

粉煤灰基矿物聚合材料研究进展

聂轶苗, 夏森, 刘攀攀, 王玲, 刘淑贤, 王森, 王迎春, 刘朔宇, 翟培鑫
(华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 粉煤灰基矿物聚合材料是粉煤灰绿色综合利用的有效途径之一, 本文从粉煤灰原料性质、制备影响因素及材料形成机制三个方面出发, 重点对粉煤灰中玻璃相含量定量研究、粉煤灰在碱性条件下的水解和缩聚两个过程研究进行了综述, 提出了目前该类材料研究中存在水解与缩聚重叠导致研究困难等问题, 给出了可采用化学方法大幅降低缩聚反应速率等思路, 为该类材料的深入研究提供了方向。

关键词: 粉煤灰基矿物聚合材料; 玻璃相含量; 水解和缩聚

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.022

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)04-0123-06

粉煤灰是煤粉经 1100~1500℃ 燃烧后形成的粉状固体废弃物。随着我国快速发展的经济对电力的需求持续增长, 使得粉煤灰的堆积量逐年增加, 其大量堆积不仅占用大面积土地, 且污染环境。但粉煤灰中含较高的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 可对其再利用。其中由它制备得到的矿物聚合材料具有早强、耐酸碱、高强和渗透率低等优良性能^[1]而被广泛使用, 可替代部分水泥等制品^[2], 且制备工艺简单, 能耗低, 制备过程绿色无污染, 因此利用粉煤灰制备矿物聚合材料等胶凝材料, 能有效减缓粉煤灰对环境的污染, 变废为宝, 将其应用于建筑等行业, 具有很好的社会意义和环境效益。

国内外对粉煤灰基矿物聚合材料进行了大量研究, 如对原料的测试分析^[3-6]、影响制备过程的因素^[7-9]及材料形成机理^[3,9-10]等, 从一定程度上, 确定了该材料的制备工艺, 但在该类材料的应用中, 还存在一些问题, 如泛霜^[11]等, 这是因为对于该类材料的具体反应过程等, 仍有不明确之处, 这些都有待进一步探索。

本文主要从粉煤灰基矿物聚合材料的原料、影响制备因素及反应机理三个方面进行综述, 针

对目前研究中存在的问题, 提出相应的研究方法, 为此类材料的深入研究和应用理清思路 and 方向。

1 粉煤灰原料的研究进展

为了确定粉煤灰原料对材料性能的影响, 应在粉煤灰化学成分、物相组成、粒度组成及其活性激发等研究的基础上, 进一步研究粉煤灰中的非晶相含量或玻璃态硅与铝两种元素的含量。

1.1 粉煤灰物相分析研究

由化学多元素分析可得出粉煤灰的主要化学成分, 结合 XRD 物相分析可得出晶相和非晶相矿物组成^[6], 如莫来石、刚玉和石英等晶相矿物和以玻璃体为主的非晶相物质。由于玻璃相呈非稳定态, 被认为是粉煤灰活性来源^[3]。常采用物理法、化学法和强度法来确定粉煤灰的活性^[2], 其中强度法因其既能反映出粉煤灰的化学活性又能表现出粉煤灰需水量的影响, 被大量实用, 但该方法仍存在问题, 如无法定量给出粉煤灰中玻璃体、 SiO_2 和 Al_2O_3 含量数据。

目前, 采用 XRD 定量分析和化学成分分析^[4]、XRPD 测量^[5]、Rietveld 全谱拟合法^[3]和退玻

收稿日期: 2020-08-24; 改回日期: 2020-09-03

基金项目: 唐山市科技计划项目(19130223g); 河北省高层次人才资助项目(A201901053); 唐山市科学技术研究与发展计划项目(19150210E); 河北省高等学校科学研究计划项目(QN2015091)

作者简介: 聂轶苗(1979-)女, 博士, 教授, 主要从事矿物加工及矿物材料的教学与科研工作。

璃化实验等可对粉煤灰中玻璃体含量进行准确测定和计算,但具体实验中所采用酸的种类及用量需要根据高低钙粉煤灰中可溶组分与可溶物相^[3]等来确定,并联合采用 Rietveld 全谱拟合数据法、差热重法和电子探针^[12]等分析方法校正,以提高所得玻璃体含量数值的准确度。

另外,粉煤灰中钙元素的存在状态也需要分析,有研究^[13]表明,以非晶态形式存在的钙对矿物聚合材料的抗压强度有利,以晶体形式存在时,因 $f\text{-CaO}$ 会反应形成氢氧化钙,对制品后期强度不利。

1.2 粉煤灰的颗粒特征研究

粉煤灰是由粒径大小不等的颗粒所组成,由于不同颗粒的化学成分不同,其表面特性和微观结构及物理性质不同,对所制备材料的工艺条件有不同的影响,同时参与碱激发反应的程度亦有所不同^[14],因此,学者对其进行分类。如钱觉时在沈旦申和 Rohatgi 分类的基础上,将粉煤灰的颗粒分为珠状和渣状颗粒。这些不同的颗粒,有的需要预先除去,如炭粒、富铁颗粒等,它们对粉煤灰在碱激发条件下的反应起负面影响^[15],有的则会影响粉煤灰利用工艺参数^[2],如粉煤灰用作混凝土掺合料时,其颗粒大小会影响需水量等参数。因此,在对粉煤灰进行利用之前,应该对不同形貌的颗粒进行分选,并根据颗粒的形貌开发出相应的利用途径,以达到物尽其用的目的。

对于粉煤灰颗粒特征的研究多集中在机械活化等物理激发^[16-17]、微波等热处理^[18]及化学激发^[19]等,其目的均是为了提高其反应能力,从而提高或改善最终制品的性能。

A.Fernandez-Jimenez^[5]认为粉煤灰中活性硅含量、玻璃态含量和颗粒粒级分布都会影响粉煤灰在碱溶液中的反应活性,还需对粉煤灰中元素赋存状态进行更加细致的研究。

2 影响粉煤灰基矿物聚合材料制备因素的研究

粉煤灰基矿物聚合材料的制备工艺简单,对其影响因素研究比较成熟。除了粉煤灰原料之外,还有粉煤灰的用量、水玻璃模数及其用量、NaOH 或 KOH 浓度及用量、固液比、成型方式和养护条件等,会影响材料制备及性能,可通过单条件得出其影响规律,结合正交实验设计得出影

响比较大的因素,具体考核指标的选取,应根据粉煤灰基矿物聚合材料的应用范畴而定,如抗压强度、体积密度、导热系数和耐久性等,也可能综合考虑多个考核指标^[20]。另外,在材料制备过程中,也有通过添加木质纤维^[21]、碳纤维或玄武岩纤维^[13]、纳米颗粒^[22]和稻壳灰^[23]等,来提高或改善制品某些方面的性能。

在研究这些影响因素时,除了直接测试制品性能、SEM 形貌观察、3D 显微分析^[24]和 IR 红外光谱分析外,还可以测定反应热^[25]和制品的孔隙度(MIP 技术)等,综合考虑影响因素与制品结构和性能之间的关系。

以上各种影响因素对材料结构与性能的影响规律是从材料结构和性能出发,进行反推得出的,这种方法可操作性强、表征数据易测,因此被大量使用,但是这种研究思路或方法具有一定的局限性,特别是当影响因素之间有交互作用时,所得数据不能直接、准确地反映每个因素与材料结构、性能的关系。因此,可采用对反应物和生成物进行直接研究的思路,而粉煤灰基矿物聚合材料的主要原料——粉煤灰种类繁多,性质差异大,所以,可考虑在对粉煤灰进行碱性条件下的溶出实验研究^[26]基础上,建立目的元素的溶出率与材料性能之间的关系模型,或以结构类似但组成相对简单的煅烧高岭石^[16]或采用人工合成组分较纯的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 凝胶或粉末^[17]来研究粉煤灰反应物成分与结构变化之间的关系。

3 粉煤灰基矿物聚合材料形成机理研究进展

目前粉煤灰基矿物聚合材料的形成机理,比较认可的是四个阶段^[1],两个关键环节,即水解-缩聚,其中有关水解过程中硅源和铝源的物相和结构变化及产物等,学者们做了大量研究工作,主要通过 X 射线衍射(XRD)分析物相变化、红外光谱分析(IR)研究物相结构变化、核磁共振(NMR)进行硅的聚合度和铝的配位研究,同时结合扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)进行形貌和组织结构等观察。有关缩聚的研究,则主要体现在计算机模拟方面。

3.1 粉煤灰在碱性条件下的水解反应研究进展

首先粉煤灰溶解过程中,是先溶出硅还是先溶出铝,或者是硅的溶出率高还是铝的溶出率比

较高的问题，目前并没有完全一致的定论，一般认为，Si-O键的键能强于Al-O键的键能，所以在碱溶液中，应该是Al-O先断裂。但是刘晓婷^[27]等认为，一定浓度的苛性碱能使粉煤灰中部分的玻璃态的SiO₂被溶解出来。脱硅前后颗粒粒度分布对比表明， d_{50} 由脱硅前的44.4 μm减小为14.6 μm；也有研究表明，硅铝元素的溶出速率与粉煤灰中硅与铝存在状态有关^[28]，开始溶出速率较快，且Al>Si，而后溶出速度趋于平缓，Al≤Si，最后是速度较慢的速度，Si>Al。具体硅铝的溶出情况还需要结合粉煤灰原料来开展研究。

硅铝元素溶出率可反映粉煤灰中硅铝元素溶出的多少，虽然溶出率与粉煤灰原料中硅铝存在状态有关，也与其溶出条件有关，但可以从侧面反映粉煤灰中活性硅铝的多寡，目前硅溶出率最高达38.79%^[10]，铝的溶出率最高为9.23%，如果按照这个数据计算，还有接近60%的硅和90%的铝没有溶出，由于在粉煤灰溶出过程中，还可能新的物相生成，所以，在后续的研究中，需要对粉煤灰原料中硅铝元素赋存状态进行详细研究，得出可溶性硅铝的含量，然后在实验中，通过对参与反应的粉煤灰进行测试分析，而不仅仅是对溶液中的硅铝含量进行测试。

对硅铝元素溶出后，其具体存在状态研究比较少，可采用一般的物理化学方法（如离子活度、比热、电极电位、电导和渗透系数法等）结合光（波）谱的方法（如紫光、拉曼、红外和核磁共振等）进行研究。硅铝元素在碱性条件下的存在状态，与溶液中离子溶度和反应温度等因素有关。碱性条件下，铝离子的存在状态多以铝酸根离子形式存在^[29]，其具体状态可根据电解质溶液理论及离子与热容的关系，计算出对应碱浓度下的离子存在状态，可采用色谱法对低聚物结构分析，结合核磁共振对高聚物进行综合分析^[30]，可初步得出不同聚合度的硅的定量分析数据。另外，在实际的粉煤灰碱性溶出实验中，组分构成比较复杂，同时含有硅和铝，及多种碱（土）金属元素离子，因此还需要对铝离子和硅离子存在状态、碱（土）金属离子对硅、铝存在状态的影响等进行深入研究。伴随粉煤灰中硅铝等元素的溶出，玻璃态物质很快被分解，生成铝酸钠和硅酸钠^[26]，同时还有一些新的晶相物质生成，如方钠石^[10]、钠基菱沸石、Y型沸石和P型沸石等，这

些物质的生成，可能阻止了粉煤灰的进一步反应，N.Granizo^[31]认为这些物质的生成与实验原料中可溶性硅的多少有关，而这些物质与最终材料性能之间的关系，仍未见有详细报道。

有关粉煤灰在碱性条件下的水解反应，还有一些问题需要弄清，如溶出组分种类及含量与溶出条件之间的关系等溶解动力学问题，如Chen^[14]对粉煤灰在KOH溶液中的溶解过程进行了温度和液固比的动力学分析，但因为粉煤灰本身组分和物相较为复杂，各实验影响因素和反应条件下的反应动力学不同，所以此方面的研究还需大量数据支持。由于粉煤灰在碱性条件下的水解反应涉及的离子基团比较多，同时又相互转化，而且其水解与缩聚可能同时进行，导致粉煤灰在碱性条件下的水解反应热力学研究很困难，目前仍处于理论计算初级阶段，研究中基础数据可参考碱激发材料和水泥水化数据^[32]进行。

3.2 粉煤灰在碱性条件下溶出的组分发生缩聚反应的研究进展

对于粉煤灰在碱性条件下溶出的组分发生缩聚反应的研究，有如下几个问题需要弄明白：首先是哪些基团发生缩聚反应？哪些因素会影响缩聚反应，如何影响？其次是缩聚的途径或过程是什么样的？这些缩聚产物与最终材料性能之间的关系如何表征？等等。

由于粉煤灰在碱性条件下的水解和缩聚这两个过程几乎同时发生和相互重叠^[33]，很难对其进行热力学或动力学精确检测，特别是对于缩聚反应的研究，由于粉煤灰在碱性条件下溶出组分的不确定性，导致缩聚反应的反应物不确定，再加上最终材料结构的长程无序性，一定程度上限制了分析测试手段的运用，因此获得直接的实验数据比较困难。

张云升等^[34]采用计算机模拟，详细研究了Al(OH)₄⁻和SiO(OH)₃⁻基团形成二聚体和三聚体等聚合反应的焓变值，比较一致的结论有（1）有Al(OH)₄⁻离子团参与的反应优先进行缩聚，Al组分是决定缩聚速度的主要因素；（2）Si-Al混杂重构占主导地位，且自发、优先进行；（3）材料最终结构主要为三维空间网络结构。而在缩聚时，是Al(OH)₄⁻脱-OH还是SiO(OH)₃⁻脱-OH的模拟计算中，结论有所不同，有认为在缩聚反应中，Al(OH)₄⁻脱-OH和SiO(OH)₃⁻脱-H占主导地位^[24]，

另有认为,以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 脱-H 和 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 脱-OH 为主^[34],具体过程还需要深入的数据支撑。

计算机模拟具有一定的优越性,有关这方面数据还需要完善,如其他 pH 值条件下的数据、多基团可能发生的反应计算等,但也有一定的局限性,如其中某些参数的设定与选取,人为性操作比较强,因此,还需要将模拟数据与实验数据进行验证与修正。

4 问题及展望

利用粉煤灰制备矿物聚合材料是粉煤灰绿色利用的有效途径,在分析研究粉煤灰本身化学组成、物相组成及其颗粒形貌等性质的同时,对其制备过程及其主要影响因素研究较为透彻,目前,研究的重心主要集中在:(1)粉煤灰玻璃相的定量分析以及与材料性能之间的关系。(2)粉煤灰的预处理与其活性提高。(3)粉煤灰在碱性条件下,元素溶出率与其制品性能的关系。

(4)粉煤灰参与反应生成矿物聚合材料的过程中,是否有新的物质生成?这些物质的作用或对材料的影响?(5)各种硅铝基团缩聚反应的计算机模拟及理论分析计算。

研究目标是了解粉煤灰在制备矿物聚合材料过程中,发生的各种变化,这些变化对材料性能的影响,通过构建二者之间的关系,最终达到设计材料的目的。虽然取得了一定进展,但仍存在一些问题:(1)粉煤灰中非晶相物相的定量分析手段有局限性,因此有时要从元素入手,来计算或反推其物相组成。(2)水解和缩聚两个过程可能同时发生,实验中可考虑改变实验条件,使不再发生缩聚反应,或只发生缩聚反应,为部分重叠的两个过程提供坚实的实验数据。(3)粉煤灰在矿物聚合材料形成过程中的反应动力学和热力学数据不足,还需要进行大量基础研究工作,以获得第一手数据和资料。

参考文献:

[1] 范剑明,李娜,冯鑫国.粉煤灰/矿渣复合基沙土固化剂的制备及固化性能研究[J].*矿产综合利用*,2019(6):105-109.
FAN J M, LI N, FENG X G. Study on preparation and curing performance of fly ash/slag-based soil stabilizer[J].*Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):105-

109.

[2] 杨晓炳,王永定,高谦,等.利用脱硫灰渣和粉煤灰开发充填胶凝材料[J].*矿产综合利用*,2019(4):130-134.

YANG X B, WANG Y D, GAO Q, et al. Research on a new cementitious materials with desulphurization ash and fly ash[J].*Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):130-134.

[3] 历超.矿渣、高/低钙粉煤灰玻璃体及其水化特性研究[D].北京:清华大学,2011.

LI C. Research on slag, high/low calcium fly ash glass body and its hydration characteristics [D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.

[4] 张战军,孙俊民,董军武.从高铝粉煤灰中提取非晶态 SiO_2 的实验研究[J].*矿物学报*,2007,27(2):137-142.

ZHANG Z J, SUN J M, DONG J W. Experimental study on the extraction of amorphous SiO_2 from high-aluminum fly ash[J].*Mineralogy News*, 2007, 27(2):137-142.

[5] Fernandez-Jimenez A., de la Torre AG, Palomo A, et al. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction[J].*Fuel*, 2006:1960-1969.

[6] 钱觉时,吴传明,王智.粉煤灰的矿物组成(上)[J].*粉煤灰综合利用*,2001(1):26-31.

QIAN J S, WU C M, WANG Z. The mineral composition of fly ash (part 1)[J].*Comprehensive Utilization of Fly Ash*, 2001(1):26-31.

[7] 薛守喜,陈博洋,甄卫军.哈密钾长石尾矿制备矿物聚合物及其结构分析[J].*非金属矿*,2015,38(2):46-48.

XUE S X, CHEN B Y, ZHEN W J. Preparation of mineral polymer from Hami potassium feldspar tailings and its structure analysis[J].*Non-metallic minerals*, 2015, 38(2):46-48.

[8] 魏雅娟,王群英,李小江.不同种类粉煤灰对丁苯橡胶补强性能的对比研究[J].*矿产综合利用*,2019(1):88-91.

WEI Y J, WANG Q Y, LI X J. Study on performance of styrene butadiene rubber reinforced by different type fly ash[J].*Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):88-91.

[9] 聂铁苗. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)-H}_2\text{O}$ 体系矿物聚合材料制备及反应机理研究[D].北京:中国地质大学,2006.

NIE Y M. Study on the preparation and reaction mechanism of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)-H}_2\text{O}$ system mineral polymer materials[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.

[10] Zhou-qing Jiang, Jing Yang, Hong-wen Ma, et al. Reaction behaviour of Al_2O_3 and SiO_2 in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process[J].*Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2015, 25: 2065-2072.

- [11] 焦向科, 张一敏. 抑制矿物聚合材料泛霜行为的试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(3):621-625.
- JIAO X K, ZHANG Y M. Experimental study on inhibiting the frosting behavior of mineral polymer materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(3):621-625.
- [12] 马鸿文, 杨静, 刘贺, 等. 硅酸盐体系的化学平衡: (1) 物质平衡原理[J]. *现代地质*, 2006, 20(2):329-339.
- MA H W, YANG J, LIU H, et al. The chemical balance of silicate system: (1) The principle of material balance[J]. *Modern Geology*, 2006, 20(2):329-339.
- [13] 朱娟娟. 粉煤灰-矿渣复合基矿物聚合物的制备及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- ZHU J J. Study on the preparation and performance of fly ash-slag composite base mineral polymer [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology Studies, 2016.
- [14] Xu H, Van Deventer JSJ. Geopolymerisation of multiple minerals[J]. *Mineral Engineering*, 2002, 15:1131-1139.
- [15] Lee Sujeong, Seo Myeong-Deok, Kim Yun-Jong, et al. Unburned carbon removal effect on compressive strength development in a honeycomb briquette ash based geopolymer[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 97:20-25.
- [16] 郑广俭. 无定形 Al_2O_3 - $2SiO_2$ 粉体制备及地质聚合反应机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2011.
- ZHENG G J. Study on the preparation of amorphous Al_2O_3 - $2SiO_2$ powder and the mechanism of geopolymerization[D]. Nanning: Guangxi University, 2011.
- [17] 郇国栋. 粉煤灰资源化利用中碱溶法溶出硅铝研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2005.
- WU G D. Research on the alkali dissolution method in the utilization of fly ash resources to dissolve silicon and aluminum [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2005.
- [18] 张越博. 微波加热对碱激发高钙粉煤灰力学性能影响的试验研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2019.
- ZHANG Y B. Experimental study on the effect of microwave heating on the mechanical properties of alkali-excited high-calcium fly ash [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2019.
- [19] 聂轶苗, 刘淑贤, 张晋霞, 等. 粉煤灰的活性研究及进展[J]. *粉煤灰综合利用*, 2013(3):52-56.
- NIE Y M, LIU S X, ZHANG J X, et al. Research and progress on the activity of fly ash[J]. *Comprehensive Utilization of Fly Ash*, 2013(3):52-56.
- [20] 赵英良, 邢军, 刘辉, 等. 多孔矿物聚合材料在外墙保温方面应用的试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(10):3340-3344.
- ZHAO Y L, XING J, LIU H, et al. Experimental research on the application of porous mineral polymeric materials in exterior wall insulation[J]. *Silicate Bulletin*, 2016, 35(10):3340-3344.
- [21] 匡敬忠, 徐力勇, 赵向川, 等. 木质纤维对粉煤灰-偏高岭土基矿物聚合材料的增韧性研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2015, 6(6):71-75.
- KUANG J Z, XU L Y, ZHAO X C, et al. Research on the toughness of wood fiber to fly ash-metakaolin based mineral polymeric material research[J]. *Non-ferrous Metal Science and Engineering*, 2015, 6(6):71-75.
- [22] 叶家元, 张文生. 纳米改性碱激发胶凝材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(8):1263-1277.
- YE J Y, ZHANG W S. Research progress of nano-modified alkali-initiated gelling materials[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(8):1263-1277.
- [23] 李芳菲. 稻壳灰制备水玻璃及其对粉煤灰活性的激发效果研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- LI F F. Preparation of water glass from rice husk ash and its stimulating effect on fly ash activity [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016.
- [24] 罗少慧. 粉煤灰基矿物聚合材料的制备及其显微结构研究[D]. 济南: 山东理工大学, 2013.
- LUO S H. Study on the preparation and microstructure of fly ash-based mineral polymer materials [D]. Jinan: Shandong University of Technology, 2013.
- [25] 李军. 铝硅酸盐无机聚合材料组成、结构和性能研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2018.
- LI J. Research on the composition, structure and performance of aluminosilicate inorganic polymer materials [D]. Beijing: China Academy of Engineering Physics, 2018.
- [26] 周秋生, 李龙腾, 彭志宏, 等. 高铝粉煤灰在碱溶过程中的结构演变及行为[J]. *矿冶工程*, 2014, 34(5):89-92.
- ZHOU Q S, LI L T, PENG Z H, et al. Structural evolution and behavior of high-aluminum fly ash in the process of alkali dissolution[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(5):89-92.
- [27] 刘晓婷, 王宝冬, 肖永丰, 等. 高铝粉煤灰碱溶预脱硅过程研究[J]. *中国粉体技术*, 2013, 19(6):24-27.
- LIU X T, WANG B D, XIAO Y F, et al. Research on the pre-silicization process of high-aluminum fly ash alkali solution[J]. *China Powder Technology*, 2013, 19(6):24-27.

- [28] Granizo N, Palomo A, Fernandez-Jimenez. A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics[J]. *Ceramics International*, 2014, 40:8975-8985.
- [29] 刘桂华, 李小斌, 周秋生, 等. 铝、硅在强碱溶液中的结构 [J]. *轻金属* 1998(6): 13-16.
- LIU G H, LI X B, ZHOU Q S, et al. The structure of aluminum and silicon in strong alkaline solution [J]. *Light Metals*. 1998(6): 13-16.
- [30] 钟白茜, 杨南如. ^{29}Si -NMR 法和 TMS-GC 法研究水泥水化速度及 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体聚合结构 [J]. *南京化工学院学报*, 1994, 16(3):26-32.
- ZHONG B Q, YANG N R. ^{29}Si -NMR and TMS-GC methods to study cement hydration rate and $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedral polymer structure[J]. *Journal of Nanjing Institute of Chemical Technology*, 1994, 16(3):26-32.
- [31] Granizo N, Palomo A, Fernandez-Jimenez A. Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics[J]. *Ceramics International*. 2014, 40: 8975-8985.
- [32] Barbara Lothenbach, Dmitrii A. Kulik, Thomas Mtschei, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 115:472-506.
- [33] Davidovits J. Geopolymers[J]. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1991, 37(8):1633-1656.
- [34] 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.
- ZHANG Y S. Research on the formation mechanism and performance of high performance geopolymer concrete structure [D]. Nanjing: Southeast University, 2003.

Research Progress on Fly Ash Based Geopolymer

Nie Yimiao, Xia Miao, Liu Panpan, Wang Ling, Liu Shuxian, Wang Sen,
Wang Yingchun, Liu Shuoyu, Zhai Peixin
(School of Mining Engineering, North China University of Science and
Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The preparation of geopolymer from fly ash is one way of green comprehensive utilization. In this paper, research progress was reviewed from three aspects: character of fly ash, affect factors and formation mechanism, focused on the quantitative analysis of glass phase content, hydrolysis and polycondensation of fly ash under alkaline condition. Some problems in the research are put forward, such as the overlapping of hydrolysis and polycondensation, which could be resolved by decreasing the polycondensation reaction rate with chemical process. These researches would provide a direction for the further studies of fly ash based geopolymer.

Keywords: Fly ash based geopolymer; Glass phase content; Hydrolysis and polycondensation