

文章编号:1007-9629(2023)03-0299-11

基于 RSM-CCD 的自燃煤矸石粉-水泥 砂浆配比优化

张 凯^{1,2}, 周 梅^{1,2,*}, 李 超^{1,2}, 刘 艳^{1,2}, 彭 磊¹

(1. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学 辽宁省煤矸石资源化利用及节能建材重点实验室, 辽宁 阜新 123000)

摘要:基于响应曲面法中的中心复合试验法(RSM-CCD)设计 13 组试验,以自燃煤矸石粉细度和掺量为影响因素,研究其对混合砂浆流动性、不同水化龄期抗压强度和抗折强度的影响。结果表明:自燃煤矸石粉细度和掺量对砂浆流动性和强度影响显著,特别是两者交互作用对砂浆抗折强度的影响极为显著,对抗压强度的影响随着水化龄期的延长而递增,所建立的回归模型相关系数(R^2)大于 0.96,表明模型的合理性和拟合性较好;当自燃煤矸石粉细度为 8.00 μm 、掺量为 15.49% 时,砂浆流动度为 182 mm,28、56 d 抗压强度为 43.8、50.2 MPa,抗折强度为 8.4、8.7 MPa;自燃煤矸石粉具有微集料和活性效应,可以作为混凝土掺合料。

关键词:自燃煤矸石粉;响应曲面法;砂浆;强度;回归模型;最优配比

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.03.011

Proportion Optimization of Spontaneous Combustion Coal Gangue Powder-Cement Mortar Based on RSM-CCD

ZHANG Kai^{1,2}, ZHOU Mei^{1,2,*}, LI Chao^{1,2}, LIU Yan^{1,2}, PENG Lei¹

(1. School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Liaoning Provincial Key

Laboratory of Coal Gangue Resource Utilization and Energy-Saving Building Materials, Liaoning Technical

University, Fuxin 123000, China)

Abstract: 13 groups of test were designed based on the central composite design (RSM-CCD) in the response surface methodology. The fineness and content of spontaneous combustion coal gangue powder were taken as the influencing factors to study the influence of spontaneous combustion coal gangue powder on the fluidity, compressive strength, and flexural strength of prepared mixed mortar at different hydration ages as the response values. The results show that the effects of fineness and content of spontaneous combustion coal gangue powder on mortar fluidity and strength are significant, the effect of interaction on flexural strength are also significant, and the effects on compressive strength enhance with the extension of age. The established regression model (R^2) is greater than 0.96, indicating that each model has good rationality and fitting. When the fineness is 8.00 μm and the content is 15.49%, the mortar fluidity is 182 mm, the compressive strength is 43.8, 50.2 MPa, and the flexural strength is 8.4, 8.7 MPa at 28, 56 d respectively. The spontaneous combustion coal gangue powder has the micro-aggregate and active effect, which is feasible to be used as a concrete admixture.

收稿日期:2022-02-24; 修订日期:2022-06-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1261122);辽宁省教育厅科学技术项目(LJ2019FL006);辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-12)

第一作者:张 凯(1996—),男,辽宁葫芦岛人,辽宁工程技术大学博士生. E-mail:zhangk2125@163.com

通讯作者:周 梅(1964—),女,广东潮阳人,辽宁工程技术大学教授级高级工程师,博士生导师,硕士. E-mail:zhoumei1108@126.com

Key words: spontaneous combustion coal gangue powder; response surface methodology; mortar; strength; regression model; optimal proportion

煤矸石是在采煤和洗选煤过程中排放的固体废弃物. 目前中国已累计堆存 70 亿 t 煤矸石, 其中约 15% 煤矸石在大自然中过火而成为自燃煤矸石^[1-2]. 煤矸石堆积不仅占用大量土地资源且对矿区空气、土壤和地下水造成严重污染^[3-4]. 另外, 随着中国基础建设规模的增长, 高性能混凝土矿物掺合料已面临严重短缺局面. 煅烧煤矸石和自燃煤矸石因其具有良好的火山灰活性及胶凝活性, 有望成为高性能混凝土的新型矿物掺合料^[5-7]. 虽然近些年相关研究日益增多^[8-12], 但研究多针对品质稳定的煅烧煤矸石, 且仅考虑煤矸石粉细度或掺量等单一因素的影响, 而忽视了因素间的交互作用.

响应曲面法(RSM)是一种综合试验设计和数学建模的优化方法, 通过对具有代表性的局部各点进行试验, 回归拟合全局范围内因素与结果间的函数关系, 并且能够取得各因素的最优水平值^[13]. 本文以自燃煤矸石为原材料, 首先采取分选、机械活化等处理工艺, 解决煤矸石均质性差和活性低等问题; 然后采用响应曲面法中的中心复合试验法(RSM-CCD)进行试验设计, 来研究自燃煤矸石粉细度(f_s)和掺量(w_s)(质量分数, 文中涉及的掺量、组成等除特别说明外均为质量分数)对混合砂浆流动性、各龄期强度的影响; 同时构建响应曲面模型, 确定每个试验设计响应最大影响因素, 以及细度和掺量二者之间的交互作用, 通过多目标优化获得最优配比并进行试验验证; 最后结合扫描电镜(SEM)表征分析砂浆强度形成机理, 以期为自燃煤矸石矿物掺合料的工程应用提供理论依据.

1 试验

1.1 原材料

水泥(C)采用鹰山牌 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,

中值粒径(D_{50})为 20 μm , 密度为 3.00 g/cm^3 ; 自燃煤矸石(SG)取自阜新孙家湾煤矸山; 细集料为 ISO 标准砂; 拌和水为普通自来水. 自燃煤矸石的外观和微观形貌见图 1, 矿物组成及孔隙分布见图 2. 水泥和自燃煤矸石的化学组成如表 1 所示. 本试验制备了 5 种细度的自燃煤矸石粉(SG1~SG5), 其特征粒径和粒径分布如表 2 和图 3 所示.

1.2 试验设计

研究表明^[14-15], 自燃煤矸石粉的细度(f_s)和掺量(w_s)对其活性影响较大, 故将自燃煤矸石粉的 f_s 和 w_s 作为响应曲面设计中的变量(影响因素), 分别用 A 和 B 表示. 自燃煤矸石粉细度的上限值和下限值分别设为 28、8 μm , 掺量的上限值和下限值分别设为 25%、15%. 由于 RSM 中的 CCD 试验比 BBD (box-Behnken design) 试验能够更好地拟合响应曲面, 且 CCD 适用于多因素多水平试验, 故本文基于 CCD 试验进行 2 因素 5 水平配合比设计(共 13 组试验), 以砂浆流动度及水化龄期为 3、28、56 d 的抗压强度和抗折强度为响应值, 采用 Design-Expert 10 软件进行响应曲面分析, 以研究不同细度、不同掺量的自燃煤矸石粉对自燃煤矸石粉-水泥砂浆流动度和强度的影响, 并建立影响因素与响应值之间的响应曲面模型, 寻找最优配比. CCD 试验的因素与水平如表 3 所示.

1.3 试件制备与试验方法

首先, 将现场取样的大块原状自燃煤矸石利用颚式破碎机破碎成粗集料; 然后, 利用制砂机将粗集料破碎成粒径小于 5 mm 的细集料; 最后, 利用立式行星式球磨机将其粉磨成不同细度的粉体备用.

1.3.1 宏观试验

依据 GB/T 2419—2005《水泥砂浆流动度测定

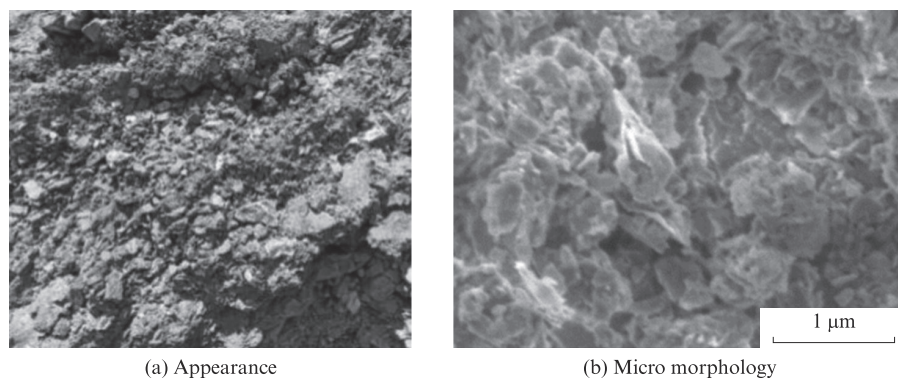


图 1 自燃煤矸石的外观和微观形貌

Fig. 1 Appearance and micro morphology of spontaneous combustion coal gangue

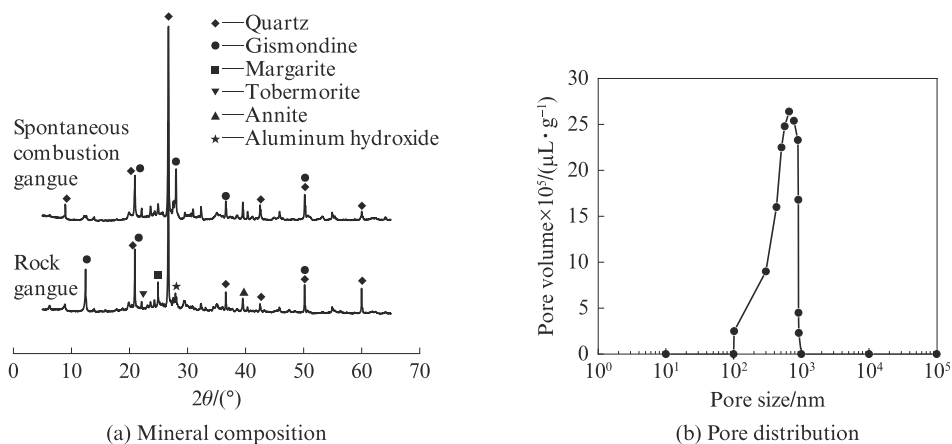


图2 自燃煤矸石的矿物组成及孔隙分布

Fig. 2 Mineral composition and pore distribution of spontaneous combustion coal gangue

表1 水泥和自燃煤矸石的化学组成

Table 1 Chemical compositions of cement and spontaneous combustion coal gangue

Material	w/ %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
C	22.72	7.74	4.72	2.71	56.84	—	—
SG	59.34	25.28	4.66	2.00	0.20	2.53	1.15

表2 自燃煤矸石粉的特征粒径

Table 2 Characteristic particle diameter of spontaneous combustion coal gangue powder

No.	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
SG1	3.99	32.14	117.64
SG2	2.90	28.00	83.52
SG3	1.87	18.00	54.67
SG4	1.15	8.00	31.24
SG5	0.80	3.86	19.19

Note: D_{10} , D_{50} , D_{90} stands for the corresponding particle size when the cumulative particle size distribution percentage of the sample reaches 10%, 50%, 90% respectively.

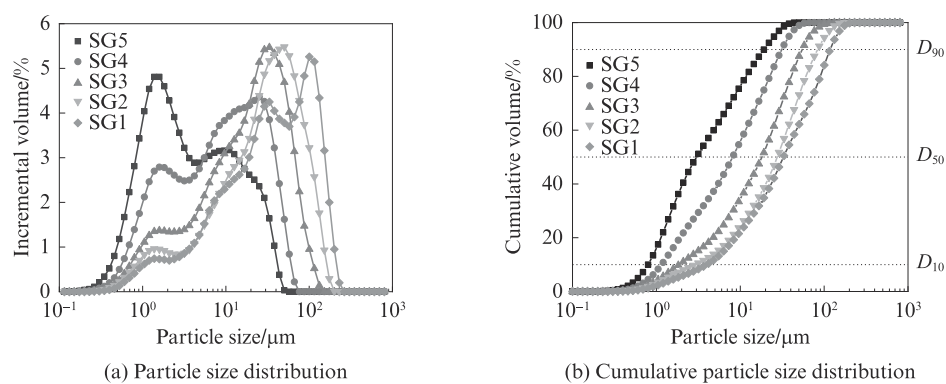


图3 自燃煤矸石粉的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of spontaneous combustion coal gangue powder

表3 CCD试验的因素与水平

Table 3 Factor and level in CCD experiment

Code	Factor	Level				
		-1.414	-1	0	1	1.414
A	$f_s/\mu\text{m}$	3.85	8.00	18.00	28.00	32.14
B	$w_s/\%$	12.93	15.00	20.00	25.00	27.07

方法》对砂浆流动度进行测定.依据 GB/T 17671—2021《水泥砂浆强度检验方法(ISO法)》成型试件,进行抗压强度和抗折强度检测.

1.3.2 微观试验

采用 PoreMaster 33 全自动压汞仪(MIP)分析自燃煤矸石的孔径分布.采用欧美克 LS909 激光粒度分析仪分析不同细度的粉体粒度.采用德国布鲁克公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪(XRD)分析自燃

煤矸石的化学组成和矿物组成.采用日立 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察自燃煤矸石及其砂浆的微观形貌.

2 结果及分析

2.1 试验结果

自燃煤矸石粉-水泥砂浆响应曲面试验设计与性能试验结果如表4所示.

表4 自燃煤矸石粉-水泥砂浆响应曲面试验设计与性能试验结果
Table 4 Response surface design and test results of spontaneous combustion coal gangue powder-cement mortar

Specimen No.	$f_s/\mu\text{m}(A)$	$w_s/\%(B)$	Fluidity/mm(Y_1)	Compressive strength/MPa			Flexural strength/MPa		
				3 d(Y_2)	28 d(Y_3)	56 d(Y_4)	3 d(Y_5)	28 d(Y_6)	56 d(Y_7)
1	8.00	15.00	184	19.3	45.0	51.9	4.1	8.2	8.4
2	3.86	20.00	183	17.9	45.0	49.9	3.9	8.1	8.7
3	18.00	20.00	168	16.5	38.0	47.7	3.6	8.1	8.5
4	18.00	20.00	168	16.5	38.6	47.0	3.7	8.2	8.5
5	18.00	20.00	168	16.6	36.9	46.9	3.6	8.1	8.5
6	18.00	20.00	168	15.8	38.2	47.3	3.6	8.2	8.5
7	28.00	15.00	169	16.9	43.5	48.7	4.0	7.9	8.8
8	18.00	12.93	173	19.3	45.7	50.7	4.1	8.2	8.6
9	18.00	27.07	163	13.3	32.2	44.2	3.0	7.0	8.5
10	28.00	25.00	165	13.6	34.5	47.1	2.9	6.7	8.2
11	32.14	20.00	166	13.9	38.0	47.3	3.5	7.1	8.5
12	8.00	25.00	169	16.2	40.1	45.9	3.6	7.9	8.8
13	18.00	20.00	167	16.5	38.8	46.6	3.7	8.2	8.5

2.2 模型拟合

利用 Design-Expert 10 软件对砂浆流动度、各水化龄期抗压强度和抗折强度与2个影响因素之间的关系进行多种拟合模型综合分析,根据模型综合系数选择适合的模型.以砂浆流动度为例,将线性模型(linear)、双因素模型(2FI)、二次多项式模型(quadratic)和三次多项式模型(cubic)所对应的综合系数进行输出,如表5所示.由表5可知,流动度模型中三次多项式模型的连续项 P 值 <0.0001 ,且失拟项、 R^2 的校正值和预测值均较大,故砂浆流动度选用三次多项式模型.

表5 砂浆流动度的多种模型综合分析结果
Table 5 Results of integrated analysis of multiple models of mortar fluidity

Model	P-value		R^2	
	Sequential	Lack of fit	Adjusted	Predicted
Linear	0.0009	0.0016	0.7067	0.5167
2FI	0.0012	0.0020	0.7555	0.5643
Quadratic	<0.0001	0.1045	0.9724	0.9075
Cubic	<0.0001	0.5197	0.9893	0.9621

以此类推,2个影响因素与砂浆不同水化龄期的抗压强度和抗折强度皆呈二次多项式模型.所有响应值的回归模型如式(1)~(7)所示,各响应值回归模型方差分析如表6~8所示.

流动度:

$$Y_1 = 167.840 - 6.050A - 3.780B + 2.750AB + 3.440A^2 + 0.190B^2 - 0.970A^2B + 1.400AB^2 \quad (1)$$

3 d抗压强度:

$$Y_2 = 16.380 - 1.340A - 1.860B - 0.033AB - 0.130A^2 + 0.037B^2 \quad (2)$$

28 d抗压强度:

$$Y_3 = 38.080 - 2.130A - 4.120B - 1.010AB + 1.850A^2 + 0.550B^2 \quad (3)$$

56 d抗压强度:

$$Y_4 = 47.110 - 0.710A - 2.090B + 1.090AB + 0.840A^2 + 0.260B^2 \quad (4)$$

3 d抗折强度:

$$Y_5 = 3.650 - 0.170A - 0.390B - 0.130AB + 0.046A^2 - 0.054B^2 \quad (5)$$

28 d 抗折强度:

$$Y_6=8.150-0.360A-0.400B-0.240AB-0.270A^2-0.260B^2$$

(6)

56 d 抗折强度:

$$Y_7=8.520-0.073A-0.059B-0.270AB+0.033A^2+0.0055B^2$$

(7)

表 6 砂浆流动度的回归模型方差分析

Table 6 Regression model variance analysis for fluidity of mortar

Source	Sum of square	Mean of square	F-value	P-value	Note
Model	493.350	70.480	158.950	<0.000 1	Significant
A	146.210	146.210	329.740	<0.000 1	
B	57.250	57.250	129.100	<0.000 1	
AB	30.250	30.250	68.220	0.000 4	
A ²	82.440	82.440	185.930	<0.000 1	
B ²	0.260	0.260	0.580	0.480 2	
A ² B	1.870	1.870	4.220	0.095 2	
AB ²	3.900	3.900	8.790	0.031 4	
Residual	2.220	0.440			Not significant
Lack of fit	0.240	0.240	0.500	0.519 7	
R ²			0.995 5		

表 7 不同水化龄期砂浆抗压强度回归模型方差分析

Table 7 Regression model variance analysis for compressive strength of mortar at different hydration ages

Age/d	Source	Sum of square	Mean of square	F-value	P-value	Note
3	Model	42.040	8.410	41.850	<0.000 1	Significant
	A	14.320	14.320	71.270	<0.000 1	
	B	27.580	27.580	137.290	<0.000 1	
	AB	0.004	0.004	0.021	0.888 8	
	A ²	0.110	0.110	0.560	0.477 2	
	B ²	0.009	0.009	0.048	0.832 2	
	Residual	1.410	0.200			Not significant
	Lack of fit	0.970	0.320	0.500	0.519 7	
	R ²			0.967 6		
28	Model	200.600	40.120	38.980	<0.000 1	Significant
	A	36.170	36.170	35.140	0.000 6	
	B	135.730	135.730	131.850	<0.000 1	
	AB	4.120	4.120	4.000	0.085 5	
	A ²	23.910	23.910	23.230	0.001 9	
	B ²	2.100	2.100	2.040	0.196 6	
	Residual	7.210	1.030			Not significant
	Lack of fit	4.940	1.650	2.900	0.165 0	
	R ²			0.965 3		
56	Model	48.910	9.780	43.170	<0.000 1	Significant
	A	4.050	4.050	17.860	0.003 9	
	B	35.060	35.060	154.740	<0.000 1	
	AB	4.770	4.770	21.070	0.002 5	
	A ²	4.870	4.870	21.500	0.002 4	
	B ²	0.470	0.470	2.060	0.194 0	
	Residual	1.590	0.230			Not significant
	Lack of fit	0.910	0.300	1.770	0.291 4	
	R ²			0.968 6		

表8 不同水化龄期砂浆抗折强度回归模型方差分析

Table 8 Regression model variance analysis for flexural strength of mortar at different hydration ages

Age/d	Source	Sum of square	Mean of square	F-value	P-value	Note
3	Model	1.550	0.310	717.140	<0.000 1	Significant
	A	0.220	0.220	519.910	<0.000 1	
	B	1.210	1.210	2 815.620	<0.000 1	
	AB	0.068	0.068	156.860	<0.000 1	
	A ²	0.015	0.015	33.790	0.000 7	
	B ²	0.020	0.020	47.510	0.000 2	
	Residual	0.003	4.310×10 ⁻⁴			Not significant
	Lack of fit	0.002	8.322×10 ⁻⁴	0.500	0.052 4	
	R ²		0.998 1			
28	Model	3.420	0.680	280.770	<0.000 1	Significant
	A	1.040	1.040	426.230	<0.000 1	
	B	1.270	1.270	520.770	<0.000 1	
	AB	0.240	0.240	96.420	<0.000 1	
	A ²	0.510	0.510	209.420	<0.000 1	
	B ²	0.480	0.480	197.990	<0.000 1	
	Residual	0.017	2.440×10 ⁻³			Not significant
	Lack of fit	0.013	4.399×10 ⁻³	4.540	0.089 1	
	R ²		0.995 0			
56	Model	0.360	0.073	1 475.860	<0.000 1	Significant
	A	0.042	0.042	856.530	<0.000 1	
	B	0.028	0.028	561.260	<0.000 1	
	AB	0.290	0.290	5 807.610	<0.000 1	
	A ²	7.576×10 ⁻³	7.576×10 ⁻³	153.710	<0.000 1	
	B ²	2.104×10 ⁻⁴	2.104×10 ⁻⁴	4.270	0.077 6	
	Residual	3.450×10 ⁻⁴	4.928×10 ⁻⁵			Not significant
	Lack of fit	2.250×10 ⁻⁴	7.500×10 ⁻⁵	2.500	0.198 5	
	R ²		0.999 1			

试验选用拟合优度检验(R^2 检验)对模型的显著性进行评估。 R^2 代表响应曲面与真值之间的差异程度,其值为1时,表示二者完全一致。若要考察试验中的每个因子在整个模型中是否显著,则看其 P 值,一般认为 P 值<0.000 1为极显著、0.000 1< P 值<0.05为显著、 P 值>0.05为不显著^[16]。表6~8显示,各模型的 P 值均小于0.000 1,说明回归效果显著,表明砂浆流动度、各水化龄期抗压强度和抗折强度的实测值与预测值之间具有较好的拟合度,可用于各响应值的分析与预测^[17]。各模型的失拟项 P 值>0.05,表明各模型失拟项均不显著,进一步说明模型拟合精度高,可靠性强。砂浆流动度及3、28、56 d抗压强度和抗折强度模型回归系数 R^2 分别为0.995 5、0.967 6、0.965 3、0.968 6、0.998 1、0.995 0、0.999 1,说明本试验方法可靠,使用该方程模拟2因素5水平分析是可行的,与 P 值结果分析相互印证。

利用Design-Expert 10软件数据监测功能进一

步诊断数据和模型的有效性。以砂浆流动度、28 d抗压强度和抗折强度试验结果及模型预测结果为横纵坐标绘制(x, y)散点图,见图4。由图4可知,各散点近似直线分布且均位于直线 $y=x$ 附近,大部分直接落在直线上,表明没有异常数据点,回归方程模拟较好,因此各模型可对自燃煤矸石粉-水泥砂浆的流动度、抗压强度和抗折强度进行分析和预测。

2.3 结果分析

由表6~8可知:(1)自燃煤矸石粉细度或掺量单一因素对砂浆流动度影响极显著,2个因素的交互作用影响显著,各因素对砂浆流动度影响顺序为 $A>B>AB$ 。(2)自然煤矸石粉细度或掺量单一因素对砂浆各水化龄期的抗压强度、抗折强度影响极显著,2个因素的交互作用对3、28 d抗压强度影响不显著,影响顺序为 $B>A$,但2个因素的交互作用对56 d抗压强度影响显著,影响顺序为 $B>AB>A$;2

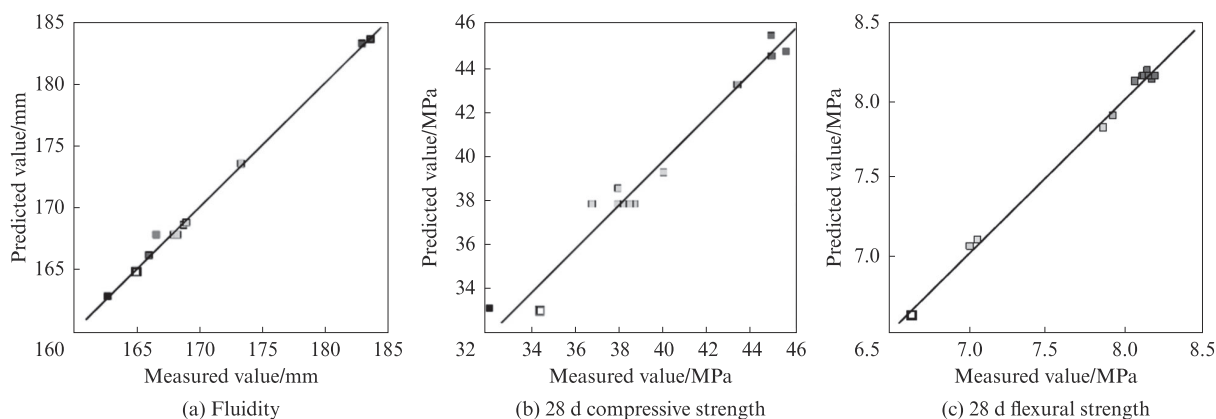


图4 砂浆流动度、28 d抗压强度和抗折强度预测值与实测值对比

Fig. 4 Comparison of predicted and measured values of fluidity, 28 d compressive strength and flexural strength of mortar

个因素的交互作用对3、28、56 d抗折强度影响均极显著,其中对3、28 d抗折强度的影响顺序为 $B > A > AB$,56 d的影响顺序为 $AB > A > B$.由此可以判断,随着水化龄期的延长,自燃煤矸石粉细度对砂浆

强度的贡献越来越显著.

根据回归模型绘制相应的响应曲面和等高线图,直观分析2个因素交互作用对砂浆性能的影响,结果如图5所示.

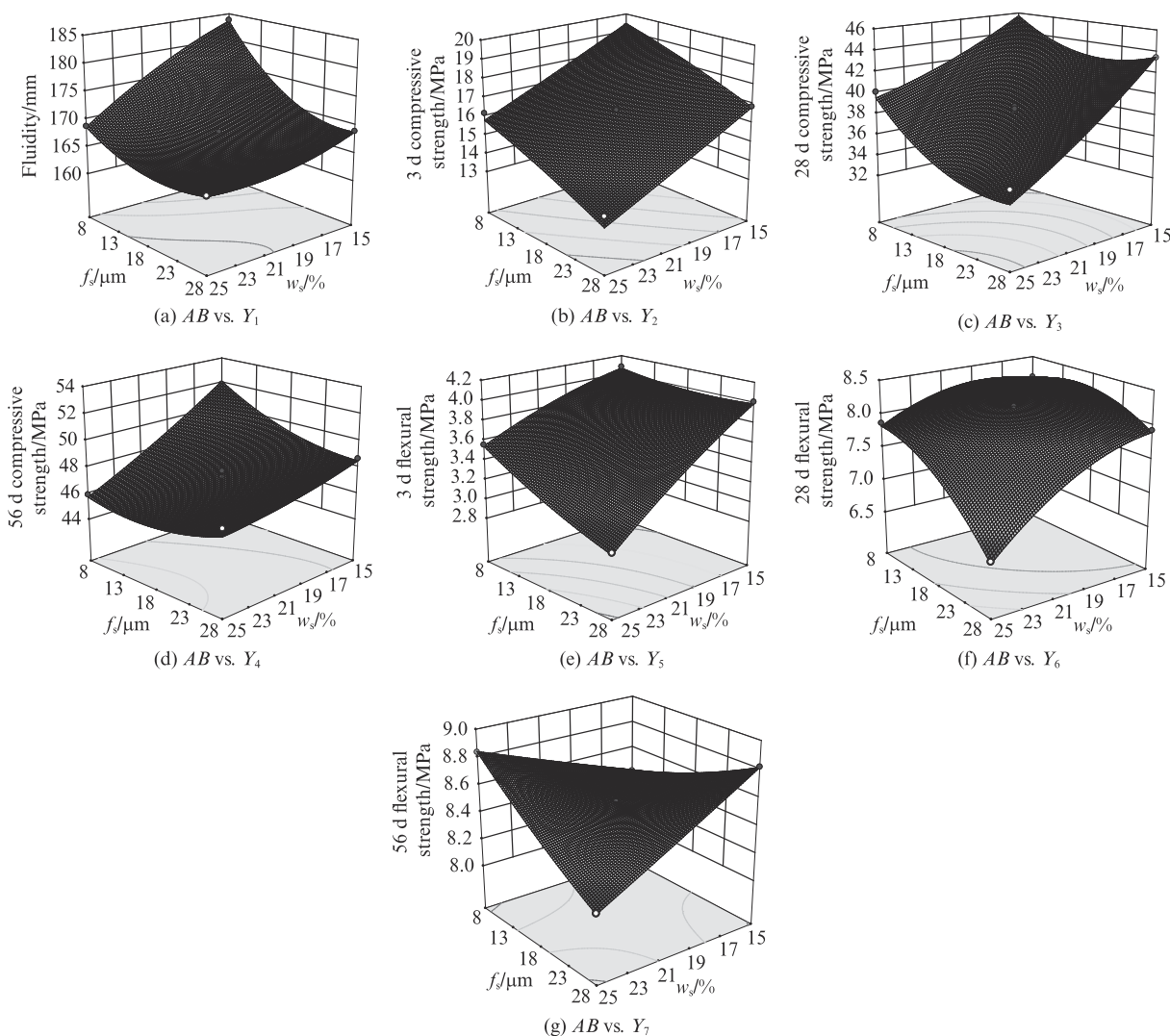


图5 2个因素交互作用对砂浆性能影响的响应曲面和等高线图

Fig. 5 Response surface and contour map for effect of two factor interaction on performances of mortar

由图5(a)可知:砂浆的流动度随着自燃煤矸石粉细度和掺量的减小而增大,其中自燃煤矸石粉细度曲线比掺量曲线更加陡峭,表明自燃煤矸石粉细度对砂浆流动度影响更显著,二者的交互作用影响显著;响应曲面分析与表6方差结果一致,两者可以相互印证;当自燃煤矸石粉细度为 $8.00\text{ }\mu\text{m}$ 、掺量为 15.00% 时,砂浆流动度达到峰值 184 mm ,与基准组砂浆流动度 182 mm 相当.这是由于自燃煤矸石中的高岭石矿物吸附能力较强,自燃煤矸石掺量越大,吸水越多,导致砂浆流动性降低;而自燃煤矸石粉越细,比表面积越大,吸水越多,同时也增大了水化反应的界面,故砂浆流动性降低.

由图5(b)~(d)可见,响应曲面逐渐发生翘曲,砂浆3、28、56 d抗压强度均在自燃煤矸石粉掺量为 15.00% 左右出现峰值,与方差分析结果基本一致.由图5(e)~(g)可见,相同细度条件下,自燃煤矸石粉掺量为 15.00% 时,砂浆的抗折强度达到峰值;自燃煤矸石粉掺量的响应曲面较细度更加陡峭,等高线更加密集,表明前期自燃煤矸石粉掺量比细度对砂浆抗折强度影响显著,但随着水化龄期的延长,该影响程度逐渐发生转变,当水化龄期达到56 d时,自燃煤矸石粉细度的影响大于掺量,与方差分析结果相吻合.

图6为第6组试件在不同水化龄期下的微观形貌.由图6可见,适量的自燃煤矸石粉掺量改善了复合胶凝体系的颗粒级配.自燃煤矸石粉以微集料效应填充于水泥水化产物的孔隙中,起到密实增强作用,故对砂浆早期强度有一定贡献^[18].但当自燃煤矸

石粉掺量超过 15.00% 时,随着掺量的增加砂浆强度下降,特别是早期强度降幅较大.这是因为随着自燃煤矸石粉掺量的增加,水泥占比递减,早期硬化砂浆中水化产物数量减少,自燃煤矸石粉活性组分的化学反应速率较水泥熟料水化速率迟缓,颗粒周围的水膜层间隙尚未填实,较大的孔隙和敞开的毛细孔较多,结构密实性较差,导致其早期强度较低.自燃煤矸石粉掺量越多,早期水化产物越少,界面就越薄弱,故强度越低.但随着水化龄期的延长,砂浆表现出较好的后期强度增长率.对比图6(a)~(c)可见:水化龄期为3 d时,试样中可见水化硅酸钙(C-S-H)凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙矾石(Aft)晶体,以及大量未反应的自燃煤矸石颗粒;水化龄期为28 d时,试样中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被消耗,Aft被其他水化产物包裹在中间而不易见,但仍可见未水化的自燃煤矸石颗粒附于基体表面;水化龄期为56 d时,试样中几乎看不到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Aft晶体及自燃煤矸石颗粒,只有更多的水化产物.综上所述,随着水化龄期的延长,自燃煤矸石粉中的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 与水泥熟料水化所释放出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,生成的C-S-H和水化铝酸钙(C-A-H)逐步填充于砂浆孔隙中,使其强度不断提高^[19-20].自燃煤矸石粉掺量高达 27.00% 的砂浆试件56 d强度已经接近基准强度(52.3 MPa).自燃煤矸石粉细度对砂浆强度的影响主要是因为机械活化的自燃煤矸石颗粒变得很小,不仅填充于硬化结构的孔隙中,起到密实增强的作用,而且火山灰性也得到显著提高;自燃煤矸石粉越细,与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等发生反应的时间越短,所生成的水化产物就越多.

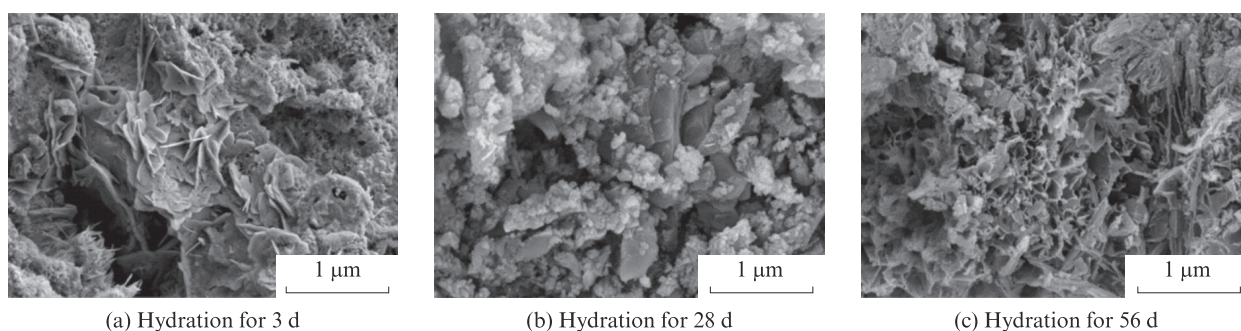


图6 第6组试件在不同水化龄期下的微观形貌

Fig. 6 Micro morphology of group 6 specimen at different hydration ages

2.4 确定最优配比

将各响应值的最大值作为优化目标,采用Design-Expert 10软件对自燃煤矸石粉-水泥砂浆配合比进行优化,得到最优配比:自燃煤矸石粉细度为 $8.00\text{ }\mu\text{m}$ 、自燃煤矸石粉掺量为 15.49% .为进一步检验响应曲面模型的准确性和有效性,通过对比模型

预测值和实测值的差异来验证模型预测能力,结果见表9.由表9可知,砂浆流动度误差为 0.5% ,3、28、56 d抗压强度误差分别为 2.1% 、 1.6% 、 1.2% ,抗折强度误差分别为 2.6% 、 1.2% 、 1.1% ,误差均小于 5% .说明采用响应曲面模型预测的精度较高,本研究提出的RSM-CCD法用于制备、优化复合胶凝体系是可行的.

表 9 优化配合比流动度和强度的预测值和实测值
Table 9 Predicted and measured values for fluidity and strength of optimized mix proportion

$f_s/\mu\text{m}$	$w_s/\%$	Predicted value							Measured value						
		Fluidity/ mm	Compressive strength/ MPa			Flexural strength/MPa			Fluidity/ mm	Compressive strength/ MPa			Flexural strength/MPa		
			3 d	28 d	56 d	3 d	28 d	56 d		3 d	28 d	56 d	3 d	28 d	56 d
8.00	15.49	181	18.2	43.1	49.6	3.9	8.3	8.6	182	18.6	43.8	50.2	3.8	8.4	8.7

2.5 SEM 表征分析

图 7 为自燃煤矸石粉掺量为 15.00% 时细度不同的自燃煤矸石粉-水泥砂浆在不同水化龄期下的微观形貌. 煤矸石自燃过程中伴有结构膨胀、成分挥发, 其结构呈疏松状态, 与多微孔、多断键、多可溶物(如 SiO_2 、 Al_2O_3)、内能更高的无定形态结构相对应. 由图 7 可见: (1) 砂浆试件的基体结构随着水化龄期的延长而逐渐密实. (2) 2 种细度 (32.14、8.00 μm) 的砂浆试件水化 3 d 时快速水化生成 C-S-H 凝胶、AFt 等水化产物, 这些产物交叉搭接, 形成较完整的网络结构, 为砂浆强度发展提供了骨架支撑; 而层片状自燃煤矸石清晰可见, 基本未参与反应, 只起着物理填充作用; 自燃煤矸石粉细度为 8.00 μm 的试件较细度为 32.14 μm 的试件孔隙少, 说明自燃煤矸石粉越细, 微集料效应越明显. (3) 随着水化龄期的延长 (28、56 d), 自燃煤矸石粉在水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的激发下逐渐参与水化反应, 前

期未反应的层片状自燃煤矸石粉越来越少; 自燃煤矸石粉细度为 8.00 μm 试件的微裂纹和孔隙数量更少. (4) 机械活化使自燃煤矸石颗粒变得很小, 不仅可填充硬化结构的毛细孔, 起到密实增强的作用, 而且还能增大自燃煤矸石的比表面积; 同时其颗粒表面出现错位、点缺陷和结构缺陷, SiO_2 和 Al_2O_3 的无定形程度增加, 颗粒表面自由能增加, 从而提高了其火山灰活性. 对比图 7(b)、(c) 和图 7(e)、(f) 可见, 自燃煤矸石粉越细, 消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和石膏的速率越快, 与水泥水化产物发生二次反应越快, 生成的 C-S-H 凝胶和 AFt 晶体等就更多, 砂浆强度越高. 当然, 砂浆后期强度的提高可能不完全归功于水化产物的数量和孔隙结构的致密程度, 还可能与复合胶凝材料基体、细集料界面结构增强有关^[21]. 另外自燃煤矸石内部大多为纳米级孔隙(图 2), 具有吸水和释水功能, 对复合胶凝基体和砂子的界面也具有增强作用, 该部分研究还有待深入进行.

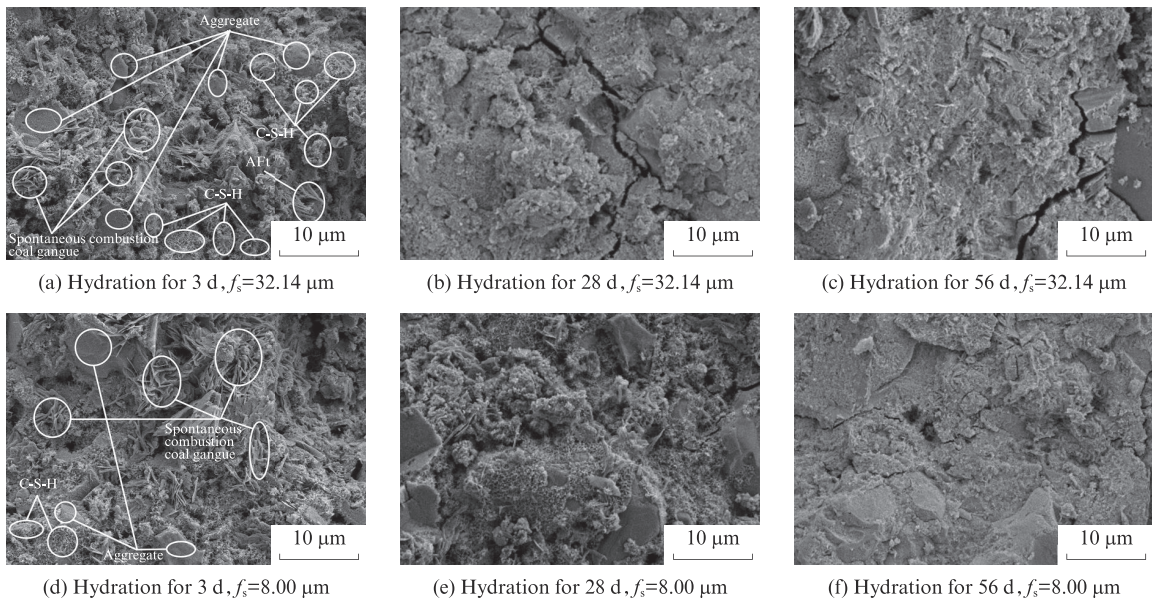


图 7 自燃煤矸石粉掺量为 15.00% 时细度不同的自燃煤矸石粉-水泥砂浆在不同水化龄期下的微观形貌
Fig. 7 Micro morphology of spontaneous combustion coal gangue powder-cement mortar with different fineness at different hydration ages when the content of spontaneous combustion coal gangue powder is 15.00 %

3 结论

(1) 基于 RSM-CCD 试验设计构建的回归模型和响应曲面模型能够很好地反映自燃煤矸石粉细度

和掺量对砂浆性能的影响. 当自燃煤矸石粉细度为 8.00 μm 、掺量为 15.49% 时, 砂浆流动度为 182 mm, 28、56 d 抗压强度为 43.8、50.2 MPa, 抗折强度为 8.4、8.7 MPa, 表明将自燃煤矸石粉作为混凝土矿物掺合

料是可行的.

(2)方差和响应曲面分析表明,在自燃煤矸石粉-水泥砂浆体系中,自燃煤矸石粉的细度(A)和掺量(B)单因素对砂浆流动度影响极显著,二者交互作用影响显著,影响程度为 $A>B>AB$;细度和掺量单因素对砂浆各水化龄期的抗压强度和抗折强度影响极显著,二者交互作用对3、28 d抗压强度影响不显著,影响程度为 $B>A$,二者交互作用对56 d抗压强度影响显著,影响程度为 $B>AB>A$;二者交互作用对各水化龄期抗折强度影响极显著,其中3、28 d抗折强度的影响程度为 $B>A>AB$,56 d的影响程度为 $AB>A>B$.表明随着水化龄期的延长,自燃煤矸石粉细度对砂浆强度的贡献越来越大.

(3)自燃煤矸石粉-水泥砂浆水化体系胶凝产物主要以水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和钙矾石(Aft)晶体为主.水化反应初期自燃煤矸石粉主要起微集料作用,后期在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等激发下完成二次水化反应,产生更多水化产物.自燃煤矸石粉在水泥基体中的活性作用与粉煤灰等矿物掺合料相似.

参考文献:

- [1] KOSHY N, DONDROB K, HU L, 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.
- [2] 段晓牧,夏军武,杨建平.煤矸石细集料对水泥浆体微观结构的影响及其作用机理[J].建筑材料学报,2014,17(4):700-705.
DUAN Xiaomu, XIA Junwu, YANG Jianping. Influence of coal gangue fine aggregate on microstructure of cement mortar and its action mechanism[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(4): 700-705. (in Chinese)
- [3] DONG Z, XIA J, FAN C, et al. Activity of calcined coal gangue fine aggregate and its effect on the mechanical behavior of cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2015, 100:63-69.
- [4] 刘数华,阎培渝.石粉作为碾压混凝土掺合料的利用和研究综述[J].水力发电,2007(1):69-71.
LIU Shuhua, YAN Peiyu. Summary of utilization and research on stone powder as RCC admixture[J]. Hydropower, 2007(1): 69-71. (in Chinese)
- [5] 朱愿愿,王爱国,孙道胜,等.煅烧煤矸石细骨料特性及其对砂浆性能的提升作用[J].煤炭学报,2021,46(11):3657-3669.
ZHU Yuanyuan, WANG Aiguo, SUN Daosheng, et al. The characteristics of calcined coal gangue fine aggregate and its improvement on mortar performance[J]. Coal Journal, 2021, 46(11):3657-3669. (in Chinese)
- [6] 杨尚谕,周梅,张玉琢,等.自燃煤矸石粗集料取代率对混凝土断裂韧性的影响[J].建筑材料学报,2020,23(4):858-864.
YANG Shangyu, ZHOU Mei, ZHANG Yuzhuo, et al. Effect of replacement rate of spontaneous combustion coal gangue coarse aggregate on fracture toughness of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4):858-864. (in Chinese)
- [7] 周梅,张院强,杨尚谕,等.自燃煤矸石砂轻混凝土单向叠合板的受弯性能[J].建筑材料学报,2021,24(5):1066-1072.
ZHOU Mei, ZHANG Yuanqiang, YANG Shangyu, et al. Bending properties of lightweight concrete unidirectional composite slabs with spontaneous combustion coal gangue sand [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5):1066-1072. (in Chinese)
- [8] 刘娟红,宋少民.粉煤灰和磨细矿渣对高强轻骨料混凝土抗渗及抗冻性能的影响[J].硅酸盐学报,2005,33(4):528-532.
LIU Juanhong, SONG Shaomin. Effect of fly ash and ground slag on impermeability and frost resistance of high strength lightweight aggregate concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(4):528-532. (in Chinese)
- [9] 曹永丹,李彦鑫,张金山,等.细度和煅烧温度对煤矸石火山灰活性及微观结构的影响[J].硅酸盐学报,2017,45(8):1153-1158.
CAO Yongdan, LI Yanxin, ZHANG Jinshan, et al. Effect of fineness and calcination temperature on activity and microstructure of coal gangue ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(8):1153-1158. (in Chinese)
- [10] 丁一宁,董惠文,曹明莉.陶瓷废弃物粉末火山灰活性的研究[J].建筑材料学报,2015,18(5):867-872.
DING Yining, DONG Huiwen, CAO Mingli. Study on the activity of ceramic waste powder volcanic ash [J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(5):867-872. (in Chinese)
- [11] YE G, LIU X, DE SCHUTTER G, et al. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(2):94-102.
- [12] WANG Y L, HE H, LIU X X. Influences of aggregate micro fines on the packing of fresh mortar and the performances of mortar [J]. Composites Part B:Engineering, 2019, 164:493-498.
- [13] LUAN C Q, ZHOU M, ZHOU T T, et al. Optimizing the design proportion of high-performance concrete via using response surface method[J]. Iranian Journal of Science and Technology-Transactions of Civil Engineering, 2022, 46(4):2907-2921.
- [14] ZHANG L F, YUE Y. Influence of waste glass powder usage on the properties of alkali-activated slag mortars based on response surface methodology[J]. Construction and Building Materials, 2018, 181:527-534.
- [15] 顾炳伟,王培铭,熊少波.机械粉磨对煤矸石-水泥体系颗粒群特征及力学性能的影响[J].东南大学学报(自然科学版),2005(增刊1):167-171.
GU Bingwei, WANG Peiming, XIONG Shaobo. Effect of mechanical grinding on particle swarm characteristics and mechanical properties of coal gangue-cement system[J]. Journal of Southeast University (Natural Science), 2005(Suppl 1): 167-171. (in Chinese)
- [16] AYDIN S. A ternary optimisation of mineral additives of alkali activated cement mortars [J]. Construction and Building

- Materials, 2013, 43:131-138.
- [17] FANG H, ZHAO C, SONG X Y. Optimization of enzymatic hydrolysis of steam-exploded corn stover by two approaches: Response surface methodology or using cellulase from mixed cultures of *Trichoderma reesei* RUT-C30 and *Aspergillus niger* NL02 [J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (11): 4111-4119.
- [18] GOLDMAN A, BENTUR A. The influence of microfillers on enhancement of concrete strength [J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(4):962-972.
- [19] JANOTKA I, RAY A, MOJUMDAR S C. The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(4):489-497.
- [20] 邢军,周梅,张倩.热活化煤矸石矿物掺合料对混凝土抗渗和抗冻性能影响[J].硅酸盐通报, 2015, 34(9):2696-2701.
- XING Jun, ZHOU Mei, ZHANG Qian. Effect of thermal activated coal gangue mineral admixture on impermeability and frost resistance of concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(9):2696-2701. (in Chinese)
- [21] MO L, LIU M, Al-TABBAA A, et al. Deformation and mechanical properties of quaternary blended cements containing ground granulated blast furnace slag, fly ash and magnesia [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 71:7-13.