





固废基地质聚合物的研究及其应用进展

余春松^{1,2}, 张玲玲^{1,2*}, 郑大伟³, 杨飞华^{4,5}, 王庆国^{1,2}, 吴文瞳^{1,2}, 王晨希^{1,2}, 苍大强⁶

- 1. 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083;
- 2. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083;
- 3. 台北科技大学材料科学与工程研究所, 台北 106344;
- 4. 北京建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100041;
- 5. 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041;
- 6. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083
- * E-mail: zhangling@ustb.edu.cn

收稿日期: 2020-11-11; 接受日期: 2021-01-11; 网络版发表日期: 2021-05-12 中央高校基本科研业务费(编号: FRF-IC-17-007)资助项目

摘要 地质聚合物(以下简称"地聚合物")作为一种具有硅铝酸盐三维网状结构的新型绿色凝胶材料,具有力学性能高、常温制备能耗低、耐酸碱腐蚀、耐火性能高、抗冻抗渗、快凝、早强等特点,并且可利用粉煤灰、垃圾焚烧飞灰/底灰、矿渣等固体废弃物(以下简称"固废")(包括危险废弃物,简称"危废")作为生产原料,在建筑材料、道路修复、重金属固化、光催化废水吸附等固废利用领域具有广阔的应用前景。本文论述了地聚合物材料研究的反应机理,重点综述了可用于地聚合物生产的固废来源,以及目前地聚合物材料主要的具有前景的应用领域,并对固废制备地聚合物材料存在的问题进行了分析,以期实现对固体废物经济有效、高附加值的利用,为固废制备地聚合物材料的深入研究和新型工程应用开发更多的产品提供积极有力的参考、支持作用.

关键词 固体废弃物, 地质聚合物, 反应机理, 研究与应用领域, 存在问题

1 引言

由于我国能源结构的问题以及快速发展的趋势,煤炭、矿物等资源消耗量巨大,相应产生的固体废弃物(简称固废)越来越多,2017年一般工业固废产生量高达13.1亿吨^[1]. 这些废弃物不仅占据大量土地资源,而且具有较强的污染性和腐蚀性,不可避免地对自然环境和人体健康造成极大的污染和威胁^[2,3]. 综合利用固废,实现大规模的资源化利用已成为一种必须实行

的可持续发展措施. 地质聚合物(以下简称"地聚合物")作为一种新型的绿色胶凝材料, 具有较高的抗压强度、较好的耐久性、耐火性等优异性能^[4], 逐渐成为固废资源化利用的方向之一. 椰渣^[5]、矿渣、垃圾焚烧飞灰/底灰、粉煤灰、赤泥等固废具有非晶态硅铝酸盐的特点,可作为制备地聚合物的原材料. 利用固废生产地聚合物一方面可为产量巨大的工业固废的处理处置提供一种经济有效的资源化方向, 缓解其造成的环境污染问题. 另一方面有助于开发从废物中回收

引用格式: 余春松, 张玲玲, 郑大伟, 等. 固废基地质聚合物的研究及其应用进展. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 529-546

Yu C S, Zhang L L, Zheng D W, et al. Research progress of geopolymer materials prepared from solid waste and their applications (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 529–546, doi: 10.1360/SST-2020-0448

材料的可行途径,实现高附加值的利用方式,使其应用到建筑、道路、固化等领域中,以减少自然能源的消耗,有利于经济的可持续发展.本文基于大量的文献,总结了碱激发与酸激发地聚合物的反应机理,同时全面、系统地综述了碱激发和酸激发地聚合物从"固废原料"到"地聚合物应用"的过程,清晰、深入地了解到可利用的固废原料及相应的工程应用课题,覆盖面较广,并且对固废基地聚合物的各种局限性进行了剖析,期望为后续改进固废基地聚合物研究和工厂实际的工程应用给予充分全面的支撑、指导作用.

2 地聚合物及反应机理

一般而言,根据硅铝酸盐前驱体的活化途径,地聚合物可分为碱激发地聚合物和酸激发地聚合物。1978年法国Davidovits^[6]提出碱性地聚合物的概念,认为地聚合物技术是一种用碱激发方法,溶出固废或矿物表面的Si和Al离子,经过聚合、脱水、硬化,形成Si-O-Al短程有序、长程无序的三维结构,具有[SiO₄](硅氧四面体)和[AlO₄](铝氧四面体)聚合而成的非晶态(amorphous)或准晶态(semi-crystalline)特征的三维网络凝胶体材料^[7],是一种以共价键为主的材料。而近些年的研究表明,铝硅酸盐前驱体也可以被磷酸激活,可获得一种由AlPO₄晶体和非晶态(-Si-O-P-O-)结构组成的新型地聚合物材料^[8-10]。由于地聚合物独特的三维网络构型,用地聚合物技术制备的材料在许多方面的性能都优于普通水泥和陶瓷等无机非金属材料。

2.1 碱激发地聚合物

地聚合物的性能很大程度上受到地质聚合反应的 影响. 然而, 由于地质聚合反应结晶程度较低且反应十 分快速、复杂,地质聚合形成的确切机理尚不十分清楚. Shi等人[11]认为地聚合物反应的初始阶段既有解聚过程, 也有缩聚过程. Zhou等人[12]以火山灰为原料制备地聚合物,在反应起始阶段,原材料中的Si-O-Si, Al-O-Al和Al-O-Si键分离,分离随体系碱度的增加而加剧,并降低了浆料的硬度. 同时,分解产物之间的接触增强,形成凝聚结构,缩聚过程提高了浆料的硬度. Prasanphan等人^[13]研究了压实法制备的偏高岭土基地聚合物的反应机理,与碱热激发法类似,其认为硅铝材料在OH⁻作用下发生溶解,越高的NaOH浓度对硅铝材料中的Si⁴⁺和Al³⁺的溶解能力越强,这些单体溶解后聚合成稳定的低聚体,稳定的低聚体通过缩合反应和地聚反应连接在一起,形成地聚体网络,如式(1)~(3)所示^[14].

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2[Al(OH)_4]^-$$
 (1)

$$SiO_2 + H_2O + OH^- \rightarrow [SiO(OH)_3]^-$$
 (2)

 $[SiO(OH)_3]^- + [Al(OH)_4]^-$

$$\rightarrow [(OH)_3Al-O-SiO(OH)_2]^{2-}H_2O$$
 (3)

此外,Hajimohammadi等人^[15]表明水在地质聚合反应过程中作为一个重要的物质,为各种铝酸盐和硅酸盐中Al³⁺和Si⁴⁺的水解和缩聚提供反应场所.

对于碱激发而言,目前的研究主要认为地质聚合反应机制包括三个阶段^[16-18](如图1所示): (1) 固废中的硅铝氧化物在碱性激发剂(OH⁻)的作用下(液态条件下)发生Si-O键与Al-O键的断裂与重组; (2) 前体离子运输、排列或缩聚成单体,生成物根据SiO₂与Al₂O₃的比例不同可分为PS(-Si-O-Al-O-, SiO₂/Al₂O₃=2), PSS (-Si-O-Al-O-Si-O-, SiO₂/Al₂O₃=4), PSDS(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-, SiO₂/Al₂O₃=6)三种类型单体; (3) 硅铝单体之间发生地质聚合反应,形成具有三维网格状内部

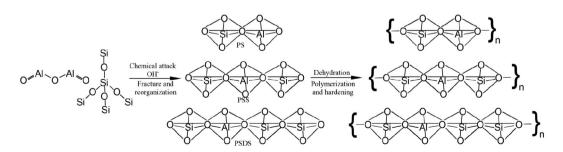


图 1 碱激发地质聚合反应阶段图

Figure 1 Different stages of alkali-activated geological polymerization.

结构的地聚合物胶凝材料. 地质聚合反应完成后, 地聚合物体系中的Si, Al和O元素均以四配位形式存在, 即存在[SiO₄]和[AlO₄]两种基本单元, 而且形成的地聚合物多为三维网状空间结构. 不同Si/Al条件下形成不同结构的地聚合物的反应物总能量、产物总能量及能量差不同, 但无论Si/Al如何, 生成网状空间结构的反应占主导地位^[19]. He等人^[20]发现随着聚合反应的进行, 偏高岭土(MK)中Si-O-Si链会发生解体重组现象, Si-O-Si链中一部分[SiO₄]会被[AlO₄]置换, 进而形成SiO₄和AlO₄不同排列组合方式的链状或网状结构.

另一方面,目前研究认为地聚合物的生成过程是一个动态过程^[21-23],并且可大致分为三个阶段. 在初始阶段,碱性激发剂与表面原材料发生反应,生成硅铝胶凝材料. 紧接着,激发剂的OH⁻透过形成的表面胶凝材料层进入原材料内部,并与未反应的硅铝氧化物发生反应,在内部生成硅铝质胶凝材料. 最后,随着生成的硅铝胶凝材料层厚度的不断增加,OH⁻逐渐无法穿过表面胶凝材料层,反应过程随之结束.

2.2 酸激发地聚合物

酸激发地质聚合反应与碱激发地质聚合反应类似,铝硅酸盐前驱体与酸性溶液反应生成了地聚合物,许多研究^[24-26]也都证实了在酸激发地聚合物中存在以二氧化硅和铝磷酸盐为基础的三维网络及水化相结构.而且,在热处理后,由于残余碱阳离子的存在,传统的碱基地聚合物易出现"泛碱"和纤维劣化的现象,但酸激发地聚合物则不存在这种问题.

目前研究中使用的最常见的激发剂是磷酸或磷酸盐,其他酸或盐的使用较为少见. 与碱激发相比,酸激发地聚合物发展较晚,对其反应机理和基本结构单元

的认识尚不十分深入. Liu等人^[27]指出-Si-O-P-O-Si-或-Si-O-Al-O-P-被认为是磷酸基地聚合物网络结构的基本单元,并在其中发现了四配体和六配体物质. Wang等人^[28]使用硅灰(SF)、偏高岭土(MK)和一种工业磷酸盐粉末(MAP)为原材料制备地聚合物,认为磷酸基地聚合物形成机理如式(4)所示. SF和MK提供反应所需的硅铝氧化物,MAP提供Al和P的来源,三种物质发生地质聚合反应,其主要产物为非晶态结构的SiO₂·Al₂O₃·P₂O₅·nH₂O和结晶相磷酸氢铝AlH₃(PO₄)₂·3H₂O. Dong等人^[29]合成了磷酸偏高岭土基地聚合物(磷铝摩尔比为0.6~1.0),发现铝和硅的浸出量与磷酸成正比,但铝浸出量随时间增加,硅浸出量随时间减少,然后趋于稳定. 同时,该作者发现焦磷酸盐和[AlO₄]是该磷酸基地聚合物的基本结构单元.

$$SiO_{2(SF)}+Al_2O_3 \cdot 2SiO_{2(MK)}+Al(H_2PO_4)_{3(MAP)}$$

$$\xrightarrow{\text{geopolymerization}} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$$

$$+AlH_3(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$$
(4)

对于酸激发而言,大多数研究认为酸激发(磷酸)地质聚合反应机制主要包括三个阶段^[24-27,30](如图2所示,以磷酸激发偏高岭土为例): (1) 在磷酸的作用下,偏高岭土的硅铝氧化物被溶解,形成Si-OH,Al-OH和P-OH等; (2) 偏高岭土溶解出的的Si-OH,Al-OH与磷酸中的[PO₄]之间互相反应,生成非晶态结构的P-O-Si, Si-O-Al, Al-O-P, 同时由于P和Al之间有很强的亲和力,浸出Al³⁺与磷酸的PO₄³⁻反应得到结晶相AlPO₄; (3) 非晶结构的P-O-Si, Si-O-Al, Al-O-P的脱水缩聚,形成由三维的Si, Al, P原子分布和AlPO₄共同组成的网络状地聚合物.

与碱激发不同之处在于,由于[PO4]部分取代了

图 2 酸(磷酸)激发地质聚合反应阶段图

Figure 2 Different stages of (phosphoric) acid-activated geological polymerization.

[SiO₄],磷酸基地聚合物分子结构内的电荷可以通过Al-O-P键来平衡,不需要额外的单价阳离子参与^[31].因此,酸性地聚合物的介电损耗比碱性地聚合物的介电损耗要低^[32,33].此外,与碱基地聚合物相比,酸基地聚合物具有更强的黏结性,从而具有更高的抗压强度、更低的风化率和更高的热稳定性^[34,35].

3 不同固废在地聚合物中的研究和应用

地聚合物的碱激发和酸激发机理均表明. 理论上 在合适的制备条件下, 富含硅酸盐或硅铝酸盐类的固 废均可作为地聚合物的生产原料. 目前在固废制备地 聚合物领域、碱激发地质聚合技术占主导、所制备的 地聚合物材料已普遍作为普通硅酸盐水泥等材料的替 代品. 常见的用于碱激发地聚合物制备的固废有粉煤 灰、飞灰/底灰、污泥焚烧残渣、高炉矿渣等, 目前已 有许多研究成功利用固废原料制备出性能各异的地聚 合物材料^[17,36]. 酸激发地聚合物原料基本集中在自然 矿物(偏)高岭土上, 只有少数研究利用粉煤灰[9]、电解 二氧化锰渣[37]等固体废物作为酸激发地聚合物的前 驱体. 固体废物成分复杂, 杂质较多, 利用不同固体废 物作为地聚合物前驱体时、应考虑不同原材料的差异 性. 即便是同一种类型的固废原料, 由于产地、气 候、生产条件等不同,相同的Si/Al和Na/Al等参数可 能并不适用于相同的原料、根据当地情况因地制宜较 为重要. 表1给出了目前几种常见的地聚合物原料的 类别及来源.

不同固废所制备的地聚合物性能各异,为确保不同固废能安全、有效应用到地聚合物中,表2总结并对比分析了不同固废基地聚合物的强度、导热系数、

污染物吸附量、重金属固化效果等性能参数[17,38~61]

为了弥补或增强地聚合物机械、化学性能,在考虑固废用于地聚合物时会将某种自然资源矿物(如偏高岭土、黏土或砂子等)与某种固废(如粉煤灰、飞灰(FA)/底灰(BA)或污泥焚烧残渣(SIR)等)混合,作为地聚合物前驱体材料.从地聚合物角度来说,这种方法可以改善地聚合物各项性能,有利于实际应用.但从固废资源化及环保的角度来说,这种方法不仅难以实现对大宗固废的资源化应用,而且偏高岭土、砂子等自然资源的使用间接地减少了固废的再利用量,同时消耗大量资源,提高了生产成本.与之相比,"全固废"地聚合物工艺更具有发展潜力.一方面,多种固废协同利用处置可使固废原材料之间互补以获得更好的处理效果和地聚合物性能;另一方面,地聚合物前驱体原料均为固废,在降低生产成本的同时也有利于大宗固废资源化利用.

固废基酸激发地质聚合技术相比于碱激发发展较晚,利用固废作为生产原料的研究比较稀少.部分原因是因为酸激发地聚合物反应机理比碱激发更为复杂,目前对其反应机理的认识尚不深入,而与来源和性质不确定的固体废物相比,(偏)高岭土自然矿物的成分相对稳定,在机理认识不深入的情况下,若采用固废作为原材料将进一步增加实验研究的难度.因此,为方便进行控制、研究,实验研究多采用(偏)高岭土等成分相对稳定的原料作为研究对象.虽然起步较晚,酸激发地质聚合技术所制备的地聚合物性能并不差,由于酸激发独特的Si-O-P-O-Si, Si-O-Al-O-P和AlPO4三维网状结构,其在一些方面(如耐高温性能)甚至优于碱激发地聚合物材料.在后续的研究中,若能利用多种固废作为前驱体材料,克服酸激发地聚合物技术

表 1 常见的用作地聚合物原料的固废类别及其来源

Table 1 Types and sources of common solid wastes used as geopolymer raw materials

固废类别	来源
飞灰	主要来自火力发电厂和城市集中供热锅炉
垃圾焚烧飞灰/底灰	垃圾焚烧厂的炉篦炉和流化床焚烧产生, 大部分是由集尘器收集的细灰
污泥焚烧残渣	污泥废物焚烧厂焚烧的残渣
矿渣	高炉炼铁过程中的副产物、选矿尾矿等
赤泥	铝工业提取氧化铝过程中产生的工业固体废弃物
建筑垃圾	各类建筑物、构筑物或管网在建造、拆除或维修过程中产生的废物

表 2	个问回废基地家合物的强度	芟、	万柴物吸附重、	里金属回化效果等性能	参 数对比	
Table 2	Comparison of strength, then	mal conductivity,	pollutant adsorption	n capacity, and solidification	effect of geopolymers	from different so

Table 2 Comparison of strength, thermal conductivity, pollutant adsorption capacity, and solidification effect of geopolymers from different solid waste [17,38~61]

地聚合物固废原料(主掺)	抗压强度 (MPa)	抗折强度 (MPa)	污染物吸附量 (mg g ⁻¹)	固化浸出量 (mg L ⁻¹)	导热系数 (W m ⁻¹ K ⁻¹)
污泥焚烧残渣	15.0~28.8	4.8~5.4	_	_	-
粉煤灰	18.6~52.9	2.6~9.2	~118.60 (Pb) ~119 (SO ₄ ²⁻)	0.23×10 ⁻⁴ cm d ⁻¹ (¹³³ Cs) <0.02 (Cu, Pb, As等)	1.85~0.15
垃圾焚烧飞灰/底灰	5.5~56.0	3.0~30.0	_	<0.01 (Zn, Pb, Cr等)	~0.33
生物质灰	30.1~59.2	3.2~10.2	0.95~6.34 (Pb) ~276.90 (甲基紫)	-	0.12~0.06
高炉矿渣	51.0~72.0	2.7~7.3	~335.43 (Cu)	<0.002 (Cd, Pb)	~0.30

的原材料限制,那么可极大增加固废应用于地聚合物的可行性与应用范围.

3.1 粉煤灰在地聚合物中的应用

粉煤灰根据其氧化钙含量, 分为C级(高钙)和F级 (低钙)[62]. 正确设计不同粉煤灰配比材料, 可获得具有 优异化学和机械性能的地聚合物[63]. 两种类型的粉煤 灰已被许多研究人员利用制备出性能各异的碱激发和 酸激发地聚合物材料. Andini等人[17]利用F级粉煤灰作 为原料、在不同温度、不同时间下固化制备了PSS和 PSDS两种体系的地聚合物, 所研究的地聚合物系统适 合于室温下预制构件的制造. Leiva等人[36]将燃煤电厂 的F级粉煤灰与Paval(一种制铝废物、可作为铝源)混 合, 作为地聚合物前驱体, 来自Paval的铝与水、 OH⁻发生反应而产生氢、可获得开孔率为21.9%、密 度约为 1000 kg m^{-3} 的地聚合物材料. Xu等人 $^{[64]}$ 证明低 反应活性的粉煤灰也可以作为合成地聚合物的替代材 料, 其制得的地聚合物抗压强度可达44.8 MPa. 粉煤灰 也能够作为酸激发地聚合物前驱体材料. Wang等人[9] 利用C类和F类粉煤灰与偏高岭土混合作为磷酸基地 聚合物前驱体、结果表明C类粉煤灰的掺入可诱导发 生酸碱或水解反应、在地聚合物中形成磷酸钙化合物 作为二次结合相,从而提高了地聚合物的凝结时间(初 凝18 min, 终凝26 min)和早期强度(29 MPa左右).

对于碱激发而言,大多数研究者主要集中于低钙粉煤灰(F级)的利用,而对于高钙粉煤灰(C级)基地聚合物的研究相对较少.一方面原因是C级粉煤灰水化热高于F级粉煤灰,而水化热较高易导致热量来不及

释放堆积过多,会造成膨胀、开裂等毁灭性后果.另一方面是因为高钙含量的硅铝酸盐原料易导致地聚合物凝结速度过快,降低后期强度,不利于实际工程应用.但随着地质聚合技术的发展,高钙粉煤灰的利用技术也逐渐成熟,不仅改善了上述存在的问题,更利用Ca元素增强了地聚合物的性能.

3.2 污泥焚烧残渣在地聚合物中的应用

污泥焚烧残渣(SIR)含有大量的硅铝元素与重金属物质,相比于城市生活垃圾焚烧残渣,SIR用于地聚合物的资源化研究较为稀少. Jin等人^[65]将SIR与MK混合制备地聚合物并寻找最佳原料组成,结果表明,当SiO₂/Al₂O₃摩尔比和Na₂O/SiO₂摩尔比分别为2.45和0.37时,固化产物的力学性能、稳定性和耐久性能较好. Sun等人^[66]同样采用SIR和MK制备SIR基地聚合物,研究不同温度、SIR掺量、水玻璃模数和Na₂SiO₃/MK配比下的力学性能和稳定性的变化规律,当温度从25℃增加到800℃时,过高温度会使[SiO₄]和[AlO₄]的断开程度增加,抗压强度呈先增后降的趋势,且发现SIR的掺入会对地聚合物的抗压强度有显著影响,而水玻璃模数和Na₂SiO₃/MK的组分对SIR基地聚合物的性能影响不大.

SIR的硅铝含量与粉煤灰类似,不同之处在于SIR一般含有较多的Fe₂O₃成分. Fe作为一种相对无毒且具有一定催化活性的金属元素^[67],可使地聚合物吸附剂材料在降解处理废水领域具有较大的应用潜力. 然而,目前关于SIR资源化利用研究较少,除了地聚合物技术上的限制之外,还因为SIR固废产生量低于FA和BA,

导致缺乏SIR高附加值利用的充足动力. 但SIR的危害性同样巨大,不能因为产生量较小而忽视它对环境的危害. 地聚合物技术能很好地解决SIR资源化利用的问题,将有较为广阔的发展前景.

3.3 垃圾焚烧飞灰/底灰(危废)在地聚合物中的 应用

近些年研究人员就垃圾焚烧所产生的FA和BA在 地聚合物方面的综合应用进行了大量研究、研究重点 主要针对于不同条件参数对地聚合物物理力学性能、 微观结构和重金属浸出等方面的影响. 楼敏晓^[68]利用 FA和MK制备地聚合物、研究配比、养护时间、养护 条件等对地聚合物固化飞灰中重金属效果的影响、发 现地聚合物对飞灰的固化效果良好、且当飞灰的掺量 不大于40%时、Pb、Zn、Cu、Cr的浸出浓度分别为 02378, 0.0594, 0.0298和0.3840 mg/L(满足标准), 抗压 强度可达31.25 MPa. 金漫形^[69]用FA和MK合成地聚合 物,探究了飞灰基地聚合物固化重金属的机理,研究发 现环状分子链构成的"类晶体"组成了地聚合物的结 构,环状分子之间互相结合形成密闭的空腔结构,重金 属被包裹在空腔内或吸附于聚合体中. BA成分与FA 略有不同、其不仅可以作为前驱体、还能作为多孔地 聚合物的发泡剂. Chen等人[70]和Wongsa等人[71]以BA 作为地聚合物前驱体, 研究表明利用BA合成低密度加 气地聚合物是可行的,同时BA的掺入可以提高地聚合 物基体的致密性和均匀性、生物质灰作为BA的一种、 同样可以用来作为酸激发地聚合物的原料. Murri等 人[72]采用不同的组分和固化条件,将生物质灰渣与其 他次生前驱体(偏高岭土、氧化镁、硅灰石)联合活化, 研究促进磷酸钙基生物质灰渣之间的化学键合. 常温 下制备出了地聚合物材料.

垃圾焚烧残渣元素组成符合用作骨料和黏结剂的要求,从表3中可以看到,部分FA中的钙含量较高(20%左右),将FA掺入到MK中有利于水化产物的生成.但是其包含了大量重金属等污染物质,一般不可直接单独作为地聚合物的原材料使用,而是与其他材料(如MK等)混合作为凝胶材料制备地聚合物.FA/BA单独作为地聚合物前驱体易出现有毒元素浸出和过度膨胀、开裂的问题,这也是造成垃圾焚烧固废难以处置和难以利用的重要原因之一.而且,目前缺乏关于FA/BA基地聚合物长期稳定性的重点研究,而较好的地聚

合物长期稳定性是其广泛、安全应用的前提.

3.4 矿渣在地聚合物中的应用

地聚合物材料作为一种传统硅酸盐水泥的可能替 代品. 因其能大量利用矿渣(主要是高炉矿渣和尾矿渣 等)作为原材料制备优异性能的产品而得到了广泛的 关注与研究. 大量矿渣的掺入意味着需要确定最佳的 配比, Hasnaoui等人^[73]以粒状高炉矿渣(GBFS)和MK 为主要原料、探寻矿渣基地聚合物的最佳配比, 发现 在GBFS/MK摩尔比为1、(GBFS+MK)/激活剂摩尔比 为3、水玻璃模数在1.6~1.8之间时,可获得最佳的性 能、水玻璃模数参数对高炉矿渣基地聚合物性能影响 很大, 傅博等人[74]和马国伟等人[75]均采用矿渣部分替 代(30%~70%)MK制备地聚合物, 发现地聚合物砂浆流 动度和强度均随水玻璃模数增大(1.0~2.0)而降低, 凝 结时间随水玻璃模数增大而逐渐增大. 除此之外, 罗 新春^[76]、Parveen等人^[77]的研究还发现矿渣的掺入可 以缩短地聚合物的凝结时间、提高其抗压强度和耐久 性. 这均表明矿渣可作为地聚合物原料使用, 且在适 当条件下也能获得优异的性能.

与粉煤灰、飞灰等固废不同,矿渣一般具有较强的碱度、较高的Ca含量和活性成分,在早期更容易被激发^[78].除了能作为地聚合物骨料外,一些矿渣如铝矿渣可与NaOH相互作用释放氢气而形成孔隙,即可作为发泡剂使用.从表3可以看出,在不同地聚合物原料的化学成分中,高炉矿渣中硅铝活性较高,其中的Ca元素的含量高于粉煤灰等其他工业固废.Ca离子水硬性能较高,可迅速地与溶液中SiO₄反应形成C-A-S-H结构,替代Si元素形成更加致密的体系,而且其还可作为碱金属阳离子起到平衡负电荷的作用.一般而言,由于硅铝比和Ca含量并不适宜导致产物不稳定的原因,高炉矿渣常与MK或其他固废联用,矿渣的单独使用并不常见.

3.5 多种固废协同应用于地聚合物

相比于利用部分固废和某种自然矿物(偏高岭土、黏土等)混合制备地聚合物材料,"全固废"工艺(前驱体材料均为固废)更具有经济与环保的优势. 但是由于固废种类及成分复杂多变,"全固废"基地聚合物的性能波动较大、性能不稳定性,制约其在各个领域中的应用."全固废"基地聚合物的研究仍然存在一定局

表 3 粉煤灰(FA)、城市垃圾焚烧飞灰(MSWIFA)、污泥焚烧残渣(SIR)、高炉矿渣(BFS)和建筑垃圾(CW)的化学成分^[66,79-82] Table 3 Chemical composition of fly ash (FA), municipal solid waste incineration fly ash (MSWIFA), sludge incineration residue (SIR), blast furnace slag (BFS), and construction waste (CW) [66,79-82]

氧化物			质量分数 (%)		
	BFS	FA	CW	MSWIFA	SIR
SiO ₂	27.20~35.90	35.00~58.60	41.15~70.25	9.20~26.8	21.25~38.50
Al_2O_3	8.42~21.40	17.00~38.40	10.34~20.52	3.32~12.00	13.40~39.90
CaO	32.20~42.30	3.42~21.60	1.73~20.64	25.50~44.70	5.51~13.63
MgO	6.43~9.39	0.48~1.51	1.40~3.35	1.30~3.49	0.58~3.63
TiO_2	0.43~2.41	0.73~3.07	0.88~0.93	0.43~0.71	0.23~3.73
SO_3	1.87~4.94	0.64~3.00	0.21~0.42	4.45~8.80	1.23~7.87
Fe_2O_3	0.30~1.48	2.22~10.50	5.80~12.57	0.5~4.25	3.96~32.50
K_2O	0.45~0.74	0.40~2.58	0.36~4.48	0.93~8.10	0.38~2.03

限性, 应根据实际情况因地制宜.

3.5.1 建筑垃圾的协同利用

建筑废弃物的主要成分是CaO, SiO2, Al2O3等, 与 地聚合物成分类似, 具有可用于制备地聚合物材料的 基本性质. 目前, 已有研究证明了建筑固废与其他固 废协同制备地聚合物的可能性. 陈思功[83]以建筑废弃 物粉尘和粉煤灰为主要原料制备地聚合物、研究发现 制备的建筑废弃物粉尘/粉煤灰基地聚合物材料具有 较高的抗折、抗压强度(2.35, 18.45 MPa)和较强的耐酸 侵蚀性能, 汪海风等人[81]以建筑垃圾、高炉矿渣等为 原料,以H₂O₂为发泡剂制备地聚合物基泡沫混凝土,结 果表明, 当建筑垃圾/矿渣质量比为5:7, H₂O₂用量为5%, 碱激发剂用量为15%时,泡沫混凝土的综合性能最佳, 导热系数为0.075 W m⁻¹ K⁻¹, 抗压强度可达1.26 MPa. 汪海风等人^[84]的另一项研究中,将激发剂改为Na,SiO, 制备地聚合物材料, 研究结果显示, 当硅酸钠模数为 1.0、建筑垃圾/矿渣质量比为1:2、Na₂SiO₃用量为10%时、 地聚合物综合性能最佳, 界面结合紧密.

建筑垃圾由于来源十分广泛,没有原料的地区限制,其作为地聚合物原料投资性相对较小,可降低生产成本.总体来说,建筑固废中Si元素成分最高,Al元素含量次之,而Ca元素则较低,与F级粉煤灰相似,但是很少有人仅利用建筑固废制备单组分的地聚合物.一方面因为建筑固废中虽富含硅铝元素,但元素组成比例不适宜,另一方面直接利用建筑固废制备出的地聚合物性能不佳、需要与其他固废混合使用.

利用建筑固废制备地聚合物,有利于治理环境污染,降低能源消耗,是建筑固废资源化利用的有效途径之一.

3.5.2 钢渣的协同利用

钢渣价格低廉,主要成分是硅酸盐类矿物,因此可作为地聚合物原料,其常与粉煤灰联用制备地聚合物材料. 王春雪等人^[85]和曹娃等人^[86]以钢渣和粉煤灰为原料,通过碱激发方式制备了地聚合物胶凝材料,前者主要研究在不同钢渣掺量下地聚合物材料的抗压强度,发现当钢渣掺量为30%时强度最高,达到40.33 MPa;后者侧重于早期强度的研究,结果表明,当钢渣的加入量为25%时,试样的7 d和28 d抗压强度均在20 MPa以上. Guo和Yang^[87]制备了超高韧性粉煤灰/钢渣基地聚合物,发现合适的钢渣质量为21%. Guo和Pan^[88]还进行了纤维增强粉煤灰/钢渣地聚合物砂浆的研究,证明钢纤维能有效地缓解地聚合物的应力集中,其最佳掺量在0.4%~0.5%,对地聚合物具有良好的增韧增强作用.

钢渣基地聚合物的强度不低于其他地聚合物材料,但由于钢渣中CaO成分过多,安定性较差,一般不可过多掺入到地聚合物材料中.大部分研究认为20%~30%是一个比较合适的范围,这在一定程度上阻碍了钢渣废物在资源化方面的大量应用.因此,利用钢渣与含CaO成分较低的固废混合,在减少材料中CaO占比增强钢渣基地聚合物的稳定性的同时,保证地质聚合反应的充分进行,是一种较为有效的解决手段.

3.5.3 其他固废的协同利用

粉煤灰、飞灰/底灰、污泥焚烧残渣、高炉矿渣 等固体废物除了与建筑垃圾、钢渣混合外、同样可以 与其他固废协同制备碱激发或酸激发地聚合物, Li等 人[89]在机械活化条件下,以垃圾焚烧飞灰和赤泥作为 硅铝化合物的部分替代品、制备赤泥基地聚合物材料. 结果表明, 机械活化不仅能有效地活化赤泥, 而且能有 效地改善飞灰与赤泥的反应, 28 d的抗压强度达到 12.75 MPa Hassan等人[5]以铝矿渣作为新型发泡剂。利 用椰子灰渣碱活化制备地聚合物保温隔热材料, 铝矿渣 的加入使地聚合物的热导率($\sim 0.045~\rm W~m^{-1}~K^{-1}$)、抗压 强度降低(1.3 MPa)、孔隙率增大(~87%)、所制备的地 聚合物可作为轻质隔热材料广泛应用. Han等人[37]提 出以电解二氧化锰渣为原料,采用磷酸作为激发剂, 证明了利用电解二氧化锰渣作为地聚合物材料的可能 性。虽然在常温下地聚合物材料的早期强度低于普通 硅酸盐水泥的,但其28 d强度仍可达到49.8 MPa. 此 外、电解二氧化锰制备的地聚合物具有优秀的耐高温 性能和良好的耐腐蚀性能, 还有许多的研究者在这方 面做出了重大贡献[90~92]

在适当条件下,多种固废协同利用处置可大量利用固体废物,缓解大宗废物污染及高附加值利用的问题,同时固废原材料之间可以互补以获得更好的处理效果和地聚合物性能.但另一方面,这类全固废工艺比较依赖于具体原料成分.目前复杂的固废成分及地聚合物工艺尚不能保证该技术的普遍推广与使用,在实际应用中,综合考虑不同情况因地制宜更为合适.

4 地聚合物技术的应用领域

地聚合物原料来源广泛、可根据实际工程的需要

利用特性不同的固废制出具有相应优异性能的材料. 碱激发和酸激发地聚合物材料特性相似, 二者应用领域虽略有不同, 但也较为相近. 在众多领域中, 地聚合物主要应用于建筑材料、道路修复、重金属固化、光催化和废水吸附领域, 具体如表4所示.

地聚合物最常见的用途是替代普通硅酸盐水泥材料的使用,其具有更加优异的抗压强度、耐久性和稳定性等,在满足建筑、道路领域材料需求的同时,也促进了固废的资源化利用.除了传统领域的利用外,固废基地聚合物材料也可用于重金属固化、光催化和废水中污染物的吸附等环境领域,达到"以废治废"的目的.

各个领域之间并不是互相独立的,例如用于保温材料的地聚合物可能同样具有较为优异的吸附性能,重金属固化领域的地聚合物可能同样具有道路修复的功能,这取决于地聚合物的制备技术.仅针对某一方面(如保温性能)的性能所制得的地聚合物只能应用于某一特定领域,这虽有利于精准改善性能,但也限制了地聚合物材料的多功能性发展.但另一方面,固废基地聚合物性能并不十分稳定,在考虑到目前的地质聚合技术尚未充分解决固废基地聚合物性能稳定性以及缺乏市场的情况下,单一功能的固废基地聚合物材料更具有应用意义.未来若能解决固废基地聚合物材料更具有应用意义.未来若能解决固废基地聚合物性能稳定性的问题,那么地聚合物的应用范围及可行性将大幅提高.

4.1 建筑材料领域

4.1.1 防火涂料

一般使用无机涂料作为防火涂料,其具有阻燃性好,硬度高,可耐400℃~1000℃及以上高温等特点^[93].然而,目前阻碍防火涂料广泛应用的一个主要问题是其可持续和生态性能.地质聚合反应可将固体废物转

表 4 地聚合物应用领域

Table 4 Application fields of geopolymers

领域	应用
建筑材料	建筑防火、隔热、隔音材料等
道路修复	可作为道路灌浆修补砂浆、道路基层修补材料等
固化/稳定化重金属	可用于土壤、冶炼渣、炉渣等中重金属的固化稳定, 便于后续处理、处置或再利用
光催化	光催化印染废水或还原制氢
废水吸附	作为废水处理吸附剂, 去除重金属硫酸盐、印染废水等

化为具有良好热稳定性和不可燃性的化学耐久型黏结剂,尤其是酸激发地聚合物基防火涂料的研制.有研究发现,与碱激发地聚合物相比,H₃PO₄基地聚合物能抵抗高达1500℃的温度,其在高温下表现出优异的热稳定性,1450℃时线性收缩率仅为5.3%^[27].碱激发地质聚合技术也能制备出优异的防火涂料,Wang和Zhao^[94]利用高炉矿渣颗粒和粉煤灰浮球为原料,采用溶胶-凝胶法较方便地制备了地聚合物防火复合涂层材料,并发现地聚合物涂料的防火机理,地聚合物涂层可转变为硅质层,从而阻挡热量和质量的传递,同时该研究发现涂料的阻燃效果主要取决于C-S-H(I)和非晶态(HO)₃-Si-O-Si≡的脱水作用.

传统的硅酸盐涂料的耐水性差、阻燃效率低.与之相比,利用地聚合物合成制备的新型绿色防火涂料具有优异的防火隔热性能,可以防止城市火灾造成严重的生命和财产损失,同时减少有毒气体和有毒化学物质的释放.这将是一种高附加值利用的固体废物的方法,因为它不仅可以促进固体废物的循环利用,而且减小了环境成本,克服了阻燃剂燃烧后的毒性问题.

4.1.2 保温材料

墙体保温性能与建筑能耗密切相关,优异的保温材料可显著降低建筑能耗.制作轻质绝热的地聚合物保温材料是一种有效、经济的选择.陈贤瑞等人^[49]在常温下实现了以粉煤灰为主要原料的超轻质泡沫地聚合物材料的可控制备,其抗压强度为0.77~1.75 MPa、导热系数可低至0.0549~0.0762 W m⁻¹ K⁻¹,导热系数与同容重泡沫混凝土相差不大,但其抗压强度却几乎是泡沫混凝土的2倍以上. Nematollahi等人^[95]和Abdulkareem等人^[96]也使用粉煤灰作为原料,发现用轻质集料制备的地聚合物材料抗拉强度和抗压强度都会有所降低,但是均满足轻量化混凝土的密度和抗压强度要求.两位研究者得到的地聚合物材料导热系数均较低,为1.845~0.934 W m⁻¹ K⁻¹,这可能是由于轻质骨料的结构特征抑制热扩散形成了低热导率特性.

能源短缺一直是全世界共同的难题,而建筑能耗占国家总能耗的第一位^[97].建筑表皮能耗是建筑使用能耗的重要组成部分,减少住宅建筑表皮能耗可有效提高建筑节能效率,所以保温材料的性能十分关键.地聚合物保温材料在常温下能实现可控制备,保温隔

热性能优异,其不仅加大了建筑领域保温材料的选择 范围,而且促进了传统保温材料的绿色升级和转型.

4.1.3 隔声材料

噪音污染是一个日益受到关注的环境问题。传统 的声学屏障无法满足如公路附近的噪音敏感区域的隔 声处理效果, 因此, 有必要研究新型的隔声材料来吸收 噪声, 许多研究者已经利用地质聚合反应制备出了性 能各异的隔声材料。Luna-Galiano等人[98]利用硅粉作 为核心发泡剂, 开发一种多孔粉煤灰基地聚合物泡沫 吸声材料, 研究发现随着硅灰掺量(0~40 wt%)的增加 和凝结温度(40℃~70℃)的升高、凝结时间缩短、孔隙 率增大、28 d抗压强度降低1/2、但吸声量却增加了. Arenas等人[99]为确定和评估多孔混凝土新产品在道路 隔音屏障领域的适用性、以建筑垃圾和拆除垃圾为骨 料制备了粉煤灰基地聚合物隔声材料、发现与破碎的 花岗岩骨料相比, 建筑垃圾及拆除垃圾具有更好的力 学和声学性能,与密实混凝土和泡沫混凝土相比,地 聚合物泡沫材料的性能并不差、Zhang等人[45]证明了 这一点,该研究合成地聚合物泡沫混凝土材料,发现 薄的地聚合物泡沫混凝土试样(20~25 mm)在40~ 150 Hz的低频区表现出良好的吸声率(a=0.7~1.0), 其 平均吸声性能优于密实混凝土,可与PC泡沫混凝土 相当.

地聚合物隔声材料的推广应用可促进隔声材料领域的发展,有利于开发出更多经济有效的新型隔声材料.但是,仅具有单一防火、保温或隔声性能的地聚合物材料仍无法满足建筑节能市场需求.目前来说,研究、发展集保温防火,甚至隔声降噪、装饰等功能于一体的与建筑同寿命的地聚合物材料才是未来在建筑领域中的热点与前景.

4.2 道路修复领域

部分市政道路受过往车辆的荷载作用以及气候等因素的影响,路面出现裂痕等损坏现象,已不能满足现有使用的需求. 地聚合物具有高强度的早期性能及耐久性能^[100],在道路养护工程中的应用具有较大的经济价值. 许多研究者对地聚合物道路材料进行了深入的探讨. 彭小芹等人^[101]为解决水泥混凝土路面修补材料存在的耐久性较差的问题,利用矿渣和MK生产地聚合物混凝土,其8 h的抗折强度和抗压强度分别为3.25

和43.6 MPa, 早期力学性能较好, 且满足路面修补混凝土的技术要求. 徐建军等人^[102]以矿粉、粉煤灰为主要原料, 当矿粉掺量30%, 粉煤灰掺量70%时可获得良好的地聚合物注浆材料, 解决了传统水泥注浆材料耐久性差、使用寿命短等问题. Xiao等人^[103]以废玻璃粉和F级粉煤灰为原料制备地聚合物, 用不同置换比的玻璃骨料代替原始骨料作为路面基层材料, 开发出一种可持续利用的路面基材, 加州承载比可达298%, 证实了废玻璃基地聚合物路面基层材料的实用性与有效性.还有多项研究均发现, 地聚合物可经济有效用于道路养护、较快道路的修复工作中, 并能提升道路的耐久、稳定性能^[101,104,105].

与传统的水泥注浆材料相比,地聚合物砂浆早期凝结强度高,具有流动性强、凝结时间短、强度高等优点.将其作为道路修复材料不仅可满足市政道路的快速有效修复要求,而且可以增加路基或基层的强度和稳定性,解决道路出现沉陷、破损等问题.目前地聚合物材料大多通过注浆加固技术应用于道路修复中,而替代混凝土直接作为修建道路材料的研究还较为稀少.然而作为一种高强度的新型凝胶材料,地聚合物成为修建道路材料也是未来地聚合物应用方向之一.

4.3 重金属固化领域

固化/稳定化是去除环境中重金属污染最常用的 修复技术之一, 具有适用广、见效快和成本低等优点, 也是目前处置危险废弃物的有效措施[106]. 针对于此, 众多研究人员探究了地聚合物材料固化/稳定化技术 的可行性与实用性. Xia等人[107]利用高炉矿渣和粉煤 灰制备复合基地聚合物固化铅锌冶炼渣、通过抗压强 度和重金属浸出浓度,分析复合基地聚合物的固化/稳 定效率, 并发现固化后材料可满足填埋场处置和施工 需要, Pb, Zn, Cu和Cr没有超过临界浓度. Guo和 Huang^[108]研究了Cr³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺对粉煤灰基地聚合物 抗压强度的影响,分析了固定化和键合作用机制,发现 Cu²⁺和Cr³⁺的掺入降低了后期抗压强度(28 d分别下降 了11.9%和17.1%), Pb²⁺则增加了后期抗压强度(28 d升 高约18.8%)、并证明粉煤灰基地聚合物固定重金属的 原因不仅在于物理封装,还在于化学键合作用.国内 同样有大量研究表明地聚合物固化重金属的可行性. 刘泽等人[109]以循环流化床超细粉煤灰为原料制备地 聚合物用以固化重金属Pb²⁺, 研究证明, 循环流化床超 细粉煤灰基地聚合物与Pb²⁺具有良好的相容性,固化效率可达90%以上.

一种新型材料可以安全使用是其广泛应用的前提,地聚合物材料亦如此,因其来源可为固体废物,对于有害元素的固化/稳定化能力显得更为重要.与普通硅酸盐水泥固化重金属机制不同,地聚合物固化作用主要是胶凝材料通过物理包裹、吸附等作用使重金属离子固定,而稳定化作用则是通过化学键合使重金属离子进入到基体的骨架结构中[110],即固化/稳定化过程是硅铝材料、碱性激发剂与重金属之间发生了物化反应,这可提供更好的固化/稳定化效果.但是目前重金属固化/稳定化研究大多局限在偏高岭土、粉煤灰和矿渣体系,其他地聚合物体系固化重金属体系的研究非常稀少,因此有必要扩大地聚合物固化/稳定化原料的研究范围.此外,对于地聚合物材料中的有害元素长期性的浸出危害也应更加重视和进行进一步研究.

4.4 光催化领域

现有的印染废水处理技术存在处理成本高、操作 复杂、易产生二次污染等问题[111],这也促使了以固废 为原料制得地聚合物光催化剂的发展. 目前已有针对 这一方面的研究. Zhang等人[112]合成了掺杂Mn²⁺、负 载CuO石墨烯的粉煤灰基地聚合物复合材料。该复合 材料被用作降解染料的光催化剂,研究发现其对直接 天蓝5B染料的光催化降解活性可达100%, 符合一级 动力学. 张科[113]以粉煤灰为原料, 导电炭黑为导电介 质、制备了NiO负载型导电粉煤灰基地聚合物复合材 料催化剂,考察其光催化降解碱性品蓝染料的性能. 结果表明, 导电炭黑在染料降解过程中具有传输光生 电子, 驱使光生电子与空穴得到高效分离的作用, 能 大幅度地提高该催化剂降解碱性品蓝染料的活性, 炭 黑掺量为4.5 wt%的催化剂, 光催化降解率最高, 120 min时为82.79%. 与前者研究类似, 余淼^[114]同样采 用粉煤灰为原料制备粉煤灰基地聚合物光催化剂, 分 析发现影响光催化剂降解活性的主次因素为: 染料浓 度 > Cu²⁺掺量 > 光催化剂用量.

作为一种较为复杂的多相混合体系,国内外利用 固废制备地聚合物胶凝材料作为一种新型光催化剂, 将其应用于环境保护领域鲜有报道,且目前主要集中 于粉煤灰基地聚合物的利用,其他胶凝体系缺乏大量 研究.但地聚合物作为新型廉价、生态友好的光催化 剂有利于地聚合物材料多元化利用和推广. 地聚合物 具有良好光催化性能的前提是其复合或掺杂导电元 素,因此往往需要添加一些金属元素添加剂(如导电炭 黑和石墨烯等). 但是地聚合物中本身就会存在一些金 属元素(如重金属),若能利用好这点改善地聚合物光 催化性能,那么地聚合物光催化材料将具有更为广阔 的发展空间.

4.5 废水吸附领域

吸附法由于其操作方便、经济有效等特点受到广泛关注,而影响吸附效果好坏的重要因素之一是吸附剂.在废水处理中,地聚合物材料一般作为吸附剂使用,以去除废水中的重金属、硫酸盐、亚甲基蓝等直接或间接有害的污染物质.由于合成地聚合物的材料大部分来自废物,而不是初级原材料中开发出来的,利用地聚合物作为吸附剂去除废水中的污染物是一个相对较新的研究领域,它提供了一种更环保的废水处理方法.

地聚合物具有类似与沸石的结构特性,其用于吸附和固定污染物质存在可能性,而且采用固废制备的地聚合物吸附剂用于废水处理是一种生态友好的做法,实现了固废的高附加值利用,有利于社会的可持续发展.但目前大量的地聚合物吸附剂研究集中于重金属和印染废水方面,其他方面如硫酸盐、有机物等研究缺乏,而且吸附体系较为单一,以粉煤灰基体系偏多.扩大地聚合物吸附剂处理废水领域具有重要意义,也更有利于多种地聚合物吸附体系的发展与研究.

4.5.1 吸附废水中的重金属

地聚合物在其结构上具有永久的铝负电荷,具有较高的阳离子交换能力,因而存在作为重金属吸附剂的可能性. Liu等人^[38]比较了粉煤灰、粉煤灰基地聚合物和八面沸石块作为吸附剂去除水溶液中铅(Pb²⁺)的效率,研究发现在pH=3时,粉煤灰、粉煤灰基地聚合物和八面沸石块的最大吸附容量分别为49.8,118.6和143.3 mg/g,证明地聚合物能有效地去除废水中的铅. 同样, Khalid等人^[115]利用4种不同的地聚合物对水溶液中铜的吸附能力进行了比较,实验证明地聚合物在处理重金属废水方面的潜力,特别是在去除铜等金属离子方面. Luukkonen等人^[116]使用高炉矿渣和MK地聚合物及其原料同时进行去除矿井污水中镍(II)、

砷(III)和锑(III)的研究,高炉炉渣地聚合物被证明是最有效的吸附材料,Ni,As和Sb的最大吸附容量分别为3.74,0.52和0.34 mg/g,当适当增加吸附剂剂量时,对Ni,As和Sb的去除率可达90%~100%.这些研究表明地聚合物技术可以提供一种简单、有效的方法将废水中的重金属去除,其在重金属废水处理领域具有广泛的应用前景.

4.5.2 吸附废水中的硫酸盐

 SO_4^{2-} 本身无毒,然而高浓度的 SO_4^{2-} 会导致水的矿化、钢筋的腐蚀、设备的结垢等,间接危害巨大. 但目前仅有少量研究对地聚合物吸附剂技术在此方面的应用予以了关注. Runtti等人 $^{[47]}$ 利用钡改性高炉矿渣基地聚合物对矿井水中硫酸盐进行吸附去除,其对于 SO_4^{2-} 的最大吸附能力高达 119 mg/g,与文献中报道的其他材料相比,它更为有效. 这种新的地聚合物材料改性方法在技术上适用于极低 SO_4^{2-} 浓度的矿井废水吸附中(2 mg/L). 然而,目前地聚合物材料针对硫酸盐的吸附研究大多集中在耐硫酸盐侵蚀性能方面,如何改性地聚合物使其成为硫酸盐吸附剂需要进一步研究.

4.5.3 吸附废水中的有机污染物(印染)

印染行业废水排放量和水质波动大,这些染料废水难以生化降解,具有诱变性和致癌性,排入水体易造成严重的环境污染问题.对此,Padmapriya等人[117]以粉煤灰地聚合物为吸附剂,去除废水中的亚甲基蓝染料,研究发现该地聚合物吸附剂可成功重复使用4次,吸附量可达59.52 mg/g.与前者类似,Li等人[118]采用煤粉煤灰基地聚合物吸附剂从水溶液中去除亚甲基蓝和龙胆紫碱性染料,结果表明,地聚合物比粉煤灰本身和天然沸石具有更高的吸附能力.Barbosa等人[48]以稻壳灰为原料,大豆油为介孔导向剂,采用一种新颖、简便的合成路线合成了介孔地聚合物吸附剂测试对龙胆紫10B染料的吸附去除效果,研究发现该介孔地聚合物具有良好的吸附性能,最大吸附量为276.9 mg/g.这些研究均证明地聚合物可作为一种潜在的染料废水吸附剂材料.

5 地聚合物材料存在的问题

目前, 大量固废的使用使得地聚合物原料的来源

变得十分广泛,不再仅局限于自然资源(偏高岭土、黏土)等高活性物质.这不仅大幅减少了固废所产生的环境污染问题,而且避免了能源和资源浪费的现象.但是,总体上来说,地聚合物的应用仍存在一些难以解决的问题.

- (1) 原材料成分. 固废原料成分波动较大, 相同的工厂、尾矿固废成分中Si和Al等元素含量各不相同, 即便是单一固废, 其地聚合物产品性能差异也很大, 这导致在进行资源化利用时制出的产品性能不易控制, 难以稳定生产.
- (2) 化学激发剂. 目前地聚合物激发材料以碱金属元素或碱土金属元素为主,但NaOH和Na₂SiO₃等碱性激发剂价格昂贵,不利于地聚合物整体成本的控制. 在地质聚合反应过程中,常常因为碱性激发剂的过量使用导致"泛碱"现象,这不仅增加了成本,更损害了制品的各项性能. 而且,化学激发剂复杂多变的成分结构造成了反应的复杂性、多变性,很大程度上阻碍了对反应机理、制备等方面的研究.
- (3) 流动性问题. 地聚合物材料具有强度高、耐酸碱腐蚀等优异性能, 但其黏聚性较强, 施工过程中材料流动性差, 对于工程实际应用目前还存在一定的困难. 而且对于含钙量高的硅铝前驱体, 所制备的地聚合物凝结速度过快, 不仅降低了后期抗压强度, 也减少了其流动性能. 如何改性激发剂制备出高强度自流动性的地质聚物材料是今后研究的一个重点方向.
- (4) 协同处理少. 地聚合物研究多集中于"某种固废+偏高岭土"体系, 而关于"全固废"技术的研究较为稀少. 虽然固废原材料成分复杂多变导致研究存在较大困难, 然而不同类型的固废协同处理或同类固废协同制备不同地聚合物材料可以起到相比于单独处理更好的效果, 这也是可以考虑的地聚合物发展方向之一.
- (5) 长期性浸出危害.目前,我国对于地聚合物材料中的有害元素长期性的浸出研究尚且缺乏,但长期性研究有利于地聚合物材料的安全有效应用,这是我国固废产品开发中存在的一个较大问题.
- (6) 市场需求. 没有市场需求的材料只是将一种固度变成了另一种固废. 制作出的地聚合物材料性能必须满足整体的或某一方面的要求才能被推广使用, 但目前地聚合物仍属于一种新兴的无机非金属材料, 市场接受度较低, 厂家缺乏充足的研发、生产动力.

6 结语

随着人们对能源、固废的问题越来越重视,激励了大量更加绿色、环保技术的出现,地聚合物技术即为其中之一. 地聚合物技术与固体废弃物的结合既是一种机遇, 更是一种挑战. 本文基于大量文献研究, 对现有关于地聚合物的激发机理、固废来源、应用领域和存在问题做了较为全面、具体的总结, 得出如下一些结论

- (1) 目前常用于地聚合物制备的固废原料一般需含有较高含量的硅铝元素,如粉煤灰、飞灰/底灰、污泥焚烧残渣、高炉矿渣、建筑垃圾和赤泥等. 因此理论上来说,在合适配比的条件下,本身含有或混合后含有大量硅铝元素的固废皆可作为地聚合物的原料.
- (2) 利用固体废物作为地聚合物前驱体材料的技术有碱激发和酸激发,目前多以碱激发(NaOH, Na₂SiO₃等)为主,但酸激发(H₃PO₄, H₂SO₄等)地聚合物性能并不差,甚至在耐火性等方面优于碱激发.酸激发的研究晚于碱激发且反应机理更为复杂,目前主要集中在以偏高岭土为前驱体材料上,对于以固废为原料的机理研究尚不深入.
- (3) 相比于利用部分固废和某种自然矿物(偏高岭土、黏土等)混合制备地聚合物材料,"全固废"工艺(前驱体材料均为固废)更具有经济与环保优势. 多种固废互补、协同处置可获得更好的地聚合物性能,在增大固废再利用量的同时有利于制备成本的降低. 但是目前这方面的研究仍然存在一些局限性,主要体现在两个方面: ① 固废种类及成分复杂多变,其有效成分(硅铝)不可控,易导致制品性能不可控;② 有害成分种类众多且含量不定,致使地聚合物固化性能不稳定,有害元素存在大量浸出可能.
- (4) 地聚合物可根据实际工程的需要利用特性不同的固废制备具有相应优异性能的材料,可应用于以建筑、道路材料、重金属固化、光催化和废水吸附等为主的各个领域中,开发出多功能化的地聚合物材料具有一定可行性.但是,就目前固废复杂成分及地聚合物技术来说,在未充分解决固废基地聚合物性能稳定性的情况下,确保"单一功能地聚合物材料"的功效及其性能提升技术,可能比"多功能地聚合物材料"更具有推广和应用的意义.

参考文献

- 1 Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. The 2018 National Annual Report on Prevention and Control of Environmental Pollution by Municipal solid Waste (in Chinese). 2018 [中华人民共和国生态环境部. 2018年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报. 2018]
- 2 Liu H M. Measures for pollution control and recycling of municipal solid waste (in Chinese). Environ Develop, 2019, 31: 58–92 [刘慧敏. 城市 固体废弃物污染治理及再利用措施. 环境与发展, 2019, 31: 58–92]
- 3 Jiang Z J, Feng G, Wu Y Y, et al. Utilization of solid wastes in new wall materials (in Chinese). J Construct Mater Décor, 2019, 32: 48–49 [江曾杰, 冯罡, 吴逸雨, 等. 固体废弃物在新型墙体材料中的资源化利用. 建材与装饰, 2019, 32: 48–49]
- 4 Phummiphan I, Horpibulsuk S, Rachan R, et al. High calcium fly ash geopolymer stabilized lateritic soil and granulated blast furnace slag blends as a pavement base material. J Hazard Mater, 2018, 341: 257–267
- 5 Hassan H S, Abdel-Gawwad H A, García S R V, et al. Fabrication and characterization of thermally-insulating coconut ash-based geopolymer foam. Waste Manage, 2018, 80: 235–240
- 6 Davidovits J. Geopolymers and geopolymeric materials. J Thermal Anal, 1989, 35: 429-441
- 7 Ma H W, Yang J, Ren Y F, et al. Mineral polymeric materials: Research status and development prospect (in Chinese). Earth Sci Front, 2002, 9: 397–407 [马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景. 地学前缘, 2002, 9: 397–407]
- 8 Cao D, Su D, Lu B, et al. Synthesis and structure characterization of geopolymeric material based on metakaolinite and phosphoric acid. J Chin Ceramic Soc, 2005, 33: 1385–1389
- 9 Wang Y S, Alrefaei Y, Dai J G. Influence of coal fly ash on the early performance enhancement and formation mechanisms of silicoaluminophosphate geopolymer. Cement Concrete Res, 2020, 127: 105932
- 10 Liang G, Zhu H, Zhang Z, et al. Effect of rice husk ash addition on the compressive strength and thermal stability of metakaolin based geopolymer. Construct Build Mater, 2019, 222: 872–881
- 11 Shi C, Jiménez A F, Palomo A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement Concrete Res, 2011, 41: 750–763
- 12 Zhou S, Lu C, Zhu X, et al. Upcycling of natural volcanic resources for geopolymer: Comparative study on synthesis, reaction mechanism and rheological behavior. Construct Build Mater, 2021, 268: 121184
- 13 Prasanphan S, Wannagon A, Kobayashi T, et al. Reaction mechanisms of calcined kaolin processing waste-based geopolymers in the presence of low alkali activator solution. Construct Build Mater, 2019, 221: 409–420
- 14 Ogundiran M B, Kumar S. Synthesis and characterisation of geopolymer from Nigerian clay. Appl Clay Sci, 2015, 108: 173-181
- 15 Hajimohammadi A, Ngo T, Mendis P. How does aluminium foaming agent impact the geopolymer formation mechanism? Cement Concrete Compos, 2017, 80: 277–286
- 16 Zhang S Z, Gong K C. Geopolymer (in Chinese). Mater Sci Eng, 2003, 3: 430–436 [张书政, 龚克成. 地聚合物. 材料科学与工程学报, 2003, 3: 430–436]
- 17 Andini S, Cioffi R, Colangelo F, et al. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. Waste Manage, 2008, 28: 416–423
- 18 Yi L S, Qi L N, Li X, et al. Research progress in the application of industrial solid waste in geological polymers (in Chinese). Coal Ash, 2015, 27: 33–36 [易龙生, 齐莉娜, 李行, 等. 工业固体废弃物在地质聚合物中的应用研究进展. 粉煤灰, 2015, 27: 33–36]
- 19 Duan J X, Li J, Lu Z Y, et al. First principles study on the polycondensation of geopolymer gel (in Chinese). J Synth Crystals, 2014, 43: 2416—2423 [段建霞, 李军, 卢忠远, 等. 地聚合物胶凝材料缩聚反应的第一性原理研究. 人工晶体学报, 2014, 43: 2416—2423]
- 20 He Z, Hu J, Wang F R, et al. Reaction mechanism and microstructure research of metakaolin-based geopolymer (in Chinese). Eng J Wuhan Univ, 2017, 50: 663–667 [何真, 胡骏, 王逢睿, 等. 偏高岭土基地聚合物反应机制与微结构研究. 武汉大学学报(工学版), 2017, 50: 663–667]
- 21 Shi H S, Xia M, Guo X L. Research development on mechanism of fly ash-based geopolymer and effect of each component (in Chinese). J Chin Ceramic Soc, 2013, 41: 972–980 [施惠生, 夏明, 郭晓潞. 粉煤灰基地聚合物反应机理及各组分作用的研究进展. 硅酸盐学报, 2013, 41: 972–980]

- 22 Zhuang X Y, Chen L, Komarneni S, et al. Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications. J Cleaner Product, 2016, 125: 253–267
- 23 Fernández-Jiménez A, Palomo A, Criado M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model. Cement Concrete Res, 2005, 35: 1204–1209
- 24 Louati S, Baklouti S, Samet B. Acid based geopolymerization kinetics: Effect of clay particle size. Appl Clay Sci, 2016, 132-133: 571-578
- 25 Mathivet V, Jouin J, Gharzouni A, et al. Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments. J Non-Crystall Solids, 2019, 512: 90–97
- 26 Celerier H, Jouin J, Mathivet V, et al. Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers. J Non-Crystall Solids, 2018, 493: 94–98
- 27 Liu L P, Cui X M, He Y, et al. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. Mater Lett, 2012, 66: 10–12
- 28 Wang Y S, Dai J G, Ding Z, et al. Phosphate-based geopolymer: Formation mechanism and thermal stability. Mater Lett, 2017, 190: 209-212
- 29 Dong T, Xie S, Wang J, et al. Properties and characterization of a metakaolin phosphate acid-based geopolymer synthesized in a humid environment. J Aust Ceram Soc, 2020, 56: 175–184
- 30 Liu J, Liu P, Ding Z. Preparation and mechanism of phosphate based geopolymer (in Chinese). J Shenzhen Univ (Sci Eng), 2020, 37: 597–603 [刘建, 刘派, 丁铸. 磷酸盐基矿聚物材料的制备与机理研究. 深圳大学学报(理工版), 2020, 37: 597–603]
- 31 Wang Y S, Alrefaei Y, Dai J G. Improvement of early-age properties of silico-aluminophosphate geopolymer using dead burnt magnesia.

 Construct Build Mater, 2019, 217: 1–11
- 32 Cui X, Liu L, He Y, et al. A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss. Mater Chem Phys, 2011, 130: 1-4
- 33 Xue X, Liu Y L, Dai J G, et al. Inhibiting efflorescence formation on fly ash-based geopolymer via silane surface modification. Cement Concrete Compos, 2018, 94: 43–52
- 34 Liu L P, Cai X M, Qiu S H, et al. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. Appl Clay Sci, 2010, 50: 600-603
- Douiri H, Louati S, Baklouti S, et al. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H₃PO₄. Mater Lett, 2014, 116: 9–12
- 36 Leiva C, Luna-Galiano Y, Arenas C, et al. A porous geopolymer based on aluminum-waste with acoustic properties. Waste Manage, 2019, 95: 504–512
- 37 Han Y, Cui X, Lv X, et al. Preparation and characterization of geopolymers based on a phosphoric-acid-activated electrolytic manganese dioxide residue. J Cleaner Product, 2018, 205: 488–498
- 38 Liu Y, Yan C, Zhang Z, et al. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. Fuel, 2016, 185: 181–189
- 39 Istuque D B, Reig L, Moraes J C B, et al. Behaviour of metakaolin-based geopolymers incorporating sewage sludge ash (SSA). Mater Lett, 2016, 180: 192–195
- 40 Guo X L, Shi H S, Xu M F. Co-disposal of municipal solid waste incineration fly ash (MSWIFA) by high calcium fly ash (CFA) geopolymer and its security (in Chinese). Fly Ash Comprehen Utiliz, 2013, 6: 14–17 [郭晓潞, 施惠生, 徐名凤. CFA基地聚合物协同处置MSWIFA及其安全性研究. 粉煤灰综合利用, 2013, 6: 14–17]
- 41 Gunasekara C, Dirgantara R, Law D W, et al. Effect of curing conditions on microstructure and pore-structure of brown coal fly ash geopolymers. Appl Sci, 2019, 9: 3138
- 42 Allahverdi A, Kani E N. Construction wastes as raw materials for geopolymer binders. Int J Civil Eng, 2009, 7: 154-160
- 43 Liu D G, Ke Y, Min X B, et al. Cotreatment of MSWI fly ash and granulated lead smelting slag using a geopolymer system. Int J Environ Res Publ Health, 2019, 16: 156
- 44 Ji Z, Pei Y. Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺) and anions (AsO₄³⁻ and Cr₂O₇²⁻) in wastes-based geopolymer. J Hazard Mater, 2020, 384: 121290
- 45 Zhang Z, Provis J L, Reid A, et al. Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. Cement Concrete Compos, 2015, 62: 97–105
- 46 Zou S, Li H, Wang S, et al. Experimental research on an innovative sawdust biomass-based insulation material for buildings. J Cleaner Product, 2020, 260: 121029
- 47 Runtti H, Luukkonen T, Niskanen M, et al. Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer. J Hazard Mater, 2016, 317:

- 373-384
- 48 Barbosa T R, Foletto E L, Dotto G L, et al. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. Ceramics Int, 2018, 44: 416–423
- 49 Chen X R, Lu D Y, Sun Y F, et al. Preparation and perform ance of ultra-light foam geopolymersas thermal insulating materials (in Chinese). J Build Energy Efficiency, 2015, 43: 57–60 [陈贤瑞, 卢都友, 孙亚峰, 等. 超轻质泡沫地质聚合物保温材料的制备和性能. 建筑节能, 2015, 43: 57–60]
- 50 Jaradat Y, Matalkah F. Olive biomass ash-based geopolymer composite: Development and characterisation. Adv Appl Ceramics, 2021, 120: 1–9
- 51 Zahid M, Shafiq N. Effects of sand/fly ash and the water/solid ratio on the mechanical properties of engineered geopolymer composite and mix design optimization. Minerals, 2020, 10: 333
- 52 Shoaei P, Musaeei H R, Mirlohi F, et al. Waste ceramic powder-based geopolymer mortars: Effect of curing temperature and alkaline solution-to-binder ratio. Construct Build Mater, 2019, 227: 116686
- 53 Haruna S, Mohammed B S, Wahab M M A, et al. Effect of paste aggregate ratio and curing methods on the performance of one-part alkaliactivated concrete. Construct Build Mater, 2020, 261: 120024
- 54 Yamaguchi N, Nagaishi M, Kisu K, et al. Preparation of monolithic geopolymer materials from urban waste incineration slags. J Ceram Soc Jpn, 2013, 121: 847–854
- 55 Yamaguchi N, Ikeda K. Preparation of geopolymeric materials from sewage sludge slag with special emphasis to the matrix compositions. J Ceram Soc Jpn, 2010, 118: 107–112
- 56 Zhu W, Rao X H, Liu Y, et al. Lightweight aerated metakaolin-based geopolymer incorporating municipal solid waste incineration bottom ash as gas-forming agent. J Cleaner Product, 2018, 177: 775–781
- 57 Su Q, Ye Q, Deng L, et al. Prepared self-growth supported copper catalyst by recovering Cu(II) from wastewater using geopolymer microspheres. J Cleaner Product, 2020, 272: 122571
- 58 Kielė A, Vaičiukynienė D, Tamošaitis G, et al. Wood shavings and alkali-activated slag bio-composite. Eur J Wood Prod, 2020, 78: 513–522
- Tekin I, Gencel O, Gholampour A, et al. Recycling zeolitic tuff and marble waste in the production of eco-friendly geopolymer concretes. J Cleaner Product, 2020, 268: 122298
- 60 Luo X, Xu J, Li W. Response surface design of solid waste based geopolymer. RSC Adv, 2015, 5: 1598-1604
- 61 Matalkah F, Soroushian P, Balchandra A, et al. Characterization of alkali-activated nonwood biomass ash-based geopolymer concrete. J Mater Civ Eng, 2017, 29: 04016270
- 62 Wang LY, Xie X. A brief discussion on the development and application of fly ash base geopolymer (in Chinese). Sci Tech Innov, 2019, 9: 154–155 [王璐瑶, 谢潇. 浅谈粉煤灰基地质聚合物的发展进程及应用. 科技与创新, 2019, 9: 154–155]
- Duxson P, Provis J L, Lukey G C, et al. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. Cement Concrete Res, 2007, 37: 1590–1597
- 64 Xu H, Li Q, Shen L, et al. Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis.
 Waste Manage, 2010, 30: 57–62
- 65 Jin M, Lian F, Xia R, et al. Formulation and durability of a geopolymer based on metakaolin/tannery sludge. Waste Manage, 2018, 79: 717–728
- 66 Sun S, Lin J, Fang L, et al. Formulation of sludge incineration residue based geopolymer and stabilization performance on potential toxic elements. Waste Manage, 2018, 77: 356–363
- 67 Liu X J, Zhang X W, Wu Z Z, et al. Research on degradation of methylene blue-containing wastewater by Fe²⁺ activated persulfate (in Chinese). Modern Chem Ind, 2018, 38: 92–96 [刘小佳, 张晓威, 武壮壮, 等. Fe²⁺活化过硫酸盐对亚甲基蓝废水的降解研究. 现代化工, 2018, 38: 92–96]
- 68 Lou M X. Study on solidification technology for mswifly ash with geopolymer (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2007 [楼敏晓. 土壤聚合物固化生活垃圾焚烧飞灰的工艺研究. 硕士学位论文. 杭州: 浙江工业大学, 2007]
- 69 Jin M T. Immobilizaion of heavy metals in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash with geopolymer (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2011 [金漫彤. 地聚合物固化生活垃圾焚烧飞灰中重金属的研究. 博士学位论文. 南京: 南京理工大学, 2011]
- 70 Chen Z, Liu Y, Zhu W, et al. Incinerator bottom ash (IBA) aerated geopolymer. Construct Build Mater, 2016, 112: 1025-1031

- 71 Wongsa A, Boonserm K, Waisurasingha C, et al. Use of municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash in high calcium fly ash geopolymer matrix. J Cleaner Product, 2017, 148: 49–59
- 72 Murri A N, Medri V, Piancastelli A, et al. Production and characterization of geopolymer blocks based on hydroxyapatite rich biomass ashes.

 Ceramics Int, 2015, 41: 12811–12822
- 73 Hasnaoui A, Ghorbel E, Wardeh G. Optimization approach of granulated blast furnace slag and metakaolin based geopolymer mortars. Construct Build Mater, 2019, 198: 10–26
- 74 Fu B, Cheng Z Y, Han J Y, et al. Strength and fresh properties of alkali activated metakaolin slag geopolymer mortar (in Chinese). Bull Chin Ceramic Soc, 2019, 38: 4013–4020 [傅博, 程臻赟, 韩静云, 等. 碱偏高岭土矿渣地聚合物砂浆强度及新拌性能研究. 硅酸盐通报, 2019, 38: 4013–4020]
- 75 Ma G W, Wang D H, Zhong W L, et al. Effect of granulated blast furnace slag powder substitution on mechanical properties and setting time of metakaolin base geopolymer (in Chinese). J Experim Mech, 2019, 34: 767–774 [马国伟, 王德华, 钟惟亮, 等. 粒化高炉矿渣粉替代量对偏高岭土基地质聚合物力学性能及凝结时间影响的研究. 实验力学, 2019, 34: 767–774]
- 76 Luo X C. Preparation and properties of slag/metakaolin based geopolymer materials (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Jingdezhen: Jingdezhen Ceramic University, 2016 [罗新春. 矿渣/偏高岭土基地聚合物材料的制备及其性能研究. 硕士学位论文. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2016]
- 77 Parveen P, Mehta A, Saloni S. Effect of ultra-fine slag on mechanical and permeability properties of Metakaolin-based sustainable geopolymer concrete. Adv Concr Construct, 2019, 7: 231–239
- 78 Li C, Sun H, Li L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. Cement Concrete Res, 2010, 40: 1341–1349
- 79 Luo X C, Wang C A. Preparation and properties of slag-based gelpolymer porous materials (in Chinese). J Chin Ceramic Soc, 2016, 44: 450–456 [罗新春, 汪长安. 矿渣基地质聚合物多孔材料的制备与性能. 硅酸盐学报, 2016, 44: 450–456]
- 80 Zhang Y, Liu L. Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. Particuology, 2013, 11: 353–358
- 81 Wang H F, Lu J L, Xu Y, et al. Study of geopolymer-based foamed concrete prepared from construction waste (in Chinese). New Build Mater, 2016, 43: 73–75 [汪海风, 卢建磊, 徐意, 等. 建筑垃圾制备地聚合物基泡沫混凝土研究. 新型建筑材料, 2016, 43: 73–75]
- 82 Guo X L, Shi H S, Xu M F. Co-disposal of municipal solid waste incineration fly ash (MSWIFA) by high calcium fly ash (CFA) geopolymer and its security (in Chinese). Fly Ash Compreh Utiliz, 2013, 6: 14–17 [郭晓潞, 施惠生, 徐名凤. CFA基地聚合物协同处置MSWIFA及其安全性研究, 粉煤灰综合利用, 2013, 6: 14–17]
- 83 Chen S G. Study on preparation of geopolymer from construction waste dust (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Kunming: Kunming University of Technology, 2012 [陈思功. 利用建筑废弃物粉尘制备地质聚合物材料的试验研究. 硕士学位论文. 昆明: 昆明理工大学, 2012]
- 84 Wang H F, Liu J, Que Y S, et al. Preparation and properties of geopolymer based on construction waste-slag (in Chinese). J Mater Sci Eng, 2016, 34: 895–899 [汪海风, 刘杰, 阙永生, 等. 建筑垃圾-矿渣地聚合物材料的制备及性能. 材料科学与工程学报, 2016, 34: 895–899]
- 85 Wang C X, Liu Z, Kong F L, et al. Preparation and properties of steel slag and fly ash based geopolymer (in Chinese). Bull Chin Ceramic Soc, 2015, 34: 3430–3435 [王春雪, 刘泽, 孔凡龙, 等. 钢渣-粉煤灰基地质聚合物的制备及性能研究. 硅酸盐通报, 2015, 34: 3430–3435]
- 86 Cao W, Yi Y R, Ma Z, et al. Experimental study on compressive strength of geopolymer made of alkali-excited steel slag and fly ash (in Chinese). Environ Sci Tech, 2014, 37: 205–208 [曹娃, 伊元荣, 马佐, 等. 碱激发粉煤灰-钢渣地质聚合物的抗压强度实验研究. 环境科学与技术, 2014, 37: 205–208]
- 87 Guo X, Yang J. Intrinsic properties and micro-crack characteristics of ultra-high toughness fly ash/steel slag based geopolymer. Construction Building Mater, 2020, 230: 116965
- 88 Guo X, Pan X. Mechanical properties and mechanisms of fiber reinforced fly ash-steel slag based geopolymer mortar. Construct Build Mater, 2018, 179: 633–641
- 89 Li Y, Min X, Ke Y, et al. Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation. Waste Manage, 2019, 83: 202–208
- 90 Nath S K. Fly ash and zinc slag blended geopolymer: Immobilization of hazardous materials and development of paving blocks. J Hazard Mater, 2020, 387: 121673
- 91 Katpady D N, Takewaka K, Yamaguchi T, et al. Performance of slag based Shirasu geopolymer cured under ambient condition. Construct Build

- Mater, 2020, 234: 117210
- 92 Huang G, Ji Y, Zhang L, et al. Influence of calcium content on structure and strength of MSWI bottom ash-based geopolymer. Mag Concrete Res, 2019, 71: 362–372
- 93 Wang Z, Niu Y, Hu C, et al. High temperature oxidation resistance of metal silicide incorporated ZrB₂ composite coatings prepared by vacuum plasma spray. Ceramics Int, 2015, 41: 14868–14875
- 94 Wang Y C, Zhao J P. Facile preparation of slag or fly ash geopolymer composite coatings with flame resistance. Construct Build Mater, 2019, 203: 655–661
- 95 Nematollahi B, Ranade R, Sanjayan J, et al. Thermal and mechanical properties of sustainable lightweight strain hardening geopolymer composites. Archives Civil Mech Eng, 2017, 17: 55–64
- 96 Abdulkareem O A, Mustafa Al Bakri A M, Kamarudin H, et al. Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete. Construct Build Mater, 2014, 50: 377–387
- 97 Zhang J, Xu Y. Building skin system and building energy conservation (in Chinese). J Liaoning Inst Sci Tech, 2006, 2: 25–26 [张剑, 徐野. 建筑表皮系统与建筑节能. 辽宁科技学院学报, 2006, 2: 25–26]
- 98 Luna-Galiano Y, Leiva C, Arenas C, et al. Fly ash based geopolymeric foams using silica fume as pore generation agent. Physical, mechanical and acoustic properties. J Non-Crystalline Solids, 2018, 500: 196–204
- Arenas C, Luna-Galiano Y, Leiva C, et al. Development of a fly ash-based geopolymeric concrete with construction and demolition wastes as aggregates in acoustic barriers. Construct Build Mater, 2017, 134: 433–442
- 100 Zhang T T, Liu J S, Fu W W, et al. Analysis of influencing factors on early-agemechanical properties of geopolymer (in Chinese). J Wuhan Polytech Univ, 2019, 38: 44–48 [张同同, 刘杰胜, 付弯弯, 等. 地聚合物砂浆早期力学性能的影响因素分析. 武汉轻工大学学报, 2019, 38: 44–48]
- 101 Peng X Q, Yang T, Wang K Y, et al. Preparation of geopolymeric concrete and its applica ton to rapid repair of cement concrete pavement (in Chinese). J Southwest Jiaotong Univ, 2011, 46: 205–210 [彭小芹, 杨涛, 王开宇, 等. 地聚合物混凝土及其在水泥混凝土路面快速修补中的应用. 西南交通大学学报, 2011, 46: 205–210]
- 102 Xu J J, Wu K S, Zhao D J. Development of geopolymer grouting material for road repair and reinforcement (in Chinese). New Build Mater, 2016, 43: 26–28 [徐建军, 吴开胜, 赵大军. 用于道路修复加固的地聚合物注浆材料的研制. 新型建筑材料, 2016, 43: 26–28]
- 103 Xiao R, Polaczyk P, Zhang M, et al. Evaluation of glass powder-based geopolymer stabilized road bases containing recycled waste glass aggregate. Transportation Research Record. 2020, 2674: 22–32
- 104 Wei G Y. Research on the application of geopolymer grouting reinforcement technology in the maintenance of municipal road base (in Chinese). Sichuan Cement, 2018, 7: 171 [魏国晏. 地聚合物注浆加固技术在市政道路基层维修中的应用研究. 四川水泥, 2018, 7: 171]
- 105 Shi H. Application of geopolymer grouting technology in road maintenance engineering (in Chinese). Transpoworld, 2017, 17: 78–79 [师慧. 地聚合物注浆技术在道路养护工程中的应用. 交通世界, 2017, 17: 78–79]
- 106 Hashemi S S G, Mahmud H B, Ghuan T C, et al. Safe disposal of coal bottom ash by solidification and stabilization techniques. Construct Build Mater, 2019, 197: 705–715
- 107 Xia M, Muhammad F, Zeng L, et al. Solidification/stabilization of lead-zinc smelting slag in composite based geopolymer. J Cleaner Product, 2019, 209: 1206–1215
- 108 Guo X, Huang J. Effects of Cr³⁺, Cu²⁺, and Pb²⁺ on fly ash based geopolymer. J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit, 2019, 34: 851–857
- 109 Liu Z, Li L, Zhang Y, et al. Immobilization of heavy metal Pb²⁺ using fly ash based geopolymer (in Chinese). Bull Chin Ceramic Soc, 2018, 37: 1382–1386 [刘泽, 李丽, 张媛, 等. 粉煤灰基地质聚合物固化重金属Pb²⁺的研究. 硅酸盐通报, 2018, 37: 1382–1386]
- 110 Guo X L, Zhang L Y, Shi H S. Influence factors and action mechanism of geopolymer solidification/stabilization of heavy metals (in Chinese). J Functional Mater, 2015, 46: 5013–5018 [郭晓潞, 张丽艳, 施惠生. 地聚合物固化/稳定化重金属的影响因素及作用机制. 功能材料, 2015, 46: 5013–5018]
- Tan J, Xu H J, Wei X Y, et al. Current situation and development of dyeing wastewater treatment and recovery technology (in Chinese). Chem Enterpr Manag, 2019, 35: 71–72 [谭军, 许海军, 韦晓燕, 等. 印染废水深度处理及回收技术现状与发展. 化工管理, 2019, 35: 71–72]
- 112 Zhang Y J, He P Y, Yang M Y, et al. A new graphene bottom ash geopolymeric composite for photocatalytic H₂ production and degradation of dyeing wastewater. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42: 20589–20598
- 113 Zhang K. An eco-friendly conductive fly ash geopolymer composite: Synthesis and photocatalytic degradation of dye (in Chinese). Dissertation

- for Master's Degree. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017 [张科. 生态友好导电粉煤灰基地质聚合物复合材料的合成及光催化染料降解. 硕士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学, 2017]
- 114 Yu M. Conductive fly ash-based geopolymer solidification of heavy metals and their photocatalytic properties (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018 [余森. 导电粉煤灰基地质聚合物固化重金属及光催化性能. 硕士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学, 2018]
- 115 Khalid M K, Agarwal V, Wilson B P, et al. Applicability of solid process residues as sorbents for the treatment of industrial wastewaters. J Cleaner Product, 2020, 246: 118951
- Luukkonen T, Runtti H, Niskanen M, et al. Simultaneous removal of Ni(II), As(III), and Sb(III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers. J Environ Manage, 2016, 166: 579–588
- 117 Padmapriya M, Ramesh S T, Biju V M. Seawater based mesoporous geopolymer as a sorbent for the removal and recovery of methylene blue from wastewater. Desalinat Water Treatment, 2019, 138: 313–325
- 118 Li L, Wang S, Zhu Z. Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. J Colloid Interface Sci, 2006, 300: 52-59

Research progress of geopolymer materials prepared from solid waste and their applications

YU ChunSong^{1,2}, ZHANG LingLing^{1,2}, ZHENG DaWei³, YANG FeiHua^{4,5}, WANG QingGuo^{1,2}, WU WenTong^{1,2}, WANG ChenXi^{1,2} & CANG DaQiang⁶

Geopolymers are a type of environmentally inorganic polymer cementitious materials with a 3D network of silico-aluminate structures. They feature higher performances compared with ordinary Portland cement, including stronger mechanical properties, better durability, and lower energy consumption. Fly ash, sludge incineration residue, slag red mud, and other solid wastes can be used as raw materials for their production. In addition, geopolymers are great candidates for building materials, road repair, and wastewater adsorption. In this paper, we discuss state-of-the-art reaction mechanisms for alkali- and acid-activated geopolymer materials. More specifically, we focused on the sources of solid waste used in geopolymer production and the primary application fields for geopolymer materials. At the same time, their key virtues and deficiencies were also analyzed and discussed. The latter opened venues for efficient commercial utilization of solid wastes with high added value. Thus, we provided a comprehensive background for further studies of geopolymer materials and their potential engineering applications.

solid waste, geopolymer, reaction mechanism, research and application fields, existing problems

doi: 10.1360/SST-2020-0448

¹ Beijing Key Laboratory for Resource Treatment of Industrial Typical Pollutants, Beijing 100083, China;

² School of Energy and Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

³ Institute of Materials Science and Engineering, "National" Taibei University of Science and Technology, Taibei 106344, China;

⁴ Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China;

⁵ State Key Laboratory of Solid Waste Resource Utilization and Energy Saving Building Materials, Beijing 100041, China;

⁶ School of Metallurgy and Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China