

文章编号:1007-9629(2023)08-0862-08

碱激发煤液化残渣基地聚物的力学及微观特性

郝忠卿¹, 高 阳¹, 张 脩^{1,*}, 薛建勋², 张丰丰³

(1. 太原理工大学 土木工程学院, 山西 太原 030024; 2. 山西省长治市节能中心, 山西 长治 046099;
3. 山西昌灏环保科技有限公司, 山西 长治 047508)

摘要:以煤液化残渣(DCLR)为原材料制备了煤液化残渣基地聚物(DG),并通过调节碱激发剂(AA)模数及其掺量、养护龄期及DCLR粒径,研究了DG试样的工作性能、力学性能、微观结构及化学组分变化.结果表明:DG的无侧限抗压强度与抗折强度均随着AA模数与掺量的增加呈先增加后降低的趋势,在AA模数为1.4、掺量为50%时,试样中硅铝酸盐凝胶最多,结构最致密,强度最大;DG试样的早期强度较高,其1d抗压强度与抗折强度均达到28d的70%以上;AA模数的改变对DG浆体流动度的影响并不显著;DCLR粒径越小,DG试样的力学性能越好,且DCLR粒径越大,DG试样养护7d后强度提升越快.

关键词:地聚物;煤液化残渣;碱激发;力学性能;微观特性

中图分类号:TU528

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.08.006

Mechanical and Microscopic Properties of Alkali-Activated Direct Coal Liquefaction Residue Based Geopolymer

HAO Zhongqing¹, GAO Yang¹, ZHANG Xiao^{1,*}, XUE Jianxun², ZHANG Fengfeng³

(1. College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Energy Conservation Center of Changzhi, Changzhi 046099, China;

3. Shanxi Changhao Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changzhi 047508, China)

Abstract: Direct Coal liquefaction residue based geopolymer (DG) was prepared using direct coal liquefaction residue (DCLR) as raw material. The working performance, mechanical properties, microstructure and chemical component change of DG samples were studied by adjusting the modulus and dosage of alkali activator (AA), curing age and DCLR particle size. The results show that the unconfined compressive strength and flexural strength of DG samples increases first and then decreases with the increase of AA modulus and dosage. When AA modulus is 1.4 and its dosage is 50%, the sample has the most aluminosilicate gel, the most compact structure and the largest strength. The early strength of the DG samples is relatively higher, with both compressive strength and flexural strength at 1 day reaching over 70% of that of 28 days. The change of AA modulus has no significant effect on the fluidity of DG slurry. The smaller the DCLR particle size, the better the mechanical properties of the DG samples. The larger DCLR particle size is, the faster the strength of DG increases.

Key words: geopolymer; direct coal liquefaction residue; alkali-activated; mechanical property; microscopic property

地聚物是以硅、铝为主要元素的工业固体废弃物为原料,碱金属硅酸盐溶液为激发剂组成的混合

收稿日期:2022-10-03; 修订日期:2022-11-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52178431);山西省交通运输厅科技项目(2020-1-6, 2021-1-3)

第一作者:郝忠卿(1996—),男,山西大同人,太原理工大学硕士生. E-mail:2425093212@qq.com

通讯作者:张 脩(1980—),男,山西神池人,太原理工大学教授,博士生导师,博士. E-mail:zhangxiao01@tyut.edu.cn

物,一般是由 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构单元组成三维立体网状结构的高分子无机聚合物^[1],具有优良的机械性能、耐酸碱及耐高温等性能^[2-3].煤液化残渣(DCLR)是煤炭在直接液化反应后,通过固液分离将固体物与液化油分开所得,一般是由原煤中未完全反应的大分子有机物、无机物及外加催化剂等构成的混合物^[4-5],约占原煤总质量的20%~30%^[6].DCLR传统的堆积及就地掩埋的处理方式会加重生态环境的压力,而与煤高温共热解、共气化不仅利用率低,而且处理成本高.因此,如何高效清洁地利用DCLR仍是煤化工固废处理亟待解决的问题之一.研究表明,DCLR中含有大量的 SiO_2 和 CaO 等矿物成分^[7-10],这就为其作为地聚物反应原料提供了可能性.煤液化残渣基聚物(DG)的研究不仅可以减少DCLR对环境的污染,同时也丰富了其应用领域.

本文以煤液化残渣为原材料制备DG试样,探讨了不同碱激发剂(AA)模数及其掺量对DG浆体凝结时间和流动度的影响,分析了不同AA模数及掺量、养护龄期以及DCLR粒径对DG试样抗压强度、抗折强度以及不可蒸发水含量的影响,并通过红外光谱(FTIR)以及扫描电镜(SEM)等微观手段进一步研究了DG试样的微观特性及其强度的形成机制.

1 试验

1.1 原材料

DCLR取自山西潞安煤基清洁能源责任有限公司,经研磨机研磨后进行筛分,得到粒径 d 为75、150、300 μm 的DCLR颗粒.DCLR的粒度分布见图1.75 μm 粒径DCLR的SEM照片见图2.X射线荧光光谱分析试验(XRF)测得DCLR的主要化学组成(质量分数,本文涉及的含量、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比)见表1.由表1可见,DCLR的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 等,可以为地聚反应提供硅铝元素.

AA为钠水玻璃(硅酸钠溶液),其 SiO_2 和 Na_2O 的含量分别为29.75%、10.98%,初始模数为2.8,将其与 NaOH 混合可调节其模数. NaOH 为固体片状结构,纯度为95%.

1.2 试样制备

AA的模数 M 为1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0,换算

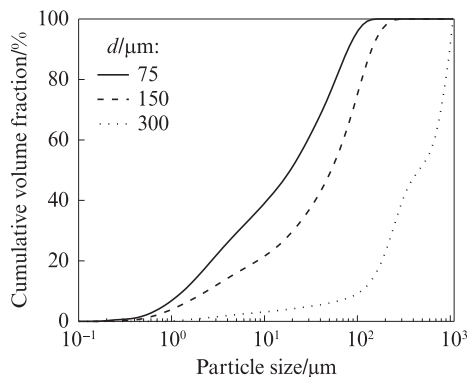


图1 DCLR的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of DCLR

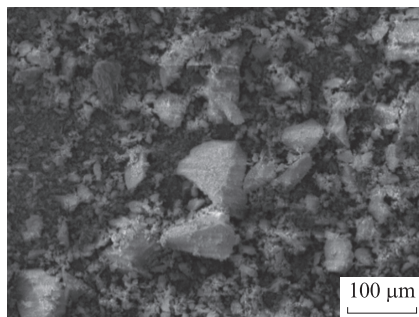


图2 75 μm 粒径DCLR的SEM照片

Fig. 2 SEM image of DCLR with a particle size of 75 μm

成钢铝化 $m(\text{Na})/m(\text{Al})$ 分别为1.062、0.885、0.760、0.665、0.591、0.532;AA的掺量 w_{AA} 为35%、40%、45%、50%、55%、60%,对应的硅铝比 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 分别为2.48、2.55、2.61、2.68、2.74、2.81.设置DG试样的水灰比为0.5,养护龄期 t 为1、3、7、28 d.试样命名规则为:C50M1.4D75为AA掺量50%,AA模数1.4,DCLR粒径75 μm 的DG试样;其他类推.

DG试样的制备过程为:首先,将AA配置成溶液,放置24 h使其冷却至室温,并充分混合均匀;接着,按配比在DCLR中加入AA溶液和外加水,充分搅拌后快速将其倒入试模,在振动台振动30 s以排出内部气泡;然后,将其放入60 $^{\circ}\text{C}$ 养护箱固化24 h,养护完成后脱模;最后将其放入标准养护箱中养护.待试样养护至规定龄期,进行抗压强度及抗折强度测试.

1.3 测试方法

根据GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》和GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水

表1 DCLR的主要化学组成
Table 1 Main chemical composition of DCLR

												$w/\%$
SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	Na_2O	MgO	P_2O_5	SO_3	SrO	ZrO_2	MnO
46.51	20.27	15.05	11.32	1.64	1.32	1.19	1.11	0.46	0.43	0.18	0.12	0.10

量、凝结时间、安定性检验方法》,对DG浆体的流动度及凝结时间进行测定,凝结时间试验的环境温度为60℃;采用Yi等^[11]的试验方法测试DG试样的不可蒸发水含量;采用万能试验机对DG试样进行无侧限抗压强度和抗折强度试验,加载速率为0.5 mm/min,抗压强度试样尺寸为20 mm×20 mm×20 mm,抗折强度试样尺寸为20 mm×20 mm×80 mm;利用Image Pro Plus软件对试样横截面进行二值化处理,观察试样内部空隙等缺陷特征;将压碎的DG试样取芯并置于105℃烘箱中烘干,取出后研磨筛分出75 μm以下粉末,用无水乙醇浸泡24 h后在105℃环境下干燥24 h,再进行FTIR和SEM分析。

2 结果与讨论

2.1 工作性能分析

DG浆体的流动度及凝结时间见表2。由表2可见,DG浆体的流动度随着AA掺量的增加而增大。AA溶液的物理状态较黏滑,当其掺量增加时,可以更充分、更完全地裹覆DCLR,使DCLR颗粒间摩擦阻力减小^[12]。虽然AA掺量的提高会增加DG中碱含量,加快反应速率,促进凝胶体系的生成与沉淀^[13]。但本研究发现,由于DCLR本身活性较低,DG浆体初期的物理状态对流动度的影响占主导地位,短时间内DG浆体发生地聚合反应速率较低,因此AA掺量增加时,DG浆体的流动度增大。随着AA掺量的增加,DG浆体的凝结时间先减小后增大:当AA掺量从35%增加到50%时,由于DG体系碱性增强,原材料中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的溶出速率与溶解度提高,加快了硅铝酸盐凝胶的形成,且高掺量的AA也使得DG体系中含有较多的活性硅,进一步促进了DG浆体中凝胶体系的生成与沉淀^[13],加快了DG浆体的凝结;当 $w_{\text{AA}}=50\%$ 时,DG浆体的凝结时间最小;当AA掺量继续增加时,DG浆体中原材料的溶解及再聚合反应过程延缓,硅铝酸盐凝胶的形成会受到抑制,导致凝结时间延长^[14]。

由表2还可见:AA模数对DG浆体流动度的影响并不明显,这是因为虽然较低的AA模数增强了DG体系的碱性,但DCLR自身活性较差,其在室温下很难快速发生地聚合反应并生成沉淀物,因此AA模数的改变对DG浆体流动度的影响并不显著;随着AA模数的增大,DG浆体的凝结时间先减小后增大;当 $M=1.4$ 时,DG浆体的凝结时间最小。AA模数与混合液中的 OH^- 浓度成反比。当 $M<1.4$ 时,DCLR中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的溶出速率较快,这导致DG浆体中硅

表2 DG浆体的流动度及凝结时间
Table 2 Fluidity and setting time of DG slurry

Slurry	Fluidity/cm	Setting time/min	
		Initial	Final
C35M1.4D75	12.6	160	182
C40M1.4D75	12.9	148	171
C45M1.4D75	13.3	134	156
C50M1.4D20	13.6	120	141
C55M1.4D75	14.1	136	160
C60M1.4D75	14.4	150	175
C50M1.0D75	13.2	130	149
C50M1.2D75	13.3	126	144
C50M1.6D75	13.5	129	146
C50M1.8D75	13.3	135	153
C50M2.0D75	13.5	140	162

铝酸盐凝胶在较短时间内形成,阻碍了 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 四面体的凝结;当AA模数适当增大时,DCLR的溶解程度变高,且为反应产物的沉淀提供了更多的成核位点^[15];当 $M>1.4$ 时,AA溶液中 OH^- 浓度减小,碱性减弱,DCLR中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 溶出速率降低,凝胶体系与沉淀的形成速率降低,故DG浆体的凝结时间随着AA模数的增加而增大。

2.2 力学性能分析

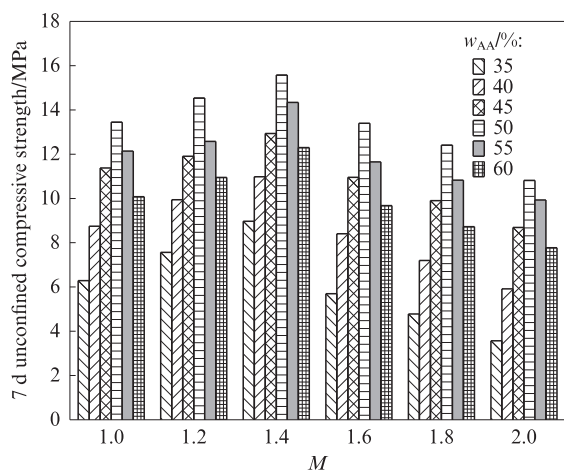
2.2.1 AA掺量及模数的影响

不同AA模数及掺量下DG试样的7 d无侧限抗压强度及抗折强度见图3。由图3可见,随着AA模数的增大,DG试样的7 d无侧限抗压强度及抗折强度均呈先增大后减小的趋势,并在 $M=1.4$ 时达到最大值。研究表明,地聚合反应体系中不同的 $m(\text{Na})/m(\text{Al})$ 会导致原材料中Si和Al成分的聚合程度不同^[16], $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 四面体通过聚合形成了硅铝酸盐凝胶,这是地聚物的主要网络骨架结构,也是强度的主要贡献者。AA的模数越小,体系中 $m(\text{Na})/m(\text{Al})$ 越高, OH^- 浓度越大,地聚合反应越剧烈。当AA模数很低时,虽然地聚合反应可以在短时间内剧烈发生,但是生成的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 四面体等产物会附着在未反应的DCLR表面,阻碍原材料的进一步溶解和各种凝胶相的生成,从而限制地聚物网络结构的进一步发展^[17]。当AA模数较大时,体系中 $m(\text{Na})/m(\text{Al})$ 较低,DCLR中Si和Al成分不能被完全浸出参与反应,这将导致地聚合反应生成的凝胶产物减少,强度降低。一般来说,强度越高,体系中地聚合程度越强^[18]。由此可见,当 $M=1.4$ 时,DCLR在碱激发环境下,DG体系的地聚合程度最高。

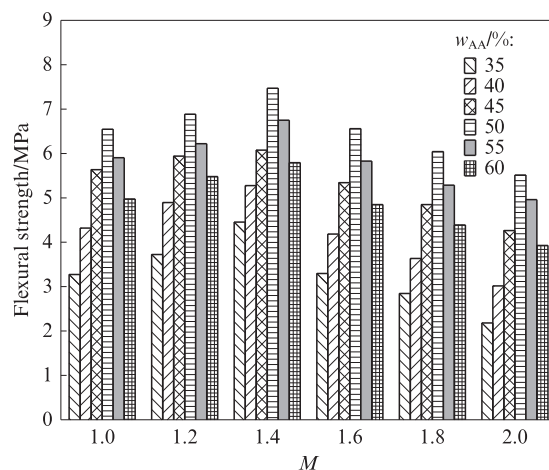
研究表明,可溶性Si有利于反应初期键合反应

的进行和地聚物力学性能的发展,因此地聚物体系中 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 会在很大程度上影响地聚物的力学性能^[19]. $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 越大,随着地聚合反应的进行,体系中 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 四面体的 Al 会逐渐被 Si 取代,形成强度更高的富 Si 凝胶结构^[20];与此同时,根据 Loewenstein^[21] 的铝不相容性原理, $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 四面体不能相互连接,只能与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接,因此在地聚物体系中只存在 Si—O—T (T 为 Si、Al) 结构^[16],而

$[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 四面体复杂多样的连接模式也是试样强度增大的原因. 在本研究中,随着 AA 掺量的增加,体系中 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 逐渐增大,故 DG 试样的强度也逐渐增大. 值得注意的是,地聚物体系中的 AA 和 DCLR 中的 CaO 将会与空气中的 CO_2 一起发生碳化反应,形成强度较低的碳酸盐沉淀,这会使试样的强度降低^[16]. 这也是当 $w_{\text{AA}} > 50\%$ 时, DG 试样的强度又随着 AA 掺量的增加而降低的直接原因.



(a) 7 d unconfined compressive strength



(b) Flexural strength

图3 不同AA模数及掺量下DG试样7d无侧限抗压强度及抗折强度

Fig. 3 7 d unconfined compressive strength and flexural strength of DG samples with different AA modulus and dosages

不可蒸发水是指 DG 试样中的硅铝酸盐凝胶与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 间的结合水,且硅铝酸盐凝胶本身也含有一定量的不可蒸发水^[11],因此不可蒸发水含量 w 也可反映试样强度的高低. 不同 AA 掺量 DG 试样的不可蒸发水含量见图 4. 由图 4 可见:随着 AA 掺量的增加, DG 试样中不可蒸发水含量先增大后减小;当 $w_{\text{AA}} = 50\%$ 时, DG 试样中不可蒸发水含量达最大值. 这是由于 DG 试样中硅铝酸盐凝胶含量随着 AA 掺量的增加逐渐增加,因此体系中不可蒸发水含量也随之增加. 当 $w_{\text{AA}} > 50\%$ 时, DG 体系中部分 AA 和 Ca^{2+} 迁

移至试样表面,碳化生成碳酸盐,导致体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量降低,且试样表面析出的碳酸盐和 AA 破坏了试样内部原有的平衡状态,硅铝酸盐凝胶也随之破坏分解,导致体系中不可蒸发水含量降低.

2.2.2 养护时间的影响

当 $w_{\text{AA}} = 50\%$ 时,不同养护龄期下 DG 试样的无侧限抗压强度及抗折强度见图 5. 由图 5 可见: DG 试样的无侧限抗压强度和抗折强度均随着养护龄期的延长而增加; DG 试样的强度发展主要集中于养护早期; 1 d 无侧限抗压强度和抗折强度均超过其 28 d 对应强度的 70.00%, 可见 DG 试样强度的形成受温度的影响较大, 1 d 的高温养护, 使地聚合反应过程硬化结构快速形成^[22]; 标准养护下 2~28 d 时, 其抗压强度和抗折强度分别只提升了高温养护 1 d 后对应强度的 38.29%、36.71%, 这是由于 DCLR 本身活性较低, 常温下地聚合反应较为缓慢, 因此标准养护对强度的发展影响较小.

2.2.3 DCLR 粒径的影响

不同 DCLR 粒径下养护龄期对 DG 试样无侧限抗压强度的影响见图 6. 由图 6 可见: DCLR 粒径越小, DG 试样的无侧限抗压强度越大; DCLR 粒径为 75 μm 的 DG 试样在养护 1、3、7 d 后的无侧限抗压强

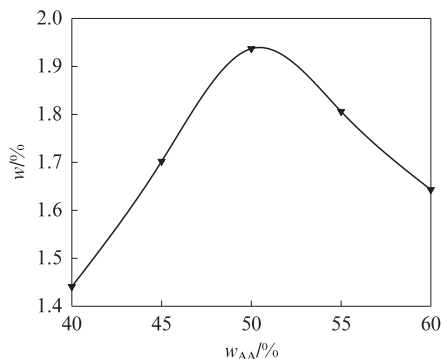


图4 不同AA掺量DG试样的不可蒸发水含量

Fig. 4 Non-evaporable water contents of DG samples with different AA dosages

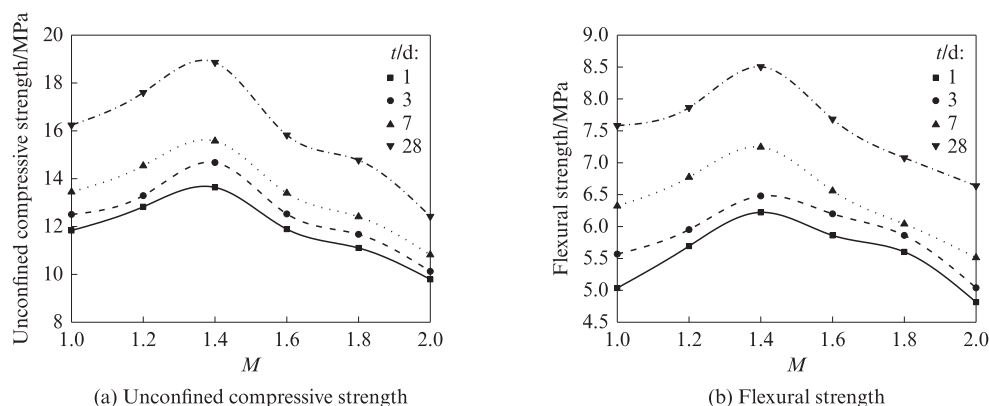


图5 不同养护龄期下 DG 试样的无侧限抗压强度和抗折强度

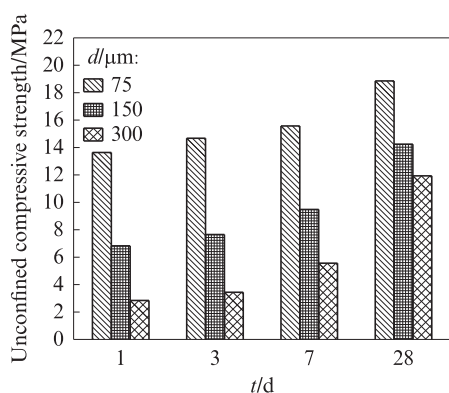
Fig. 5 Unconfined compressive strength and flexural strength of DG samples with different curing time ($w_{AA}=50\%$)

图6 不同 DCLR 粒径下养护龄期对 DG 试样无侧限抗压强度的影响

Fig. 6 Effects of DCLR particle sizes on unconfined compressive strength of DG samples with different curing time

度分别比 DCLR 粒径为 300 μm 的试样提高了 379.63%、326.66%、180.126%。这是由于粒径较小的 DCLR 比表面积较大,在碱性环境中可以更快、更完全地溶解出 Si^{4+} 和 Al^{3+} ,更快地生成硅铝酸盐凝胶并形成强度。

不同 DCLR 粒径下 DG 试样的截面孔隙图见图 7。由图 7 可见,二值化处理后,与 DCLR 粒径为 300 μm 的 DG 试样相比,DCLR 粒径为 75 μm 的 DG 试样截面的孔隙更小也更少,这是其强度更大的直接原因。此外,其他学者通过研究粉煤灰粒径对粉煤灰基地聚

物孔隙结构和强度的影响也得出了相同的结论^[23]。

值得注意的是,DCLR 粒径越大的 DG 试样,其后期(7 d 以后)强度增长越快。标准养护 7~28 d 期间,DCLR 粒径为 300 μm 的 DG 试样抗压强度增长率较 DCLR 粒径为 150、75 μm 时有明显提升。研究认为,地聚合反应的本质包含硅铝酸盐材料的解聚、凝胶化和缩聚反应 3 个阶段^[20,24]。大粒径的 DCLR 比表面积较小,活性较低,早期硅铝酸盐材料发生解聚反应较慢且不充分,且其较高的孔隙率和较大的颗粒间距也导致颗粒间键合作用受到限制,使其早期强度降低。随着养护龄期的延长,溶解析出的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 逐渐增多,并在颗粒表面形成凝胶层,随着反应的进行,凝胶层逐渐增厚且开始扩散,并填充颗粒孔隙,此时体系中缩聚反应加剧。由于凝胶的存在,体系结构更为致密,大粒径 DCLR 颗粒间的黏结程度增加。同时,未完全反应的大粒径 DCLR 本身也可作为试样骨架,且粒径较大的材料还有微聚集效应^[12]。因此随着养护龄期的增加,大粒径 DCLR 制备的 DG 试样强度增速明显,增幅变大,但由于其反应程度和试样结构、密实性都比小粒径 DCLR 制备的 DG 试样差,故其 28 d 内的抗压强度始终小于小粒径 DCLR 制备的 DG 试样。

2.3 微观结果分析

2.3.1 红外光谱分析

固化 7 d 后,不同 AA 模数及掺量 DG 试样的红

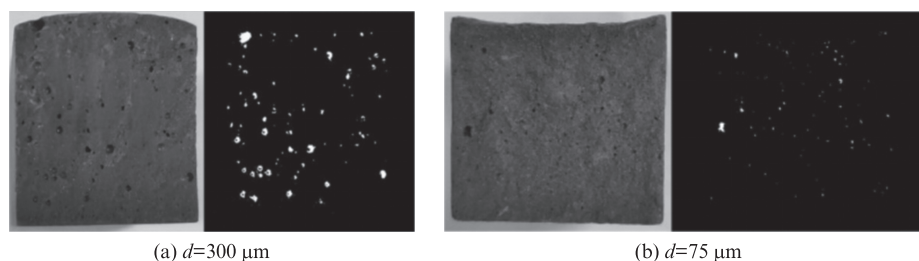


图7 不同 DCLR 粒径下 DG 试样的截面孔隙图

Fig. 7 Cross-sectional pore images of DG samples with different DCLR particle sizes

外光谱见图8。由图8可见:不同AA模数及掺量的DG试样红外光谱峰形相似,只是峰强不同,这说明AA模数及掺量的改变并不会在DG中形成新的产物;1 000 cm^{-1} 附近处出现Si—O—T(T为Si、Al)的不对称拉伸振动吸收峰,这表明DCLR在碱激发剂作用下发生了地聚合反应^[25-26],并生成了硅铝酸盐凝胶;DG试样在1 000 cm^{-1} 附近特征峰的峰强随AA模数的增加呈先增加后降低的趋势,且在 $M=1.4$ 时其峰强最高。已有研究表明,红外光谱吸收峰峰强越高,其反应产物越多^[27],故DG体系在 $M=1.4$ 时生成的硅铝酸盐凝胶产物最多,这与力学强度测试趋势相同。1 420 cm^{-1} 附近处出现 SO_3^{2-} 的不对称拉伸振动吸收峰,表明DG试样中有碳酸盐的存在^[27-29];

700 cm^{-1} 处出现由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]^{-1}$ 四面体地聚物凝胶中Si—O—T(T为Si、Al)的不对称拉伸振动所引起的吸收峰^[28],其作为水合硅酸盐 $[\text{A}(\text{C})-\text{S}-\text{H}]$ 链结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的特征表现^[25];3 460、1 647 cm^{-1} 附近出现—OH的不对称拉伸振动和弯曲振动的特征吸收峰,说明体系中的自由水通过参与水化反应逐渐转变为结合水^[30];随着AA掺量从35%增加至60%,3 460 cm^{-1} 附近的特征峰峰强先减小后增大,即结合水含量呈先增后降的趋势,而试样中的结合水越多表明反应产物中存在的凝胶就越多^[16],这也与试样强度和不可蒸发水含量的变化趋势一致。

2.3.2 扫描电镜分析

固化7d后,不同AA模数DG试样的SEM照片见图9。

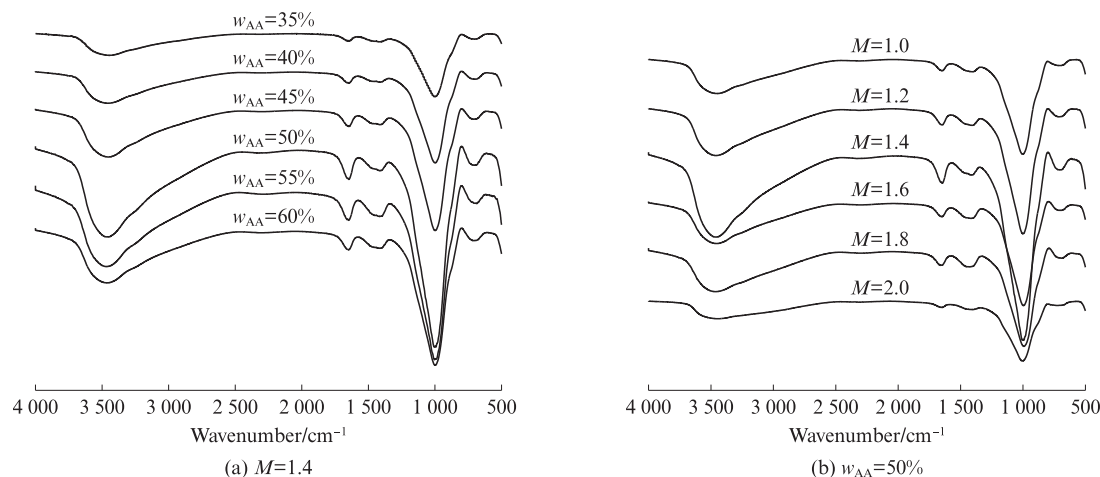


图8 不同AA模数及含量下DG试样的红外光谱

Fig. 8 FTIR patterns of DG samples with different AA modulus and dosages

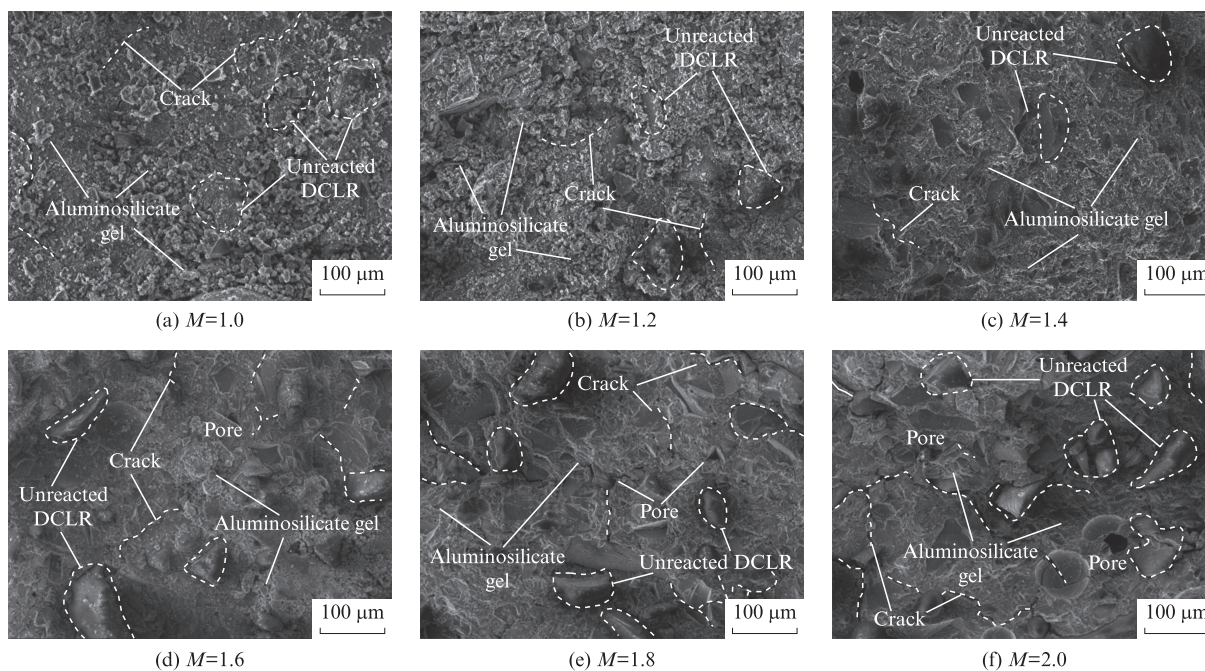


图9 不同AA模数下DG试样的SEM照片

Fig. 9 SEM images of DG samples with different AA modulus

由图9可见:DG试样主要由絮状的硅铝酸盐凝胶、未反应的DCLR颗粒、微裂缝以及气孔等组成;与其他AA模数的DG试样相比,当 $M=1.4$ 时,DG试样结构表现为更加密实,微裂缝最少,说明在适宜的AA模数下DCLR发生的地聚合反应较完全,产生的凝胶相较多;当 M 为1.0或1.2时,DCLR颗粒表面附着了大量的反应生成物,阻碍了原材料的进一步溶解,降低了原料与AA的接触面及反应速率,导致试样强度较低;当 $M>1.4$ 时,由于碱激发环境相对较弱,试样中未反应的DCLR、孔隙以及微裂缝的数量增多,使得试样表面粗糙,结构松散;不同AA模数的DG试样中均含有未完全反应的DCLR颗粒,进一步证实了DCLR材料的低活性.在养护7 d后,当体系中 $m(\text{Na})/m(\text{Al})$ 较低时,较大的DCLR颗粒并不能较快溶解并参与反应,而是嵌入到硅铝酸盐凝胶中.由于养护时水分的消耗与散失,颗粒与凝胶接触界面产生微应力,并在颗粒周围产生大量的微裂缝,进而破坏试样结构的完整性,导致试样整体强度较低.

3 结论

(1)碱激发剂(AA)模数及其掺量均是影响煤液化残渣基体聚物(DG)力学性能的重要因素,且随着AA模数及其掺量的增加,DG试样的无侧限抗压强度与抗折强度均呈先增后降的趋势,并在AA模数为1.4或掺量为50%时,其强度达最大值.此外,DG试样在养护早期便可快速形成强度,其1 d无侧限抗压强度与抗折强度均可达到28 d的70.00%以上.

(2)DG浆体凝结时间越短,其试样强度越大;AA模数对DG浆体流动度影响不显著.

(3)DCLR粒径越小,DG试样抗压强度越高.而养护时间大于7 d后,DCLR粒径越大,DG试样强度增幅越明显.大粒径DCLR制备的DG试样强度在养护28 d之前一直低于较小粒径DCLR制备的DG试样.

(4)AA模数对DG试样结构的影响较大,当AA模数为1.4时,其微观结构最致密,内部缺陷最少,且红外光谱在 $1\,000, 700\text{ cm}^{-1}$ 附近处存在Si—O—T(T为Si、Al)不对称拉伸振动吸收峰,这是地聚合反应的重要证据.

参考文献:

- [1] 刘俊霞,李忠育,张茂亮,等.赤泥地聚物水泥力学性能和聚合机理[J].建筑材料学报,2022,25(2):178-183.
LIU Junxia, LI Zhongyu, ZHANG Maoliang, et al. Mechanical

- property and polymerization mechanism of red mud geopolymers cement[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(2): 178-183. (in Chinese)
- [2] SINGH B, ISHWARYA G, GUPTA M, et al. Geopolymer concrete: A review of some recent developments [J]. Construction and Building Materials, 2015, 85: 78-90.
- [3] DUCMAN V, KORAT L. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H_2O_2 as foaming agents [J]. Materials Characterization, 2016, 113: 207-213.
- [4] LI P, ZHAO Y Q, FAN G X. Quantitative analysis of alkanolate and condensed arenes in the extracts from direct coal liquefaction residue by ultrasonication-assisted solvent extraction using alcohols [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40(10): 1266-1272.
- [5] 张雅婕,薛永兵,刘振民.煤直接液化残渣性能及应用研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(5):60-67.
ZHANG Yajie, XUE Yongbing, LIU Zhenmin. Research progress on the properties and applications of direct liquefaction residue of coal[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(5): 60-67. (in Chinese)
- [6] GU S Q, XU Z Q, REN Y G, et al. Microwave co-pyrolysis of lignite with direct coal liquefaction residue: Synergistic effects and product combustion characteristics [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 325: 129293.
- [7] CUI H, YANG J L, LIU Z Y, et al. Characteristics of residues from thermal and catalytic coal hydroliquefaction [J]. Fuel, 2003, 82(12): 1549-1556.
- [8] 崔洪,杨建丽,刘振宇,等.煤液化残渣中残留催化剂对其挥发分测定的影响[J].燃料化学学报,2001(3):228-231.
CUI Hong, YANG Jianli, LIU Zhenyu, et al. Effect of residual catalysts in coal liquefaction residues on the determination of their volatilization[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001 (3): 228-231. (in Chinese)
- [9] CUI H, YANG J L, LIU Z Y, et al. Effects of remained catalysts and enriched coal minerals on devolatilization of residual chars from coal liquefaction [J]. Fuel, 2002, 81(11/12): 1525-1531.
- [10] LIU X, ZHOU Z J, HU Q J, et al. Experimental study on co-gasification of coal liquefaction residue and petroleum coke [J]. Energy and Fuels, 2011, 25(8): 3377-3381.
- [11] YI C, MA H Q, CHEN H Y, et al. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers [J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 318-326.
- [12] ZHANG J, LI S, LI Z F, et al. Feasibility study of red mud for geopolymer preparation: Effect of particle size fraction [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2020, 22 (5): 1328-1338.
- [13] 钟卿瑜,栗森,彭晖.偏高岭土-矿渣地聚物宏观性能试验及Lasso回归模型[J].复合材料学报,2022,39(11):5474-5485.
ZHONG Qingyu, SU Miao, PENG Hui. Experiment and Lasso regression model of the macroscopic performance of metakaolin-slag geopolymer paste[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(11): 5474-5485. (in Chinese)

- [14] SHI Z G, SHI C J, WAN S, et al. Effects of alkali dosage and silicate modulus on alkali-silica reaction in alkali-activated slag mortars [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 111: 104-115.
- [15] 郭凌志, 周梅, 王丽娟, 等. 煤基固废地聚物注浆材料的制备及性能 [J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(10): 1092-1100.
GUO Lingzhi, ZHOU Mei, WANG Lijuan, et al. Preparation and properties of coal-based solid waste geopolymer grouting material [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(10): 1092-1100. (in Chinese)
- [16] WANG Y G, LIU X M, ZHANG W, et al. Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118852.
- [17] LEE W K W, VAN DEVENTER J S J. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 211(2/3): 115-126.
- [18] DUXSON P, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PROVIS J L, et al. Geopolymer technology: The current state of the art [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 42(9): 2917-2933.
- [19] CHEN S K, ZHANG Y J, YAN D M, et al. The influence of Si/Al ratio on sulfate durability of metakaolin-based geopolymer [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265: 120735.
- [20] AMARI S, DARESTANI M, MILLAR G J, et al. Microchemistry and microstructure of sustainable mined zeolite-geopolymer [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 234: 1165-1177.
- [21] LOEWENSTEIN W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates [J]. *American Mineralogist*, 1954, 39(1/2): 92-96.
- [22] ROVNANIČ P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer [J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(7): 1176-1183.
- [23] XIONG L C, WAN Z J, ZHANG Y, et al. Fly ash particle size effect on pore structure and strength of fly ash foamed geopolymer [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2019, 2019: 1-10.
- [24] WAN Q, RAO F, SONG S X, et al. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 79: 45-52.
- [25] HUANG G D, JI Y S, LI J, et al. Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 166: 760-768.
- [26] PHAIR J, VAN D J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 66(1-4): 121-143.
- [27] ZHANG Y L, LIU X M, XU Y T, et al. Preparation and characterization of cement treated road base material utilizing electrolytic manganese residue [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 980-992.
- [28] NEVIN K, KUNGA D, HU L M, et al. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 206: 287-296.
- [29] LI Y, LIU X M, LI Z P, et al. Preparation, characterization and application of red mud, fly ash and desulfurized gypsum based eco-friendly road base materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124777.
- [30] WANG Y G, HAN F L, MU J Q. Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160: 818-827.