

地质聚合物及其在尾矿治理方面的研究进展

康博文^{1,3} 谢 贤^{1,3*} 陈铁华² 许乌鹏² 赵 楚² 黎 洁^{1,3}

(1.昆明理工大学国土资源工程学院,昆明 650093;2.芒市海华开发有限公司,德宏 678400;
3.云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心,昆明 650093)

摘 要 地质聚合物是一种以铝硅酸盐固体为主要原料,碱液为激发剂,硅酸钠为结构模板剂制作而成的无机非金属材料。作为一种新型的无机非金属材料,地质聚合物有着广阔的应用前景,但目前学界对其合成机理及其在工业固体废物处理方面的研究却很少。本文介绍了地质聚合反应的机理及过程,简述了地质聚合反应的影响因素,总结了地质聚合物的制备方法及特点。此外,对地质聚合物在尾矿治理方面的研究及应用进行了综述,并展望了其发展前景。

关键词 地质聚合物,地质聚合机理,铝硅酸盐,尾矿治理,重金属离子

Research progress of geopolymer and its application in tailing treatment

Kang Bowen^{1,3} Xie Xian^{1,3} Chen Tiehua² Xu Wupeng² Zhao Chu² Li Jie^{1,3}

(1.Faculty of Land Resource Engineering,Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093;2.Mangshi Haihua Development Co.,Ltd.,Dehong 678400;3 Yunnan Province
Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources,Kunming 650093)

Abstract Geopolymer is a category of inorganic nonmetal materials, which is made by aluminosilicate solid, with alkaline solution as activator, sodium silicate as structural template. As a new type of inorganic non-metallic materials, geopolymers have broad application prospects, but at present academic research on its synthesis mechanism and its treatment of industrial solid waste is rare. The mechanism and process of geopolymerization were introduced, described briefly the influencing factors of geopolymerization, and summarized the preparation methods and characteristics of geopolymers. In addition, the research and application of geopolymers in tailings treatment were reviewed, and their development prospects were prospected.

Key words geopolymer, geopolymerization mechanism, aluminosilicate, tailings management, heavy metal ion

地质聚合物(Geopolymer)是近几十年发展起来的一种化学结构与沸石相近,但同时具有非晶质结构的无机非金属材料,即含有多种非晶质至半晶质相的三维铝硅酸盐矿物聚合物^[1-2]。20 世纪 70 年代,Davidovits^[3]在研究古建筑时发现,该建筑的胶凝材料耐久性、抗酸性和抗融冻能力很强,其中不仅含有硅酸盐水泥所具有的 C—S—H 凝胶组分,同时含有大量的沸石相物质,并由此提出了 Geopolymer 这一说法。他将 Geopolymer 描述为一种由于地球化学作用而形成的铝硅酸盐地质聚合物^[4]。

尾矿作为选矿工艺排出的主要固体废物,是当

今世界可持续发展面临的重要问题之一^[5]。尾矿的堆存不仅严重危害环境,还占用了大量的土地资源。更为令人担忧的是,尾矿在堆存时由于其易流动性,随时存在着坍塌的可能,容易对周边植被和人畜造成伤害。另外,尾矿中存在着大量选矿药剂和重金属离子,这些药剂和离子渗入土壤后会对土壤造成不可逆转的损害。因此,如何安全有效地处理尾矿是目前矿山企业和政府面临的重要难题。我国尾矿资源丰富,其中很多都是制作地质聚合物所需的碱性硅酸盐类尾矿。因而使用尾矿制作地质聚合物材料或将尾矿以地质聚合物的形式加以固定,是尾矿综合治理的较好途径^[1]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51764025);镍钴资源综合利用国家重点实验室 2016 年度开放基金项目(301170301)

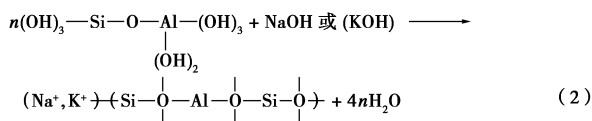
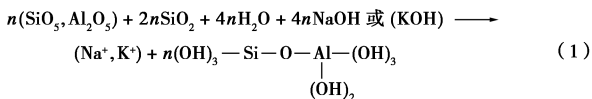
作者简介:康博文(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为资源综合利用。

联系人:谢贤(1981-),副教授,研究生导师,主要研究方向为浮选理论与工艺。

1 地质聚合反应

地质聚合物的主要的化学组成是铝硅酸盐,呈非晶质至半结晶的三维网状结构。根据铝硅比的不同可以将地质聚合物的结构分为 PS 型、PSS 型、PSDS 型 3 种^[6],其键接结构与有机高分子聚合物相似,但是基本结构却是由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体结构构成的^[7]。

Xu 等^[8]提出,地质聚合物的聚合过程主要分为 4 个阶段:(1)铝硅酸盐粉体矿物在碱激发剂溶液中溶解;(2)溶解后形成的铝硅配合物向固体颗粒的缝隙渗透;(3)形成 $[\text{M}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ 凝胶相,使得碱性硅酸盐溶液和铝硅配合物之间发生聚合反应;(4)凝胶相逐渐硬化,排出水分,形成地质聚合物材料^[9]。其反应方程如式(1)和式(2)所示。



由式(1)和式(2)可知,在此过程中,铝硅矿物在强碱的作用下与水和二氧化硅反应生成了一种由铝硅组成的中间产物;之后这种中间产物继续与强碱反应,生成聚合物骨架,同时排出大量水。

2 地质聚合物的制备及性能

2.1 地质聚合物的制备

目前使用最多的地质聚合物制作方法是浇筑法^[10]。图 1 为浇筑法制作地质聚合物的示意图,由图可知浇筑法制作地质聚合物的过程可分为以下 5 步:铝硅酸盐矿物或固体废料粉碎→将原料粉体加

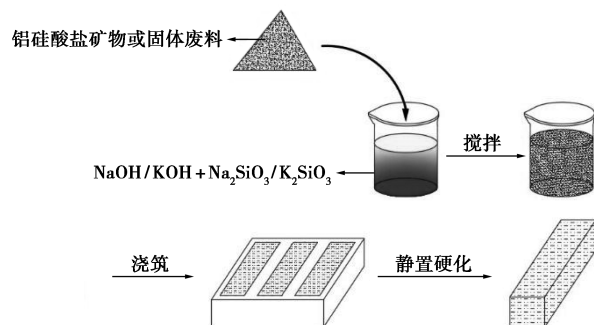


图 1 地质聚合物材料的制备过程示意图

入碱液与水玻璃的混合液→注入模具静置→硬化→成品。

另外,超声波辅助法也是地质聚合物常用的制作方法之一^[11]。Feng 等^[12]的研究证明,超声波的介入有助于铝硅酸盐矿物原料中的 Si 和 Al 在碱液中溶解,同时也可以增强铝硅酸盐矿物表面与生成的地质聚合物凝胶相的键合。随后的扫描电镜 (SEM)检测结果证明,相比于浇筑法,采用超声波法制作的地质聚合物凝胶材料表面更平滑,原料混合也更均匀。

在地质聚合物的制作过程中,影响其最终性能的因素较多。如矿物中铝和硅的含量以及碱液的浓度类型不同,反应生成的中间产物的形式也不同,从而导致生产的地质聚合物性能也有所差异^[13-14]。除此之外,材料的焙烧情况^[15-16]、激发剂的 pH^[17]、地质聚合物成型过程中的外部压力^[18],以及成型阶段的温度^[19]等因素对地质聚合物最终性能都有较大的影响。

2.2 地质聚合物的特点

2.2.1 早强快硬,耐腐蚀

地质聚合物与快硬水泥类似,可以在短时间内硬化,一般在成型硬化的前 4h 就能达到其最终强度的 70%^[3]。且硬化后地质聚合物材料的强度要明显优于普通水泥(表 1)^[18,20]。不仅如此,地质聚合物在耐酸腐蚀性方面也比波特兰 (Portland) 水泥表现更好,在 5% 浓度的盐酸和硫酸中,其分解率均低于普通水泥^[20]。

表 1 地质聚合物材料与普通水泥的物理性能对比

材料	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	弹性 模量/ GPa	抗拉 强度/ MPa	抗弯 强度/ MPa	断裂功/ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)
地质聚合物	2.2~2.7	50	30~190	40~210	50~1500
普通水泥	2.3	20	1.6~3.3	5~10	20

2.2.2 渗透率低,固封性强

地质聚合物具有渗透率低的特点,其渗透率大约在 10^{-9}cm/s 左右。虽然略低于 Portland 水泥和花岗岩材料的 10^{-10}cm/s ,但是也可以起到固封如 Pb、Cr 一类重金属离子^[21]的作用。地质聚合物在固封重金属离子时,不仅有物理固封作用,同时还有部分化学固封作用。因而通过对含有重金属离子的铝硅酸盐矿物进行聚合,使其转化为地质聚合物可以有效固封重金属离子^[22-26]。

2.2.3 热导率低,防火阻燃性能好

地质聚合物材料耐火度可以达到 1000℃ 以上,熔融温度达到 1050~1250℃^[27-29],导热系数远低于 Portland 水泥,与一般的轻型耐火砖相近^[2]。因而,地质聚合物作为建筑材料使用时,可以提供高于 Portland 水泥的耐火性能,满足更高的消防要求^[30]。

2.2.4 原料来源广,生产过程绿色低碳

地质聚合物生产原料的来源十分广泛,如很多石英脉型金矿的尾矿不仅可以用作加气混凝土的增强剂^[31],也可以用来制作地质聚合物材料。另外,地质聚合物的生产能耗较低,相比于水泥材料的生产,地质聚合物的生产过程中不涉及不可再生的石灰石资源,从而减少了 80% 的 CO₂ 排放^[32]。因此地质聚合物的使用,可以在一定程度上减少温室气体的排放^[33]。

3 地质聚合物在尾矿治理方面的应用

尾矿中一般都含有脉石矿物、重金属离子以及选矿过程中残留的有毒有害药剂,对环境的危害极大。随着社会对矿物的需求量不断增大,矿物开采量及处理量增加,导致尾矿的排放量不断增大,尾矿处理问题变得日益严峻。将地质聚合反应应用于尾矿处理主要有以下几个优点:第一,将铝硅酸盐型尾矿制作成地质聚合物材料,可以实现尾矿二次资源的再利用;第二,采用地质聚合物固化尾矿,可以有效防止尾矿中的重金属离子和选矿药剂浸出,避免污染地表和地下水。

3.1 利用尾矿制作地质聚合物材料

将废弃尾矿转换为有经济价值的建筑材料,可以从根本上解决尾矿造成的环境污染,消除尾矿中重金属离子对地表和地下水的影响。因而很多学者都将研究重心放在如何利用尾矿生产地质聚合物材料上。

由于尾矿中含有杂质较多,所以一般来说使用单一尾矿作为原料制作的地质聚合物材料的强度都难以达到建筑用砖的强度要求。李建平等^[34]采用钢渣和煤灰粉作为原料,两种材料的质量比为 1:1,以 10% 模数为 1 的水玻璃作为碱激发剂制作地质聚合物;之后以该地质聚合物作为凝胶材料,采用 70℃ 常压蒸养生产尾矿免烧制品。当尾矿的质量分数为 50%~55% 时,生产出的尾矿免烧制品 3d 的强度可达 10MPa 以上,28d 强度在 15MPa 以上,最高强度可达 23.43MPa。此方法先用粉煤灰或偏高

岭土作为主要原料制作地质聚合物凝胶,而后使其与尾矿以一定比例混合,形成地质聚合物材料,避免了尾矿中的杂质参与地质聚合物凝胶的形成过程。

另外,将尾矿和偏高岭土或石英砂等矿物混合后作为地质聚合物原料,也可以避免由于杂质含量过多而影响地质聚合物的最终强度。Cao 等^[35]选取了包头白云鄂博的含稀土铁尾矿和安徽大别山的铁尾矿作为制作地质聚合物材料的原料,并在其中加入了经过煅烧的高岭土和石英砂。实验结果表明,当尾矿量占 20%,硅酸钠模数为 1.2,浓度为 4.5%,液固比为 0.6 时,制作出的地质聚合物强度最高,其强度符合建筑用材料要求。

也有部分尾矿由于铝硅酸盐含量高,杂质含量较低,因而不需要在其中加入偏高岭土等矿物提升铝硅酸盐含量。Ahmari 等^[36]探索了使用铜尾矿生产地质聚合物生态砖的可行性,分别探索了 NaOH 浓度(10M 或 15M)、含水量(8%~18%)、成型压力(0~35MPa)以及固化温度(60~120℃)对地质聚合物强度的影响。实验结果表明,铜尾矿可用于生产基于地质聚合技术的环保砖,且产品质量满足美国材料与试验协会有要求。

在地质聚合物的形成过程中,地质聚合物凝胶的形成是最重要的一个环节。Kuranchie 等^[37]在以西澳大利亚某铁矿的铁尾矿为原料制作地质聚合物的过程中,研究了地质聚合物凝胶的形成过程,得出以下结论:对于该铁尾矿,当硅酸钠含量为 31%,初始凝固时间为 15min,固化温度为 80℃ 时,该地质聚合物材料 7d 强度可达 50.35MPa。进一步使用 X 射线衍射(XRD)对比原料与制作成型的地质聚合物的组分,发现地质聚合物中结晶矿物含量减少,其原因主要是由于尾矿中的硅酸铝溶解形成了地质聚合物凝胶。

Ye 等^[38]在实验过程中发现,采用铝土矿尾矿和经过粉碎的冶炼渣作为原料制作地质聚合物材料时,低温会阻碍地质聚合物的硬化,导致其早期强度低于常温下制作的地质聚合物。但是地质聚合物的最终强度并没有受到影响,该地质聚合物在 90d 时强度依旧达到了 90MPa,与常温下 28d 的强度一致。

3.2 地质聚合物可以固封尾矿中的重金属离子

重金属离子在地质聚合物内不仅会以物理方式固着,同时也会以化学方式固着,即金属离子与地质聚合物凝胶产生物理吸附的同时还与其中的

铝硅酸盐骨架形成了化学键^[39](图2)。有研究表明^[29],当地质聚合物基相含 Pb 时,可以提升其成型后的强度。

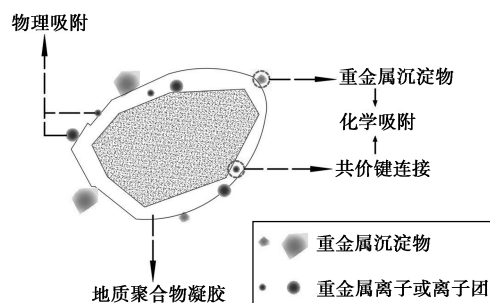


图2 重金属离子在地质聚合物材料中固封机理的示意图

地质聚合物凝胶对重金属离子的物理固封方式主要有两种^[40]:第一,利用 Al 四面体的负电荷来平衡重金属离子所带的正电荷,以达到固封重金属离子的效果;第二,将重金属离子隔离在笼状的晶体结构中。其化学固封方式也有两种^[41]:第一,重金属离子可以通过共价键键合到地质聚合物凝胶材料的网络结构上;第二,重金属可在地质聚合物材料的碱活化过程中形成氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐和铝酸盐沉淀物。

一级反应/扩散模型(FRDM)是一种分析金属离子浸出数据的模型,Ahmari 等^[42]采用该模型分析了分别在 pH 为 4 和 7 的情况下,某地质聚合物材料固定金属离子的性能。实验发现,尽管在 pH 为 4 和 7 的溶液中浸泡一段时间后,该地质聚合物材料强度有所降低,但是聚合物中的重金属离子并没有大量溶出。这说明该地质聚合物材料可以有效地固定重金属离子。

Lancellotti 等^[43]以某金矿的富砷尾矿为主要原料,在其中混入高炉钢渣和偏高岭土,使用氢氧化钠和硅酸钠作为碱激发剂,制作出了地质聚合物材料;之后分别对经过 7d 固化和 28d 固化的地质聚合物材料进行了浸出试验,结果表明固化时间越长,材料越坚固,砷的浸出量也随之显著减少,同时 Cu、V、Ba 和 Zn 等金属离子的浸出量也显著减少。

在地质聚合物的制作中加入粉煤灰会直接影响地质聚合物的聚合过程,进而影响地质聚合物的浸出^[44]。Bankowski 等^[45]研究了粉煤灰基地质聚合物对于有害离子的固封作用。实验采用了两种粉煤灰,即利用静电除尘器收集的粉煤灰(PFA)和利用沉淀池收集的粉煤灰(LFA)。结果表明,当原料中

粉煤灰占比为 40% 时,制作出来的地质聚合物对 Ca 离子的固封效果最好。进一步的实验发现,PFA 粉煤灰地质聚合物对重金属离子的固封效果优于 FLA 粉煤灰地质聚合物。

Xu 等^[46]研究了粉煤灰基地质聚合物对不同重金属离子的固封效果。实验结果表明,该粉煤灰基地质聚合物对 Cu(II)、Cd(II)、Cr(III)和 Pb(II)等重金属离子表现出了良好的固封效果。实验中发现,碱液的浓度是影响重金属离子固封效果的重要因素;不同重金属离子之间存在着相互影响,其中 Cd 和 Cu 对是否含有其他重金属离子最为敏感,当体系中存在其他重金属离子时,Cd 和 Cu 的固封效果明显下降,而 Pb 不论在什么条件下都有很好的固封效果。

研究发现,在制作过程中掺杂少量的金属离子对地质聚合物的强度并不会产生影响。Zhang 等^[47]观察到,在地质聚合物的制作过程中加入一些可溶性重金属盐,得到的地质聚合物与那些未加入重金属盐的地质聚合物相比,其结构几乎没有发生变化。且这些重金属离子都被很好地固定在了地质聚合物结构内。之后进行的强度测试也佐证了这一点,加入重金属盐的地质聚合物强度并没有损失,部分金属离子的加入反而增强了其强度。

4 结语与展望

(1)常见的地质聚合物制备方法主要有浇筑法和超声波辅助法等。由于超声波辅助法可以促使原料与碱液反应的更加充分,因而使用此方法制作的地质聚合物材料强度相对更高。相比于普通硅酸盐水泥,地质聚合物材料具有早强快硬、耐火耐腐蚀、渗透率低、原料来源广及制作工艺简单等优点。

(2)大多数尾矿中都含有选矿过程中残留的药剂及重金属离子,对环境危害极大。我国尾矿资源丰富,其中很多都是制作地质聚合物所需的碱性硅酸盐类尾矿。因而使用尾矿制作地质聚合物材料是尾矿综合治理的较好途径。利用尾矿作为地质聚合物材料不仅可以实现尾矿资源的二次利用,还可以有效固封其中的重金属离子。地质聚合物对重金属离子的固封主要通过物理吸附和化学吸附两种方式。其中物理吸附主要包含静电力吸附及包裹隔离两种方式;化学吸附主要包括形成重金属离子沉淀及与地质聚合物凝胶材料的网络结构通过共价键连接两种方式。

(3)目前对地质聚合物研究依旧停留在制备阶段,对其聚合机理的研究仍不透彻。特别是在地质聚合物对尾矿中的重金属离子的固封形式,重金属离子和选矿残留药剂对地质聚合物材料强度的影响等方面的研究都比较少,这将是下一步研究的重点方向。

我国工业固体废料 80%来自于尾矿,矿山每年排放尾矿 6 亿多吨,目前矿山尾矿累计堆存已超过 45 亿 t^[48]。而我国尾矿利用率还不足 5%^[5]。制备地质聚合物的主要原料为铝硅酸盐矿物,而尾矿中含有大量的铝硅酸盐。因此,利用矿山尾矿制备地质聚合物,为尾矿资源的综合利用创造了一个很好的途径。

同时,由于地质聚合物具有三维网状结构并且能与重金属产生化学反应生产化学键,它能有效地固封 Pb、Cu 等重金属离子。有研究表明^[49],采用矿渣和偏高岭土合成的地质聚合物对 Pb 和 Cu 的固定率均可以达到 98.5%。因而地质聚合物在防止尾矿中的金属离子和选矿药剂渗漏造成环境污染方面有着巨大的应用前景。

总体来说,地质聚合物为尾矿治理和综合利用提供了一个可行的技术途径,其潜在的技术空间和经济、环境效益巨大。

参考文献

- [1] Mandal S, Chavda R C, Birmole S N, et al. Geopolymer[J]. Popular Plastics & Packaging, 2014, 37(8): 37-49.
- [2] 马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景[J]. 地学前缘, 2002, 9(4): 397-407.
- [3] Davidovits J. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35(2): 429-441.
- [4] Davidovits J. Geopolymer chemistry and properties [A]. Geopolymer' 88, 1st European Conference on Soft Mineralurge[C]. Compiègne, France, 1988, 1: 25-48.
- [5] 赖才书, 胡显智, 字富庭. 我国矿山尾矿资源综合利用现状及对策[J]. 矿产综合利用, 2011(4): 11-14.
- [6] Davidovits J. Geopolymers[J]. Journal of Thermal Analysis, 1991, 37(8): 1633-1656.
- [7] 袁鸿昌, 江尧忠. 地质聚合物材料的发展及其在我国的应用前景[J]. 硅酸盐通报, 1998(2): 46-51.
- [8] Xu H, J S J Van Deventer. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59(3): 247-266.
- [9] Xu H, Deventer J S J V, Lukey G C. Effect of alkali metals on

the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(17): 3749-3756.

- [10] 彭佳, 颜子博. 地质聚合物的研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014(1): 16-19.
- [11] 吴小媛, 张杨, 袁鹏, 等. 地质聚合物的研究进展与应用[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4032-4037.
- [12] Feng D, Tan H, Deventer J S J V. Ultrasound enhanced geopolymerisation[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(2): 571-580.
- [13] Heide K V J, Babushkin G M, Matveyev O P, Mchedlov-petr-ossyan. thermodynamics of silicates. springer-verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1985, 459 Selten, 93 Abbildungen, 135 Tabellen, 250, -DM ISBN 3-540-12750-X[J]. Crystal Research & Technology, 2010, 21(1): 8-8.
- [14] McCormick A V, Bell A T, Radke C J. Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions[J]. Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(5): 1737-1741.
- [15] Phair J W, Deventer J S J V. Effect of silicate activator ph on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(3): 289-304.
- [16] Davidovits J. Geopolymer; inorganic polymeric new materials [J]. J Materials Education, 1994a, 16: 91-138.
- [17] Phair J W, Deventer J S J V, Smith J D. Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(8): 2925-2934.
- [18] Davidovits J, Avidovicsm, Davidovitsn. Geopolymeric alkali metal aluminosilicate matrix material for fiber-reinforced composites, and manufacture of the matrix material and high temperature-resistant composites [P]. PCT Int Appl No. 9628398, 1996.
- [19] 马鸿文, 凌发科, 杨静, 等. 利用钾长石尾矿制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 地球科学, 2002, 27(5): 576-583.
- [20] Comrie D C, Davidovits J. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals [A]. Geopolymer' 88, 1st European Conference on Soft Mineralurge [C]. Compiègne, France, 1988, 1: 125-134.
- [21] Zosin A P, Priimak T I, Avsaragov K B. Geopolymer materials based on magnesia-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes [J]. Atomic Energy, 1998, 85(1): 510-514.
- [22] Davidovits J. Rendering toxic ions inert in spent mineral ion exchangers or extractants for metals [P]. France patent 2709258, 1995.

- [23] Jaarsveld J G S V, Deventer J S J V, Lorenzen L. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash [J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 1998, 29(1): 283-291.
- [24] Jaarsveld J G S V, Deventer J S J V, Schwartzman A. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part II. material and leaching characteristics [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(1): 75-91.
- [25] Jaarsveld J G S V, Deventer J S J V. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(10): 3932-3941.
- [26] Khalil M Y, Merz E. Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1994, 211(2): 141-148.
- [27] Davidovits J, Davidovics M. Geopolymer: room-temperature ceramic matrix for composites [J]. *Ceram Eng Sci Proc*; (United States), 1988, 9(12): 835-841.
- [28] Foden A J, Balaguru P, Lyon R E. Mechanical properties and fire response of geopolymer structural composites [J]. *Society for the Advancement of Material & Process Engineering Covina Ca*, 1996.
- [29] Ye J, Zhang W, Shi D. Effect of elevated temperature on the properties of geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and ground-granulated blast furnace slag [J]. *Construction & Building Materials*, 2014, 69(11): 41-48.
- [30] Hammell J A, Balaguru P N, Lyon R E. Tensile strain capacity of geopolymers by cantilever beam method [J]. *Int SAMPE Symp Exhib*, 2000, 45: 1125-1136.
- [31] 牟国栋. 纳米矿物的扫描探针显微镜研究及超细矿物材料的开发利用 [D]. 武汉: 中国地质大学, 1999.
- [32] 孙道胜, 王爱国, 胡普华. 地质聚合物的研究与应用发展前景 [J]. *材料导报*, 2009, 23(7): 61-65.
- [33] Davidovits J. Geopolymer cements to minimize carbon dioxide greenhouse-warming [J]. *Ceram Trans*, 1993, 37: 165-182.
- [34] 李建平, 袁桂芳, 王坤英, 等. 地质聚合物的制备及其在尾矿免烧制品中的应用 [J]. *矿产综合利用*, 2007(2): 38-42.
- [35] Cao Y, Yin W Z, Dong S. The research on the experiment conditions for the preparation of new geopolymer by the utilization of tailings [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 826(18): 253-259.
- [36] Ahmari S, Zhang L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization [J]. *Construction & Building Materials*, 2012, 29(4): 323-331.
- [37] Kuranchie F A, Shukla S K, Habibi D. Utilisation of iron ore mine tailings for the production of geopolymer bricks [J]. *International Journal of Surface Mining Reclamation & Environment*, 2016, 30(2): 92-114.
- [38] Ye J, Zhang W, Shi D. Performance evolutions of tailing-slag-based geopolymer under severe conditions [C]. *The 2nd International Conference on Advances in Chemically-activated Materials*, 2014: 101-115.
- [39] Jaarsveld J G S V, Deventer J S J V. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers [J]. *Cement & Concrete Research*, 1999, 29(8): 1189-1200.
- [40] El-Eswed B I, Yousef R I, Alshaaer M, et al. Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 137(34): 34-42.
- [41] Guo B, Pan D, Liu B, et al. Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer [J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 134: 123-130.
- [42] Ahmari S, Zhang L. Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks [J]. *Construction & Building Materials*, 2013, 44(44): 743-750.
- [43] Lancellotti I, Kiventerä J, Catauro M, et al. Inertization of mine tailing via cold consolidation in geopolymer matrix [J]. *Key Engineering Materials*, 2018, 761: 31-34.
- [44] 张媛, 刘泽, 王栋民. 粉煤灰基地质聚合物固化重金属离子的研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(6): 1751-1755.
- [45] Bankowski P, Zou L, Hodges R. Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash [J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(2): 159-166.
- [46] Xu J Z, Zhou Y L, Chang Q, et al. Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(6): 820-822.
- [47] Zhang J, Provis J L, Feng D, et al. Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2-3): 587-598.
- [48] 国家发改委将制定政策鼓励尾矿综合利用 [J]. *中国矿山工程*, 2006(5): 53-54.
- [49] Zhang Y S, Sun W, She W, et al. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of fly ash based geopolymer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 24(5): 819-825.

收稿日期: 2018-09-18

修稿日期: 2018-11-13