

文章编号:1007-9629(2024)03-0267-08

基于逆 Leidenfrost 效应的多孔地聚合物微球孔结构及 pH 缓冲性能

李方贤*, 王亚松, 张志博, 韦江雄, 余其俊
(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510641)

摘要:以水玻璃、矿渣粉为材料,基于逆 Leidenfrost 效应制备了多孔地聚合物微球,研究了其孔结构及 pH 缓冲性能.结果表明:改变水玻璃掺量和水固比可以调控多孔地聚合物微球的孔结构和 pH 缓冲性能;当水固比为 1.0、水玻璃掺量由 4% 增大至 8% 时,微球的孔隙率、中位孔径和孔比表面积均减小,pH 值波动范围为 1.50~1.90;当水玻璃掺量为 4%、水固比由 1.0 增大至 1.2 时,微球的孔隙率、中位孔径和孔比表面积均增大,pH 值波动范围超过 2.00;与双氧水直接发气法制备的多孔地聚合物相比,基于逆 Leidenfrost 效应制备的多孔地聚合物具有更好的 pH 缓冲性能和更高的 OH⁻ 累积浸出量.

关键词:逆 Leidenfrost 效应;矿渣;地聚合物;孔结构;pH 缓冲性能

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.03.011

Pore Structure and pH Buffering Performance of Porous Geopolymer Microspheres Based on Inverse Leidenfrost Effect

LI Fangxian*, WANG Yasong, ZHANG Zhibo, WEI Jiangxiong, YU Qijun

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Porous geopolymer microspheres were prepared using water glass and slag as raw materials based on inverse Leidenfrost effect. The results reveal that the pore structure and pH buffering performance of the porous geopolymer microspheres can be adjusted by varying the water glass content and the water-solid ratio. When the water-solid ratio is 1.0 and the water glass content is raised from 4% to 8%, a decrease in the median pore radius, porosity, and pore specific surface area of microspheres is observed, and pH fluctuation is in the range of 1.50–1.90. When the water glass content is 4% and the water-solid ratio increases from 1.0 to 1.2, the median pore radius, porosity, and pore specific surface area of microspheres increase, and pH fluctuation exceeds 2.00. Notably, the inverse Leidenfrost effect results in the preparation of porous geopolymers with superior pH buffering performance and higher cumulative leaching amount of OH⁻ compared to those generated via direct gassing with hydrogen peroxide.

Key words: inverse Leidenfrost effect; slag; geopolymer; pore structure; pH buffering performance

地聚合物具有早期强度高、耐化学腐蚀和高温稳定性好等优点^[1-2].偏高岭土、粉煤灰和矿渣等是制备地聚合物常用的原料^[3-7].地聚合物的凝胶结构中存在 Na⁺ 和 K⁺ 等,可以平衡 Al³⁺ 四配位产生的负电荷.然而,这些可溶性离子在水化硅铝酸钠(钾)

((N, K)-A-S-H)凝胶结构中过量存在且结合较弱,极易通过内部的一些孔洞或通道析出到基体表面^[8],并与大气中的 CO₂ 反应,产生“泛霜”现象^[9-10].目前,抑制“泛霜”的措施包括使用添加剂或水热养护形成更致密的微观结构^[11],以及采用表面剂(如硅烷等)改

收稿日期:2023-04-09; 修订日期:2023-11-10

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(2021A1515010719);环境友好能源材料国家重点实验室开放基金资助项目(21kfhg16);国家自然科学基金资助项目(52372025)

第一作者(通讯作者):李方贤(1979—),男,湖北监利人,华南理工大学副教授,硕士生导师,博士.E-mail: msfxli@scut.edu.cn

性阻隔水分传输等^[12].从抑制转向利用,地聚合物中存在可连续浸出的游离碱,这与pH缓冲材料的基本要求相契合^[13].污水处理^[14]、选矿^[15]以及微生物降解和发酵^[16-17]等均为pH缓冲材料的可应用场景.在地聚合物中创建连续多孔结构,当其处于水环境中时,可持续浸出游离碱以调节环境的pH值.此外,研究已证实浸出游离碱不会破坏地聚合物的结构^[9],这加大了地聚合物作为pH缓冲材料的可能性.作为pH缓冲材料,碱的稳定浸出是需要被重点考虑的问题,对于地聚合物而言,关键在于孔结构^[18].

逆 Leidenfrost 效应^[19]是将高沸点液体(如地聚合物制备浆料)滴入远低于其沸点的液体(如液氮)中,低沸点液体会迅速沸腾形成气体层环绕高沸点液体,使得高沸点液体呈现球状悬浮的状态.高沸点液体如果无法向其周围气体层提供足够的热量,就会下沉形成冷冻微球,再通过冷冻干燥即可获得具有定向连通孔结构的微球.基于逆 Leidenfrost 效应,可控制多孔微球的孔隙尺寸、形状和分布.该法简单易行,为制备高性能的微球材料提供了一种有效选择.

本研究基于逆 Leidenfrost 效应,通过碱激发矿渣粉制备多孔地聚合物微球,研究材料组成对地聚合物孔结构的调控作用以及孔结构对pH值与OH⁻浸出量的调控作用,探究地聚合物微球作为pH缓冲材料的可行性.

1 试验

1.1 原材料

矿渣粉采用S95级粒化高炉矿渣粉(GBFS),由山东盈润智能新材料有限公司提供,比表面积为550 m²/kg,粒径分布在2~15 μm之间,化学组成¹⁾如表1所示.激发剂采用蚌埠市精诚化工有限责任公司生产的钠系水玻璃(WG),模数为3.24,其中SiO₂、

Na₂O的含量分别为26.28%、8.37%.试验中通过添加NaOH颗粒(NaOH含量≥99.9%)将水玻璃模数调整为1.5.试验用水为实验室自制超纯水.

表1 矿渣粉的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of GBFS

Unit: %								
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Other
31.40	39.75	13.84	0.52	2.66	9.44	0.57	0.41	1.32

1.2 样品的制备方法

采用逆 Leidenfrost 效应制备多孔地聚合物微球的具体步骤如图1所示.首先,按表2所示的配合比称取矿渣粉、水和水玻璃,加入净浆搅拌机(NJ-160A)中搅拌5 min;然后,将搅拌好的浆体用3 mL规格的滴管滴入装有液氮的杜瓦瓶中成球;接着,将制备得到的微球放入冷冻干燥机(ALPHA2-4 LD plus)中干燥处理48 h;待样品完全干燥后,蒸汽养护24 h;最后,对微球样品进行后续测试表征.其中,样品制备用水与GBFS的质量比称为水固比(m_w/m_s),水玻璃中的水包含在制备用水中;水玻璃掺量 w_{wg} 为水玻璃中固含量与GBFS的质量比.制备得到的微球粒径为1~3 mm.

采用双氧水发气制备多孔地聚合物的过程如下:按水固比为0.53、水玻璃掺量为8%称取矿渣粉、水和水玻璃,混合后慢速搅拌4 min;加入3%(以矿渣质量分数计)的双氧水(市售,质量分数为30%),再快速搅拌1 min;将浆料倒入尺寸为70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm的模具中,室温发气,脱模后蒸汽养护24 h;用精密切割机将样品切成与微球体积相近的正方体,用于后续pH缓冲测试.

1.3 测试与表征

pH缓冲测试:称取5 g蒸汽养护后的样品浸于60 mL去离子水中,浸泡1 d后使用pH计测试浸出液的pH值.测试后更换去离子水,重复上述操作23 d.

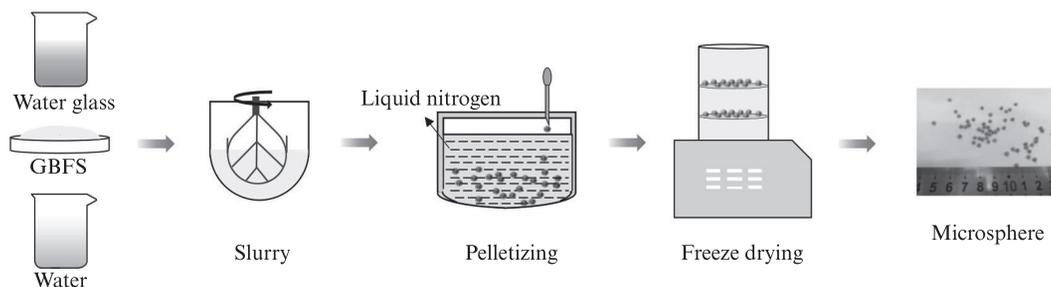


图1 采用逆 Leidenfrost 效应制备多孔地聚合物微球的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of porous geopolymer microspheres based on inverse Leidenfrost effect

1)文中涉及的组成、含量和水固比等除特别说明外均为质量分数或质量比.

表2 多孔地聚合物微球的配合比

Sample	m_w/m_s	$w_{wg}/\%$
R1.0S4	1.0	4
R1.0S6	1.0	6
R1.0S8	1.0	8
R1.2S4	1.2	4

热分析所用仪器为Netzsch STA 182 449C型同步热分析仪.测试样品为冷冻干燥后,磨细过筛的粉末样品.测试条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度由 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

采用Auto pore IV 9500型压汞仪(MIP)测试样品中 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下的孔径分布,称取 0.8 g 冷冻干燥3 d后的样品进行测试.对于双氧水直接发气法制备的样品,先通过体视显微镜观察并获取图片,再利用Image-Pro Plus软件进行处理,统计样品中 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上的宏观孔分布.

采用Zeiss EVO18型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行微观形貌的观测.测试前,样品冷冻干燥3 d,测试电压为 10 kV .

物相结果使用X'Pert PRO型多晶X射线衍射仪

(XRD)获得.样品在测试前先经冷冻干燥处理,研磨后再过 0.15 mm (100目)筛.测试设备靶材为铜靶,电流为 40 mA 、电压为 40 kV 、步长为 0.033° ,采集时间为 10 s ,扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 多孔地聚合物微球孔结构特征

2.1.1 水玻璃掺量对微球孔结构的影响

当水固比为1.0,水玻璃掺量分别为4%、6%、8%时,微球的孔结构特征如图2和表3所示.从图2(a)可以看出,孔径大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 孔的进汞量随水玻璃掺量增加而减小,这些孔主要由冰晶升华后留下;小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 孔($2\sim 500\text{ nm}$)的进汞量随水玻璃掺量增加而增加,这部分孔主要由地聚合反应所形成.由于水只作为解聚-缩聚过程的反应介质,并没有进入地聚合物骨架,在凝结硬化过程中被去除,这部分原本被水占据的位置形成了孔.在相同地聚合反应时间内,这部分孔随着水玻璃掺量的增加而增加.从图2(b)可以看出,样品的累积进汞量随水玻璃掺量增加而减少.由表3可见,随着水玻璃掺量的增加,微球的孔隙率、中位孔径和孔比表面积均减小.

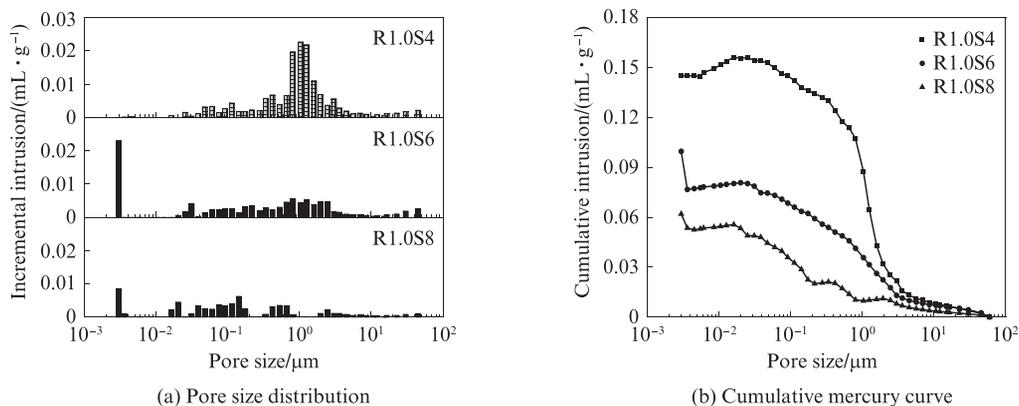


图2 不同水玻璃掺量下微球样品MIP测试结果

Fig. 2 MIP results of microsphere samples with different water glass contents ($m_w/m_s=1.0$)

表3 孔结构参数

Sample	Porosity (by volume)/%	Median pore radius/ μm	Specific surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
R1.0S4	39.1	1.17	10.7
R1.0S6	34.5	0.47	7.8
R1.0S8	31.8	0.12	6.2
R1.2S4	44.1	1.89	13.2

2.1.2 水固比对微球孔结构的影响

当 $w_{wg}=4\%$,水固比为1.0和1.2时,微球的孔结构特征如图3和表3所示.由图3和表3可见,当水

固比由1.0增至1.2时,微球的孔隙率、中位孔径和孔比表面积均增大,累积进汞量也增加.水固比增大,样品中水分占比更大.在相同的冷冻条件下,由于水分子扩散,样品中冰晶的成核和生长更容易,冰晶的数量和尺寸随之增加,并在冷冻干燥过程中升华,留下更多更大的孔.当水固比为1.0时,样品中由地聚合反应所形成的孔径为 $2\sim 500\text{ nm}$ 的孔占比很低,而当水固比为1.2时,这部分孔基本不存在,这可能是由于水固比增大致使浆料中的固含量降低,水玻璃固含量和碱度也降低,地聚合反应的速度变慢.

图4(a)、(b)分别给出了微球样品R1.0S4和

R1.2S4的SEM图.从图4可以看出,与水固比为1.0的微球样品R1.0S4相比,水固比为1.2的微球样品

R1.2S4内部结构相对疏松,生成的凝胶较少,这表明随着水固比的增加,地聚合反应程度减小.

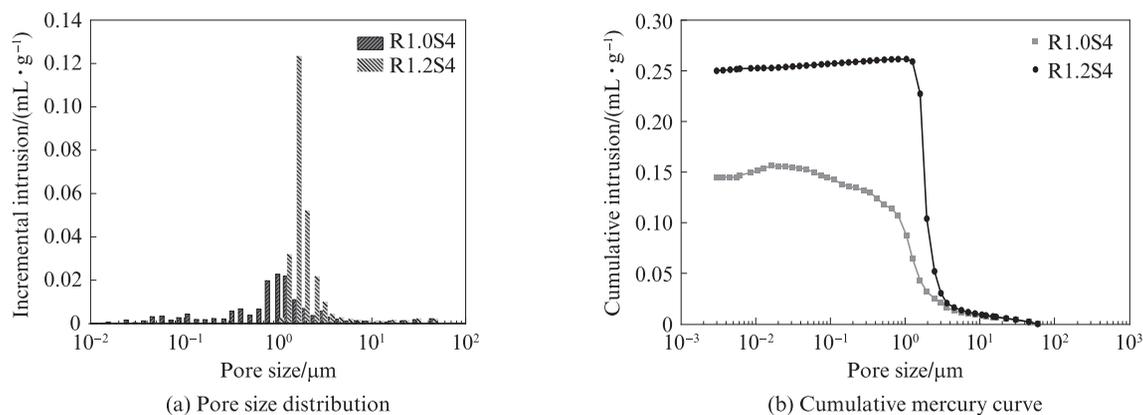


图3 不同水固比下微球样品的MIP测试结果

Fig. 3 MIP results of microsphere samples with different water-solid ratios ($w_{WG}=4\%$)

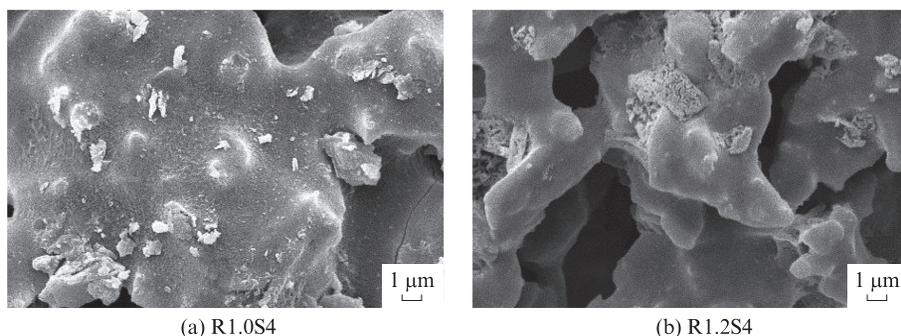


图4 微球样品R1.0S4和R1.2S4的SEM图

Fig. 4 SEM images of microsphere sample R1.0S4 and R1.2S4

2.1.3 多孔地聚合物微球的物相分析

图5为多孔地聚合物微球的XRD图谱.图5中, $2\theta=29^\circ$ 处的强峰为水化硅酸钙C-S-H(I)晶体与方解石相的特征峰,在 31.5° 、 39.5° 、 47.5° 、 48.5° 等处也存在弱的方解石相的特征峰.C-S-H是矿渣粉与激发

剂反应后的主要产物,其结晶度不高;方解石相则是反应产物碳化后的二次产物.从图5可以看出,不同配合比样品的XRD图谱中峰的位置、强度均较为接近,这表明水固比、水玻璃掺量对样品的物相组成影响较小.

2.2 地聚合物微球的pH缓冲性能

2.2.1 材料组成对pH缓冲性能的影响

多孔地聚合物微球浸出液pH值随时间的变化如图6所示.从图6可以看出,pH值随测试龄期的延长而不断下降.水固比为1.0的微球,0~7 d内pH值的下降速率较快,从7 d开始,pH值的下降速率变缓.水固比为1.2的微球,pH值变化的转折点在10 d附近.随着浸出测试的进行,微球中可溶出的 OH^- 不断减少,同时pH值的下降速率变缓.水固比为1.0的微球1 d时pH值随水玻璃掺量增加而增大,且随着时间的延长也基本满足此规律.水玻璃掺量增加,使微球中具有更多可浸出的 OH^- ,因此初始pH值也随之升高.对于各组微球样品浸出液,1 d时pH值均大于11.28,23 d时pH值均大于9.60.对于水玻璃掺量为4%的微球样品,当水固比由1.0上升至1.2时,1 d

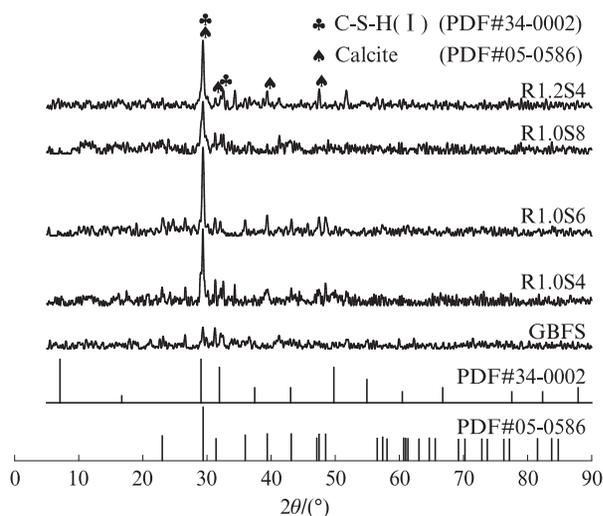


图5 多孔地聚合物微球的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of porous geopolymers

时pH值从11.28升至11.72,这与Novias等^[13]报道的1 d时浸出液pH值随水固比增大而上升的结果一致.在测试期内,水固比为1.2的微球浸出液具有最大的pH值降幅(下降2.11),水固比为1.0的微球浸出液具有较窄的pH值波动(1.50~1.90),该pH值波动小于Bumanis等^[20]报道的约3~4,与Novias等^[21]报道的1.6~1.9相近.

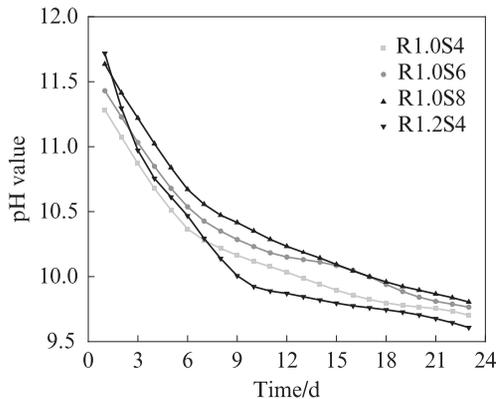


图6 多孔地聚合物微球浸出液pH值随时间的变化
Fig. 6 pH value of the leached solution of porous geopolymer microspheres changed with time

然而,pH值的变化并不能完全衡量样品的pH缓冲性能.计算多孔地聚合物微球中 OH^- 累积浸出量,能够辅助衡量其pH缓冲性能.按照式(1)计算 OH^- 累积浸出量,忽略水的电离.通过 OH^- 浸出率也可以更好地了解微球样品的 OH^- 浸出行为,按照式

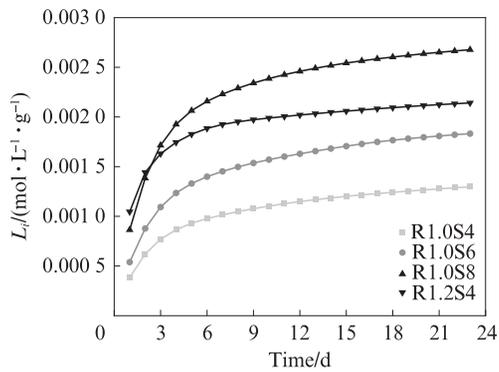
(2)计算 OH^- 浸出率.

$$L_i = \sum_{i=1}^{23} [10^{(m_i-14)}/5] \quad (1)$$

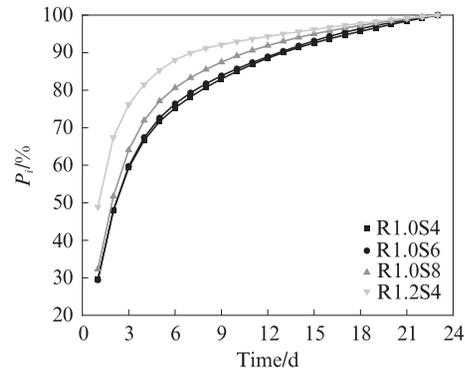
$$P_i = \frac{L_i}{\sum_{i=1}^{23} [10^{(m_i-14)}/5]} \times 100\% \quad (2)$$

式中: L_i 为第*i*天时 OH^- 累积浸出量, $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{g})$; m_i 为第*i*天浸出液的pH值; P_i 为第*i*天时 OH^- 的浸出率,%; $i=1,2,3,\dots,21,22,23$.

图7给出了多孔地聚合物微球中 OH^- 的累积浸出量和浸出率.由图7(a)可以看出:不同样品的 OH^- 累积浸出量存在差异,随时间延长,累积浸出量先快速增加后趋于平缓;水玻璃掺量越大,样品中可浸出的 OH^- 越多,因此水玻璃掺量为8%的样品R1.0S8具有最大的 OH^- 累积浸出量,23 d时为 $0.00267 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{g})$;水玻璃掺量为4%、6%的样品R1.0S4和R1.0S6的初始 OH^- 累积浸出量较为接近,但随着测试时间的延长,R1.0S6的 OH^- 累积浸出量更多,浸出速率也更快;样品R1.2S4的初始 OH^- 累积浸出量最高,为 $0.00105 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{g})$,但3 d时,样品R1.0S8的 OH^- 累积浸出量最高,且与其余样品的差距随时间延长而增大.从图7(b)可以看出,各样品的 OH^- 浸出规律类似,样品R1.0S4、R1.0S6和R1.0S8在7 d时的 OH^- 累积浸出率分别约为78%、79%、83%,样品R1.2S4在7 d时的 OH^- 累积浸出率接近90%,1 d时已接近50%,远高于其余样品.



(a) Cumulative leaching amount



(b) Cumulative leaching ratio

图7 多孔地聚合物微球中 OH^- 的累积浸出量和浸出率

Fig. 7 Cumulative leaching amount and ratio of OH^- in porous geopolymer microspheres

2.2.2 pH缓冲测试前后样品的对比分析

pH缓冲测试后样品的孔径分布如图8所示.由图8可见:与pH缓冲测试前(见图2(a))相比,测试后样品中大于 $1 \mu\text{m}$ 孔的进汞量大幅增加,这是由于在pH缓冲测试过程中除了 OH^- 溶出外,一些可溶性物质也会一起溶出,导致孔径增大;2~500 nm范围内的孔主要是由地聚合反应形成,这部分孔的进汞量

略微增大;孔径小于 $1 \mu\text{m}$ 的孔在pH缓冲测试后明显减少,不同水玻璃掺量的样品也有所差异,水玻璃掺量为4%、6%的微球样品R1.0S4和R1.0S6中孔径小于 $1 \mu\text{m}$ 孔的进汞量较小,而水玻璃掺量为8%的微球样品R1.0S8中这部分孔所产生的进汞量较大.

图9给出了pH缓冲测试前后样品的热分析结果.由图9可以看出,pH缓冲测试前后,不论水玻璃

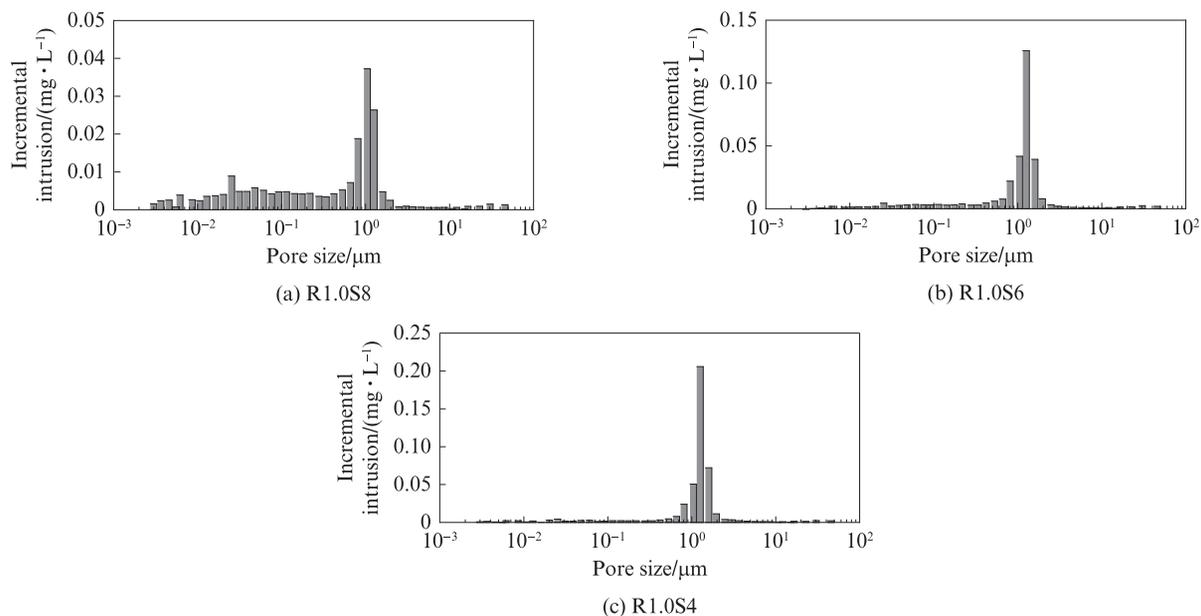


图8 pH缓冲测试后样品的孔径分布

Fig. 8 Pore size distribution of samples after pH buffering test

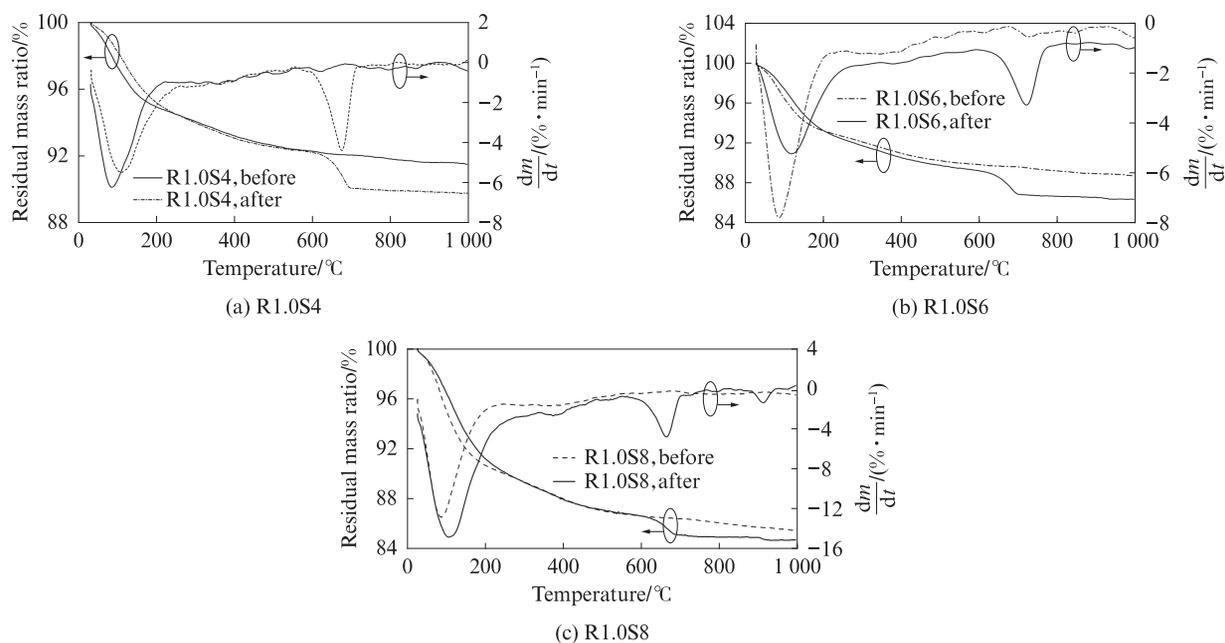


图9 pH缓冲测试前后样品的测试结果

Fig. 9 Thermal analysis results of samples before and after pH buffering test

掺量多少,所有样品在测试后都出现了1个明显的碳酸钙分解峰,其余的峰都基本相同.这表明pH缓冲测试后微球的整体结构基本不变,有利于样品的循环利用.

2.2.3 不同成孔方法对pH缓冲性能的影响

本研究对比了双氧水直接发气法与基于逆Leidenfrost效应制备的多孔地聚合物的pH缓冲性能.双氧水直接发气法制备的多孔地聚合物中0.01~100 μm 的孔径分布如图10所示.由图10可见,与基于逆Leidenfrost效应制备的微球相比,双氧

水直接发气法制备的多孔地聚合物孔径分布较为宽泛,其孔隙率为50.7%、中位孔径为126 nm、孔比表面积为2.8 m^2/g .

图11给出了双氧水直接发气法制备的多孔地聚合物中100~4 000 μm 的孔分布情况.由图11可见,孔径在100~<1 500 μm 、1 500~<2 500 μm 、2 500~4 000 μm 之间的孔分别约占28.5%、10.6%、4.2%.

图12对比了采用两种方法制备的水玻璃掺量均为8%的多孔地聚合物样品 OH^- 累积浸出量.从图

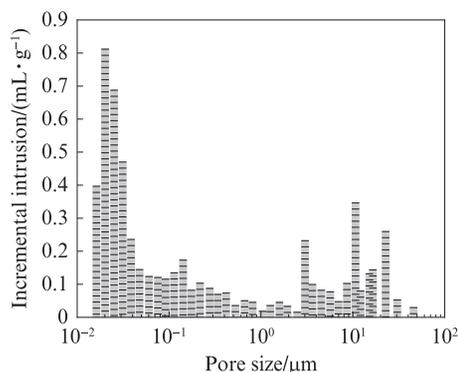


图10 双氧水直接发气法制备的多孔地聚合物中0.01~100.00 μm的孔径分布

Fig. 10 Pore size distribution of 0.01~100.00 μm pores for porous geopolymer prepared by direct gassing with hydrogen peroxide

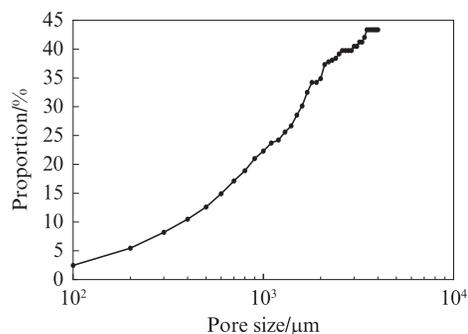


图11 双氧水直接发气法制备的多孔地聚合物中100~4 000 μm的累积孔分布情况

Fig. 11 Cumulative pore size distribution of 100~4 000 μm pores for porous geopolymers prepared by direct gassing with hydrogen peroxide

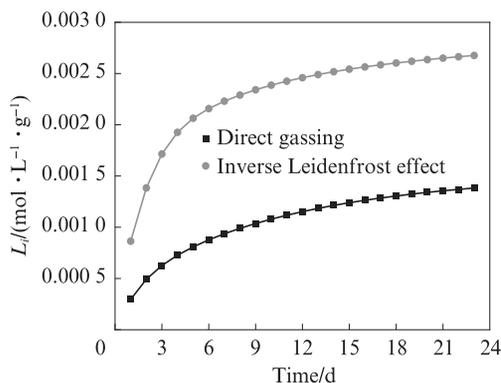


图12 不同成孔方式下多孔地聚合物的OH⁻累积浸出量的对比

Fig. 12 Comparison of OH⁻ cumulative leaching amount of porous geopolymers with different pore-forming methods ($w_{wG}=8\%$)

12可以明显看出,基于逆Leidenfrost效应制备的多孔地聚合物微球,在所测浸出时间内的累积浸出量均高于双氧水直接发气法制备的样品,前者具有更好的OH⁻缓冲性能.其主要原因为:双氧水直接发气

法制备的多孔地聚合物内部的孔洞为封闭、独立的球状,孔比表面积较小;而基于逆Leidenfrost效应制备的多孔地聚合物微球的孔比表面积更大,内部的微观层状连通孔道更有利于OH⁻的浸出.

3 结论

(1)当水固比为1.0、水玻璃掺量由4%增至8%时,基于逆Leidenfrost效应制备的多孔地聚合物微球的孔隙率、中位孔径和孔比表面积均减小,孔径大于1 μm孔的进汞量减小,2~500 nm孔的进汞量增加;当水玻璃掺量为4%、水固比由1.0增至1.2时,微球的孔隙率、中位孔径和孔比表面积均增大,累积进汞量也增加,孔径2~500 nm的孔大幅度减少.由此可见,改变水玻璃掺量和水固比,可以调控多孔地聚合物微球的孔结构.

(2)当水固比为1.0、水玻璃掺量由4%增大至8%时,微球浸出液的pH值在0~7 d内快速下降,OH⁻的累积浸出率约为78%~83%,7 d后pH值下降速率变缓,测试期间pH值的波动范围较窄,仅为1.50~1.90;当水玻璃掺量为4%、水固比由1.0增至1.2时,微球浸出液的pH值在0~10 d内快速下降,OH⁻的7 d累积浸出率接近90%,pH值的波动超过2.00.由此可见,改变水玻璃掺量和水固比,可以调控多孔地聚合物微球的pH缓冲性能.

(3)pH缓冲测试过程中除了OH⁻溶出,多孔地聚合物中可溶于水的物质也会一起溶出,导致pH缓冲测试后微球的孔径增大,但微球整体结构基本不变,具有循环回收利用的可行性.

(4)与双氧水直接发气法相比,基于逆Leidenfrost效应制备的多孔地聚合物微球具有更高的比表面积,可供OH⁻浸出的区域更大,表现出更好的pH缓冲性能.

参考文献:

- [1] BENITO P, LEONELLI C, MEDRI V, et al. Geopolymers: A new and smart way for a sustainable development[J]. Applied Clay Science, 2013, 73:1-6.
- [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] 丁兆洋,苏群,李明泽,等.水玻璃模数对地聚物再生混凝土力学性能的影响[J].建筑材料学报,2023,26(1):61-70. DING Zhaoyang, SU Qun, LI Mingze, et al. Effect of modulus of water glass on mechanical properties of geopolymer recycled aggregate concrete[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1):61-70. (in Chinese)

- [4] REN B, ZHAO Y L, BAI H Y, et al. Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2021, 267:128900.
- [5] 曹瑞林,李保亮,贾子健,等. 锂渣在碱-水热环境下的溶出特性和反应产物[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(2):163-171.
CAO Ruilin, LI Baoliang, JIA Zijian, et al. Leaching characteristics and reaction products of lithium slag in alkali-hydrothermal environment [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(2):163-171. (in Chinese)
- [6] 陈柯宇,吴大志,胡俊涛,等. 废弃玻璃替代河砂对地聚合物砂浆性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(6):577-584.
CHEN Keyu, WU Dazhi, HU Juntao, et al. Impact of substitution of river sand by waste glass on properties of geopolymer mortar[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(6):577-584. (in Chinese)
- [7] 彭晖,李一聪,罗冬,等. 碱激发偏高岭土/矿渣复合胶凝体系反应水平及影响因素分析[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(6):1390-1397.
PENG Hui, LI Yicong, LUO Dong, et al. Analysis of reaction level and factors of alkali activated metakaolin/GGBFS [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(6):1390-1397. (in Chinese)
- [8] LLOYD R R, PROVVIS J L, VAN DEVEVTER J S J. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(9):1386-1392.
- [9] ŠKVÁRA F, ŠMILAUER V, HLAVÁČEK P, et al. A weak alkali bond in (N, K)-A-S-H gels: Evidence from leaching and modeling[J]. *Ceramics-Silikaty*, 2012, 56(4):374-382.
- [10] ZHANG Z H, PROVVIS J L, REID A, et al. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 64:30-41.
- [11] NAJAFI KANI E, ALLAHVERDI A, PROVVIS J L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(1):25-33.
- [12] XUE X, LIU Y L, DAI J G, et al. Inhibiting efflorescence formation on fly ash-based geopolymer via silane surface modification[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 94:43-52.
- [13] NOVAIS R M, BURUBERRI L H, SEABRA M P, et al. Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 124:395-404.
- [14] CHEN N, LIU W F, HUANG J H, et al. Preparation of octopus-like lignin-grafted cationic polyacrylamide flocculant and its application for water flocculation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146:9-17.
- [15] PENG W J, LÜ S, CAO Y J, et al. A novel pH-responsive flocculant for efficient separation and recovery of Cu and Mo from secondary resources via selective flocculation-flotation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 395:136463.
- [16] 闫旭,李琦路,韩云平,等. pH对污水好氧处理过程 N_2O 产生的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(7):3240-3246.
YAN Xu, LI Qilu, HAN Yunping, et al. Effect of pH value on N_2O production in aerobic wastewater treatment process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(7):3240-3246. (in Chinese)
- [17] ZHANG C S, SU H J, BAEYENS J, et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38:383-392.
- [18] 王晴,康升荣,吴丽梅,等. 地聚合物凝胶体系中N-A-S-H和C-A-S-H结构的分子模拟[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(1):184-191.
WANG Qing, KANG Shengrong, WU Limei, et al. Molecular simulation N-A-S-H and C-A-S-H in geopolymer cementitious system [J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1):184-191. (in Chinese)
- [19] LEIDENFROST J G. De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus[M]. Duisburg: Ovenius, 1756.
- [20] BUMANIS G. The effect of alkaline material particle size on adjustment ability of buffer capacity [J]. *Materials Science-Medžiagotyra*, 2015, 21(3):405-409.
- [21] NOVAIS R M, SEABRA M P, LABRINCHA J A. Porous geopolymer spheres as novel pH buffering materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 143:1114-1122.