

高岭石基矿物聚合物的制备及耐酸碱性

陈洁渝^{1,2}, 王焰新², 刘德民³

(1. 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学 环境工程学院, 湖北 武汉 430074; 3. 中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以高岭土、水玻璃和 NaOH 为原料, 在常压和一定温度下, 快速合成矿物聚合物。研究原料配比、固化温度、养护温度和养护时间对矿物聚合物早期抗压强度的发展及矿物聚合物耐 HCl、H₂SO₄ 和 NaOH 的腐蚀性。通过 2 个正交实验得出矿物聚合物的最佳合成条件为: 高岭土 600℃ 煅烧 4 h, $m(\text{MK}):m(\text{水玻璃}):m(\text{NaOH})=7:4.5:1$, 60℃ 固化, 60℃ 养护 1 h, 矿物聚合物早期抗压强度可达 85 MPa。矿物聚合物耐 HCl 腐蚀性强, 耐 H₂SO₄ 腐蚀性稍差, NaOH 能促进矿物聚合物的早期抗压强度发展。

关键词: 矿物聚合物; 制备; 耐酸碱性; 高岭土

中图分类号: TQ177.1; P578.964

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)04-0727-07

The preparation of kaolinite-based geopolymer and its resistance to acid and alkali

CHEN Jie-yu^{1,2}, WANG Yan-xin² and LIU De-min³

(1. Engineering Research Center of Nano-Mineral Materials and Application, Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Geopolymer is a kind of three-dimensional network structure from non-crystalline to half-crystalline inorganic polymer, synthesized by using aluminosilicate minerals or solid wastes and alkali-activate agent at 20~200℃. This paper has mainly studied the rapidly synthetic condition of geopolymer and its resistance to acid and alkali. Orthogonal experiments $L_9(3^4)$ of the raw material proportion of geopolymer were carried out, with the calcination temperature of kaolin, added content of kaolin, water glass and sodium hydroxide as the variable quantity. The optimum raw material proportion is that kaolin is calcined at 600℃ for 4 h, with the mass proportion of kaolin, water glass and sodium hydroxide being 7:4.5:1, and the early compressive strength is the highest: 62.25 MPa. On the basis of the optimal raw material proportion, the orthogonal experiments $L_9(3^4)$ for the preparation condition of geopolymer were conducted, with solidification temperature, curing temperature and curing time as the variables. The optimal condition was that the mixture was solidified at 60℃ and then cured at 60℃ for 1 h, in which the early compressive strength of geopolymer was 85 MPa. Geopolymer in 0.5 mol/L HCl, H₂SO₄ and NaOH solution was soaked for 60 h, mass changes were -2.03%, -5.33% and 2.90%, respectively, the compressive strength changes were -12.68% and 17.07%; When geopolymer in 0.25~1.0 mol/L acid and alkali solution was soaked for 24 h, with the increasing concentration, its mass and compressive strength increased in NaOH solution, changed insignificantly in HCl solution, and were significantly reduced in H₂SO₄ solution. The results show that the geopolymer can well resist HCl but its resistance to H₂SO₄ is poor, while NaOH can promote the compressive strength development of geopolymer.

Key words: geopolymer; preparation; resistance to acid and alkali; kaolin

矿物聚合物是从 Geopolymer 一词演绎而来,该词是法国的 Joseph Davidovits 教授在 1978 年创造并采用的(Joseph Davidovits, 1979),指一种新型的无机聚合物材料,多为以天然铝硅酸盐矿物或固体废弃物和碱性激发剂在 20~200℃ 下合成的无定形到半晶态的具有三维网络状结构的铝硅酸盐聚合物(Joseph Davidovits, 2002)。矿物聚合物兼具矿物和聚合物的结构与性能,耐高温,耐腐蚀,抗老化,不燃烧,不释放有毒气体,胶结性能好,强度高,渗透率低,膨胀性低(马鸿文等, 2002; 张书政等, 2003)。由于具有这些优良的性能,矿物聚合物可用作高强度水泥、耐火和保温材料(Cheng and Chiu, 2003)有毒金属离子固化(Bankowski *et al.*, 2004; 徐建中等, 2006)放射性核废料的固定(Hemann *et al.*, 1999)等,涉及的行业有汽车及航空工业、非铁铸造及冶金、土木工程、交通及抢修工程、塑料工业、环境工程、艺术装饰材料行业等(代新祥等, 2001)。

近 5 年来,矿物聚合物在国内外的的发展非常迅速,但是在材料制备方面,研究多集中在采用各种固体废弃物作原料合成矿物聚合物(Bakharev, 2005a, 2005b; Fernando *et al.*, 2009)以及 S/Al 比对制备的影响(De Silva *et al.*, 2007)上,个别研究涉及到养护温度对矿物聚合物抗压强度的影响(侯云芬等, 2007),大多数直接采用在一定温度下养护进行材料制备(Puyam *et al.*, 2005),未见对养护温度及固化温度进行的系统实验及其对早期强度发展影响的分析。在某些需要快速固化的特殊场合,矿物聚合物在常压和一定温度下固化和养护,制备时间可从数天缩短至 2 h,从研究的角度来看,节约时间也可加速后续研究工作的进展。在前人对矿物聚合物的耐酸性研究的基础上(Joseph Davidovits, 1994; Bakharev, 2005a; 洪景南等, 2007),本文对矿物聚合物在不同浓度 HCl、H₂SO₄ 和 NaOH 溶液中、浸泡不同时间进行了详细的实验,探索矿物聚合物的耐酸碱性,这对矿物聚合物的应用,尤其在环境工程中的应用具有重要意义。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

高岭土原料为山西朔州煤系高岭土,化学成分(质量分数): Al₂O₃ 38.49%, SiO₂ 45.36%, TFe₂O₃ 0.32%, TiO₂ 0.44%, CaO 0.16%, MgO 0.11%,

NaO 0.08%, P₂O₅ 0.04%, Loss 14.33%。将高岭土粉磨至 10 μm,置于马弗炉中,分别于 400~900℃ 下煅烧 4 h,得到偏高岭土(meta-kaolinite, 简称 MK),室温冷却备用。

NaOH 为分析纯,由天津东丽区天大化学试剂厂生产;工业水玻璃,模数 3.1~3.4,浓度为 38%~40%。

HCl 分析纯,浓度 36%~38%; H₂SO₄, 分析纯,浓度 98%。

1.2 矿物聚合物的制备方法

水玻璃与 NaOH 混合,搅拌均匀,配成溶胶液;将偏高岭土分次加入其中,搅拌,并滴加水至合适的稠度(以能流畅流动为准),倒入 20 mm×20 mm×20 mm 的模具成型,在 30~90℃ 下固化,脱模,聚乙烯薄膜密封,再在 30~90℃ 下养护 1~3 h。

实验分别按原料配比和制备条件设计两组 L₉(3⁴)正交实验。

1.3 矿物聚合物耐酸性实验

根据 1.2 的实验结果制备矿物聚合物耐酸碱性试样,然后将试样在浓度为 0.25~1 mol/L 的 HCl、H₂SO₄ 和 NaOH 溶液中浸泡 12~60 h,检测其抗压强度和重量。

1.4 检测方法 & 数据处理

抗压强度检测仪器为山东济南 WE-50 万能试验机,最大量程为 50 KN。取相同条件下 3 个试块检测的平均值(若其中 1 个差异较大,则去掉)。

质量检测:试样在 105℃ 干燥箱中放置 24 h 后称重。取相同条件下 3 个试块检测的平均值(若其中 1 个差异较大,则去掉)。

2 实验结果分析

2.1 原料配比

表 1 为矿物聚合物原料配比正交实验 L₉(3⁴)结果,实验制备条件为 60℃ 固化,30℃ 养护 2 h。

根据表 1 的极差 R 可以看出,煅烧温度对矿物聚合物早期抗压强度影响最大,其次为水玻璃添加量,再次为 NaOH 和偏高岭土的添加量。根据均值,矿物聚合物原料配比的最佳条件为: B3C1D2A3,即:高岭土煅烧温度为 600℃, m(MK): m(水玻璃): m(NaOH)= 7:4.5:1。按照最佳配比制成的矿物聚合物早期抗压强度为 62.25 MPa,大于表 1 中任一值,证明该正交实验准确有效。

表 1 原料配比正交实验结果

Table 1 Orthogonal experiment result of optimal raw material proportion

实验编号	A(MK/g)	B(MK-T/°C)	C(水玻璃/g)	D(NaOH/g)	抗压强度/MPa
1	5	400	4.5	0.9	未固化
2	5	500	6	1	30.25
3	5	600	7.5	1.1	38
4	6	400	6	1.1	未固化
5	6	500	7.5	0.9	23
6	6	600	4.5	1	54.25
7	7	400	7.5	1	未固化
8	7	500	4.5	1.1	42.75
9	7	600	6	0.9	41
均值 1	22.8	0	32.3	21.3	
均值 2	25.8	32	23.8	28.2	
均值 2	27.9	44.4	20.3	26.9	
R	5.1	44.4	12	6.9	

图 1 为抗压强度随原料配比各因素的变化曲线。从图 1 可以看出,早期抗压强度随偏高岭土添加量增加而增大,随煅烧温度的升高增大,随水玻璃添加量的增加减小,随 NaOH 添加量的增加先增大后减小。其原因与矿物聚合物的合成反应机理有关。偏高岭土与碱性激发剂按下式反应(Joseph Davidovits,1994):

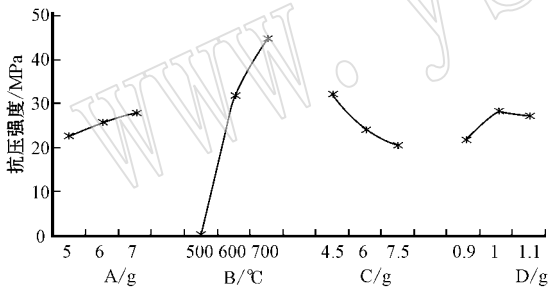
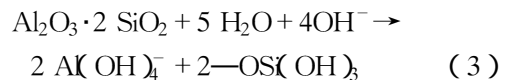


图 1 抗压强度随原料配比各因素变化曲线

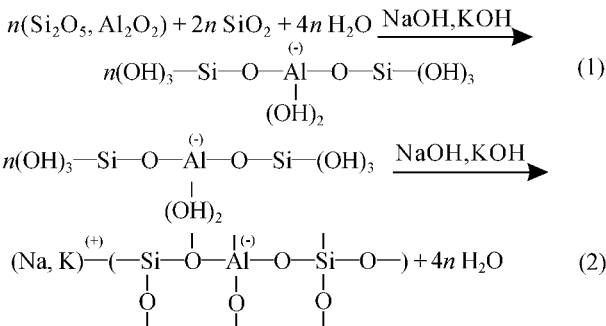
Fig. 1 Compressive strength curve with different factors of raw material proportion
A—偏高岭石质量; B—煅烧温度; C—水玻璃添加量; D—NaOH 添加量
A—metakalinite mass; B—calcination temperature; C—water glass mass; D—sodium hydroxide mass

从公式 1)、(2) 可以看出,偏高岭土提供矿物聚合物合成所需的活性铝与部分活性硅。高岭土($Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$)在 400~900°C 的温度下煅烧,发生脱水反应,形成偏高岭土($Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$)(魏存弟等,2005)。由于偏高岭土中原子排列是不规则的,所以呈现热力学介稳状态,在碱的适当激发下具有胶凝活性。当温度升至 980°C 以上时,会形成莫来石与方石英而失去活性(丁铸等,1997)。因此,煅烧温度不同,形成的偏高岭土的胶凝活性不同。本实验中,当煅烧温度为 400°C 时,偏高岭土的活性很差,凝胶均不能固化。随着温度的升高,从 500~700°C,偏高岭土的活性逐渐增强,矿物聚合物的抗压强度亦增大,合适的 Si/Al 比决定矿物聚合物的性能。该实验条件下,随着偏高岭土添加量的增加,矿物聚合物抗压强度增大。

碱性激发剂的作用是使铝硅酸盐矿物发生硅铝氧链的解聚,然后聚合成网络状硅铝氧化合物。在强碱性溶液($pH \approx 14$)中,硅铝矿物在碱性溶液中的反应如下:



前人研究表明,铝硅酸盐矿物的溶解度随碱性溶液浓度的增大而升高,因此碱浓度是反应充分发生的前提。在该实验中,NaOH 的掺量为 1.0 g 时,聚合物抗压强度达到最大,继续增加 NaOH,聚合物抗压强度开始呈下降趋势。其原因可能是过量的碱与空气中的 CO_2 反应产生了碳酸盐,导致聚合物强



度降低(Wang Shaodong *et al.*, 1994; Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999)。

另外,在式(3)~(5)中,Al、Si的配合物主要呈 $Al(OH)_4^-$ 、 $(OH)_2SiO_2^-$ 、 $(OH)SiO_3^-$ 和其他硅酸盐低聚物阴离子形式存在。在不加入 Na_2SiO_3 溶液的条件下,由硅铝矿物溶解的这些组分的浓度通常低于在 $Al(OH)_4^-$ 和硅酸盐配合物之间发生聚合作用的要求。因此,加入水玻璃是在 $Al(OH)_4^-$ 和硅酸盐配合物之间发生聚合作用的前提。随着水玻璃的增加,聚合作用越大,铝溶解越多,从而可加速固体颗粒的溶解(王晴等, 2007)。

2.2 制备条件

矿物聚合物是一种早强快硬的胶凝材料,其强

度与原料配比有关,但其早期强度的发展与固化温度、养护温度及养护时间等都有很大关系,表2为矿物聚合物制备条件的正交实验 $L_9(3^4)$ 及结果。实验原料配比为:高岭土 600℃煅烧 4 h, $m(MK):m(\text{水玻璃}):m(NaOH)=7:4.5:1$ 。根据表2,对矿物聚合物早期抗压强度影响最大的因素为固化温度,其次为养护时间,影响最小的为养护温度。根据抗压强度的均值和极差 R ,有利于矿物聚合物早期强度发展的制备条件为A2C1B2,即:固化温度 60℃,养护温度 60℃,养护时间 1 h,在该条件下,早期强度发展最快。按照该条件做的矿物聚合物抗压强度为 85 MPa,大于表3中任一值,证明此正交实验结果亦准确有效。

表2 制备条件正交实验结果

Table 2 Orthogonal experiment result of preparation condition

实验编号	A(固化温度/℃)	B(养护温度/℃)	C(养护时间/h)	D(空列)	抗压强度 /MPa
1	30	30	1	0	52.5
2	30	60	2	0	51
3	30	90	3	0	25.5
4	60	30	3	0	58.75
5	60	60	1	0	75.25
6	60	90	2	0	74
7	90	30	2	0	52.25
8	90	60	3	0	73.25
9	90	90	1	0	80
均值 1	43	54.5	66.6	69.3	
均值 2	69.3	66.5	63.3	59.1	
均值 3	68.5	59.8	51	52.5	
R	26.3	12	15.6	16.8	

图2为抗压强度随制备条件各因素变化曲线图。从图2可以看出,矿物聚合物早期抗压强度随固化温度的升高(从30→60→90℃)先增大后减小,随养护温度的升高(从30→60→90℃)也先增大后减小,随养护时间的延长则减小。其原因是在固化及养护过程中,升高温度,加快了反应速度,早期强度发展较快。但是当温度升高到90℃时,水分蒸发加快,初始反应需要的水分减少,阻碍了反应的进行,抗压强度发展减缓。在较高的养护温度下养护时间的延长也会使水分过早挥发,不利于反应的进行,早期抗压强度发展缓慢。因此,在固化温度60℃、养护温度60℃、养护时间1 h时,早期抗压强度发展最快。

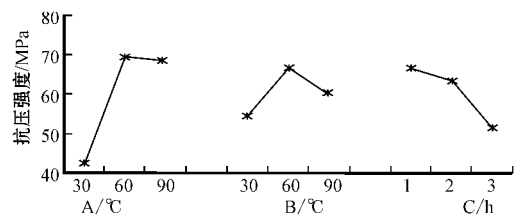


图2 抗压强度随制备条件各因素变化曲线图

Fig. 2 Compressive strength curve with different factors of preparation condition

A—固化温度; B—养护温度; C—养护时间

A—solidification temperature; B—curing temperature;

C—curing time

2.3 矿物聚合物的耐酸碱性

矿物聚合物耐酸碱性试样的制备条件为:600℃

煅烧所得偏高岭土、水玻璃与 NaOH 的质量比为 7:4.5:1, 固化温度 60℃, 养护温度 60℃, 养护时间 1 h, 矿物聚合物的早期抗压强度为 85 MPa。所得试样分别进行 H₂SO₄、HCl、NaOH 的浸泡实验。

图 3、图 4 和表 3 分别为矿物聚合物在 0.5 mol/L (浓度按 H⁺ 或 OH⁻ 浓度计) 的 H₂SO₄、HCl、NaOH 溶液中浸泡不同时间的质量及抗压强度曲线和变化率数据。矿物聚合物浸泡前的质量和抗压强度分别为 11.24 g 和 82 MPa。经 H₂SO₄ 溶液浸泡后, 质量和抗压强度变化均较大, 浸泡的前 36 h 质量和抗压强度损失分别达到 5.10% 和 11.22%, 从 36~60 h, 变化趋于平缓, 总质量和抗压强度损失分别为 5.33% 和 12.68%, 最终抗压强度为 71.6 MPa。经 HCl 溶液浸泡后, 质量变化曲线平缓, 质量损失率较小, 小于 2%; 抗压强度先略有减小, 之后增大, 其腐

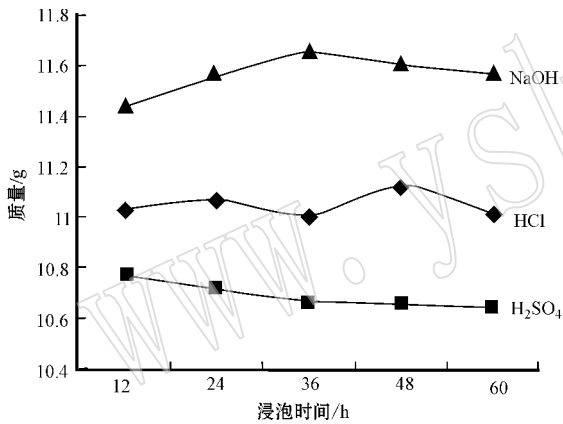


图 3 矿物聚合物经酸碱浸泡后的质量

Fig. 3 Mass of geopolymer after soaking in acid and alkali

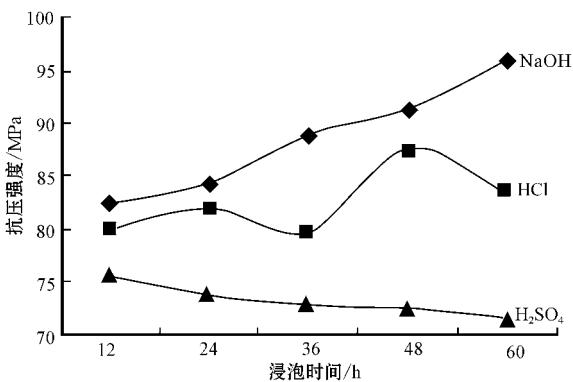


图 4 矿物聚合物经酸碱浸泡后的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of geopolymer after soaking in acid and alkali

表 3 矿物聚合物经酸碱浸泡后的质量和抗压强度变化率

Table 3 Change rate of mass and compressive strength of geopolymer after soaking in acid and alkali

浸泡时间 /h	质量变化率/%			抗压强度变化率/%		
	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH
12	-1.88	-4.15	1.76	-2.44	-7.56	0.61
24	-1.53	-4.66	2.89	0	-10	2.8
36	-2.11	-5.10	3.67	-2.68	-11.22	8.29
48	-1.08	-5.21	3.17	6.71	-11.59	11.34
60	-2.03	-5.33	2.90	1.59	-12.68	17.07

注：- 为减小。

蚀不是太明显。而经 NaOH 溶液浸泡后, 质量和抗压强度均增加, 尤其抗压强度增加幅度较大, 在前 36 h 质量增加了 3.67%, 之后略有降低, 至 60 h, 总质量增加了 2.90%, 而抗压强度一直呈上升趋势, 至 60 h 抗压强度增加了 17.07%, 达到 96 MPa。

从以上分析数据可以看出, 在 0.5 mol/L 的酸或碱中浸泡不同时间, H₂SO₄ 对矿物聚合物腐蚀性最强, 其次为 HCl, NaOH 不对矿物聚合物产生腐蚀, 相反会促进其强度发展。矿物聚合物在制备过程中, 其强度发展不完全, 后续 NaOH 的浸泡进一步促进反应的进行, 促使质量和强度均增大。

图 5、图 6 和表 4 分别为矿物聚合物在不同浓度的酸碱中浸泡 24 h 的质量及抗压强度曲线和变化率数据。随着摩尔浓度的增大, HCl 和 H₂SO₄ 溶液对矿物聚合物的腐蚀性均增强, 其中 HCl 溶液浓度为 0.75 mol/L 时, 矿物聚合物的质量和抗压强度稍有减小, 至 1 mol/L 时, 质量损失率为 3.08%, 抗压强度降低了 3.05%, 此时抗压强度为 79.5 MPa。随着

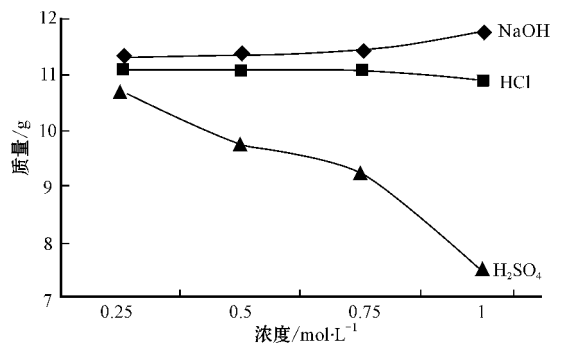


图 5 矿物聚合物在不同浓度酸碱中浸泡 24 h 的质量

Fig. 5 Mass of geopolymer after soaking in different concentrations of acid and alkali for 24 h

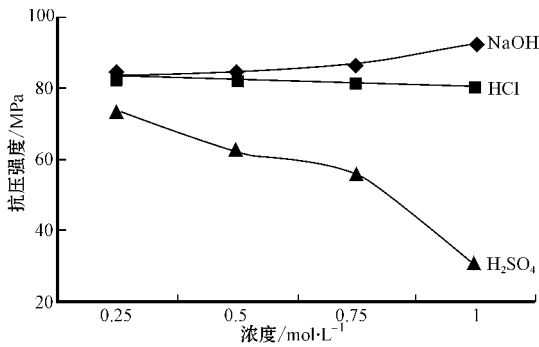


图 6 矿物聚合物在不同浓度酸碱中浸泡 24 h 的抗压强度

Fig. 6 Compressive strength of geopolymer after soaking in different concentrations of acid and alkali for 24 h

表 4 矿物聚合物在不同浓度的酸碱中浸泡 24 h 后的质量和抗压强度变化率

Table 4 Change rate of mass and compressive strength of geopolymer after soaking in different concentrations of acid and alkali for 24 h

浸泡浓度/ mol/L	质量变化率/%			抗压强度变化率/%		
	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH
0.25	-1.48	-4.66	0.64	0.73	-10	1.59
0.5	-1.53	-13.29	0.84	0	-24.39	2.80
0.75	-1.53	-17.89	1.68	-1.35	-32.32	5
1	-3.08	-33.49	4.46	-3.05	-63.17	11.59

H₂SO₄ 溶液浓度的增大, 矿物聚合物被强烈溶蚀, 当 H₂SO₄ 溶液浓度为 0.5 mol/L (H⁺ 1 mol/L) 时, 其质量损失率已达到 13.29%, 抗压强度降低了 24.39%, 而当 H₂SO₄ 溶液浓度达到 1 mol/L 时, 质量损失和抗压强度降低分别达到了 33.49% 和 63.17%, 抗压强度损失了多一半。相反, 矿物聚合物质量和抗压强度均随着 NaOH 溶液浓度的增大呈均匀增加的趋势, 当 NaOH 溶液浓度为 1 mol/L 时, 质量增加了 4.46%, 抗压强度增大了 11.59%, 为 91.5 MPa。

从以上分析数据可以看出, 当 HCl 溶液浓度大于 0.75 mol/L 时, 矿物聚合物的耐盐酸性性能稍有下降, 随着 H₂SO₄ 溶液浓度的增大, 矿物聚合物抗硫酸腐蚀最差; 不同浓度的 NaOH 溶液浸泡对矿物聚合物依然有增强的作用, 且浓度越大, 增强作用越明显。

3 结论

以偏高岭土、水玻璃和 NaOH 为原料制备矿物

聚合物, $m(\text{MK}) : m(\text{水玻璃}) : m(\text{NaOH}) = 7 : 4.5 : 1$ 时, 60°C 下固化, 60°C 下养护 1 h, 矿物聚合物的早期抗压强度达到 85 MPa。

矿物聚合物抗 HCl 溶液腐蚀性强, 抗 H₂SO₄ 腐蚀性差, 尤其当 H₂SO₄ 溶液浓度大于 0.5 mol/L 时, 其在 H₂SO₄ 中的稳定性很差; NaOH 溶液能促进矿物聚合物的强度发展。

References

- Bakharev T. 2005a. Resistance of geopolymer materials to acid attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 35 : 658~670.
- Bakharev T. 2005b. Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing [J]. *Cement and Concrete Research*, 35 : 1224~1232.
- Bankowski P, Zou L and Hodges R. 2004. Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash [J]. *Minerals Engineering*, 17 : 159~166.
- Cheng T W and Chiu J P. 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag [J]. *Minerals Engineering*, 16 : 205~210.
- Dai Xinxiang and Wen Ziyun. 2001. Application and study present status of geopolymeric cement [J]. *Cement*, (10) : 11~14 (in Chinese).
- De Silva P, Sagoe-Crenstil K and Sirivivatnanon V. 2007. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂ [J]. *Cement and Concrete Research*, 37 : 512~518.
- Ding Zhu, Zhang Decheng and Wang Xiangdong. 1997. Research and application of pozzolanic activity of metakaolin [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 4 : 57~62 (in Chinese).
- Fernando Pacheco-Torgal, Joao Castro-Gomes and Said Jalali. 2009. Tungsten mine waste geopolymeric binder: Preliminary hydration products investigations [J]. *Construction and Building Materials*, 23 : 200~209.
- Hemann E, Kunze C, Gatzweiler R, et al. 1999. Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long-term stability, *Geopolymer '99 Proceedings* [J/OL]. <http://www.geopolymer.org>.
- Hong Jingnan, Ma Hongwen, Gao Fei, et al. 2007. Study on preparation of quartz-based mineral polymer by autoclaved Process [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 26(1) : 13~18 (in Chinese).
- Hou Yunfen, Wang Dongmin and Li Qiao. 2007. Effect of curing temperature on strength of fly ash based mineral polymer [J]. *Cement*, (7) : 8~11 (in Chinese).
- Joseph Davidovits. 1979. Synthesis of new high-temperature gopolymers for reinforced plastics/composites [A]. *SPEPACTEC '79*, Society of Plastic Engineers [C]. USA: Brookfield Center, 151~154.
- Joseph Davidovits. 1994. Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement [J]. *J. Materials Education*, 16(2&3) : 91~139.

- Joseph Davidovits. 2002. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs[A]. Geopolymer 2002 Conference[C]. Australia : Melbourne , 1~16.
- Ma Hongwen , Yang Jing , Ren Yufeng , *et al.* 2002. Mineral polymer : current developments and prospects[J]. Earth Science Frontiers , 9 (4): 397~407(in Chinese).
- Puyam S S , Mark T , Iko B , *et al.* 2005. Geopolymer formation processes at room temperature studie by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR[J]. Materials Science and Engineering A , 396 : 392~402.
- Van Jaarsveld J G S and Van Deventer J S J. 1999. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research , 38(11) : 3 932~3 941.
- Wang Qing , Wu Xiao and Wu Changpeng. 2007. A new type cementitious material-research on properties of geopolymer preparation[J]. Concrete , 208(2) : 61~63(in Chinese).
- Wang Shaodong , Scrivener K L and Pratt P L. 1994. Factors affecting the strength of alkali-activated slag[J]. Cement and Concrete Research , 24(6) : 1 033~1 043.
- Wei Cundi , Yang Dianfan , Li Yi , *et al.* 2005. Influence of temperature on phase transformation of calcined Kaolinite and Si , Al activity[J]. Acta Mineralogica Sinica , 25(3) : 197~203(in Chinese).
- Xu Jianzhong , Zhou Yunlong and Tang Ranxiao. 2006. Study on the solidification of heavy metals by fly ash based geopolymers[J]. J. Build Mater. , 9(3) : 341~346(in Chinese).
- Zhang Shuzheng and Gong Ke-cheng. 2003. Geopolymer[J]. Journal of Materials Science & Engineering , 21(3) : 430~436(in Chinese).

附中文参考文献

- 代新祥,文梓芸. 2001. 土聚水泥的应用及研究现状[J]. 水泥 , (10): 11~14.
- 丁 铸,张德成,王向东. 1997. 偏高岭土火山灰活性的研究与应用 [J]. 硅酸盐通报 , 4 57~62.
- 洪景南,马鸿文,高 飞,等. 2007. 蒸压法制备石英基矿物聚合材料的实验研究[J]. 硅酸盐通报 , 26(1): 13~18.
- 侯云芬,王栋民,李 俏. 2007. 养护制度对粉煤灰基矿物聚合物强度影响的研究[J]. 水泥 , (7): 8~11.
- 马鸿文,杨 静,任玉峰,等. 2002. 矿物聚合物:研究发展前景[J]. 地学前缘 , 9(4): 397~407.
- 王 晴,吴 泉,吴昌鹏. 2007. 新型胶凝材料-无机矿物聚合物性能的研究[J]. 混凝土 , 208(2) 61~63.
- 魏存弟,杨殿范,李 益,等. 2005. 煅烧温度对高岭石相转变过程及 Si, Al 活性的影响[J]. 矿物学报 , 25(3): 197~203.
- 徐建中,周云龙,唐然肖. 2006. 地聚合物水泥固化重金属的研究 [J]. 建筑材料学报 , 9(3): 341~346.
- 张书政,龔克成. 2003. 地聚合物[J]. 材料科学与工程学报 , 21(3) : 430~436.