文章编号:1007-9629(2023)08-0870-09

电石渣--脱硫石膏--钢渣改性粉煤灰地聚物协同增强机理

高英力*, 祝张煌, 孟 浩. 胡新浪. 李正康

(长沙理工大学 交通运输工程学院,湖南 长沙 410114)

摘要:以电石渣、脱硫石膏和钢渣掺量为影响因素,改性粉煤灰地聚物7、28d抗压强度为响应值,使 用响应面法(RSM)研究各种固体废弃物的交互作用对改性粉煤灰地聚物强度的影响规律,并通过 水化热、扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)分析其增强机理.结果表明:经RSM优化设计后的电 石渣、脱硫石膏和钢渣的最佳掺量分别为6.34%、1.60%和29.47%,改性粉煤灰地聚物7、28 d抗压 强度分别达到18.10、29.92 MPa;电石渣和钢渣通过增强体系碱性,加快Si和Al的溶解,促进水化硅 铝酸钙(钠)的生成,提高改性粉煤灰地聚物各龄期的强度;脱硫石膏通过提高Ca²⁺和SO₄⁻含量,生 成钙矾石晶体,提高改性粉煤灰地聚物的早期强度;随着养护龄期的延长,改性粉煤灰地聚物中凝胶 逐渐增多,可填充微小孔隙,使结构变得更加密实,因此强度得到提高.

关键词:粉煤灰地聚物;电石渣-脱硫石膏-钢渣;响应面法;增强机理 中图分类号:TU526;U414

文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.08.007

Synergistic Enhancement Mechanism of Calcium Carbide Residue-**Desulfurization Gypsum-Steel Slag Modified Fly Ash Geopolymer**

GAO Yingli^{*}, ZHU Zhanghuang, MENG Hao, HU Xinlang, LI Zhengkang

(School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Taking the contents of calcium carbide residue, desulfurization gypsum and steel slag as the influencing factors, and the compressive strengths of modified fly ash geopolymer at 7 and 28 d as the response values, the response surface method (RSM) was used to study the influence of each solid waste interaction on the strength of modified fly ash geopolymer. The enhancement mechanism was analyzed by hydration heat, scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the optimal contents of calcium carbide residue, desulfurization gypsum and steel slag after optimizing design by RSM are 6.34%, 1.60% and 29.47%respectively, and the compressive strength of modified fly ash geopolymer at 7 and 28 d reaches 18.10 and 29.92 MPa respectively. Calcium carbide residue and steel slag improve the strength of modified fly ash geopolymer at each age by increasing the alkalinity of the system, which accelerating the dissolution of Si and Al, and promoting the generation of calcium (sodium) aluminosilicate hydrate. Desulfurization gypsum improves the early strength of modified fly ash geopolymer by increasing the contents of Ca^{2+} and SO_4^{2-} to generate ettringite crystals. With increasing curing age, modified fly ash geopolymer gradually produces more gel, which filling in the microscopic pores and improving the structure density, and hence improving the strength.

Key words: fly ash geopolymer; calcium carbide residue-desulfurization gypsum-steel slag; response surface method; enhancement mechanism

收稿日期:2022-10-21;修订日期:2023-02-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52278239,51978080);湖南省科技厅重点研发项目(2021SK2044);湖南省研究生创新项目 (QL20220194)

第一作者(通讯作者):高英力(1977—),男,湖南长沙人,长沙理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:yingligao509@126.com

水泥是应用最广泛、使用最多的胶凝材料,其制品具有强度高、耐久性好等优点,但生产过程需要消耗天然资源,并排放大量CO₂,与中国"双碳"目标背道而驰^[1-3].此外,矿产资源在开发和使用过程中伴随着大宗工业固废的产生,如粉煤灰(FA)、电石渣(CCR)、脱硫石膏(DG)和钢渣(SS)等^[4-6].

利用工业固废制备低碳胶凝材料并替代水泥是 当前的研究热点.粉煤灰地聚物是性能良好的低碳 胶凝材料,其强度主要来源于粉煤灰在碱性环境下 溶解、重构、缩聚成结构与水化硅酸钙(C-S-H)凝胶 类似的水化硅铝酸钙(钠)(C(N)-A-S-H)凝胶^[7-8].郭 晓潞等^[9]采用高钙粉煤灰、煅烧污泥和水玻璃制备地 聚物,在75℃下养护24h,强度达到70 MPa.但粉煤 灰地聚物在常温养护下存在反应速率慢、早期强度 低等问题,难以应用于实际工程,掺入其他硅铝质原 料对其进行改性以激发粉煤灰的活性,可以有效解 决此问题^[10-11].Nath等^[12]采用0%~30%的矿渣取代 粉煤灰,发现随着矿渣掺量的增加,地聚物的凝结时 间显著缩短.尽管目前固废改性粉煤灰地聚物的研 究较多,但大多仅采用控制变量法研究单一固废改 性,而对多元固废改性暂无良好的研究方法.响应面 法(RSM)可以考察各影响因素之间的交互作用,并 基于响应值找出最优的预测值^[10,13].

本研究基于 RSM 中的 Box-behnken 设计,以电 石渣、脱硫石膏和钢渣掺量为影响因素,改性粉煤灰 地聚物7、28 d 抗压强度为响应值,建立响应面模型 并进行分析,研究固废交互作用对改性粉煤灰地聚 物强度的影响规律,并优化配合比设计.通过水化 热、扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)分析优化 设计后改性粉煤灰地聚物的增强机理,以期为地聚物原材料交互作用的研究及配合比设计提供参考.

1 试验

1.1 原材料

粉煤灰、电石渣、脱硫石膏和钢渣的XRD图谱和 化学组成(质量分数,文中涉及的组成、掺量、比值等 除特别说明外均为质量分数或质量比)分别见图1和 表1,其粉磨60min后的粒径分布见图2;水玻璃模数 (n(SiO₂)/n(Na₂O))为3.30,密度为1.368g/mL; NaOH为分析纯,纯度不低于98.0%.提前配制碱激发 剂,在水玻璃中加入NaOH调节其模数至1.30^[14],静 置24h备用.



图 1 粉煤灰、电石渣、脱硫石膏和钢渣的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD patterns of FA, CCR, DG and SS

表1 粉煤灰、电石渣、脱硫石膏和钢渣的化学组成 Table 1 Chemical compositions of FA, CCR, DG and SS

									W/ 70
Material	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	CaO	MgO	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	Na_2O	K_2O	SO_3	IL
FA	56.28	30.06	1.84	0.81	5.20	0.09	1.23	0.47	4.02
CCR	2.56	1.68	67.20	0.22	0.09	0.35	0.03	0.68	27.19
DG	3.94	0.77	36.69	0.70	0.31	0.56	0.98	50.63	5.42
SS	2.56	18.80	45.72	4.82	20.70	0.35	0.13	0.32	6.60

1.2 试件制备

由于固废的掺入会改变地聚物的各项性能,故本 文将掺入固废后的粉煤灰地聚物统称为改性地聚物. 根据前期单一固废改性地聚物的研究,确定各因素的 最佳掺量^[15].碱激发剂掺量为18.0%;水固比为0.4;电 石渣、脱硫石膏和钢渣的掺量 w(CCR)、w(DG)和 w(SS)范围分别为 5.0%~8.0%、1.6%~2.8% 和 24.0%~33.0%,3种固废的掺量均采取3个水平,即掺 量范围的上限、中值和下限.改性地聚物的配合比及强度如表2所示.将硅铝质原料进行混合并搅拌均匀,再加入碱激发剂和水继续搅拌成浆体,浇注至尺寸为40mm×40mm×160mm的三联模具中,最后连同模具一起置于标准养护室内覆膜养护至预定龄期.

1.3 试验方案

按照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》对改性地聚物净浆试件进行 7、28 d 抗压强度测



图 2 粉煤灰、电石渣、脱硫石膏和钢渣的粒径分布 Fig. 2 Particle size distributions of FA, CCR, DG and SS

试.采用水化热、SEM和XRD分析反应进程和微观结构,所用仪器为I-Cal8000HPC型等温热量仪、Phenom ProX型SEM和RigakuSmartLab9KW型XRD仪.

2 响应面模型分析

2.1 模型建立

在Design-expert软件中采用Box-behnken试验设 计,将电石渣、脱硫石膏和钢渣掺量3个影响因素进行编 号,分别设置为A、B、C,探究不同配合比对响应值(改性 地聚物7、28 d抗压强度)的影响.试验设计了3因素、3 水平和5个中心点,共17组试件.在Box-behnken选项 卡中输入电石渣、脱硫石膏和钢渣的掺量范围为变量, 17组试件的7、28 d抗压强度实测值为响应值(见表2).

2.2 方差分析及回归方程

在 Design-expert软件中对响应值结果进行分析, 通过 Anova 板块可以有效检验响应面模型以及各影 响因素的显著性特征,并得到改性地聚物7、28 d抗压 强度的回归方程.响应面模型方程的方差(R²)分析见

	表 2	改性地聚物的配合比及强度
Table 2	Mix propo	tions and strengths of modified geopolymers

Sample No.		Mix propo	Compressive strength/MPa			
INO.	FA	CCR	DG	SS	7 d	28 d
1	64.9	5.0	1.6	28.5	16.10	25.50
2	61.9	8.0	1.6	28.5	16.30	23.90
3	63.7	5.0	2.8	28.5	18.20	23.80
4	60.7	8.0	2.8	28.5	17.40	24.40
5	68.8	5.0	2.2	24.0	16.40	21.50
6	65.8	8.0	2.2	24.0	16.20	19.70
7	59.8	5.0	2.2	33.0	17.20	24.00
8	56.8	8.0	2.2	33.0	16.60	22.40
9	67.9	6.5	1.6	24.0	18.20	26.50
10	66.7	6.5	2.8	24.0	19.20	25.80
11	58.9	6.5	1.6	33.0	18.00	28.40
12	57.7	6.5	2.8	33.0	21.20	27.10
13	62.8	6.5	2.2	28.5	18.70	29.40
14	62.8	6.5	2.2	28.5	18.30	29.80
15	62.8	6.5	2.2	28.5	18.60	29.70
16	62.8	6.5	2.2	28.5	18.50	29.30
17	62.8	6.5	2.2	28.5	18.70	29.40

表 3. 其中,编码源(Compile source)中的模型 (Model)表示响应面模型对改性地聚物抗压强度的 拟合效果,A、B和C表示单个影响因素对改性地聚 物抗压强度的拟合效果,AB、AC和BC表示2个影 响因素交互作用对改性地聚物抗压强度的拟合效 果,A²、B²、C²表示单个影响因素的二次方对改性地 聚物抗压强度的拟合效果,可提高该模型的拟合精 度;P值表示原假设出现的概率,F值表示各个因素对 响应值的影响,当P值越小、F值越大时,模型的显著 性越高;方程系数(Equation coefficient)表示当所有其 余因素保持不变时,该单位因素值的预期变化.

表 3 响应面模型方程的方差分析 Table 3 Analysis of variance for response surface model equations

		7 d compressive	strength	28 d compressive strength			
Complie source	<i>F</i> value <i>P</i> value		Equation coefficient	F value	P value	Equation coefficient	
Model	76.230	< 0.000 1	18.5600	60.390	< 0.000 1	29.3200	
А	5.980	0.044 5	-0.1800	8.790	0.0210	-0.5500	
В	166.950	< 0.000 1	0.9200	4.650	0.0680	-0.4000	
С	27.440	0.0012	0.3800	32.020	0.0008	1.0500	
AB	6.100	0.042 9	-0.2500	4.390	0.0743	0.5500	
AC	0.980	0.3562	-0.1000	0.036	0.8543	0.0500	
BC	29.510	0.0010	0.5500	0.330	0.5854	-0.1500	
A^2	433.690	< 0.000 1	-2.0500	379.890	< 0.000 1	-4.9900	
B^2	25.160	0.0015	0.5000	0.065	0.8067	0.006 5	
C^2	0.930	0.3678	0.0950	90.640	< 0.000 1	-2.4300	
R^2		0.9899		0. 987 3			

由表3可见,改性地聚物7、28 d抗压强度响应面模型 的 P 值 均小于 0.000 1,对应的 R^2 分别为 0.989 9 和 0.987 3,表明响应面模型的拟合效果良好.根据统计学原 理,将显著性水平(α)设定为0.1,当影响因素的 $P > \alpha$ 时, 认定该影响因素不显著,当 $P \ll \alpha$ 时,认定该影响因素显 著.对于改性地聚物7 d抗压强度响应面模型,AC和C² 的 $P > \alpha$,故在回归方程中将 AC和C²项删去;对于改性 地聚物28 d抗压强度响应面模型,AC、BC和B²的 $P > \alpha$, 故在回归方程中将 AC、BC和B²项删去.修正后得到各 影响因素的取值(x_i ,下标i表示各影响因素)与改性地 聚物7、28 d抗压强度的回归方程,分别见式(1)、(2);

- $Y_{1} = 18.6 0.18x_{A} + 0.92x_{B} + 0.38x_{C} 0.25x_{AB} + 0.55x_{BC} 2.05x_{A^{2}} + 0.5x_{B^{2}}$ (1) $Y_{2} = 29.35 - 0.55x_{A} - 0.4x_{B} + 1.05x_{C} + 0.55x_{AB} - 0.55x_{A$
- $4.98x_{A^2} 2.43x_{C^2} \tag{2}$

3 结果与讨论

3.1 交互作用与机理分析

从响应面模型方程的方差分析结果可见:7d龄 期时,影响因素 AB、BC 的 P 值分别为 0.042 9、 0.0010,小于α,表明电石渣和脱硫石膏、脱硫石膏和 钢渣的交互作用对改性地聚物7d抗压强度的影响 显著;28d龄期时,影响因素 AB的P值为0.0743,小 于 α,表明电石渣和脱硫石膏的交互作用对改性地聚物 28 d 抗压强度的影响显著.通过 Design-expert 软件内的 Model Graphs 模块得到不同影响因素交互作用的响应面图和等值线图(见图 3~图 5),探究各影响因素之间的交互作用对改性地聚物 7、28 d 抗压强度的影响规律,并分析其影响机理.

图3为电石渣和脱硫石膏的交互作用对改性地聚 物7d抗压强度的响应面图和等值线图.由图3可见: 改性地聚物7d抗压强度随着电石渣掺量的增加呈先 增大后减小的趋势,在电石渣掺量为6.5%时达到最 大值;在设计掺量范围内,改性地聚物7d抗压强度随 着脱硫石膏掺量的增加而增加.电石渣在地聚物体系 中释放Ca²⁺和OH⁻,使体系内的碱度提高,加快粉煤 灰中Si-O和Al-O键的断裂,促进更加致密的水化 硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)凝胶的生成^[16-17];脱硫石膏 提供Ca²⁺和SO₄²⁻,C-S-H凝胶与其反应生成结晶状 的水化硫铝酸钙,如联锁针状结构和高结合水的钙矾 石(AFt)晶体等,其在反应前期迅速生成并与凝胶状 水化产物交织以提供强度[18];当电石渣掺量过多时则 形成高碱、高钙环境,导致水化产物C(N)-A-S-H凝 胶和AFt晶体快速生成并包裹住未完全反应的硅铝 质原料,延缓水分进入,使地聚物体系内的反应未能 高效进行,改性地聚物7d抗压强度反而下降^[16,19].





图4为脱硫石膏和钢渣的交互作用对改性地聚物7d抗压强度的响应面图和等值线图.由图4可见,改性地聚物7d抗压强度及其增长速率随着脱硫石膏和钢渣掺量的增加而增大,其原因与电石渣和脱硫石膏的交互作用类似,均是通过增加反应体系的碱度和钙质含量以提高C-(A)-S-H凝胶和AFt晶体的生成速率和生成量.虽然钢渣中CaO的含量较高,与水反应后可提高改性地聚物浆体的pH值,

但其效果不如电石渣显著.钢渣更为突出的特性是 反应活性高于粉煤灰,在相同的碱性环境下,钢渣释 放出更多的硅铝质组分和钙质组分,在反应早期生 成更多的C-S-H凝胶和水化铝酸钙(C-A-H),同时 促进AFt晶体的形成^[20].在设计掺量范围内,随着脱 硫石膏和钢渣掺量的增大,改性地聚物7d抗压强度 持续增加,其原因是体系中碱性的增强没有达到抑 制反应的程度.



Fig. 4 Response surface and contour plots of interaction of DG and SS on 7 d compressive strength of modified geopolymers





图 5 为电石渣和脱硫石膏的交互作用对改性地 聚物28d抗压强度的响应面图和等值线图.由图5可 见:改性地聚物28d抗压强度随着电石渣掺量的增 加先增大后减小,与其7d抗压强度一致,均是在电 石渣掺量为6.5%时达到最大值;改性地聚物28d抗 压强度随着脱硫石膏掺量的增加而小幅降低.脱硫 石膏的掺入主要是促进体系中AFt晶体的生成,其 对促进改性地聚物早期强度的增长作用较大,但后 期强度的主要来源已不是AFt晶体,而是发育硬化 的C(N)-A-S-H凝胶^[9].电石渣在改性地聚物浆体 中可以释放出Ca(OH)₂,Ca(OH)₂的微溶性既可 以提高浆体的碱性,又能保持碱性的相对长效性,使 地聚合反应稳定持续进行,生成更多地聚合凝胶,对 后期强度的发展起决定性作用[21].当电石渣掺量过 多、碱性过高时,地聚合凝胶快速生成并包裹未反应 原料,使得原料与激发剂之间不能充分接触,反而对 地聚合反应有抑制作用,与前文分析一致.

脱硫石膏对改性地聚物28d抗压强度的影响

与其对7d抗压强度的影响有所不同,AFt晶体虽 然弥补了地聚合凝胶早期强度不足的劣势,但当 试件结构稳定后,AFt晶体的生成会产生额外的 膨胀压力,对改性地聚物的后期强度不利^[22].此 外,地聚物体系中的一部分AFt与Ca(OH)₂反应 生成水化铝酸四钙,水化铝酸四钙再与石膏反应, 生成AFt晶体,造成体系碱度下降;随着养护龄期 的延长,体系含水量减少导致AFt吸附水脱附生 成单硫型水化硫铝酸钙(AFm),表现为体积减 小、孔隙增加、强度降低^[19,23],等值线图也可验证 该机理.当电石渣掺量大于6.4%时,改性地聚物 28d抗压强度基本不随石膏掺量的变化而变化, 这是因为体系中过多的OH⁻⁻被部分消耗,促进了 水化凝胶的生成.

3.2 优化与验证

电石渣、脱硫石膏和钢渣综合影响改性地聚物的 强度,三者存在最优配比,以达到多元固废协同增强的 最佳效应.在Design-expert软件中对响应面模型进行 优化,并根据优化后的模型,得到电石渣、脱硫石膏和 钢渣的最佳掺量分别为6.34%、1.60%和29.47%,该 改性地聚物编号为R,未掺入固废的粉煤灰地聚物对照 组编号为F.此时,改性地聚物7d抗压强度可达 18.10 MPa,28d抗压强度可达29.92 MPa,其可以作 为注浆材料、道路半刚性基层胶结料以及砌块原料 等广泛应用于建筑领域,以提高固废利用率,减少水 泥用量,节省成本,保护环境.

为确认优化后响应面模型的准确性和适用性, 对试验响应值(实测值)和模型预测值进行比较,并 计算两者之间的误差,结果如图6、7所示.由图6、7 可见,改性地聚物7、28 d抗压强度实测值与预测值 的误差最大值为-3.72%,表明优化后的响应面模型 精度较高.



图 6 改性地聚物 7、28 d 抗压强度实测值与预测值的比较 Fig. 6 Comparison of experimental and predicted compressive strengths of modified geopolymer at 7, 28 d



图 7 改性地聚物 7、28 d 抗压强度实测值与预测值的误差 Fig. 7 Deviation between experimental and predicted compressive strengths of modified geopolymer at 7, 28 d

3.3 放热行为分析

图 8 为粉煤灰地聚物和优化设计后改性地聚物 的水化放热曲线.由图 8 可见:

(1)粉煤灰地聚物的放热速率低,水化反应各阶 段不明显,3h时出现微弱的初始放热峰,10h后放热 速率曲线进入缓慢期;累积放热量曲线较为平缓,热 量增长缓慢,在测试结束时(65h),每克样品的累积 放热量为10.4 J.

(2)与粉煤灰地聚物相比,优化设计后改性地聚物的放热速率曲线诱导期显著缩短,0.4h时出现峰值明显变高的初始放热峰,表明地聚物体系的反应更为剧烈;地聚合反应前期累积放热量的增长速率





Fig. 8 Heat release curves of fly ash geopolymer and modified geopolymer after optimizing design

极快,中后期的增长速率有所减缓,但仍高于粉煤灰 地聚物;在测试结束时,每克样品的累积放热量达到 33.7 J,是粉煤灰地聚物的3.2倍.

对比2组地聚物的水化放热速率曲线和累积放 热量曲线可见:粉煤灰本身活性较低,在碱激发剂的 作用下,其颗粒溶解较为缓慢,这与粉煤灰地聚物凝 结时间长、硬化慢、强度低的现象一致;掺入电石渣、 脱硫石膏和钢渣可以有效提高地聚物体系的反应活 性,加快反应速度,促进水化产物的生成,缩短凝结 时间,提高早期强度;水化时间超过40h后,优化设 计后改性地聚物的放热速率曲线仍高于粉煤灰地聚 物,这是因为电石渣和钢渣补充了体系的碱度,且脱 硫石膏具有硫酸盐激发效应^[20].

3.4 物相组成分析

图 9 为粉煤灰地聚物和优化设计后改性地聚物的 XRD 图谱.由图 9 可见:(1)原材料中活性组分的



图 9 粉煤灰地聚物和优化设计后改性地聚物的 XRD 图谱 Fig. 9 XRD patterns of fly ash geopolymer and modified geopolymer after optimizing design

衍射峰均已消失,出现了C-(A)-S-H、AFt和沸石等 水化产物的衍射峰.已有研究表明,地聚合反应的水 化产物很大一部分是无定形凝胶,在X射线衍射下 没有非常明显的衍射峰,而是广泛的漫射峰^[24].(2)在 20°~40°范围内出现凸起的宽峰,表明体系内生成 了水化硅铝酸盐凝胶,主要为C-S-H凝胶和 C(N)-A-S-H凝胶.(3)在优化设计后改性地聚物的 10°附近有明显的AFt晶体衍射峰.(4)石英、莫来石 和半水石膏的衍射峰来源于粉煤灰和脱硫石膏,这 些原材料未完全参与反应,在地聚物体系中充当非 活性填料^[12].

对比2组地聚物的XRD图谱可见:粉煤灰地聚物与改性地聚物中均生成了水化凝胶,但改性地聚物中达生成了AFt晶体;改性地聚物中的半水石膏

和莫来石的衍射峰峰强均有不同程度的降低,水化 凝胶的峰强有所提高,表明改性地聚物的水化反应 比粉煤灰地聚物更为充分.

电石渣、脱硫石膏和钢渣的加入可以提高体系 内的钙质组分含量,还可以增强体系的碱性以促进 硅铝质组分的释放,两者反应生成C-(A)-S-H凝胶 等水化产物.随着反应的持续进行,碱激发剂中的 Na⁺与硅铝质组分发生地聚合反应,生成水化硅铝 酸钠(N-A-S-H)凝胶.此外,脱硫石膏中含有SO₄²⁻, 与体系内的Ca²⁺、Al³⁺反应生成AFt等水化硫铝 酸钙.

3.5 微观结构分析

图 10为优化设计后改性地聚物的 SEM 图像.由 图 10 可见:

(1)7 d 龄期时,地聚物颗粒被大量水化凝胶和 AFt晶体包裹,形成连续的凝胶团,孔隙交错分布于 其中;部分粉煤灰颗粒仍保持较为完整光滑的形态, 以非活性填料的形式填充在水化产物中,与XRD图 谱中仍保存部分原材料衍射峰的现象一致;针棒状 结构的AFt晶体和大小各异的孔隙被无定形水化凝 胶包裹,组成了地聚物体系的基本结构.

(2)28 d 龄期时,粉煤灰颗粒表面被进一步侵蚀 破坏,更多水化凝胶包裹 AFt 晶体,孔隙明显减少, 结构更加致密.钢渣水化过程具有一定的膨胀性,并 且持续进行的地聚合反应不断生成水化凝胶,填充 了结构中的微小孔隙^[25],这些早期结构松散的无定 形凝胶逐渐硬化,形成了稳定的内部结构,是改性地 聚物后期强度的主要来源.

多元固废的掺入使得改性地聚物中生成了 更多的 AFt 晶体和 C(N)-A-S-H凝胶,提高了其 早期强度.随着养护龄期的延长,凝胶持续生成和 长大,使得改性地聚物的结构更加密实,强度继续 提高.



(a) 7 d

(b) 28 d

图 10 优化设计后改性地聚物的 SEM 图像 Fig. 10 SEM images of modified geopolymer after optimizing design

4 结论

(1)电石渣、脱硫石膏和钢渣可以协同改性粉煤 灰地聚物,且存在最优配比.采用Box-behnken试验 设计对改性粉煤灰地聚物进行响应面分析,建立的 7、28 d抗压强度响应面模型可以较为准确地预测试 验结果.

(2)多元固废的掺入提高了整个地聚物反应体系的活性,电石渣和钢渣通过增强体系碱性、提高反应速率、加快Si和Al的溶解,促进水化硅铝酸钙(钠)(C(N)-A-S-H)凝胶的生成,提高了改性粉煤灰地聚物的各龄期强度;脱硫石膏通过提高Ca²⁺和SO₄²⁻的含量,促进钙矾石(AFt)晶体的生成,提高了改性地聚物的早期强度.

(3) 经响应面法(RSM)优化设计得到电石渣、脱 硫石膏和钢渣的最佳掺量分别为6.34%、1.60%和 29.47%,此时改性粉煤灰地聚物7、28d抗压强度可 达18.10、29.92 MPa,抗压强度实测值与预测值的误 差最大值为-3.72%,对地聚物的复合改性设计及原 材料的交互作用分析具有一定的参考价值.

参考文献:

- [1] ANDREW R M. Global CO₂ emissions from cement production
 [J]. Earth System Science Data, 2018, 10(1): 195-217.
- [2] THWE E, KHATIWADA D, GASPARATOS A. Life cycle assessment of a cement plant in Naypyitaw, Myanmar[J]. Cleaner Environmental Systems, 2021, 2: 100007.
- [3] ALSALMAN A, ASSI L N, KAREEM R S, et al. Energy and CO₂ emission assessments of alkali-activated concrete and ordinary Portland cement concrete: A comparative analysis of different grades of concrete[J]. Cleaner Environmental Systems, 2021, 3: 100047.
- [4] 李宇,刘月明.我国冶金固废大宗利用技术的研究进展及趋势
 [J].工程科学学报,2021,43(12):1713-1724.
 LI Yu, LIU Yueming. Research progress and trend of bulk utilization technology of metallurgical solid waste in China[J].
 Journal of Engineering Science, 2021, 43(12): 1713-1724. (in Chinese)
- [5] 肖域,王晓辉,马淑花,等.循环流化床粉煤灰中钙的赋存状态
 [J].建筑材料学报,2021,24(3):663-670.
 XIAO Yu, WANG Xiaohui, MA Shuhua, et al. Occurrence state of calcium in circulating fluidized bed fly ash[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3): 663-670. (in Chinese)
- [6] 何廷树, 亢泽千, 陈畅. 甲基硅酸钠对脱硫石膏砌块耐水性能的 影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(2): 247-253, 259.
 HE Tingshu, KANG Zeqian, CHEN Chang. Effect of sodium methyl silicate on water resistance of desulfurization gypsum block
 [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(2): 247-253, 259.

(in Chinese)

- [7] WANG C H, WEN P H, WANG M H, et al. Preparation and characterization of road alkali-activated blast furnace slag paste[J]. Construction and Building Materials, 2018, 181: 175-184.
- [8] 王爱国,郑毅,张祖华,等.地聚物胶凝材料改性提高混凝土耐久性的研究进展[J].材料导报,2019,33(15):2552-2560.
 WANG Aiguo, ZHENG Yi, ZHANG Zuhua, et al. Research progress of geopolymer cementitious material modification to improve the durability of concrete[J]. Material Reports, 2019, 33(15): 2552-2560. (in Chinese)
- [9] 郭晓璐,施惠生. 热活化污泥-高钙粉煤灰地聚合物的性能与机理[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2012,40(8):1229-1233.
 GUO Xiaolu, SHI Huisheng. Performance and mechanism of heat activated sludge-high calcium fly ash geopolymer[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2012, 40(8): 1229-1233. (in Chinese)
- [10] SHI X S, ZHANG C, WANG X Q, et al. Response surface methodology for multi-objective optimization of fly ash-GGBS based geopolymer mortar [J]. Construction and Building Materials, 2022, 315: 125644.
- [11] MALLIKARJUBNA R, GUNNESWARA R. Final setting time and compressive strength of fly ash and GGBS-based geopolymer paste and mortar [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2015, 40(11): 3067-3074.
- [12] NATH P, SARKER P K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition[J]. Construction and Building Materials, 2014, 66: 163-171.
- [13] 李莉,张赛,何强,等.响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索,2015,34(8):41-45.
 LI Li, ZHANG Sai, HE Qiang, et al. Application of response surface methodology in experimental design and optimization[J].
 Laboratory Research and Exploration, 2015, 34(8):41-45. (in Chinese)
- [14] PELISSER F, GUERRINO E L, MENGER M, et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 547-553.
- [15] 高英力,孟浩,冷政,等.电石渣-脱硫石膏复合激发充填材料性 能及微观结构[J].土木与环境工程学报,2021,43(8):1-8. GAO Yingli, MENG Hao, LENG Zheng, et al. Performance and microstructure of carbide slag-desulfurization gypsum composite excitation filling material[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 43(8): 1-8. (in Chinese)
- [16] GAO X, YAO X, YANG T, et al. Calcium carbide residue as auxiliary activator for one-part sodium carbonate-activated slag cements: Compressive strength, phase assemblage and environmental benefits[J]. Construction and Building Materials, 2021, 308: 125015.
- ZHOU S M, TAN C Q, GAO Y, et al. One-part alkali activated slag using Ca(OH)₂ and Na₂CO₃ instead of NaOH as activator: More excellent compressive strength and microstructure [J]. Materials Research Express, 2021, 8(8): 5501.

- [18] ZHU G J, ZHU W C, QI Z J, et al. One-part alkali-activated slag binder for cemented fine tailings backfill: Proportion optimization and properties evaluation[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2022, 29: 73865-73877.
- [19] 王倩. 镁离子对 C-S-H、AFt和 AFm 的作用及产物 M-S-H 的性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
 WANG Qian. The effect of magnesium ions on C-S-H, AFt and AFm and the properties of the product M-S-H[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020. (in Chinese)
- [20] 段思宇.钢渣-粉煤灰-脱硫石膏复合胶凝体系的反应机制及应用研究[D].太原:山西大学,2020.
 DUAN Siyu. Reaction mechanism and application of steel slag-fly ash-desulfurized gypsum composite cementation system [D].
 Taiyuan: Shanxi University, 2020. (in Chinese)
- [21] ZHANG H Y, LIU J C, WU B. Mechanical properties and reaction mechanism of one-part geopolymer mortars [J]. Construction and Building Materials, 2021, 273: 121973.
- [22] 徐玲琳,王培铭,张国防,等.石膏种类对硅酸盐-铝酸盐混合水

泥强度的影响机理[J]. 硅酸盐学报,2013,41(11):1499-1506. XU Linglin, WANG Peiming, ZHANG Guofang, et al. The effect of gypsum types on the strength of silicate-aluminate mixed cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41 (11): 1499-1506. (in Chinese)

- [23] WANG J C, YAN P Y. Influence of initial casting temperature and dosage of fly ash on hydration heat evolution of concrete under adiabatic condition [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85(3): 755-760.
- [24] ZHANG J, LI S C, LI Z F. Investigation the synergistic effects in quaternary binder containing red mud, blast furnace slag, steel slag and flue gas desulfurization gypsum based on artificial neural networks [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 273: 122972.
- [25] MA F, ZHOU L Z, LUO Y, et al. The mechanism of pristine steel slag for boosted performance of fly ash-based geopolymers
 [J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2022, 99(8): 100602.