

# 地聚合物固化重金属 $Pb^{2+}$ 的研究

金漫彤, 金赞芳, 黄彩菊

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

**摘要:** 利用偏高岭土、水玻璃、氢氧化钠和水合成地聚合物, 并以地聚合物固化  $Pb^{2+}$ . 通过固化体的抗压强度和  $Pb^{2+}$  浸出浓度来表征固化效果, 通过 XRD、SEM、FTIR 等手段对地聚合物固化体终产物的结构进行分析, 并从固化效果、微观结构、矿物结构等方面, 将其与水泥固化作对比, 分析地聚合物固化重金属和水泥固化重金属在机制上的区别. 结果表明, 当  $Pb^{2+}$  掺加量 < 3% 时, 地聚合物对  $Pb^{2+}$  的捕集效率达到 99.7% 以上, 固化体抗压强度在 40 ~ 50 MPa. 当  $Pb^{2+}$  掺加量相同时, 地聚合物固化体的抗压强度明显高于水泥固化体,  $Pb^{2+}$  浸出浓度明显低于水泥固化体. 分析地聚合物固化  $Pb^{2+}$  的机制主要是由于  $Pb^{2+}$  参与了地聚合物结构的形成, 或被地聚合物骨架中铝离子所吸附,  $Pb^{2+}$  被包容在聚合物中. 而水泥固化  $Pb^{2+}$  主要依靠物理固封或吸附机制. 因此无论从固化体的抗压强度、浸出浓度等理化性能, 还是从固化体的微观表征及固化反应的机制分析, 用地聚合物固化  $Pb^{2+}$  比用水泥固化更具优势.

**关键词:** 地聚合物;  $Pb^{2+}$ ; 固化效果; 结构; 固化机制

**中图分类号:** X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)05-1447-07

## Immobilization of Heavy Metal $Pb^{2+}$ with Geopolymer

JIN Man-tong, JIN Zan-fang, HUANG Cai-ju

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** A series of geopolymers were synthesized by mixing metakaolinite, water glass, sodium hydroxide and water, and the lead ion solidification experiments were performed with the geopolymer. Then, the immobilization efficiency was characterized by monitoring the leaching concentration and compressive strength of solidified products. Additionally, the structure and properties of the solidified products were studied by X-ray diffraction (XRD), scan electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Furthermore, based on the analysis of immobilization efficiency, microstructure and mineral structure, the difference between geopolymer and cement on the performance of immobilizing heavy metals was discussed. The results of lead ion immobilization experiments showed that over 99.7% of heavy metal was captured by the geopolymer as the doping concentration of lead ion was less than 3%. Meanwhile, the compressive strength of the solidified product ranged from 40 MPa to 50 MPa. Furthermore, by using the same  $Pb^{2+}$  concentration, the geopolymer showed higher compressive strength and lower leaching concentration compared to the cement. Because lead ion participated in constitution of structure of geopolymer, or  $Pb^{2+}$  was adsorbed by the aluminium ions on the geopolymeric skeleton and held in geopolymer. However, cement mainly solidified lead ion by physical encapsulation and adsorption mechanism. Therefore, both from the compressive strength and leaching concentration and from the microstructure characterization as well as the mechanism of the geopolymerization reaction, the geopolymer has more advantages in immobilizing  $Pb^{2+}$  than the cement.

**Key words:** geopolymer; lead ion; immobilization efficiency; structure; immobilization mechanism

重金属对人类的健康和环境造成了严重危害<sup>[1-3]</sup>, 因其毒性较大、不能被微生物分解且能在生物体内富集<sup>[4,5]</sup>或形成其他毒性更强的化合物、具有潜在的生态威胁<sup>[6]</sup>等, 已被世界各国列为优先污染物. 其中, 铅是一种较为普遍且对人体及动植物影响较大的重金属, 无论对成人还是儿童均有明显的毒性, 铅中毒可引起贫血、畸胎、智力受损、降低呼吸系统的抵抗力等.

固化/稳定化是目前含重金属废物处理的主要方法之一<sup>[7,8]</sup>. 其中水泥基材是运用较为广泛的固化剂, 但水泥固化存在固化体增容比大、重金属浸出浓度高<sup>[9]</sup>、耐久性欠佳、抗酸和抗硫酸盐性能差等明显的缺陷. 相对而言, 地聚合物是一种新型的无

机高分子聚合物, 具有类沸石的笼状立体结构<sup>[10]</sup>, 其分子链由 Si、O、Al 等以离子键、共价键连接而成, 与耐久性古建筑物有类似的化学成分和矿物结构, 在固化核废物等方面显现出超常的优越性<sup>[11]</sup>. 和硅酸盐水泥相比, 地聚合物强度高、抗渗性好、抗酸性能极好、能长期经受辐射及水作用而不老化, 尤其是地聚合物的耐久性是硅酸盐水泥所无法比拟的<sup>[12]</sup>. 且固化体可开发成建筑材料、工程修补材料, 在处理废物的基础上固化体可进行资源化利

收稿日期: 2010-08-12; 修订日期: 2010-10-25

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (Y4090575); 浙江省科技厅重点计划项目 (2006c23074)

作者简介: 金漫彤 (1967 ~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为重金属污染控制, E-mail: jmtking@zjut.edu.cn

用<sup>[13]</sup>。同时,地聚合物的合成工艺所需能耗远比水泥生产要低<sup>[14]</sup>,这在节能减排上有着较为重要的意义,近年来,国际上在地聚合物作为复合材料、修补材料、建筑材料等方面展开了大量的研究<sup>[15-18]</sup>。为探索地聚合物对重金属的固化效果,以开发其在环境科学与工程领域中的应用,本研究以  $\text{Pb}^{2+}$  为代表,利用地聚合物对  $\text{Pb}^{2+}$  进行固化实验,并对地聚合物固化体终产物进行了 XRD、FTIR 和 SEM 表征,从固化效果、微观结构、矿物结构等方面,将其与水泥固化作对比,从而分析地聚合物固化重金属和水泥固化重金属在机制上的区别。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

用于制备地聚合物的材料包括:高岭土(苏州土,经分析测试其主要成分为  $\text{SiO}_2$  47.59%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37.32%,  $\text{CaO}$  0.18%,  $\text{MgO}$  0.18%),水玻璃(液态,模数  $n=3$ ),氢氧化钠(分析纯,片状样品)和水,实验中的  $\text{Pb}^{2+}$  源自硝酸铅(分析纯)。

### 1.2 主要分析仪器

固化体抗压强度采用 WE-10A 型万能试验机(长春试验机厂生产)测试;重金属浸出浓度采用 Aanalyst100 原子吸收光谱仪(Perkin Elmer 公司生产)测试;固化体微观结构采用 S-4700 型扫描电镜(Hitach 公司生产)表征;固化体矿物组成采用 X'TRA 型 X 射线衍射仪(Themo 公司生产)表征;固化体的分子结构采用 Vertex70 型傅立叶变换红外光谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司生产)分析。

### 1.3 地聚合物制备及固化 $\text{Pb}^{2+}$ 实验

将高岭土置于马弗炉中  $800^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 成偏高岭土,而后将偏高岭土粉末(14.20 g)倒入相应的水玻璃(7.92 g)和氢氧化钠(3.05 g)混合物中,边搅拌边缓慢倒入含重金属的水溶液(水固比为 0.32),形成兼具黏性和良好流动性的浆状物,其后,将浆状物注入模具(20 mm × 20 mm × 20 mm)中,捣实,刮平表面,经过 24 h 钝化后,拆模,取出试块置于恒温恒湿箱中(温度:  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度:99%)养护。然后测试固化体抗压强度、重金属浸出浓度,并进行固化体微观结构表征。

### 1.4 浸出液制取

将固化体研磨粉碎至 3 mm 以下,称取 100 g 试样粉末,置于 2 L 提取瓶中,加入水至 1 000 mL,盖紧瓶盖后固定在水平振荡装置上,调节振荡频率为  $(110 \pm 10)$  次/min、振幅为 40 mm,在室温下振荡 8 h

后取下,静置 16 h。用  $45 \mu\text{m}$  滤纸抽滤得到浸出液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 地聚合物固化 $\text{Pb}^{2+}$ 实验

本实验在处理重金属污染的同时,以固化体资源化利用(如作为建筑材料)为目标,因而以固化体的抗压强度和  $\text{Pb}^{2+}$  的浸出浓度为指标,研究地聚合物固化  $\text{Pb}^{2+}$  的效果。将地聚合物固化  $\text{Pb}^{2+}$  后的固化体在恒温恒湿箱中养护 7 d 后,测试其抗压强度和  $\text{Pb}^{2+}$  浸出浓度,结果见表 1。

表 1 固化  $\text{Pb}^{2+}$  后地聚合物固化体的抗压强度及浸出浓度

Table 1 Leaching concentration and compressive strength of geopolymer solidified products after  $\text{Pb}^{2+}$  solidification

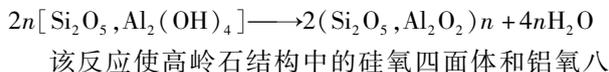
序列号	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入量/g ( $\text{Pb}^{2+}$ 所占 质量分数/%)	抗压 强度 /MPa	$\text{Pb}^{2+}$ 浸出浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	对 $\text{Pb}^{2+}$ 的 捕集效率 /%
A1	0.080(0.2)	45.3	0.329	99.8
A2	0.10(0.25)	44.0	0.711	99.7
A3	0.16(0.4)	41.5	0.853	99.8
A4	0.20(0.5)	40.8	1.064	99.7
A5	0.40(1)	41.5	2.212	99.7
A6	0.80(2)	45.5	2.980	99.8
A7	1.20(3)	42.3	3.380	99.9
A8	1.60(4)	10.8	6.900	99.8
A9	2.00(5)	7.5	9.030	99.8
A10	2.40(6)	3.0	9.940	99.8
A11	2.80(7)	2.8	11.960	99.8

由表 1 可知,当  $\text{Pb}^{2+}$  掺加量  $< 3\%$  时,固化体强度  $> 40$  MPa,而掺加量  $> 4\%$  时,固化体抗压强度下降较快。分析认为,固化体的聚合反应是一物理化学反应,添加的离子通过化学键形成特定相而固定在地聚合物中。因此在保证地聚合物结构完整、不破坏特定相结构的前提下,适当地添加重金属离子对结构强度影响不大。但过多的添加  $\text{Pb}^{2+}$  会破坏地聚合物结构,导致其抗压强度降低,而每种离子都有其特定的临界浓度<sup>[19]</sup>。从本实验结果得出, $\text{Pb}^{2+}$  的掺加临界质量分数为 3%。

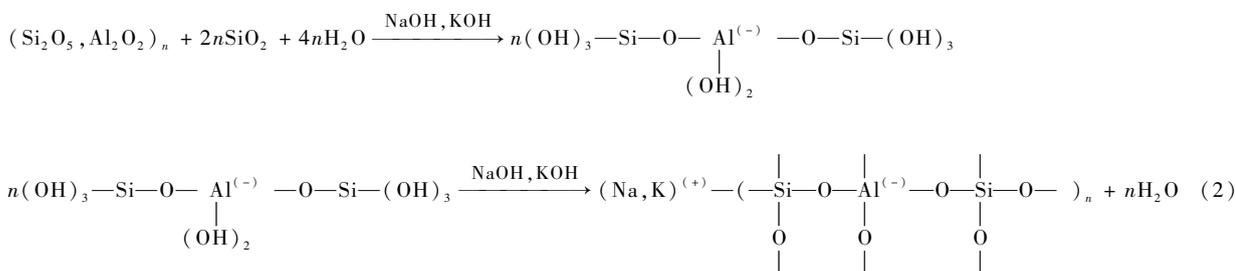
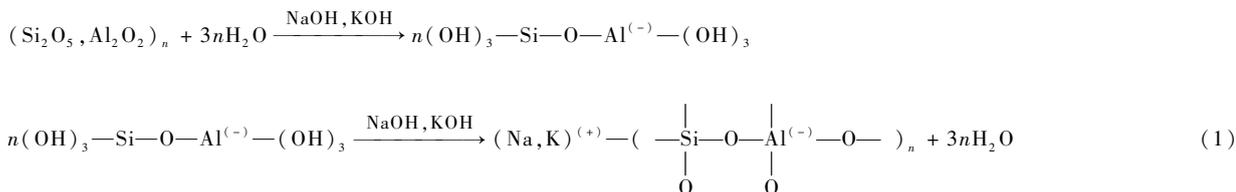
此外,由表 1 可知,地聚合物固化体对  $\text{Pb}^{2+}$  的捕集效率达到 99.7% 以上(在  $\text{Pb}^{2+}$  掺加量  $< 2\%$  时,  $\text{Pb}^{2+}$  浸出浓度  $< 3$  mg/L),表现出良好的固化效果;固化体的抗压强度也较高,在  $\text{Pb}^{2+}$  掺加量  $< 3\%$  时,其抗压强度在 40 ~ 50 MPa。高抗压强度和低浸出浓度为地聚合物固化体的资源化利用(如开发为建筑材料)提供了有利条件。

### 2.2 地聚合物固化 $\text{Pb}^{2+}$ 机制初探

地聚合反应主要是以高岭土为原料,经较低温度(800℃)煅烧,发生如下反应:

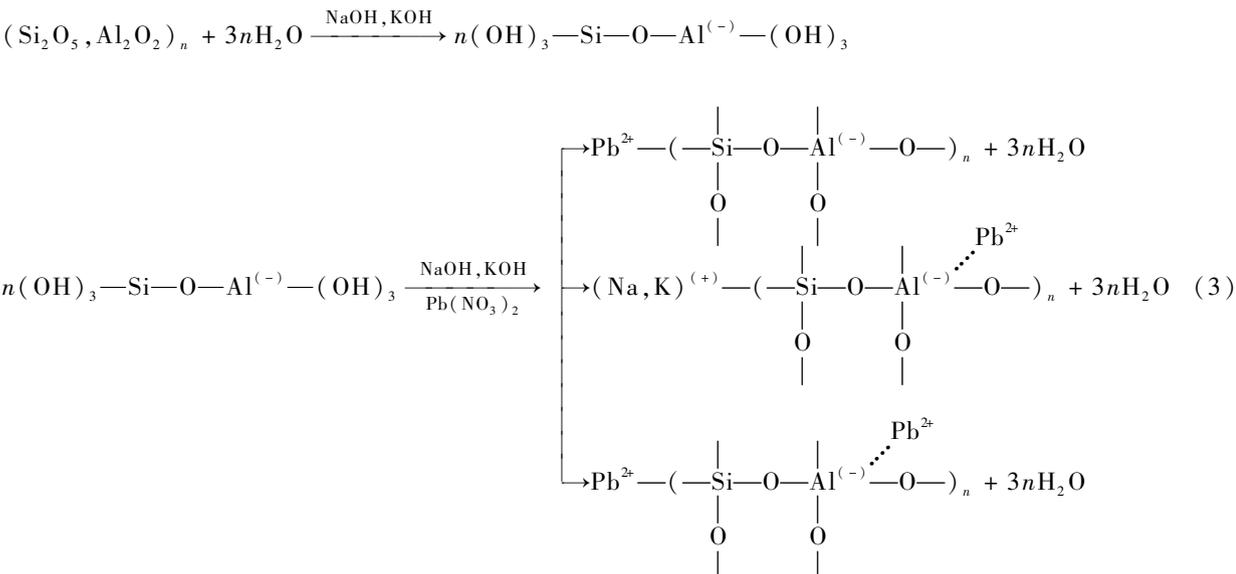


面体的连接及配位情况发生改变,高岭石结构转化为偏高岭石结构,即为一种无定形结构,具有较高的火山灰活性. 偏高岭石在较高浓度碱的作用下,发生如下反应:



Davidovits<sup>[20]</sup>在对碱激活凝结硬化机制的阐述过程中,提出了“解聚-再结合”这一反应机制. 在碱性介质中,硅铝酸盐经历了一个被碱性溶液侵蚀溶解的过程,其首先被解聚为短链结构,这种短链结构类似于有机高分子的单体或低聚物,随着反应的进一步进行,这些短链结构重新聚合,形成了致密、有序的三维网状结构. 对于这个过程, Pozarnsky 等<sup>[21]</sup>也有同样观点,认为铝的硅酸盐矿物在碱的激发下解聚-再结合反应,形成含有硅氧四面体的多聚体结构.

构中 4 个 Si—O 键和 4 个 Al—O 键的键能都是均匀的,使合成的聚合物是个统一的完整体,这也是它区别于晶相的原因所在. 此外,铝硅氧化物中的 Al<sup>3+</sup> 连接 4 个氧,从而导致它在聚合物中带一个负电荷. 而重金属离子在地聚合反应中可能直接参与平衡电荷. Pb<sup>2+</sup> 半径为 0.119 nm, Na<sup>+</sup> 半径为 0.102 nm, K<sup>+</sup> 半径为 0.138 nm, 即 Pb<sup>2+</sup> 半径大小介于 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 半径之间. 分析认为 Pb<sup>2+</sup> 参与了地聚合物结构的形成,替代了 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 在地聚合物中的位点,因此可以更有效地固定在体系中,同时, Pb<sup>2+</sup> 也被骨架中的铝离子吸附. 反应如下:



地聚合物是一种无定形结构的物质,它的结构由 SiO<sub>4</sub> 和 AlO<sub>4</sub> 四面体组成,其中在每个四面体结



量和地聚合物固化体中相同,分别为 0.5% 和 1.0%, 养护时间均为 7 d. 通过测试固化体的抗压

强度和重金属浸出浓度来对比地聚合物与水泥分别固化重金属离子的固化效果,结果见图 2.

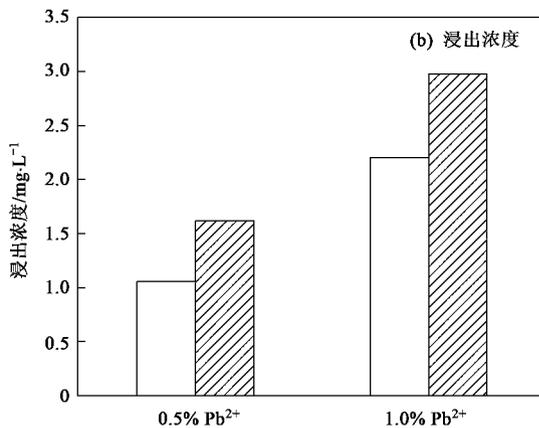
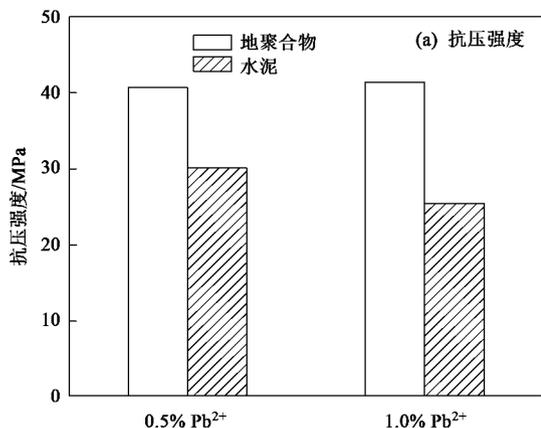


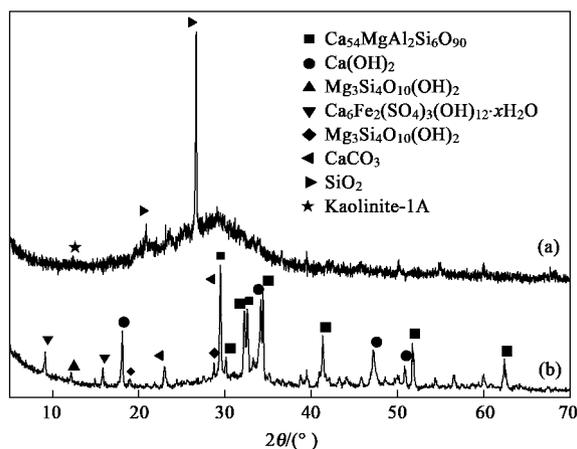
图 2 水泥与地聚合物固化  $Pb^{2+}$  效果对比

Fig. 2 Comparison of cement and geopolymer for  $Pb^{2+}$  solidification

实验结果表明,无论从终产物的物理特性(抗压强度)还是固化  $Pb^{2+}$  的效果(浸出浓度)来看,用地聚合物固化  $Pb^{2+}$  比用水泥固化更具优势. 该结果可以从固化体的微观结构及固化反应的机制来解释. 地聚合物和水泥固化  $Pb^{2+}$  后的固化体养护 28 d,其 XRD 图谱见图 3,扫描电镜图如图 4.

图 3 曲线(a)中较尖锐的衍射峰为来自原料的石英、高岭石等矿物的衍射峰,宽大的衍射峰包出现在  $2\theta$  角为  $18 \sim 38^\circ$  的范围内. Yu 等<sup>[25]</sup>对一些含 Si/Al 矿物进行了 XRD 图谱分析,发现这些矿物质在一定的  $2\theta$  角范围内都有明显的衍射峰包出现,由此推测地聚合物固化体可能是一种复杂的无定形硅铝酸盐.

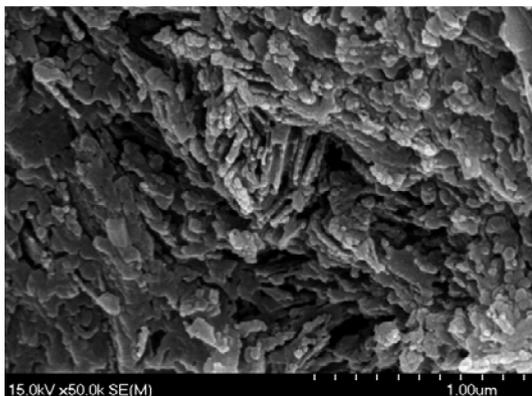
而从水泥固化体的 XRD 图谱[图 3 曲线(b)]可以看出,水泥固化体中存在明显的矿物结晶,和地



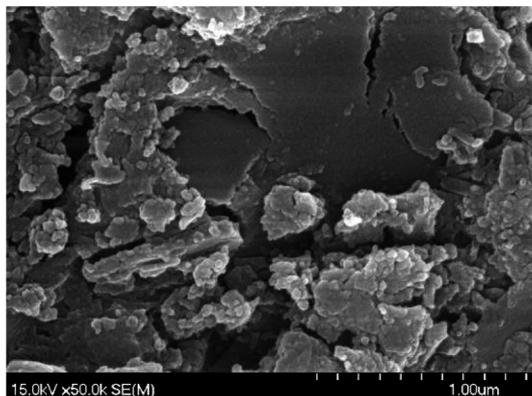
(a) 地聚合物固化体; (b) 水泥固化体

图 3 水泥固化体和地聚合物固化体的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of cement and geopolymer solidified products



(a) 地聚合物



(b) 水泥

图 4 固化体扫描电镜图 ( $\times 50\ 000$ )

Fig. 4 Scanning electron microscope image (SEM) of geopolymer and cement solidified products ( $\times 50\ 000$ )

聚合物固化体有显著区别,由此判断地聚合物固化和水泥固化机制不同,形成的固化体在物理性能和固化重金属效果上存在明显区别。

从图 4(a) 可以看到,地聚合物固化体生成了层叠的片状产物,由于层叠的片状产物纵横交错,层与层之间相互咬合,其结构非常紧密,表现为宏观上具有良好的力学性能,故其抗压强度较高。这些地聚合物固化体的反应产物的片层厚度在 50 nm 以下,层间的空隙亦在 50 nm 以下,因而具有较高的比表面积,且固化体断口参差不齐。

与地聚合物固化体对比,水泥固化体的扫描电镜显示其微观的形貌、颗粒之间的接触方式均与地聚合物固化体完全不同,试样中裂纹纵横分布[图 4(b)]。水泥固化体的断口较为整齐,且裂纹尺寸较大,裂纹宽度在 50 ~ 200 nm 之间,裂纹长度在 1 μm 以上。受力后裂纹容易扩展,图 4 中形象展示了裂纹的扩展趋势,表现出宏观脆性。水泥固化体的整齐的断面和纵横扩展的裂纹,也可从一个侧面解释其抗渗性较差、浸出浓度较大的原因。而地聚合物固化体粒子之间可以传递应力,断口参差不齐,所以表现了较好的韧性。

从反应机制而言,地聚合反应和水泥水化反应的机制不同。硅酸盐水泥凝结硬化机制可以用“水化反应”来解释。硅酸盐水泥的水化反应可简要地概括为 3 个过程:①形成钙矾石;②C<sub>3</sub>S 水化,这一阶段初期发生水泥的初凝,而终凝发生在 C<sub>3</sub>S 的水化加速期的终止阶段;③结构的形成与发展,在这个过程中,随着水化产物的增多并相互交织连生,浆体逐渐硬化,形成较稳定的硬化体。水泥固化重金属主要依靠物理固封或吸附机制,Pb<sup>2+</sup> 通常存在于水泥熟料颗粒的表面<sup>[28]</sup>。

而地聚合物固化 Pb<sup>2+</sup>,主要由于 Pb<sup>2+</sup> 参与了地聚合物结构的形成,另外,也被地聚合物骨架中的铝离子所吸附,Pb<sup>2+</sup> 被包容在聚合物中,形成的固化体终产物为紧致的片状结构[如图 4(a)],因此固化体抗压强度高,Pb<sup>2+</sup> 浸出浓度低。也正是因为固化机制上的不同,使得地聚合物固化效果比水泥固化好,水泥固化为达到较高的固化效果,往往需要加入大量的水泥及添加剂,使得固化体的增容比一般比较大,而地聚合物固化由于其固化效果优越,固化时可掺入较大的含重金属废物,其安全性能亦较好,因此,地聚合物固化的增容比较小。

本文通过实验分析了地聚合物固化 Pb<sup>2+</sup> 的效果及固化机制,为地聚合物固化重金属提供了科学

依据。而在实际处理处置中,固化/稳定化对象中包含了大量的含铅固废,含铅固废中的铅经常不是以离子形态存在,而是以氧化态或氢氧化态形式存在,因此,在未来的研究中,可进一步分析地聚合物固化含铅氧化物或氢氧化物的固化机制。另外,地聚合物固化体要实现资源化利用,其在环境中的风险(如抗酸性能、抗冻融性能、抗高温性能、耐久性能、抗渗性能等等)评估均是进一步研究的重点方向。

### 3 结论

(1) 地聚合物对 Pb<sup>2+</sup> 具有高捕集效率,固化体具有高抗压强度和低浸出浓度特性,非常有利于资源化利用。在地聚合物最佳合成配比下,当 Pb<sup>2+</sup> 掺加量 < 3% 时,地聚合物对 Pb<sup>2+</sup> 的捕集效率达到 99.7% 以上,固化体的抗压强度在 40 ~ 50 MPa。

(2) 地聚合物固化机制主要是 Pb<sup>2+</sup> 通过化学键结合于地聚合物结构中或被吸附于地聚合物骨架中,从而得到较好的固化效果。

(3) 本研究证实了无论从固化体的抗压强度、浸出浓度等理化性能,还是从固化体的微观表征及固化反应的机制分析,用地聚合物固化 Pb<sup>2+</sup> 比用水泥固化更具优势。从固化体的理化性能、Pb<sup>2+</sup> 的浸出浓度,地聚合物均被认为是一种可供选择的重金属固化材料之一。

#### 参考文献:

- [1] 李静,俞天明,周洁,等. 铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的污染健康风险评估[J]. 环境科学, 2008, **29**(8): 2327-2330.
- [2] Zheng C, Yu Q M, Yin P H. Adsorption models for heavy metal biosorption[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, **58**(1): 145-148.
- [3] Wang X S, Wang J, Sun C. Removal of copper(II) ions from aqueous solutions using natural kaolinite[J]. Adsorption Science and Technology, 2006, **24**(6): 517-530.
- [4] 魏树和,杨传杰,周启星. 三叶鬼针草等 7 种常见菊科杂草植物对重金属的超富集特征[J]. 环境科学, 2008, **29**(10): 2912-2918.
- [5] 华玉妹,陈英旭,田光明,等. 初始 pH 值对污泥中重金属生物沥滤的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(1): 128-131.
- [6] 张红振,骆永明,章海波,等. 基于人体血铅指标的区域土壤环境铅基准值[J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 3036-3042.
- [7] 金漫彤,楼敏晓,张琼,等. 土壤聚合物对几种重金属离子固化效果的研究[J]. 矿物学报, 2008, **28**(1): 66-70.
- [8] 朱伟,林城,李磊,等. 以膨润土为辅助添加剂固化/稳定化污泥的试验研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 1020-1025.
- [9] 蒋建国,许鑫,张研. 城市垃圾焚烧飞灰的硅酸盐水泥稳定化

- 效果研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(12): 2564-2569.
- [10] Phair J W, Van Deventer J S J. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, **41**(17): 4242-4251.
- [11] Van Jaarsveld J G S, Lukey G C, Van Deventer J S J, *et al.* The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation [A]. In: Proceedings of the International Congress on Mineral Processing and Extractive Metallurgy [C]. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2000. 363-371.
- [12] 张云升, 孙伟, 李宗津. 地聚合物胶凝材料的组成设计和结构特征[J]. 硅酸盐学报, 2008, **36**(3): 153-159.
- [13] Van Deventer J S J, Provis J L, Duxson P, *et al.* Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **139**(3): 506-513.
- [14] 郭文瑛, 文梓芸, 殷素红, 等. 两种土壤聚合物碱激发剂的激发效果对比[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2007, **35**(8): 103-108.
- [15] Kong D L Y, Sanjayan J G. Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, **30**(10): 986-991.
- [16] Van Deventer J S J, Provis J L, Duxson P, *et al.* Technological, environmental and commercial drivers for the use of geopolymers in a sustainable materials industry [A]. In: Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials [C]. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2006, 241-252.
- [17] Kim D, Lai H T, Chilingar G V, *et al.* Geopolymer formation and its unique properties [J]. Environmental Geology, 2006, **51**(1): 103-111.
- [18] Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes J P, Jalali S. Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolymeric binder [J]. Construction and Building Materials, 2008, **22**(9): 1939-1949.
- [19] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers [J]. Cement and Concrete Research, 1999, **29**(8): 1189-1200.
- [20] Davidovits J. Properties of geopolymer cements [A]. In: Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes [C]. Kiev: Scientific Research Institute for Binders and Materials, 1994. 131-149.
- [21] Pozarnsky G A, McCormick A V. Multinuclear NMR study of aluminosilicate sol-gel synthesis using the prehydrolysis method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, **190**(3): 212-225.
- [22] Alvarez-Ayuso E, Querol X, Plana F, *et al.* Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 175-183.
- [23] Guo X L, Shi H S, Warren A. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, **32**(2): 142-147.
- [24] Lee W, Van Deventer J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, **211**(1): 49-66.
- [25] Yu Q J, Sawayama K, Sugita S, *et al.* The reaction between rice husk ash and  $Ca(OH)_2$  solution and the nature of its product [J]. Cement and Concrete Research, 1999, **29**(1): 37-43.
- [26] Duxson P, Mallicoate S, Lukey G, *et al.* The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **292**(1): 8-20.
- [27] Barnett S, Macphie D, Lachowski E, *et al.* XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite [J]. Cement and Concrete Research, 2002, **32**(5): 719-730.
- [28] 袁玲, 施惠生. 焚烧飞灰中重金属溶出行为及水泥固化机理 [J]. 建筑材料学报, 2004, **7**(1): 76-80.