基于响应面法的煤气化渣火山灰活性复合激发优化*

白晨阳[1],郭育霞[1,2],胡维扬[1],史昀辑[1],万颖[1]

(1.太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024;
2.山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030024)

摘要:为促进煤气化渣(CGS)的资源化利用,采用响应面法研究了4种激发剂复合激发对CGS火山灰活性的影响,分别测量所制试样不同龄期的抗压强度,再计算出相应的活性指数以评估火山灰活性。同时建立了4种激发剂掺量对活性指数的四元二次多项式回归模型,并通过多目标优化获得CGS的最佳复合激发配比。结果表明,在复合化学激发过程中,水玻璃对CGS的3 d和7 d活性指数影响最大,电石渣对CGS的28 d活性指数影响最大。3个回归方程模型的多元相关系数接近于1,证明模型具有良好的拟合效果。利用Design-Expert软件的Numerical功能对多目标进行优化,获得复合化学激发的最优配比:电石渣、脱硫石膏、元明粉和水玻璃的掺量分别为0.97%、1.61%、2.55%和10%,3 d、7 d和28 d活性指数的实测值与预测值的绝对误差均未超过14%,相对误差均未超过7%,说明回归模型具有可靠性。

关键词:煤气化渣;抗压强度;响应面法;复合激发

中图分类号:TD849 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)09-0275-12

Optimization of Composite Excitation of Volcanic Ash Activity in Coal Gasification Slag Based on Response Surface Method

BAI Chenyang[1], *GUO Yuxia*[1,2], *HU Weiyang*[1], *SHI Yunji*[1], *WAN Ying*[1]

(1.College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;
2.Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: In order to promote the resource utilization of coal gasification slag (CGS), the effect of composite excitation of four activators on the volcanic ash activity of CGS was studied by response surface method. The compressive strength of the prepared samples at different ages was measured respectively, and then the corresponding activity index was calculated to evaluate the volcanic ash activity. Meanwhile, a quaternary quadratic polynomial regression model for the effects of the dosages of four activators on the activity index was established, and the optimal composite excitation ratio of CGS was obtained through multi-objective optimization. The results show that in the process of composite chemical excitation, water glass has the greatest influence on the 3 d and 7 d activity index of CGS, and calcium carbide slag has the greatest influence on the 28 d activity index of CGS. The multivariate correlation coefficients of the three regression equation models are close to 1, which proves that the model has a good fitting effect. Numerical function of Design-Expert software was used to optimize the multi-objective. The optimal ratio of composite chemical excitation is obtained: the dosage of calcium carbide slag, desulfurization gypsum, sodium sulfate anhydrous and water glass is 0.97%, 1.61%, 2.55% and 10%, respectively. The absolute error between the measured value and the predicted value of the activity index on 3 d, 7 d and 28 d is not more than 14%, and the relative error is not more than 7%, indicating that the regression model is reliable.

Key words: Coal gasification slag, Compressive strength, Response surface method, Composite excitation

0 引言

煤炭直接燃烧产生的大量悬浮颗粒物会造成环境污染,因此煤炭的高效生产和清洁利用是当下亟需解决的问题[1-2]。煤气化技术作为重要的煤炭清洁利用技术,具有效率高、污染物排放量低、灵活性高等特点,但是煤气化过程中会产生大量的固体废弃物——煤气化渣(Coal gasification slag, CGS)[1,3-4]。目前,全

* **收稿日期**:2024-10-22
基金项目:国家自然科学基金联合基金重点项目(U23A20131);国家杰出青年科学基金项目(51925402);山西浙大新材料与化工研究院技术开发项目(2022SX-TD007)
作者简介:白晨阳(1998—),男,山西忻州人,硕士,主要从事混凝土裂缝控制研究工作。E-mail:13546606061@163.com
通信作者:郭育霞(1977—),女,山西阳城人,博士,教授,主要从事充填开采研究工作。E-mail:gyx771221@163.com

国 CGS 年排放量超过 6 000 万 t,其已成为继煤矸石、粉煤灰后的第三大煤基固废[5-6]。由于技术水平的制约和过高的处理成本,目前对煤气化渣主要还是以填埋、堆积等方式进行处理,造成了土地资源占用、水体污染和环境污染[7-9]。为了解决 CGS 排放过量产生的一系列问题,学者们一直在研究综合利用 CGS 以促进其资源化的方法。CGS 是煤炭气化过程中由矿物质和残碳颗粒形成的固态残渣,主要成分为二氧化硅、氧化钙、氧化铝、氧化铁等,这些氧化物具有的潜在火山灰活性是取代部分水泥、作为胶凝材料应用于建筑领域的基础[10-12]。然而,CGS 中的硅铝氧化物大部分呈晶态,不能直接参与水化反应,因此,其应用的前提是解决硅铝惰性矿物晶体的活性问题,以激发出 CGS 的火山灰活性[13]。

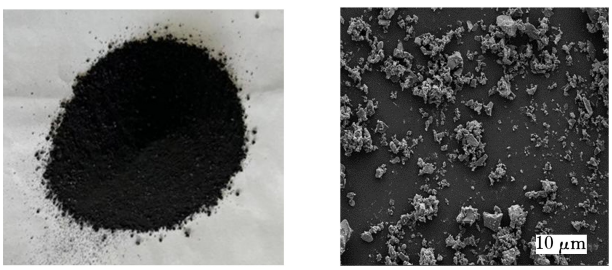
近年来,学者们对 CGS 的活性激发进行了深入研究。YANG 等[14]开展了物化耦合激发煤气化渣火山灰活性的研究,通过抗压强度、水化热以及微观结构阐明煤气化渣的改性机理,结果表明,不同盐类激发剂对煤气化渣的激发效果存在差异,硫酸钠的激发效果最佳。CHANG 等[15]研究了硫酸含量和浓度对 CGS 活性的影响,通过扫描电子显微镜、核磁共振、X 射线衍射和热重分析等方法,分析了水化机理,结果表明,硫酸浓度及其与煤气化渣的质量之比分别为 65%和 0.6 时,CGS 火山灰活性的激发效果最佳。屈慧升等[16]研究了硫酸钠对 CGS 的激发效果,通过煤气化渣基充填材料的凝结时间、坍落度、扩展度、泌水率、收缩率、抗压强度等指标表征其火山灰活性,结果表明,硫酸钠在煤气化渣中的质量占比为 2%时,CGS 火山灰活性最高,激发效果最佳。李祖仲等[17]研究发现,复合化学激发的效果明显优于单组分化学激发,其中硫酸钙与氢氧化钠复合激发效果最佳,复合化学激发有利于提升煤气化渣的火山灰活性,促进充填材料中水化产物的产生。刘娟红等[18]通过试验确定了单一激发剂的最优掺量,再通过正交试验确定复合激发剂的最佳配比,结果表明,当氢氧化钙(0.125%)、硫酸钙(0.625%)与聚合盐(1%)复合激发时,CGS 的激发效果最佳。

结合上述研究可知,学者们对 CGS 的活性激发研究多集中于一种或两种激发剂,对于多种激发剂的复合激发研究,也仅采用简单的正交试验,不仅研究方法单一,且对复合交互作用中各激发剂的作用效果缺乏探究,同时尚无合理的火山灰活性评估模型来预测活性激发效果。针对上述问题,本研究通过响应面法研究了 4 种激发剂交互作用对 CGS 火山灰活性的影响规律,并建立了相应的激发效果预测模型。研究结果可为 CGS 的火山灰活性复合激发优化设计提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 煤气化渣

本试验所用 CGS 取自陕西某化工企业,微观形貌由扫描电子显微镜测量,CGS 样品及 SEM 图像如图 1 所示。采用激光粒度分析仪测试 CGS 的粒度分布,如图 2 所示。化学成分由 X 射线荧光光谱仪测量,密度和含水率的测试方法分别参照《水泥密度测定方法》(GB/T 208—2014)[19]、《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596—2017)[20],测量结果见表 1。理化特性分析表明,CGS 具有潜在的火山灰活性。



(a) CGS 样品 (b) SEM 图像

图 1 CGS 样品及 SEM 图像

Fig.1 CGS samples and SEM images

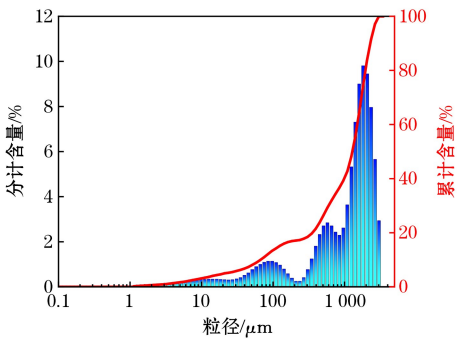


图 2 CGS 的粒径分布曲线

Fig.2 Particle size distribution curve of CGS

表 1 CGS 的化学成分和物理性质

Table 1 Chemical composition and physical properties of CGS

SiO_2/%	CaO/%	Al_2O_3/%	Fe_2O_3/%	其他/%	密度/(g/cm³)	比表面积/(m²/kg)	含水率/%
52.71	18.62	11.62	6.22	10.83	1.55	683	11.4

1.2 激发剂

在激发剂的选择过程中,需要考虑多种因素,如激发剂对 CGS 的激发效果、试验过程的安全性,以及激发剂对人体和生态环境的影响,应确保无危害、

无污染,此外,还需关注经济性,尽量选择成本较低且性价比高的激发剂。CGS 的化学成分与硅酸盐材料类似,因此在选择激发剂时,可以考虑参照水泥、粉煤灰等硅酸盐类材料所用的激发剂来选择[21-22]。本研究最终选择 4 种激发剂:电石渣、脱硫石膏、元明粉和水玻璃,激发剂的化学成分见表 2。

表 2 激发剂的化学成分

Table 2 Chemical composition of activators %

激发剂名称	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	Na_2SO_4	Na_2SiO_3	其他
电石渣	2.80	93.60	1.10	0.58	1.02	—	—	0.90
脱硫石膏	1.77	44.74	0.64	0.26	51.43	—	—	1.16
元明粉	—	—	—	—	—	95	—	5.00
水玻璃	—	—	—	—	—	—	95	5.00

1.3 激发过程

CGS 在高温环境中形成,其内部硅酸盐、铝酸盐等矿物多以玻璃相或粗晶体形式存在,反应活性较低[7]。为激发 CGS 的活性,本研究采用机械粉磨的方法,施加剪切、弯曲、压缩等机械力作用于 CGS,以诱导其物理性质变化。同时,在机械粉磨过程中添加激发剂,促进 CGS 内部晶体结构的化学键断裂,从而加快其与其他物质的化学反应,提升 CGS 的活性。

试验中所用 CGS 先经筛分、烘干,再按照其与铁球 1∶1 的体积比放入球磨罐,随后添加一定比例的激发剂,最后经行星式球磨机以 500 r/min 研磨 100 min,形成改性 CGS 微粉。CGS 的激发过程如图 3 所示。

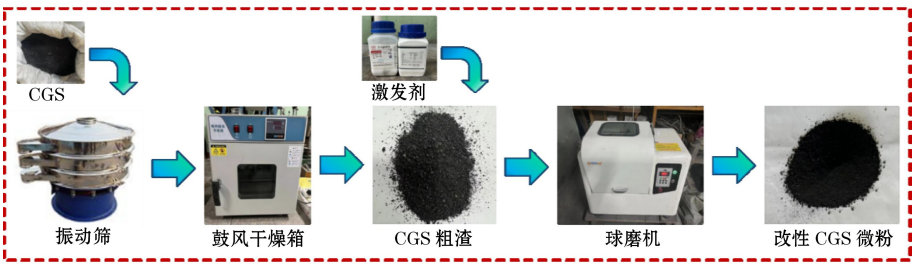


图 3 CGS 的激发过程

Fig.3 Excitation process of CGS

1.4 试验设计

本研究采用 Design-Expert 软件中的 Box-Behnken 设计方法确定 4 种不同激发剂在 CGS 复合化学激发中的最佳配比[23-24],研究分析电石渣、脱硫石膏、元明粉和水玻璃 4 种激发剂复合激发的各自掺量对 CGS 的 3 d 活性指数、7 d 活性指数和 28 d 活性指数的影响规律[25]。根据 Box-Behnken 设计原理,采用 4 因素 3 水平的设计方法,通过式(1)进行编码值的转换。

$$Z_i=\frac{L_i-L_0}{\Delta L_i} \tag{1}$$

式中:Z_i 为编码值;L_i 为自变量;L_0 为自变量在中心点的值;ΔL_i 为自变量变化步长。

自变量与响应值之间的相关性可以用二阶多项式表达,如式(2) 所示。

$$y(x)=a_0+\sum_{i=1}^{n}a_i l_i+\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n}a_{ij}l_i l_j+\sum_{i=1}^{n}a_{ii}l_i^2 \tag{2}$$

式中:$y(x)$ 为目标函数值;l_i 为变量,$i=1,2,3,\cdots,n$;a_0、a_i、…、a_{ii}、a_{ij} 为待定系数。

采用方差分析法,通过多元相关系数(R^2 和 R_a^2)评估所提出的多项式模型(见式(3) 和式(4))的一致性。为了验证模型的精度,进行统计显著性检验,其检验公式如式(5)[26] 所示。

$$R^2=1-\frac{S_{残差}}{S_{模型}+S_{残差}} \tag{3}$$

$$R_a^2=1-\frac{S_{残差}/df_{残差}}{(S_{模型}+S_{残差})/(df_{模型}+df_{残差})} \tag{4}$$

$$AP=\frac{\max(n)-\min(n)}{\sqrt{\sigma^2 Y}} \tag{5}$$

式中:df 为自由度;S 为平方和;n 为试验次数;AP 为精密度;σ^2 是残余均方;Y 是活性指数。

本试验共有 4 个影响因素,每个因素 3 个水平。根据 Box-Behnken 设计方法,试验设计了 29 组试验方案,响应面分析的因素与水平见表 3,试验设计方案见表 4。

表 3 响应面分析的因素与水平

Table 3 Factors and levels of respond surface analysis

编码值	电石渣掺量 A/%	脱硫石膏掺量 B/%	元明粉掺量 C/%	水玻璃掺量 D/%
−1	0.5	0	2.0	4
0	1.0	1	2.5	7
1	1.5	2	3.0	10

表 4 响应面试验设计方案

Table 4 Design schemes of response surface test

方案	A/%	B/%	C/%	D/%
1	1.0	1	2.5	7
2	1.0	1	2.5	7
3	1.5	2	2.5	7
4	1.0	1	3.0	4
5	1.0	2	2.5	4
6	0.5	1	3.0	7
7	1.5	1	2.5	10
8	1.0	2	2.5	10
9	0.5	0	2.5	7
10	1.0	2	3.0	7
11	1.0	0	3.0	7
12	1.0	0	2.0	7
13	1.5	0	2.5	7
14	0.5	2	2.5	7
15	1.0	1	2.0	4
16	1.0	1	2.5	7
17	1.0	1	2.0	10
18	1.5	1	2.5	4
19	1.0	0	2.5	10
20	1.0	1	3.0	10
21	0.5	1	2.0	7
22	1.0	1	2.5	7
23	0.5	1	2.5	10
24	1.5	1	2.0	7
25	0.5	1	2.5	4
26	1.0	0	2.5	4
27	1.0	1	2.5	7
28	1.5	1	3.0	7
29	1.0	2	2.0	7

1.5 火山灰活性评估

火山灰活性评估的主要依据:火山灰质材料与水混合时不会发生水化反应,但经物理和化学方式激发后,在碱性溶液中可发生水化反应,生成水硬性物质并产生硬化胶结特性。随着技术手段的进步,火山灰活性评估方法多种多样,例如通过火山灰质材料与水混合后的水化热量进行评估的水化反应热法[27];将火山灰质材料置于酸或碱溶液中,经一段时间反应后,通过测量溶液中硅铝离子的浓度进行评估的酸碱溶出法[28];以及将火山灰质材料作为掺合料制备成试样,以抗压强度比的形式表示试样的活性指数[20]等。这些方法为火山灰活性的评估提供了多样化选择。

本研究采用活性指数表征法,试验中所用样品由水泥、改性 CGS 微粉、煤矸石、激发剂和水组成,其中水泥∶改性 CGS 微粉∶煤矸石∶水为 1∶7∶2∶2.5,其中煤矸石粗(10～15 mm)、中(5～10 mm)、细(0～5 mm)比例为 1∶1∶3,随后将料浆浇筑到 Φ50 mm×100 mm 的圆柱形模具中,并置于温度为(20±3) ℃、湿度保持为(90±5)%的养护室养护 24 h,然后取出样品继续养护至 3 d、7 d 和 28 d。最后在进行单轴压缩试验时,采用压力为 100 kN 的电子万能试验机对试件进行抗压强度测试。加载试验开始时,采用加载速率为 0.1 mm/min 的位移加载方式缓慢加载至 0.5 kN,然后采用速率为 0.6 mm/min 的位移加载方式对试样加载至失效;最后根据《用于水泥和混凝土的粉煤灰》(GB/T 1596—2017)[20]提出的活性指数表征火山灰活性,其计算公式如下。

$$A_{28}=\frac{R'}{R'_0}\times 100\% \tag{6}$$

式中:A_{28}为 28 d 活性指数,%;R'为试验试样 28 d 抗压强度,MPa;R'_0为对比试样 28 d 抗压强度,MPa。

3 d、7 d 活性指数同理。

2 活性激发效果评估模型构建与分析

2.1 评估模型建立

响应面试验结果见表 5。

表 5 响应面试验结果

Table 5 Results of response surface test %

方案	3 d 活性指数	7 d 活性指数	28 d 活性指数
1	166.67	136.65	130.4
2	177.16	132.77	129.6
3	182.10	138.35	109.0
4	195.06	118.20	113.2
5	174.69	121.85	107.7
6	175.31	125.73	98.3
7	226.54	143.93	98.8
8	212.96	138.84	127.2
9	160.49	124.76	96.2
10	183.33	123.54	131.4
11	187.65	122.82	106.2
12	175.93	126.94	116.5
13	175.31	138.59	104.0
14	179.63	139.56	99.1
15	219.75	122.57	132.3
16	188.89	133.98	128.2
17	248.15	133.50	111.0
18	167.28	128.40	116.3
19	222.22	135.44	104.4
20	236.42	127.91	140.6
21	188.89	129.61	106.5
22	179.63	137.86	130.2
23	214.20	140.78	113.2
24	201.85	140.53	105.9
25	170.37	127.18	88.1
26	174.69	117.47	128.0
27	182.10	139.56	126.4
28	160.49	136.41	116.5
29	227.16	128.40	108.5

本试验利用 Design-Expert 软件对表 5 中的试验数据进行多元回归拟合,形成了 3 d、7 d 和 28 d 活性指数相对应的四元二次回归方程模型,并计算出各模型的多元相关系数、变异系数和精密度等指标,从而分析回归模型的适应性。回归模型误差统计分析见表 6。

表 6 回归方程误差统计分析

Table 6 Error statistical analysis of regression equation

响应量	回归方程	多元相关系数 R^2	多元相关系数 R_a^2	变异系数 CV/%	精密度 AP
3 d 活性指数	$178.89+2.06A+5.30B-10.29C+21.55D-3.09AB-6.95AC+3.86AD-13.89BC-2.31BD+3.24CD-8.32A^2-1.61B^2+16.37C^2+24.16D^2$	0.914 6	0.829	5.19	12.512
7 d 活性指数	$136.16+3.22A+2.04B-2.25C+7.06D-3.76AB-0.060AC+0.48AD-0.18BC-0.24BD-0.31CD+3.18A^2-3.98B^2-6.53C^2-4.04D^2$	0.926 5	0.853	2.18	14.318
28 d 活性指数	$128.96+4.09A+2.30B+3.13C+1.80D+0.53AB+4.70AC-10.65AD+8.30BC+10.77BD+5.17CD-18.45A^2-7.66B^2-5.07C^2-5.83D^2$	0.959 4	0.919	3.12	16.563

试验选用多元相关系数 R^2 对模型的显著性进行评估,R^2 表示响应值与实测值之间的差异程度,其取值范围为 0～1,R^2 越大说明相关性越好,R^2 为 1 时表示两者完全相同。当 R^2 和 R_a^2 这两个值高且相差小于 0.2 时,回归模型更显著,若这两项指标数值偏低且相差较大时,可能预示着有其他关键因素在起作用。变异系数 CV 是标准差与响应值均值的比值,$CV<10\%$ 表示试验的可信度和精确度高。精密度 AP 是有效信号与噪声的比值,如果 $AP>4$,则视为合理[29]。从表 6 可以看出,拟合的回归方程符合上述标准,表现出良好适应性。

2.2 评估模型方差分析与残差分析

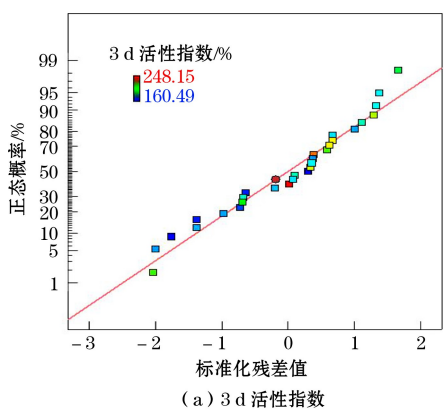
对回归方程模型进行方差分析,结果见表 7。F 值和 P 值均为统计量,分别表示自变量与因变量之间的关系和回归模型的显著性,F 值越大、P 值越小说明相关系数越显著[30-31]。在回归方程的方差分析中,模型的 P 值>F 值<0.01 说明回归模型达到了极显著水平,P 值>F 值<0.05 说明回归模型显著,P 值>F 值>0.05 表明回归模型不显著。由此可知,3 组回归方程均极其显著,表明活性指数的实测值和预测值之间具有较好的拟合度,3 组模型均可用于不同龄期活性指数的分析和预测。

表 7 回归方程方差分析

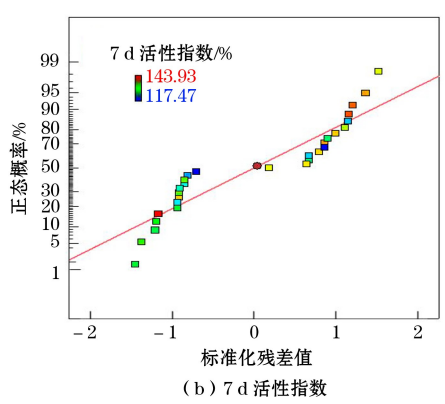
Table 7 Variance analysis of regression equation

数据来源	3 d 活性指数 F 值	3 d 活性指数 P 值>F 值	7 d 活性指数 F 值	7 d 活性指数 P 值>F 值	28 d 活性指数 F 值	28 d 活性指数 P 值>F 值	显著水平
模型	15.62	<0.000 1	12.61	<0.000 1	23.66	<0.000 1	显著
A	3.84	0.032 9	15.15	0.001 6	16.00	0.001 3	
B	8.71	0.015 1	6.12	0.026 8	5.06	0.041 1	
C	16.46	0.002 5	7.38	0.016 7	9.34	0.008 6	
D	41.17	<0.000 1	73.05	<0.000 1	3.10	0.100 2	
净误差	2.84	0.214 1	1.08	0.512 4	5.90	0.050 9	不显著

残差分析能够检验模型与数据的相关性。通过残差值分析回归方程模型可以检验模型的合理性,假设不考虑试验结果中的异常点,残差值应当遵循正态分布规律[32]。为检验各回归模型的合理性和可靠性,采用标准化残差进行分析。各回归模型的残差正态分布如图 4 所示。由图 4 可知,3 d 和 28 d 活性指数的模型标准化残差值均在±3 范围内,7 d 活性指数的模型标准化残差值在±1.5 范围内,表明各试验数据点均是随机分布的,呈现出无规律的特征,证明了试验取点的合理性。



(a) 3 d 活性指数



(b) 7 d 活性指数

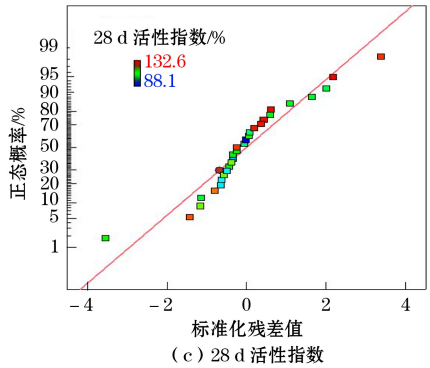


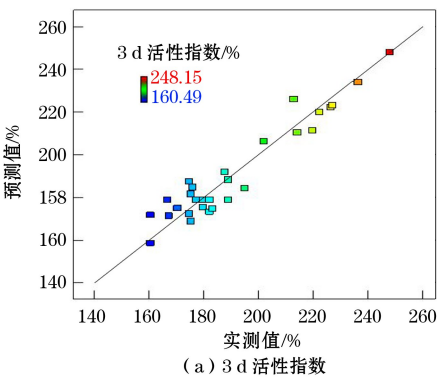
图 4 各回归模型的残差正态分布

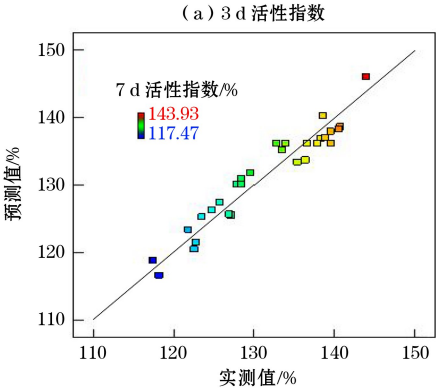
Fig.4 Residual normal distribution of each regression model

另外,从图中可以观察到,各个散点均匀分布在一条直线周围,只有极少数点发生偏离,表明所有模型的残差均符合正态分布的规律,且在拟合阶段并未出现任何异常数据点。因此拟合的四元二次多项式模型能够合理解释各个自变量与因变量之间的关系。

2.3 模型验证

实测值与模型预测值对比如图 5 所示。若模型拟合度较好,即实测值与预测值接近,各个散点近似直线分布且均匀分布在直线 $y=x$ 附近。由图 5 可知,3 组回归方程计算的预测值与实测值匹配度较高,散点基本均匀分布在直线 $y=x$ 附近,表明回归模型的预测值较为准确,回归模型契合度较高,拟合效果较好,试验结果的误差较小。综上所述,可以通过拟合的模型分析 CGS 的 3 d、7 d 和 28 d 活性指数。





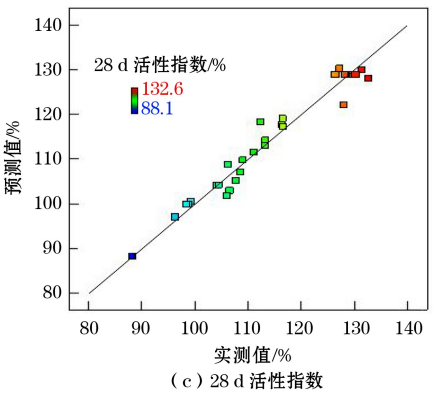


图 5 实测值与模型预测值对比

Fig.5 Comparison between the measured value and the predicted value of the model

3 激发剂交互作用分析

Design-Export 软件可以根据四元二次多项式模型绘制四个水平因素交互作用对应响应值的二维等高线图和三维响应曲面。这些响应面图可用于分析当两因素保持恒定的情况下,其余两因素交互作用对响应值产生的影响[33-34]。在图中,红色部分代表响应值的最大局部,蓝色部分代表响应值的最小局部。

三维响应曲面可以直观地描述各因素之间的交互作用对响应值的影响规律,响应曲面的倾斜程度和等高线图的密集程度反映了各影响因素交互作用的显著性大小,响应曲面越陡,等高线越密集,说明各因素间的交互作用影响越显著;响应曲面越平缓,等高线越稀疏,说明各因素间的交互作用越微弱。通过响应曲面的陡缓程度和等高线的疏密,可以判断各因素交互作用的显著性程度[35]。

3.1 交互作用对 3 d 活性指数的影响

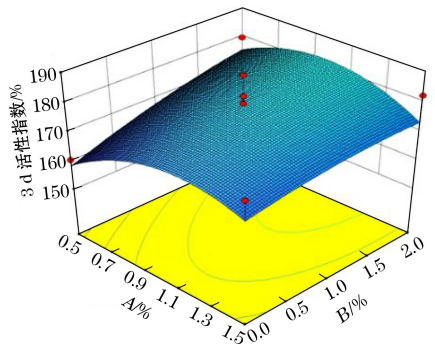
从表 5 可以看出,各因素对 3 d 活性指数的影响依次为:$D>C>B>A$,其中 D 的 F 值最大、P 值最小,表明这项指标影响最显著,A 的 F 值最小、P 值最大,影响最微弱。图 6 为不同因素交互作用对 3 d 活性指数影响的响应曲面和等高线图。

由图 6(a)和图 6(b)可知,当 B 一定时,随着 A 的增加,3 d 活性指数先升高后降低。A 为任意水平时,随着 B 的增加,3 d 活性指数均逐步升高,且增长速率逐渐降低。响应曲面陡峭程度较小,A 和 B 对 3 d 活性指数影响较弱,主要原因是 A 和 B 微溶于水,在早期时,只有少部分成分可以溶解于体系中,并对 CGS 产生解离作用,因此,A 和 B 对 3 d 活

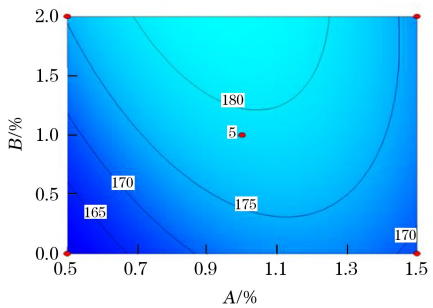
性指数的影响较弱,但根据响应曲面和等高线疏密程度可知,B 对 3 d 活性指数影响大于 A[36]。

由图 6(c)和图 6(d)可知,当 B 一定时,随着 C 的增加,3 d 活性指数逐渐降低,这表明 C 对 3 d 活性指数的提升并非越多越好,原因是硫酸钠易溶于水,会与体系中的氢氧化钙反应生成石膏,石膏具有膨胀性,会在体系内部产生膨胀力造成裂纹,导致抗压强度降低。由等高线的疏密程度可知,C 对 3 d 活性指数的影响大于 B。在等高线的右下角,B 和 C 均为 2%时,3 d 活性指数达到最大值。

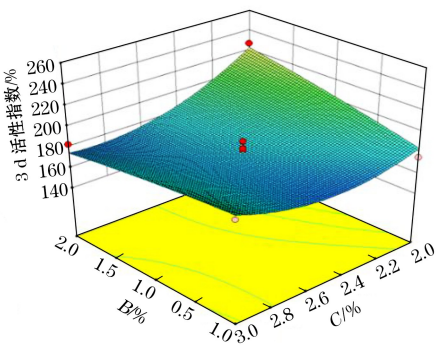
由图 6(e)和图 6(f)可知,C 为任意水平时,随着 D 的增加,3 d 活性指数逐步升高,且增长速率逐渐升高。这主要是因为 D 呈碱性,易溶于水,可以使体系中的碱性增强,促进氢氧根离子瓦解 CGS 中的硅氧和铝氧四面体,进而释放出硅铝离子参与水化反应并生成水化产物[37-38]。由等高线的疏密程度可知,D 对 3 d 活性指数影响大于 C,且在 C 为 2%、D 为 10%时,3 d 活性指数达到最大值。综上所述,各因素对 3 d 活性指数的影响依次为:$D>C>B>A$。



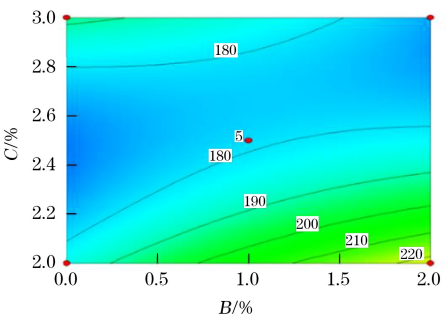
(a) A 和 B 对 3 d 活性指数影响的响应曲面



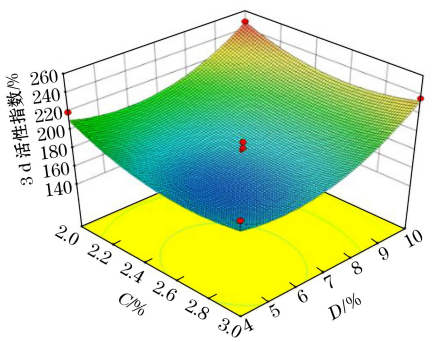
(b) A 和 B 对 3 d 活性指数影响的等高线图



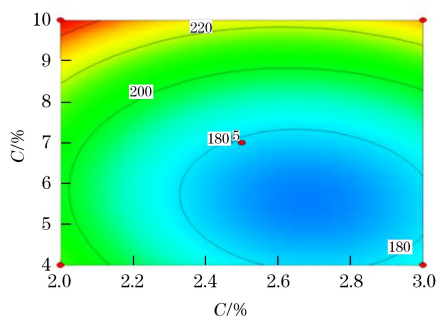
(c) B 和 C 对 3 d 活性指数影响的响应曲面



(d) B 和 C 对 3 d 活性指数影响的等高线图



(e) C 和 D 对 3 d 活性指数影响的响应曲面



(f) C 和 D 对 3 d 活性指数影响的等高线图

图 6 不同因素交互作用对 3 d 活性指数影响的响应曲面和等高线图

Fig.6 Response surfaces and contour plots of the interaction of different factors on 3 d activity index

3.2 交互作用对 7 d 活性指数的影响

从表 5 可以看出,各因素对 7 d 活性指数的影响依次为:$D>A>C>B$。图 7 为不同因素交互作用对 7 d 活性指数影响的响应曲面和等高线图。

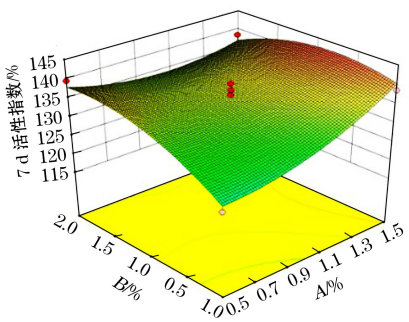
由图 7(a)和图 7(b)可知,随着 A 的增加,7 d 活性指数随之升高,这是因为 A 中的氧化钙开始逐

渐与水反应生成氢氧化钙,大量氢氧根离子有利于瓦解 CGS 中的硅氧、铝氧四面体结构,使 Si—O—Si、Si—O—Al 和 Al—O—Al 键断裂,使更多硅铝离子进入体系中参与水化反应,强度提高,7 d 活性指数升高。

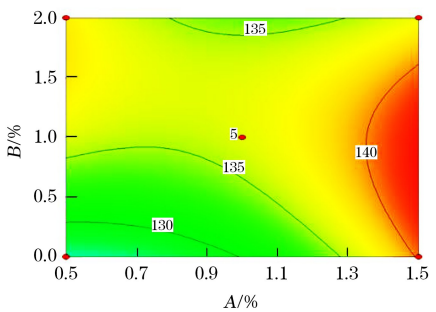
当 A 较低时,7 d 活性指数随 B 的增加而逐渐升高,当 A 较高时,7 d 活性指数随 B 的增加缓慢降低。原因是 A 较低时,对 CGS 的活性激发有限,产生的水化产物较少,B 的增加会促进 CGS 解离,同时生成石膏填充在剩余孔隙中,使强度提高,活性指数升高,而当 A 较高时,会促进 CGS 中硅铝离子反应生产大量水化产物填充孔隙,而 B 的增加会产生更多石膏,在充填材料内部形成较强膨胀力,形成裂纹导致强度降低,7 d 活性指数降低。等高线疏密程度表明,A 对 7 d 活性指数影响大于 B。

由图 7(c)和图 7(d)可知,随着 C 的增加,7 d 活性指数先升高后降低,当 B 和 C 分别约为 1.25%和 2.4%时,7 d 活性指数达到最大值。等高线疏密程度表明,C 对 7 d 活性指数影响大于 B。

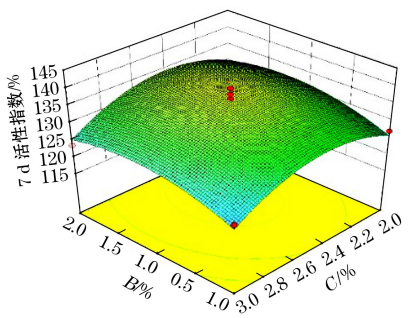
由图 7(e)和图 7(f)可知,7 d 活性指数随着 D 的增加而升高,增长速率逐渐降低,C 约为 2.4%时,D 对 7 d 活性指数的影响最显著。等高线疏密程度表明,D 对 7 d 活性指数影响大于 C。



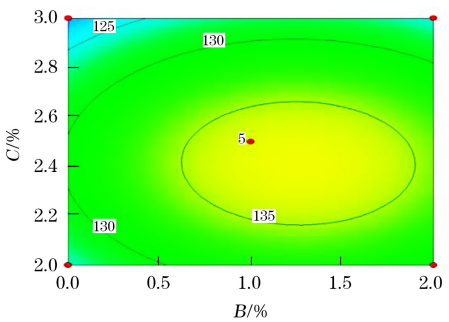
(a) A 和 B 对 7 d 活性指数影响的响应曲面



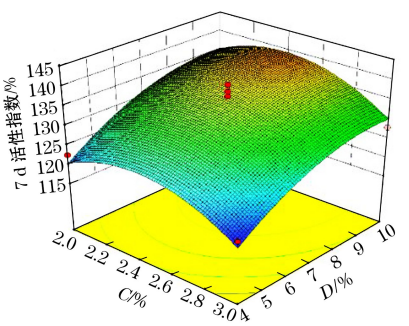
(b) A 和 B 对 7 d 活性指数影响的等高线图



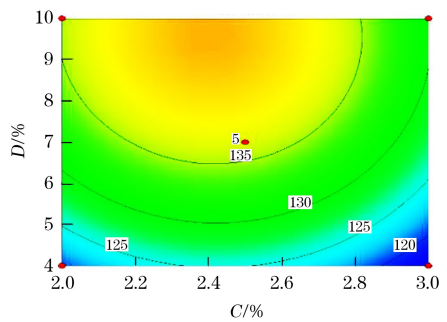
(c) B 和 C 对 7 d 活性指数影响的响应曲面



(d) B 和 C 对 7 d 活性指数影响的等高线图



(e) C 和 D 对 7 d 活性指数影响的响应曲面



(f) C 和 D 对 7 d 活性指数影响的等高线图

图 7 不同因素交互作用对 7 d 活性指数影响的响应曲面和等高线图

Fig.7 Response surfaces and contour plots of the interaction of different factors on 7 d activity index

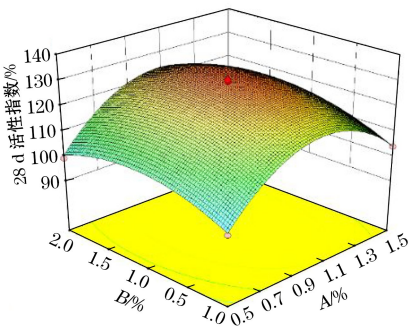
3.3 交互作用对 28 d 活性指数的影响

从表 5 可以看出,各因素对 28 d 活性指数的影响依次为:$A>C>B>D$。图 8 为不同因素交互作用对 28 d 活性指数影响的响应曲面和等高线图。

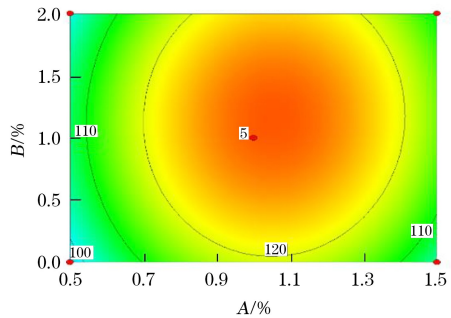
由图 8 可知,28 d 活性指数随着各个因素的掺量增加呈现先升高后降低的趋势。28 d 活性指数升高

的原因是随着激发剂掺量的增加,激发剂会促进 CGS 解离硅铝离子参与水化反应,同时促进水化反应的进行,生成更多水化产物,有效调节充填材料的孔结构[39],降低有害孔隙数量,以提高抗压强度,提升 28 d 活性指数。而激发剂掺量过多造成 28 d 活性指数降低的原因是水化反应生成的氢氧化钙和水化硅酸钙等水化产物会包裹在 CGS 表面,阻碍硅铝离子析出参与反应,且激发剂掺量越多,生成的水化产物越多,孔隙空间不足会导致充填材料内部产生向外的膨胀力,产生微小裂纹造成强度降低,28 d 活性指数降低。

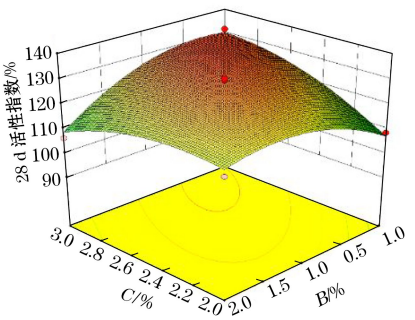
28 d 活性指数较 3 d 和 7 d 活性指数增幅不大的原因是后期的水化反应进程基本完成,新生成的水化产物基本稳定。由等高线图可知,当 A、B、C 和 D 分别为 1.05%、1.1%、2.75%和 8%时,28 d 活性指数达到最大值。等高线疏密程度也反映了各因素对 28 d 活性指数的影响依次为:$A>C>B>D$。



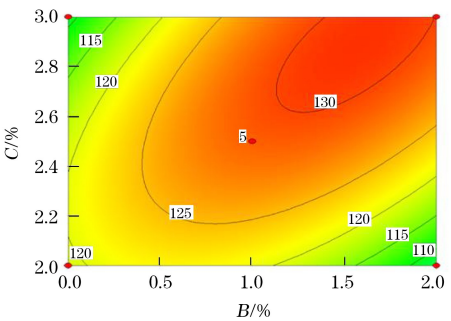
(a) A 和 B 对 28 d 活性指数影响的响应曲面



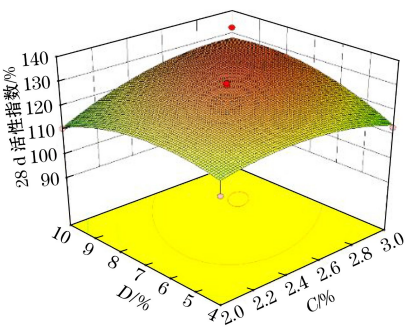
(b) A 和 B 对 28 d 活性指数影响的等高线图



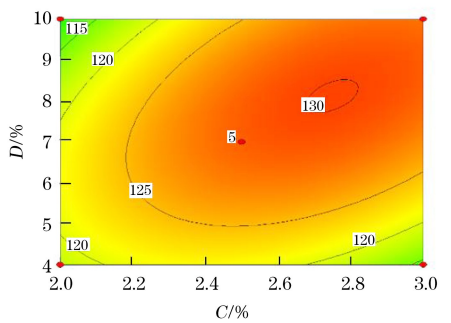
(c) B 和 C 对 28 d 活性指数影响的响应曲面



(d) B 和 C 对 28 d 活性指数影响的等高线图



(e) C 和 D 对 28 d 活性指数影响的响应曲面



(f) C 和 D 对 28 d 活性指数影响的等高线图

图 8 不同因素交互作用对 28 d 活性指数的响应曲面和等高线图

Fig.8 Response surfaces and contour plots of the interaction of different factors on 28 d activity index

4 基于多目标优化的激发剂配比方案确定及试验验证

为了保证 CGS 在各个龄期都具有较好的活性,本文在拟合模型的基础上,结合各因素交互作用的分析结果,在各因素数值变化范围内,将 3 d、7 d 和 28 d 活性指数作为优化目标,利用 Numerical 功能进行多目标优化方案设置和优化计算。通过多目标优化算法,采用期望函数进行数值优化,计算公式如式(7)所示,取值范围为 0(不理想)到 1(最理想),以找到能使期望函数最大化的优化点[27]。

$$D=\left(\prod_{i=1}^{n}d_i\right)^{1/n} \tag{7}$$

式中:D 为期望满意度;n 为响应值的数量;d_i 为单一响应量的满意度。

通过对每个响应值的权重进行调整,可以改变优化目标。本文选择的优化目标是将 3 d 和 7 d 活性指数作为低响应,将 28 d 活性指数作为高响应。为了实现多目标响应优化,每个响应值均被赋予了相应的重要性(见表 8),对每个响应值进行了加权,从而得到最终的优化结果。在最佳条件下,即 A 为 0.97%、B 为 1.61%、C 为 2.55%、D 为 10%时,响应优化结果为:3 d 活性指数为 224.34%,7 d 活性指数为 138.44%,28 d 活性指数为 131.48%。将优化方案的预测值与试验的实际结果进行对比,评估模型的可靠性。

表 8 响应面优化设计

Table 8 Response surface optimization design

设置量	目标	重要性
A	在范围内	+++
B	在范围内	+++
C	在范围内	+++
D	在范围内	+++
3 d 活性指数	最大化	+++
7 d 活性指数	最大化	+++
28 d 活性指数	最大化	++++

注:"+"号越多,表示重要性程度越高。

图 9 为响应面优化结果与实测结果对比。由图 9 可知,3 d、7 d 和 28 d 活性指数的预测值与实测值绝对误差均未超过 14%,相对误差均未超过 7%,说明预测值与实测值有较高的吻合度,因此所建立的预测模型具有可靠性。

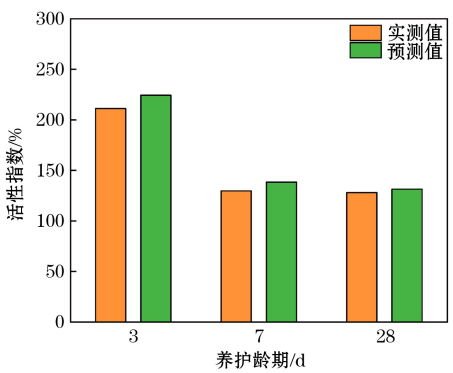


图 9 响应面优化结果与实测结果对比

Fig.9 Comparison of response surface optimization results and measured results

5 结论

本文通过响应面法研究了 4 种激发剂交互作用对 CGS 活性指数的影响规律,并建立了相应的活性指数回归方程和三维响应曲面,此模型在试验范围内能较为准确地预测试验结果,得出以下结论。

(1) 基于响应面的 Box-Behnken 的试验设计方法,建立了 CGS 各龄期活性指数的回归模型,结合方差分析可知,各个模型的多元相关系数均接近 1,说明模型的拟合效果较好。同时通过对拟合精度分析、残差分析、预测值和实测值对比分析,进一步验证了所建立的各个活性指数回归模型具有良好的拟合效果。

(2) CGS 的火山灰活性不仅受电石渣、脱硫石膏、元明粉和水玻璃等单一因素的影响,而且还受 4 个因素交互作用的影响,其中 3 d、7 d、28 d 活性指数均为三元二次回归方程。结合方差分析发现,脱硫石膏和元明粉的交互作用对 3 d 活性指数影响显著,电石渣和脱硫石膏的交互作用对 7 d 活性指数影响显著,电石渣和水玻璃的交互作用以及脱硫石膏和水玻璃的交互作用对 28 d 活性指数影响显著。

(3) 基于各龄期的响应曲面和等高线图的分析可知,各因素对 3 d 活性指数的影响依次为:水玻璃>元明粉>脱硫石膏>电石渣,对 7 d 活性指数的影响依次为:水玻璃>电石渣>元明粉>脱硫石膏,对 28 d 活性指数的影响依次为:电石渣>元明粉>脱硫石膏>水玻璃。

(4) 利用 Design-Expert 的 Numerical 功能对多目标进行优化,获得复合化学激发的最优配比:电石渣、脱硫石膏、元明粉和水玻璃的掺量分别为 0.97%、1.61%、2.55%和 10%,3 d、7 d 和 28 d 活性指数的预测值与实测值的绝对误差均未超过 14%,相对误差均未超过 7%,说明回归模型具有可靠性。

参考文献(References):

[1] TIAN Yi, XIE Zonglin, XUE Kaiwei, et al. The role of coal gasification slag in cement paste with and without polycarboxylate superplasticizer and its rheology [J]. Construction and Building Materials, 2023, 373: 130852.

[2] KARIMIPOUR Arash, EDALATI Mahmoud, BRITO Jorge. Influence of magnetized water and water/cement ratio on the properties of untreated coal fine aggregates concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 122: 104121.

[3] 王利峰.我国煤气化技术发展与展望[J].洁净煤技术,2022,28(2):115-121.
WANG Lifeng. Development and prospect of coal gasification technology in China[J]. Clean Coal Technology, 2022,28(2):115-121.

[4] 王辅臣,于广锁,龚欣,等.大型煤气化技术的研究与发展[J].化工进展,2009,28:173-180.
WANG Fuchen, YU Guangsuo, GONG Xin, et al. Research and development of large-scale coal gasification technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2009,28:173-180.

[5] 张丽宏,金要茹,程芳琴.煤气化渣资源化利用[J].化工进展,2023,42(8):1-13.
ZHANG Lihong, JIN Yaoru, CHEN Fangqin. Resource utilization of coal gasification slag[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2023,42(8):1-13.

[6] 冯向港,葛奋飞,张印民,等.煤气化渣高值化利用的研究进展及应用展望[J].洁净煤技术,2023,29(11):1-11.
FENG Xianggang, GE Fenfei, ZHANG Yinmin, et al. Research progress and application prospect of high-value utilization of coal gasification slag [J]. Clean Coal Technology,2023,29(11):1-11.

[7] 刘艳丽,李强,陈占飞,等.煤气化渣特性分析及综合利用研究进展[J].煤炭科学技术,2022,50(11):251-257.
LIU Yanli, LI Qiang, CHEN Zhanfei, et al. Research progress characteristics analysis and comprehensive utilization of coal gasification slag[J]. Coal Science and Technology,2022,50(11):251-257.

[8] 高海洋,梁龙,靳开宇,等.煤气化渣资源化利用综述[J].煤炭科学技术,2024,52(8):192-208.
GAO Haiyang, LIANG Long, JIN Kaiyu, et al. Review on resource utilization of coal gasification slag[J]. Coal Science and Technology,2024,52(8):192-208.

[9] SU Sifei, TAHIR Mudassir Hussain, CHENG Xingxing, et al. Modification and resource utilization of coal gasification slag-based material:A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2024,12(2):112112.

[10] METEKONG Jordan Valdès Sontia, KAZE Cyriaque Rodrigue, DEUTOU Juvenal Giogetti, et al. Evaluation of performances of volcanic-ash-laterite based blended geopolymer concretes:mechanical properties and durability [J]. Journal of Building Engineering,2021,34:101935.

[11] SHI Da, ZHANG Jianbo, HOU Xinjuan, et al. Occurrence mode and molecular structure model of unburned carbon in coal gasification fine slags[J]. Fuel,2022,323:124364.

[12] AHMAD Shamsad, MOHAISEN Khaled Own, ADEKUNLE Saheed Kolawole, et al. Influence of admixing natural pozzolan as partial replacement of cement and microsilica in UHPC mixtures[J]. Construction and Building Materials,2019,198:437-444.

[13] 郭航昊,王冀,马志斌,等.煤气化渣玻璃体组成和含量对其碱激发反应活性的影响[J].洁净煤技术,2023,29(7):87-94.
GUO Hanghao, WANG Ji, MA Zhibin, et al. Influence mechanism of composition and content of glassy phase on cementitious reactivity of coal gasification slag[J]. Clean Coal Technology,2023,29(7):87-94.

[14] YANG Pan, LIU Lang, SUO Yonglu, et al. Physical-chemical coupling excitation of low activity coal gasification slag solid waste and its application as a backfill cementitious material[J]. Construction and Building Materials, 2023, 401:132973.

[15] CHANG Ruiqi, ZHANG Jianbo, LI Huiquan, et al. Preparation and characterization of cementitious materials based on sulfuric-acid-activated coal gasification coarse slag [J]. Construction and Building Materials,2024,426:136164.

[16] 屈慧升,索永录,刘浪,等.改性煤气化渣基矿用充填材料制备与性能[J].煤炭学报,2022,47(5):1958-1973.
QU Huisheng, SUO Yonglu, LIU Lang, et al. Preparation and properties of modified coal gasification slag-based filling materials for mines[J]. Journal of China Coal Society,2022, 47(5):1958-1973.

[17] 李祖仲,关羽,赵红艳,等.碱-盐复合激发煤气化粗渣的水泥胶砂强度特性[J].材料科学与工程学报,2019,37(1):119-125+137.
LI Zuzhong, GUAN Yu, ZHAO Hongyan, et al. Strength characteristics of cement mortar with coal gasification coarse slag under alkali-salt compound activation[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37 (1): 119-125+137.

[18] 刘娟红,许鹏玉,周昱程,等.改性煤气化渣用于矿山充填的试验研究[J].硅酸盐通报,2020,39(8):2528-2535.
LIU Juanhong, XU Pengyu, ZHOU Yucheng, et al. Experimental study on modified coal gasification slag used for mine filling[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020,39(8):2528-2535.

[19] 全国水泥标准化技术委员会.水泥密度测定方法:GB/T 208—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
National Technical Committee on Cement of Standardisation of China. Test method for determinging cement density: GB/T 208—2014 [S]. Beijing: Standard Press of China,2014.

[20] 全国水泥标准化技术委员会.用于水泥和混凝土中的粉煤灰:GB/T 1596—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
National Technical Committee on Cement of Standardisation of China. Fly ash used for cement and concrete: GB/T 1596—2017[S]. Beijing:Standard Press of China,2017.

[21] 栾晓风,潘志华,王冬冬.粉煤灰水泥体系中粉煤灰活性的化学激发[J].硅酸盐通报,2010,29(4):757-761+783.
LUAN Xiaofeng, PAN Zhihua, WANG Dongdong. Study on the chemical activation of fly ash in fly ash blended portland cement system[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2010,29(4):757-761+783.

[22] 张德,杨志杰,闫长旺,等.硅酸盐水泥对三元复合碱激发胶凝材料的水化影响[J].内蒙古工业大学学报(自然科学版),2022,41(3):247-254.
ZHANG De, YANG Zhijie, YAN Changwang, et al. Effect of silicate cement on hydration of tenary composite alkali-activated cementitious materials [J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology (Natural Science Edition),2022,41(3):247-254.

[23] WANG Zhenhao, ZHAO Chuanwen, HUANG Pu, et al. Modeling and response surface methodology optimization of reaction parameters for aqueous mineral carbonation by steel slag [J]. Carbon Capture Science & Technology,2024,12:100229.

[24] TU Junhong, DENG Qiulin, LUO Chenli, et al. Properties of multi-solid waste cementitious materials for highly efficient indoor formaldehyde degradation via response surface method[J]. Construction and Building Materials, 2024,435:136911.

[25] 王慧斌,崔通,陈捷,等.基于响应面法的机制砂路面混凝土配合比优化及其性能研究[J].硅酸盐通报,2024,43(5):1878-1888.
WANG Huibin, CUI Tong, CHEN Jie, et al. Mix proportion optimization and performance study of manufactured sand road concrete based on response surface methodology[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024,43(5):1878-1888.

[26] WANG Xiaoxuan, GUO Yuxia, FENG Guorui, et al. Rheological and mechanical performance analysis and proportion optimization of cemented gangue backfill materials based on response surface methodology [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30: 122482-122496.

[27] MOSTAFA N Y, EL-HEMALY S A S, AL-WAKEEL E I, et al, Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products:I:Silica fume and dealuminated kaolin[J]. Cement and Concrete Research, 2001,31:467-474.

[28] 贾耀东,阎培渝.粉煤灰中 SiO_2 在不同碱性条件下的溶出量及与火山灰活性指数的关系[J].硅酸盐学报,2009,37(7):1073+1075-1078.
JIA Yaodong, YAN Peiyu. Soluble SiO_2 content in fly ash under different alkali conditions and the relationship between the concentration and pozzolanic activity index of fly ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2009,37(7):1073+1075-1078.

[29] SRINIVASA Anil Sagar, SWAMINATHAN K, YARAGAL Subhash C. Microstructural and optimization studies on novel one-part geopolymer pastes by Box-Behnken response surface design method[J]. Case Studies in Construction Materials,2023,18:e01946.

[30] SHI Xiaoshuang, ZHANG Cong, WANG Xiaoqi, et al. Response surface methodology for multi-objective optimization of fly ash-GGBS based geopolymer mortar[J]. Construction and Building Materials,2022,315:125644.

[31] WAN Tongtong, WANG Hainian, MA Ziye, et al. Preliminary optimization design of inverted asphalt pavement structure using response surface method [J]. Construction and Building Materials,2023,390:131782.

[32] SRINIVASA Anil Saga, YARAGAL Subhash C, SWAMINATHAN K, et al. Multi-objective optimization of one-part geopolymer mortars adopting response surface method[J]. Construction and Building Materials, 2023, 409:133772.

[33] CHEN Jixi, JIA Jinqing. The effects of hardening accelerator on microstructure and mechanical performance of fly ash-cement-based materials using response surface methodology[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 94:109984.

[34] LI Maosen, LIU Huai, DUAN Ping, et al. The effects of lithium slag on microstructure and mechanical performance of metakaolin-based geopolymers designed by response surface method (RSM)[J]. Construction and Building Materials,2021,299:123950.

[35] 华心祝,常贯峰,刘啸,等.多源煤基固废充填体强度演化规律及声发射特征[J].岩石力学与工程学报,2022,41(8):1536-1551.
HUA Xinzhu, CHANG Guanfeng, LIU Xiao, et al. Strength evolution law and acoustic-emission characteristics of multi-source coal-based filling body of solid wastes[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2022, 41(8):1536-1551.

[36] TIAN Yanchao, WANG Yuli, CHAI Hucheng, et al. Study on the properties and interfacial transition zone of coal gasification slag aggregate and mineral powder geopolymer mortar [J]. Construction and Building Materials, 2024, 414:134864.

[37] MA Zhibin, SUN Yajuan, DUAN Siyu, et al. Properties and hydration mechanism of eco-friendly cementitious material prepared using coal gasification slag and circulating fluidized bed fly ash [J]. Construction and Building Materials,2024,420:135581.

[38] XIE Geng, LIU Lang, SUO Yonglu, et al. Hydration mechanism of calcium chloride modified coal gasification slag-based backfill materials [J]. Process Safety and Environmental Protection,2024,182:127-138.

[39] FU Bo, CHENG Zhenyun, WANG Dezhi, et al. Investigation on the utilization of coal gasification slag in portland cement: reaction kinetics and microstructure [J]. Construction and Building Materials,2022,323:126587.