

引用格式:刘庆,臧浩宇,王俊祥,等. 矿渣基地聚物的制备及其性能研究综述[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2019,38(3):43-49.

LIU Qing, ZANG Haoyu, WANG Junxiang, et al. An overview of preparation and performance of slag based geopolymer[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 38(3): 43-49.

矿渣基地聚物的制备及其性能研究综述

刘 庆,臧浩宇,王俊祥,吴 蓬,吕宪俊

(山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266590)

摘 要:高炉矿渣作为一种具有潜在胶凝活性的硅铝质原料,在制备矿渣基地聚物方面具有巨大的潜力。重点介绍了四种矿渣基地聚物材料的制备方法和性能,并简要分析了其特点。单一矿渣基地聚物虽然强度较高,但是存在聚合速度快、收缩大以及易开裂等缺点,粉煤灰和偏高岭土的使用可以有效延缓单一矿渣基地聚物的聚合速度、改善其微观结构,增加其稳定性。最后指出,利用低活性的尾矿和矿渣制备地聚物材料为合理利用尾矿提供了一条有效途径。

关键词:矿渣;地聚物;碱激发;聚合速度;微观结构

中图分类号:TD989

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2019)03-0043-07

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2019.03.005

An overview of preparation and performance of slag based geopolymer

LIU Qing, ZANG Haoyu, WANG Junxiang, WU Peng, LÜ Xianjun

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: As a silica-alumina raw material with potential cementitious activity, the blast furnace slag has great potential in the preparation of slag based geopolymer. This paper mainly introduced the preparation methods and performance of four kinds of slag based geopolymer materials, and briefly analyzed their characteristics. Although the single slag based geopolymer has higher strength, it has the disadvantages of high polymerization speed, large shrinkage and easy cracking. The use of fly ash and metakaolin can effectively delay the polymerization speed of single slag based geopolymer, improve its microstructure and increase its stability. In addition, the use of low active tailings and slag to prepare geopolymer materials provides an effective way for the rational utilization of tailings.

Key words: slag; geopolymer; alkaline activation; polymerization speed; microstructure

地质聚合物(简称地聚物)指的是以硅铝质物质为原料,在碱性激发剂的作用下,生成的一种具有三维网状结构的新型胶凝材料。与硅酸盐水泥相比,地聚物具有生产成本低、能耗低、CO₂排放量少等优势,被认为是一种新型环保胶凝材料^[1]。高炉矿渣是冶炼生铁时产生的副产品,产量巨大,其主要化学成分为 SiO₂、CaO、Al₂O₃、MgO 等氧化物,矿渣作为一种火山灰质材料,在合适的条件下激发可获得良好的水化胶凝性

收稿日期:2018-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51674161);山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2017ZC0735)

作者简介:刘 庆(1993—),男,山东枣庄人,硕士研究生,主要从事矿物资源综合利用研究。

E-mail:15764255769@163.com

吕宪俊(1965—),男,河南内黄县人,教授,博士生导师,主要从事矿物资源综合利用研究,本文通信作者。

E-mail:lu_xianjun@163.com

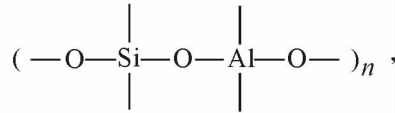
能^[2-3],在地聚物制备方面具有巨大的应用潜力。本研究简单介绍了地聚物的结构和反应机理,并对4种矿渣基地聚物的制备方法、性能及其应用进行了归纳总结,以期对矿渣基地聚物的制备及应用研究提供参考。

1 地聚物结构及反应机理

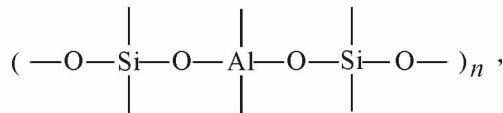
地聚物是以 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体为主要构成,具有三维网状结构的一种无机硅铝质胶凝材料,由法国材料科学家 Davidovits 在 1978 年首次提出。其化学式可表示为 $M_n[-(\text{SiO}_2)_z-(\text{AlO}_2)]_n \cdot \omega\text{H}_2\text{O}$ 。式中, M 是 K^+ 、 Na^+ 等碱金属元素; z 是硅铝摩尔比; n 是缩聚反应的缩聚度; ω 是结合水数目。

地聚物最终产物的结构形态可以分为 3 种:

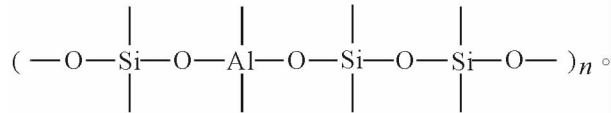
1) 单硅铝地聚物(poly(sialate),PS)



2) 双硅铝地聚物(poly(sialate-siloxo),PSS)



3) 三硅铝地聚物(poly(sialate-disiloxo),PSDS)



地聚物形成的反应过程包括以下 4 个主要阶段^[4]:

- 1) 硅铝质物料中的 Si—O 和 Al—O 键在强碱环境下发生断裂,形成一系列 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 单体,即解聚过程;
- 2) 溶出的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 单体聚合形成 Si—O—Si 或 Si—O—Al 类型的聚合程度较低的聚合物;
- 3) 聚合程度较低的聚合物进一步发生聚合反应形成铝硅酸盐骨架(地聚物骨架);
- 4) 未溶解的固体颗粒结合到地聚物骨架中并逐渐硬化,形成最终的地聚物结构。

2 矿渣基地聚物的制备及其性能研究

矿渣基地聚物指的是以矿渣或矿渣和其他硅铝质混合物料为原料,经少量碱性激发剂激发后,在较低温度下发生聚合反应得到的无机 Si—Al 质胶凝材料,矿渣基地聚物由于其能耗低、二氧化碳排放量少等特点,被认为是一种环保型水泥材料^[5]。研究^[6]表明,高炉矿渣和其他硅铝质物料制备地聚物表现出良好的性能,如强度高、耐侵蚀、隔热性好等。

2.1 单一矿渣基地聚物的制备及其性能研究

单一矿渣基地聚物又称碱矿渣水泥,是矿渣在少量激发剂的激发作用下,发生解聚缩聚反应生成的一种三维网络状结构的胶凝材料。与普通硅酸盐水泥相比,具有硬化快、强度高、能耗低等优点,可用于交通抢修、快速补修、水泥混凝土道路基层灌浆等领域。

刘乐平等^[7]以矿渣和水玻璃粉体为原料制备矿渣基地聚物,研究了液固比对矿渣基地聚物凝结时间和强度的影响,并通过 X 射线衍射(X-ray diffraction,XRD)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)等分析技术对矿渣基地聚物的物相组成、微观结构进行了研究。结果表明,当液固比由 0.30 增加到 0.38 时,地聚物材料的初凝和终凝时间分别从 10 和 13 min 增加到 22 和 26 min,抗压强度则由 82.9 MPa 减少到 63.4 MPa。XRD 分析表明,地聚物材料的水化产物为无定型聚合物;SEM 分析表明,其微观结构为

无定形的网络结构。

王峰等^[8]以 NaOH 为激发剂、矿渣为原料制备出矿渣基地聚物,并研究了 NaOH 用量对地聚物的力学性能、水化产物种类以及微观结构的影响。实验结果表明,地聚物抗压强度的发展与 NaOH 的用量有关,当 NaOH 用量(NaOH 与矿渣的质量比)为 5% 时,地聚物的抗压强度最高,3 d 和 7 d 抗压强度分别达到 70.73 和 99.11 MPa。XRD 图谱显示,地聚物水化生成了大量沸石相;地聚物微观结构和能谱分析显示,地聚物材料的最终产物以 PSS 型聚合物为主。

Elsayed 等^[9]研究了氢氧化钠和硅酸钠用量对矿渣基地聚物水化反应特性以及抗硫酸盐侵蚀性能的影响。实验结果表明,与单独使用氢氧化钠激发剂相比,当氢氧化钠和硅酸钠按照质量比为 3:3 混合使用时,地聚物试样养护 90 d 的抗压强度可达到 84.79 MPa,同时地聚物试样抗硫酸盐侵蚀性能最佳,浸入硫酸盐溶液 6 个月后,试样抗压强度下降了 21%。

Gebregziabihher 等^[10]研究了 NaOH 和水玻璃激发矿渣的早期反应动力学和微观结构的发展规律。实验结果表明,NaOH 激发矿渣试样的诱导期较短,试样养护 1 d 的抗压强度可以达到 33 MPa,但是抗压强度在养护后期发展缓慢;相比之下,虽然采用水玻璃激发矿渣试样的诱导期较长,但是抗压强度在养护后期可以得到很大程度的提高,试样的抗压强度可从 3 d 的 26 MPa 提高到 28 d 的 70 MPa。SEM 测试结果显示,在 NaOH 激发矿渣初期,矿渣迅速水化,形成良好微观结构,但后期矿渣的水化受到阻碍;而水玻璃激发矿渣的早期水化速度较慢,但是随着养护时间的延长,水化反应不断进行,形成致密的微观结构。

以上研究表明,采用 NaOH、水玻璃等碱性激发剂,能够有效激发矿渣的水化反应活性,获得高强度的地聚物材料。但也存在两方面的问题:一方面,较高的 CaO 含量使得单一矿渣基地聚物的聚合速度过快且难以控制;另一方面,单一矿渣基地聚物的主要水化产物为水化硅酸钙(calcium silicate hydrate, C-S-H 凝胶),交联程度较差,导致地聚物材料收缩大、易裂开,使得矿渣单独使用受到了较大的限制。

2.2 复合矿渣基地聚物的制备及其性能研究

2.2.1 粉煤灰-矿渣基地聚物的制备及其性能研究

矿渣作为工业固体废渣应用于地聚物的制备具有显著的经济和环境效益,但就纯矿渣基地聚物材料而言,聚合速度快、收缩大、易开裂等缺点限制了其工程应用^[11]。粉煤灰的化学成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主,CaO 含量较低,聚合速度较慢,聚合过程中需要蒸养或高温干养才能获得必要的强度^[12-13]。结合粉煤灰和矿渣各自的特点,可以设计不同的 $m(\text{CaO}) : m(\text{SiO}_2)$ 实现粉煤灰-矿渣基地聚物常温下的可控聚合。

尚建丽等^[14]以矿渣、粉煤灰为原料,在硅酸钠和氢氧化钠的激发作用下,制备了粉煤灰-矿渣基地聚物,并探讨了水灰比、激发剂配比以及原料配比对粉煤灰-矿渣基地聚物抗压强度的影响规律。实验结果表明,地聚物的最佳制备条件为:水灰比 0.3、氢氧化钠:硅酸钠=0.63、矿渣:粉煤灰=2,在此实验条件下,矿渣-粉煤灰基地聚物养护 7、14 和 28 d 的抗压强度分别达到 57.0、69.0 和 84.3 MPa。

Cheah 等^[15]以高炉矿渣和粉煤灰为主要原料,以硅酸钠和氢氧化钠为激发剂,制备了粉煤灰-矿渣基地聚物,并根据标准稠度、凝结时间、抗压强度、抗折强度、超声波脉冲速度、弹性动态模量和显微结构等方面对试样进行评估。研究发现:粉煤灰掺量为 10%~60%,需水量减少,地聚物浆体的凝结时间显著延长;与未掺入粉煤灰的样品相比,粉煤灰含量为 40%~80% 的混合地聚物的弹性动态模量、超声波脉冲速度、抗压强度和抗折强度均明显升高;此外,通过 SEM 和 X 射线能谱分析发现,对于粉煤灰掺量为 10%~60% 的地聚物来说,C-S-H 凝胶和水化硅铝酸钠(sodium silicate aluminate hydrate, N-A-S-H 凝胶)的生成有助于提高地聚物的早期强度。

宋学峰等^[16]以粉煤灰和矿渣为胶凝材料、石英砂为骨料,在水玻璃的激发作用下,制备得到粉煤灰-矿渣基地聚物材料,并研究了粉煤灰掺量、水玻璃的模数及其固含量对地聚物抗压强度的影响规律。研究结果显示:粉煤灰掺量的增加会使体系中 CaO 的含量降低,导致地聚物的抗压强度逐渐降低;当水玻璃的固含量为 32% 时,随其模数的增大,地聚物抗压强度表现出先增大后减小的变化趋势,模数为 1.2 时,试样养护 7 d 抗压强度最高可达到 94.9 MPa;地聚物的抗压强度随水灰比的增大表现为先增大后减小,水灰比为 0.48 时,7 d 抗压强度可以达到 85 MPa。

李方淑^[17]以钢渣、矿渣、粉煤灰以及砂子为主要原料,以 NaOH 作为激发剂,在 20 MPa 的压力下,采用模压成型制备了地聚物材料,考察了粉煤灰掺量对地聚物力学性能和泛碱程度的影响。实验结果表明,随着粉煤灰掺量的增加,早期抗压强度呈现出不断下降的趋势,但是地聚物养护 60 d 和 90 d 的抗压强度先增加后趋于平稳;另外,粉煤灰的加入有效抑制了地聚物的泛碱程度,当粉煤灰掺量为 15% 时,与未掺加粉煤灰的试样相比,地聚物材料浸出液的 CO_3^{2-} 浓度下降了 51%,这是由于加入粉煤灰后改善了地聚物的结构,使地聚物结构变的更加致密。

与矿渣相比,粉煤灰 CaO 含量较少,活性较低,能够有效延缓地聚物材料的聚合速度,实现地聚物材料在常温下的可控聚合;另外,粉煤灰 Al_2O_3 含量较高, Al^{3+} 的掺入能够有效提高水化产物的交联程度,改善地聚物的微观结构。但是,由于粉煤灰活性较低,在制备粉煤灰-矿渣基地聚物时,粉煤灰的掺量不宜过大,否则为了获得较高的早期强度往往需要较高养护温度,通常需要在 30~90 °C 下养护 2~6 h^[18]。

2.2.2 偏高岭土-矿渣基地聚物的制备及其性能研究

偏高岭土是一种高活性矿物掺合料,是超细高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)经过低温煅烧而形成的无定型硅酸铝物料,具有很高的火山灰活性,偏高岭土制备而成的地聚物具有固化较慢、收缩小、稳定性较好等特点^[19],掺加适量偏高岭土可以有效改善单一矿渣基地聚物的性能。

Zhang 等^[20]利用矿渣和偏高岭土合成地聚物材料,研究了其对 Pb 和 Cu 离子的固定特性。对于偏高岭土-矿渣基地聚物的合成,研究了 4 种不同的矿渣含量(10%、30%、50%、70%)和 3 种养护方式(标准养护、蒸汽养护和压蒸养护)对地聚物抗压强度的影响规律,以获得最佳合成条件。测试结果表明,矿渣掺量为 50%、80 °C,蒸气养护 8 h 时,地聚物材料的抗压和抗折强度最高、分别为 75.2 和 10.1 MPa。

Bernal 等^[21]以矿渣和偏高岭土为原料,在水玻璃的激发作用下制得地聚物材料,并研究了水玻璃模数和偏高岭土掺量对地聚物凝结时间以及反应产物结构的影响。实验结果表明,与低模数水玻璃激发剂相比,使用高模数水玻璃($n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 2.4$)激发地聚物时,地聚物表现出较低的机械强度、凝结时间以及放热量;偏高岭土的加入会使地聚物材料的凝结时间增加以及放热量减少;另外,偏高岭土的加入会引入大量 Al 离子从而影响反应产物的结构,红外光谱分析显示,偏高岭土的加入导致大量 Al 离子进入 C-S-H 凝胶结构中,使凝胶交联程度增加。

罗新春等^[22]以高炉矿渣、偏高岭土和石英砂为主要原料,在硅酸钠溶液的激发下制得偏高岭土-矿渣基地聚物。实验通过调节偏高岭土与高炉矿渣的比例来研究钙含量对地聚物抗压强度的影响,并利用 XRD、SEM 以及热重-差示扫描量热分析(thermogravimetric-differential scanning calorimetry, TG-DSC)等检测手段对地聚物的物相、显微结构以及热稳定性进行了探究。实验结果显示:物料中 CaO 含量的增加,使地聚物中生成斜三方钙石等物相,提高了地聚物的致密性,加快了固化速率,提高了地聚物的抗压强度(CaO 用量为 15% 时,地聚物 7 d 抗压强度可达到 93.9 MPa);另外,当 CaO 用量为 15%、煅烧温度为 600 °C 时,地聚物微观结构基本不变,材料线收缩率小于 4%。

一方面,偏高岭土的掺入可以有效延缓矿渣基地聚物的固化速度,提高了地聚物的可加工性能;另一方面,大量 Al_2O_3 的加入,使得地聚物水化反应产物的交联程度增大,改善了地聚物的微观结构。但是,当偏高岭土掺量过大时,不仅会导致地聚物抗压强度的下降,还会加速碳化过程,对地聚物的性能产生不利影响^[23]。

2.2.3 尾矿-矿渣基地聚物的制备及其性能研究

尾矿是指经过浮选、磁选等矿物加工工艺处理后的固体废弃物,尾矿的排放堆积不仅占用土地,还会污染环境,合理利用尾矿是目前国内研究的热点课题。硅铝质尾矿制备地聚物虽然可行,但是其活性低,单独使用时,存在强度低及聚合速度慢等问题。矿渣在碱性激发剂的激发作用下能获得良好的水化胶凝活性,将尾矿和矿渣混合使用制备尾矿-矿渣基地聚物材料,不仅有效解决了强度低和聚合速度慢等问题,又合理利用了尾矿资源,具有良好的应用前景。

Ye 等^[24]以铝土矿尾矿和矿渣为原料,制备了尾矿-矿渣基地聚物,并研究了低温养护和高温加热对强度、水化产物和微观结构的影响。研究表明,低温养护阻碍了地聚物的聚合反应和微观结构发展,导致

早期强度有所降低,但是 90 d 的抗压强度仍然可以达到 60 MPa。经过 1 000 °C 的高温煅烧后,地聚物砂浆试样的抗压强度下降了 40 MPa,这主要是凝胶分解和结晶相形成造成的;而经过 1 200 °C 加热后,强度有所上升,这是地聚物加热后致密化的结果。另外,Ye 等^[25]还研究了养护龄期对铝土矿尾矿-矿渣基地聚物抗压强度和微观结构的影响。结果表明,地聚物的抗压强度从 28 d 时的 50.0 MPa 稳步上升到 6 年时的 75.0 MPa。随着龄期的增长,地聚物微观结构变得更加致密,这与水化硅铝酸钙(calcium silicate aluminate hydrate,C-A-S-H 凝胶)和 N-A-S-H 凝胶的形成有关。

Son 等^[26]以铝尾矿、粉煤灰和高炉矿渣为主要原料,以硅酸钠和氢氧化钠为激发剂,制备了复合地聚物,并研究了尾矿掺量对其性能的影响规律。研究结果表明,复合地聚物的反应产物主要为无定形水化硅酸铝凝胶和方解石;当尾矿掺量为 20% 时,地聚物的抗压强度最高,养护 28 d 的抗压强度为 142.2 MPa;随着尾矿掺量的增加,地聚物的抗压强度逐渐下降,但是复合地聚物的 28 d 抗压强度仍高于普通硅酸盐水泥。

张晋霞等^[27]以矿渣和铁尾矿为主要原料制备出尾矿-矿渣基地聚物材料,研究了铁尾矿掺量、水固比和激发剂配比对地聚物抗压强度的影响。实验结果表明,矿渣与尾矿的质量比为 1.25、 Na_2SiO_3 与 NaOH 的质量比为 1、固液比为 0.22 时,所得到的产品抗压强度最高,试样常温养护 28 d 的抗压强度可达 74.3 MPa。

以上研究表明,利用低活性的硅铝质尾矿和高炉矿渣制备出的尾矿-矿渣基地聚物能够获得较高的抗压强度,为合理利用尾矿提供了一条有效利用途径,符合可持续发展的要求。但是,由于尾矿不具备火山灰活性,不能直接用于制备地聚物材料,往往需要高温焙烧活化^[28]或机械力活化^[29-30]。

3 地聚物的应用

由于地聚物材料具有强度高、耐久性能优异、耐腐蚀性强、快硬早强、能耗低以及原料来源丰富、价格低廉等优点,因此具有广泛的应用前景。其应用主要表现在以下几个方面:

1) 建筑工程和快速修补材料

由于地聚物反应迅速,很容易形成三维网络状骨架结构,早期强度高,可作为混凝土工程的快速修补材料。例如,地聚物材料用于修补机场跑道,4 h 后即可通车使用,6 h 后可使飞机起降。美国开发出的 Pyrament 牌碱激发火山灰胶凝材料,在路面抢修及通讯设施修复等领域得到了广泛应用^[31]。

2) 重金属离子和放射性元素的固封材料

地聚物材料的终产物是具有三维网状结构的水化硅铝酸盐类物质,能够有效地固封各种有毒重金属离子、化工废料、放射性元素等,利用地聚物材料的三维网状结构来固封放射性元素,其固封方法不仅比水泥法简单,而且比陶瓷法更加稳定。Zhang 等^[20]采用浸出试验研究了偏高岭土-矿渣基地聚物砂浆在固定重金属方面的固定特性。浸出试验表明,偏高岭土-矿渣基地聚物砂浆能有效地固定 Cu 和 Pb 等重金属离子,当 0.1%~0.3% 重金属离子掺入地聚物材料中时,固定效率可以达到 98.5% 以上。

3) 耐高温和耐腐蚀材料

地聚物为无机高聚物,具有耐高温的特性,可用于制作管道、炉膛等耐火隔热材料,广泛应用于冶金、非金属铸造等行业。许泽胜等^[32]以粉煤灰为主要原料制备出的轻质发泡材料的使用温度高达 800 °C,是很好的耐高温多孔保温材料。另外,由于地聚物三维网状结构中的 Si-O 和 Al-O 很难与酸碱发生反应,是一种良好的耐酸碱腐蚀材料^[33]。

4) 地聚物复合材料

地聚物材料具有高抗折强度、耐腐蚀以及可塑性好等特点,可以用于生产地聚物基复合建筑材料。同时地聚物具有较好的加工性能,其制品具有天然石材的外观,便于成型及制备各种耐久性装饰材料。日本镜美公司通过添加聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)、聚丙烯酸(polyacrylic acid,PAA)制备出了地聚物基人造大理石,并获得了良好的实用效果^[34]。

4 结束语

高炉矿渣作为一种火山灰质材料,在合适的条件下激发可获得良好的水化胶凝性能,在地聚物制备方面

具有巨大的应用潜力。由于矿渣具有较高的CaO含量,水化反应活性较高,因此单独使用矿渣制备的地聚物材料具有较高的强度,但因其聚合速度过快、收缩大、易开裂,使矿渣单独使用受到了较大的限制。相较于矿渣,粉煤灰和偏高岭土的水化反应活性较低,具有较高的 Al_2O_3 含量,粉煤灰和偏高岭土的使用可以有效延缓单一矿渣基地聚物的聚合速度,改善其微观结构,增加其稳定性。需要注意的是,粉煤灰和偏高岭土的用量不宜过大,否则会降低地聚物材料的抗压强度,对地聚物性能产生不利影响。另外,使用硅铝质尾矿和矿渣制备尾矿-矿渣基地聚物材料有效地解决了尾矿活性低的问题,为合理利用尾矿提供了一条有效的途径,但由于尾矿不具备火山灰活性,往往需要高温焙烧活化或机械力活化。

关于矿渣基地聚物材料的研究,国内外学者已做了积极的探索并取得了很大的进展。然而,目前关于地聚物材料的研究主要集中在合成工艺和宏观强度变化规律等方面,需要进一步深入研究其反应机理、水化产物种类以及水化产物结构等。另外,矿渣基地聚物材料还缺乏实际应用研究,目前还没有关于地聚物材料应用的统一标准规范。因此,应当加强地聚物材料的应用性能及应用标准的研究,为地聚物材料的实际工程应用提供依据。

参考文献:

- [1] KURKLU G. The effect of high temperature on the design of blast furnace slag and coarse fly ash-based geopolymer mortar [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 92: 9-18.
- [2] DIVSHOLI B S, LIM T Y D, TENG S. Durability properties and microstructure of ground granulated blast furnace slag cement concrete [J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2014, 8(2): 157-164.
- [3] RAKHIMOVA N R, RAKHIMOV R Z. Characterisation of ground hydrated Portland cement-based mortar as an additive to alkali-activated slag cement [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 57: 55-63.
- [4] 张云升. 高性能地聚合物混凝土结构形成机理及其性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2003: 12-28.
- [5] SHOJAEI M, BEHFARNIA K, MOHEBI R. Application of alkali-activated slag concrete in railway sleepers [J]. *Materials and Design*, 2015, 69: 89-95.
- [6] SUKSIRIPATTANAPONG C, HORPIBULSUK S, CHANPRASERT P, et al. Compressive strength development in fly ash geopolymer masonry units manufactured from water treatment sludge [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 82: 20-30.
- [7] 刘乐平, 谭华, 邓家喜, 等. 矿渣地质聚合物干粉材料的性能与反应机理 [J]. *武汉理工大学学报*, 2014, 36(6): 36-40.
LIU Leping, TAN Hua, DENG Jiayi, et al. Properties and reaction mechanism of blast furnace slag based polymer dry powder materials [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2014, 36(6): 36-40.
- [8] 王峰, 张耀君, 宋强, 等. NaOH 碱激发矿渣地质聚合物的研究 [J]. *非金属矿*, 2008, 31(3): 9-11.
WANG Feng, ZHANG Yaojun, SONG Qiang et al. Study on synthesis of geopolymer by NaOH alkali-activated slag powder [J]. *Non-Metallic Mines*, 2008, 31(3): 9-11.
- [9] ELSAYED H A, ELENEIN S A A. Resistance of alkali activated water-cooled slag geopolymer to sulphate attack [J]. *Ceramics Silikat*, 2011, 55(2): 153-160.
- [10] GEBREGZIABIHER B S, THOMAS R, PEETHAMPARAN S. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 55: 91-102.
- [11] SINGH B, RAHMAN M R, PASWAN R, et al. Effect of activator concentration on the strength, ITZ and drying shrinkage of fly ash/slag geopolymer concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 118: 171-179.
- [12] SOUTSOS M, BOYLE A P, VINAI R, et al. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 110: 355-368.
- [13] ASSI L N, DEEVER E, ELBATANOUNY M K, et al. Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 112: 807-815.
- [14] 尚建丽, 刘琳. 矿渣-粉煤灰地质聚合物制备及力学性能研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(3): 741-744.
SHANG Jianli, LIU Lin. Study on preparation and mechanical properties of slag and fly ash based geopolymer [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(3): 741-744.
- [15] CHEAH C B, SAMSUDIN M H, RAMLI M, et al. The use of high calcium wood ash in the preparation of ground granulated blast furnace slag and pulverized fly ash geopolymers: A complete microstructural and mechanical characterization [J].

- Journal of Cleaner Production,2017,156(10):114-123.
- [16]宋学锋,朱娟娟.粉煤灰-矿渣复合基地质聚合物力学性能的影响因素[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版),2016,48(1):128-132.
SONG Xuefeng,ZHU Juanjuan. The factors affecting the mechanical properties of fly ash and slag based polymer[J]. Journal of Xi'an University of Architecture and Technology (Natural Science Edition),2016,48(1):128-132.
- [17]李方淑.地质聚合物材料泛碱的抑制措施研究[D].济南:济南大学,2015:28-37.
- [18]GORHAN G,KURKLUK G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures[J]. Composites Part B:Engineering,2014,58(3):371-377.
- [19]ARELLANO R,BURCIAGA O,GOROKHOVSKY A,et al. Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin;Effects of the chemical composition,temperature and aggregate;binder ratio[J]. Construction and Building Materials,2014,50(1):642-648.
- [20]YUNSHENG Z,WEI S,QIANLI C,et al. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer [J]. Journal of hazardous materials,2007,143(1/2):206-213.
- [21]BERNAL S A,PROVIS J L,ROSE V,et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends[J]. Cement and Concrete Composites,2011,33(1):46-54.
- [22]罗新春,汪长安.钙含量对偏高岭土/矿渣基地聚物结构和性能的影响[J].硅酸盐学报,2015,9(12):1800-1805.
LUO Xinchun,WANG Changan. Effect of calcia content on structure and properties of metakaolin/blast furnace slag-based geopolymers[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2015,9(12):1800-1805.
- [23]BERNAL S A,GUTIERREZ R M D,PROVIS J L,et al. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags[J]. Cement and Concrete Research,2010,40:898-907.
- [24]YE J,ZHANG W,SHI D. Performance evolutions of tailing-slag-based geopolymer under severe conditions[J]. Journal of Sustainable Cement-based Materials,2015,4(2):101-115.
- [25]YE J,ZHANG W,SHI D. Properties of an aged geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and slag[J]. Cement and Concrete Research,2017,100:23-31.
- [26]SON S G,KIM Y D,LEE W K,et al. Properties of the alumino-silicate geopolymer using mine tailing and granulated slag [J]. Journal of Ceramic Processing Research,2013,14(5):591-604.
- [27]张晋霞,刘淑蓉,牛福生,等.矿渣尾矿制备矿山充填胶结材料工艺条件的研究[J].中国矿业,2012,21(8):110-112.
ZHANG Jinxia,LIU Shuxian,NIU Fusheng,et al. Study on manufacture process and properties of tailings and slag based mine filling cementitious materials[J]. China Mining Magazine,2012,21(8):110-112.
- [28]高金锋,高伦,安子博,等.铁矿尾矿的活化及蒸养砖的制备[J].武汉工程大学学报,2016,38(2):158-162.
GAO Jinfeng,GAO Lun,AN Zibo,et al. Activation of iron ore tailings and preparation of steam-cured bricks[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2016,38(2):158-162.
- [29]蒙朝美,侯文帅,战晓菁.机械力活化高硅型铁尾矿粒度及活性分析研究[J].绿色科技,2014(11):228-231.
MENG Chaomei,HOU Wenshuai,ZHAN Xiaojing. Study on particle size and activity of mechanically activated high silicon iron tailings[J]. Journal of Green Science and Technology,2014(11):228-231.
- [30]焦向科,张一敏.低活性高硅尾矿的活化及其在矿物聚合反应中的活性评价[J].硅酸盐通报,2015,34(1):112-119.
JIAO Xiangke,ZHANG Yimin. Activation of a low-reactive and silica-rich tailing and evaluation of its reactivity in geopolymeric reaction[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2015,34(1):112-119.
- [31]IMBABI M S,CARRIGAN C,MCKENNA S. Trends and developments in green cement and concrete technology[J]. International Journal of Sustainable Built Environment,2012,1(2):194-216.
- [32]许泽胜,贾屹海,卡哈尔·艾买提,等.粉煤灰地质聚合物轻质发泡材料的制备与性能研究[J].新型建筑材料,2009,36(12):80-82.
XU Zesheng,JIA Yihai,KAHAER·Aimaiti,et al. Synthesis of light foam materials based on fly ash-geopolymer and its properties study[J]. New Building Materials,2009,36(12):80-82.
- [33]李娜.地聚物基泡沫材料的制备及其性能研究[D].济南:济南大学,2015:16-17.
- [34]林宗寿.胶凝材料科学[M].武汉:武汉理工大学出版社,2014:196-197.