泥体系中能充当微集料,改善孔结构,增大比表面积,使材料密实度增加,机械性能更好。

(3) 天然沸石能促进地聚物水泥的水化程度,结合 XRD 和 IR 说明添加天然沸石使地聚物水泥水化 28 d 以后产生结晶态,有结晶的 P 型沸

石和方沸石出现,并且使无定形态物质增加。

(4) 沸石改性粉煤灰地聚物水泥固化含 Sr 模拟废液,其浸出实验结果满足 GB14569.1-1993 规定的要求。

参考文献:

[1] Peijiang Sun. Fly Ash Based Inorganic Polymeric Building Material [D]. Graduate School of Wayne State University, Detroit, Michigan, 2005: 1-22.
[2] Hua Xu, Van Deventer J S J. The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals[J]. Int J Miner Process, 2000, 59(3): 247-266.
[3] Hermann E, Kunze C, Gatzweiler R, et al. Solidification of Various Radioactive Residues by Geopolymer[C] // Géopolymère '99 Proceedings. Saint-Quentin; Int Conf on Geopolymers, 1999: 1-15.
[4] Joseph Davidovits. Recent Progresses in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment [J]. Concr Int, 1994, 16(12): 53-58.
[5] Khalil M Y, Merz E. Immobilization of Intermediate-Level Wastes in Geopolymers[J]. Nucl Mater,

- 1994, 211(2): 141-148.
- [6] Chervonnyi A D, Chervonnaya N A. Geopolymeric Agent for Immobilization of Radioactive Ashes After Biomass Burning[J]. Radiochemistry, 2003, 45 (2): 182-188.
- [7] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Schwartzman A. The Potential Use of Geopolymeric Materials to Immobilize Toxic Metals: Part II. Material and Leaching Characteristics[J]. Miner Eng, 1999, 12(1): 75-91.
- [8] 方军良, 陆文雄, 徐彩宣. 粉煤灰的活性激发技术及机理研究进展[J]. 上海大学学报, 2002, 3(8): 255-260.
- [9] 曹德光, 苏达根, 宋国胜. 低模数硅酸钠溶液的结构及其键合反应特性[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 1 036-1 039.
- [10] 廉慧珍. 沸石岩火山灰活性的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(4): 411-416.
- [11] Fernandez-Jimenez A, Palomo A. Mid-Infrared Spectroscopic Studies of Alkali-Activated Fly Ash Structure [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 86(1): 207-214.
- [12] Palomo A, Alonso S, Jimenez A F. Alkaline Activation of Fly Ashes NMR Study of the Reaction Products[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(6): 1 141-1 145.
- [13] Phair J W, Van Deventer J S J. Effect of the Silicate Activator pH on the Microstructural Characteristics of Waste-Based Geopolymers Search[J]. Cem Concr Res, 2002, 66(33): 121-143.