

文章编号:2095-7386(2023)04-0065-10

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2023.04.010

基于响应曲面法的磷石膏地聚物注浆材料配比优化

何 斌,于韩滢,何一凡

(武汉轻工大学 土木工程与建筑学院,武汉 430023)

摘 要:以烘干球磨后的原状磷石膏、粉煤灰、矿渣粉为主要原料,生石灰作为激发剂,制备磷石膏地聚物注浆材料(PGGM)。采用响应曲面法中的 Box-Behnken 设计,探究磷石膏掺量、生石灰掺量、液固比对 PGGM 流动度、凝结时间和抗压强度的影响及揭示强度形成机理,构建回归模型,探究各因素及其之间交互作用的影响程度,获得性能最优配比。结果表明:三因素对各响应值影响显著,交互项存在部分显著,各因素与响应值呈二次多项式模型,各模型的回归系数 R^2 皆大于 0.99,表明模型合理且拟合性好。当磷石膏掺量为 56.08%、生石灰掺量 4.43%、液固比 0.34 时,PGGM 各项性能基本满足固化软土的相关要求。

关键词:磷石膏;地聚物注浆材料;响应曲面法;配比;激发剂

中图分类号:TU 52

文献标识码:A

Optimization of the ratio of phosphogypsum geopolymer grouting materials based on response surface method

HE Bin, YU Hanxi, HE Yifan

(School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Phosphogypsum ground polymer grouting material (PGGM) was prepared by using the original phosphogypsum, fly ash and slag powder after drying ball milling as the main raw materials and quicklime as the activator. Box-Behnken design in response surface method was used to explore the influences of phosphogypsum content, quicklime content, liquid-solid ratio on PGGM mobility, setting time and compressive strength, and reveal the formation mechanism of strength. Regression model was built to explore the influence degree of each factor and their interaction, and obtain the optimal ratio of performance. The results show that three factors have significant influence on each response value, and some interaction terms are significant. Each factor and response value are quadratic polynomial models, and the regression coefficient R^2 of each model is greater than 0.99, indicating that the model is reasonable and well fitted. When the content of phosphogypsum is 56.08%, the content of quicklime is 4.43% and the liquid-solid ratio is 0.34, the properties of PGGM basically meet the related requirements of solidified soft soil.

Key words: phosphogypsum; geopolymer grouting material; response surface method; ratio; excitant

收稿日期:2023-07-04.

作者简介:何斌(1998-),男,硕士研究生,E-mail:18571476698@139.com.

1 引言

磷石膏是硫酸分解磷矿萃取磷酸的主要副产品,每生产 1 t 磷酸将产生 3.5~5.0 t 磷石膏。我国磷石膏排放量每年新增 5 000 万 t,由于资源化利用等方面存在不足,磷石膏堆存量已达 4 亿 t^[3]。然而,目前磷石膏的综合利用率仅为 30%左右^[4]。磷石膏大量堆存不仅占用大量土地,而且会对周边土壤、水资源、大气等造成污染^[5,6]。将磷石膏作为胶凝材料用于制备土壤固化剂、矿山填充材料、墙板以及建筑材料等可实现磷石膏的有效利用^[7-9]。近年来,随着中国水运工程的发展,越来越多的磷石膏被用来制备成注浆材料固化软土地基,以此实现“以废治废”。开展大掺量磷石膏基固废材料用于固化软土的新型注浆材料,在降低注浆成本、提高磷石膏利用率、保护环境等方面具有重大意义。

近年来,关于地聚物注浆材料取代水泥基注浆材料的应用研究越来越多。刘强^[10]采用的矿渣—粉煤灰复合注浆材料能够有效地增强软土的承载能力和抗渗性。陈宇亮等^[11]采用多元固废制备注浆材料,探索水玻璃掺量和模数对注浆材料性能的影响规律。陈洁华等^[12]使用工业固废制备的地聚合物注浆材料具有凝结时间短、流动度大、结石体强度高等优点。樊路洋等^[13]对半水磷石膏复合材料进行优化后得到较好的力学性能指标。在上述使用各种工业固废制备注浆材料中,作为主体胶凝成分的固废大多选择粉煤灰、高炉矿渣以及半水磷石膏等原料,对于不掺水泥和利用原状磷石膏制备地聚物的研究很少。在本文中,我们先将原状磷石膏进行烘干后再将其进行球磨处理,然后复掺粉煤灰、矿

渣粉等,最后在生石灰的激发下制备地聚物注浆材料。考虑到材料本身性能交互作用的影响,我们利用响应曲面法对多组分、多目标的石膏地聚物注浆材料(PGGM)进行配比优化,相关结果可为 PGGM 的应用提供参考。

响应曲面设计方法(Response Surface Methodology, RSM)是通过合理的试验设计和数值分析来解决多变量问题的一种统计方法,在多组分材料系统性能优化设计方面具有广泛的应用^[14]。在本文中,我们采用响应曲面设计研究磷石膏掺量、生石灰掺量和液固比对 PGGM 的流动性、初凝和终凝时间、3 d 和 28 d 抗压强度响应值的影响,构建回归模型,探究各因素及其相互间的交互作用对 PGGM 性能的影响,并通过试验数据拟合各因素与响应值之间的关系,确定每个试验设计响应最大影响因素以及各因素之间的相互交互作用,通过多目标优化获得最优配比并进行试验验证。

2 原材料和试验方法

2.1 原材料

原状磷石膏取自湖北荆门某磷石膏堆场,呈灰色粉末状。首先使用干燥箱将磷石膏在 140 ℃干燥环境中烘干 4 h,再利用立式行星磨进行粉磨,过 200 目方孔筛备用。粉煤灰(FA)购于河南某环保材料公司,等级为一级,呈灰色超细粉末状。矿渣粉购于河南某建材公司,等级为 S95 级,呈灰白色粉末状,粒径为 1~60 μm。激发剂:生石灰(有效 CaO 质量分数为 71.16%);减水剂:聚羧酸高效减水剂,掺量为 1%时,减水率为 12%~25%;均为市售材料。各材料的化学成分(重量百分比)如表 1 所示。

表 1 几种原材料的主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of several raw materials

/%

化学组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	SO ₃
磷石膏	8.76	1.17	0.58	45.26	1.24	0.27	1.74	1.68	38.74
粉煤灰	47.68	27.15	4.93	4.62	0.39	1.47	—	—	—
矿渣粉	29.76	13.65	1.38	36.76	6.61	0.62	—	—	—

2.2 试验方法

2.2.1 制备工艺

首先将磷石膏粉末放入 JJ-5 型水泥胶砂搅拌机中,按不同配比依次加入矿渣粉、粉煤灰、生石灰、

水和减水剂进行搅拌制得 PGGM 浆液。PGGM 的制备工艺包括原材料烘干、粉磨、配料混合、成型和养护等,制备工艺流程如图 1 所示。

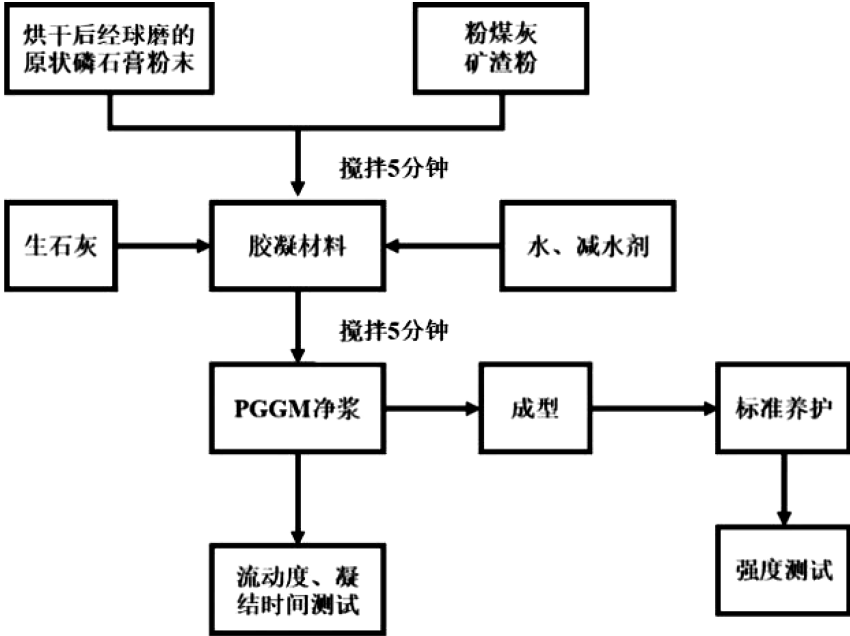


图 1 PGGM 实验室制备工艺流程

Fig. 1 Laboratory preparation process flow of PGGM

2.2.2 物理力学性能试验

①按《混凝土外加剂均质性试验方法》(GB/T 8077—2012),检测浆液的流动度。按《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法标准》(GB/T 1346—2011),检测浆液的凝结时间。②按《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2020)进行结石体强度的检测。

2.3 响应曲面法试验设计

根据前期相关试验表明,磷石膏粉末掺量、生石灰掺量和液固比对注浆材料性能影响较大。故我们将原料中磷石膏粉末和矿渣粉掺量之和固定为

85%,粉煤灰掺量固定为 15%。在此基础上,选择磷石膏粉末掺量、生石灰掺量和液固比为影响因素,分别标记为 A、B、C。各因素水平的选取来自前期单因素试验结果,详见表 2 所示。为了满足注浆材料大流动性的施工要求,每组掺入了占原料用量 1%的聚羧酸高效减水剂。采用 Design-Expert13 (DX13)软件设计了三因素、三水平和三中心点的 Box-Behnken 设计(BBD)配置,共安排 17 组试验,每组试验以 PGGM 的流动度、初凝和终凝时间、3 d 和 28 d 抗压强度为影响值,分别标记为 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 ,各响应值的试验结果如表 2 所示。

表 2 响应曲面试验设计与结果

Table 2 Design and results of response surface test

组	A/%	B/%	C	Y_1 /mm	凝结时间/min		抗压强度/MPa	
					Y_2 /初凝	Y_3 /终凝	Y_4 /3 d	Y_5 /28 d
1	50	3	0.35	276	95	170	4.275	11.628
2	60	3	0.35	260	76	158	6.385	14.714
3	55	4	0.35	269	65	135	7.037	17.039
4	55	4	0.35	266	65	132	7.21	16.901
5	55	4	0.35	269	65	135	7.214	16.752
6	55	4	0.35	268	63	134	7.26	17.041
7	60	5	0.35	269	53	124	5.196	14.115
8	55	3	0.4	281	81	155	4.647	12.332
9	60	4	0.4	278	60	135	5.455	12.524
10	55	4	0.35	269	62	135	7.021	17.038
11	50	4	0.4	288	89	152	4.457	10.946

续表

组	A/%	B/%	C	Y ₁ /mm	凝结时间/min		抗压强度/MPa	
					Y ₂ /初凝	Y ₃ /终凝	Y ₄ /3 d	Y ₅ /28 d
12	55	3	0.3	255	96	184	5.103	15.24
13	50	4	0.3	273	90	165	6.28	15.629
14	55	5	0.3	264	62	136	6.791	17.622
15	55	5	0.4	285	76	148	3.088	11.424
16	50	5	0.35	284	85	149	5.262	14.003
17	60	4	0.3	252	66	151	7.545	16.502

3 响应曲面法优化结果及分析

3.1 模型拟合及分析

采用 DX13 软件处理表 2 中试验数据,结合平方和、均方差和拟合误差等对不同模型进行非线性拟合,结果发现二次模型最优。得到的各响应值回归模型如式(1)~(5)所示,其中模型数据统计结果如表 3 所示,方差分析结果如表 4 所示,模型验证结果如表 5 所示。

流动度:

$$Y_1 = 268.20 - 7.75A + 3.75B + 11.00C + 0.25AB + 2.75AC - 1.25BC + 2.77A^2 + 1.27B^2 + 1.78C^2. \tag{1}$$

初凝时间:

$$Y_2 = 64.00 - 13.00A - 9.00B - 1.00C$$

$$- 3.25AB - 1.25AC - 7.25BC + 5.37A^2 + 7.87B^2 + 6.88C^2. \tag{2}$$

终凝时间:

$$Y_3 = 134.20 - 8.50A - 13.75B - 5.75C - 3.25AB - 0.75AC - 10.25BC + 5.53A^2 + 10.53B^2 + 11.02C^2. \tag{3}$$

3 d 抗压强度:

$$Y_4 = 7.15 + 0.5384A - 0.0091B - 1.01C - 0.544AB - 0.0667B - 0.8117C - 0.421A^2 - 1.45B^2 - 0.7932C^2. \tag{4}$$

28 d 抗压强度:

$$Y_5 = 16.95 + 0.7061A + 0.4063B - 2.22C - 0.7435AB + 0.1763AC - 0.8225BC - 1.80A^2 - 1.54B^2 - 1.26C^2. \tag{5}$$

表 3 PGGM 回归模型数据统计

Table 3 Regression model data statistics of PGGM

响应	来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	备注
Y ₁	模型	1655.64	9	183.96	96.82	<0.000 1	显著
	残差	13.30	7	1.90			
	失拟项	6.50	3	2.17	1.27	0.396 3	不显著
	自然误差	6.80	4	1.70			
	总计	1 668.94	16				
Y ₂	模型	2 914.74	9	323.86	129.54	<0.000 1	显著
	残差	17.50	7	2.50			
	失拟项	9.50	3	3.17	1.58	0.325 8	不显著
	自然误差	8.00	4	2.00			
	总计	2 932.24	16				
Y ₃	模型	4 043.64	9	444.29	107.34	<0.000 1	显著
	残差	29.30	7	4.19			
	失拟项	22.50	3	7.50	4.41	0.092 8	不显著
	自然误差	6.80	4	1.70			
	总计	4 072.94	16				

续表

响应	来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值	备注
<i>Y</i> ₄	模型	27.58	9	3.06	280.60	<0.000 1	显著
	残差	0.076 4	7	0.0109			
	失拟项	0.027 3	3	0.0091	0.7387	0.581 7	不显著
	自然误差	0.049 2	4	0.0123			
	总计	27.66	16				
<i>Y</i> ₅	模型	83.53	9	9.28	379.12	<0.000 1	
	残差	0.171 4	7	0.024 5			
	失拟项	0.105 9	3	0.035 3	2.16	0.235 8	不显著
	自然误差	0.065 5	4	0.016 4			
	总计	83.70	16				

表 4 回归模型方差分析结果

Table 4 Analysis of variance results of regression model

响应	数值	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>AB</i>	<i>AC</i>	<i>BC</i>	<i>A</i> ²	<i>B</i> ²	<i>C</i> ²
<i>Y</i> ₁	<i>F</i> 值	252.89	59.21	509.47	0.131 6	15.92	3.29	17.07	3.60	6.98
	<i>P</i> 值	<0.000 1	0.000 1	<0.000 1	0.727 5	0.005 3	0.112 6	0.004 4	0.099 5	0.033 3
<i>Y</i> ₂	<i>F</i> 值	540.80	259.20	3.20	16.90	2.50	84.10	48.66	104.45	79.61
	<i>P</i> 值	<0.000 1	<0.000 1	0.116 8	0.004 5	0.157 9	<0.000 1	0.000 2	<0.0001	<0.000 1
<i>Y</i> ₃	<i>F</i> 值	138.09	361.35	63.19	10.09	0.537 5	100.40	30.71	111.43	122.27
	<i>P</i> 值	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	0.015 6	0.4873	<0.000 1	0.000 9	<0.000 1	<0.000 1
<i>Y</i> ₄	<i>F</i> 值	212.32	0.0610	745.77	108.39	1.63	241.34	68.32	808.31	242.57
	<i>P</i> 值	<0.000 1	0.812 0	<0.000 1	<0.000 1	0.242 2	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1
<i>Y</i> ₅	<i>F</i> 值	162.94	53.93	1611.79	90.32	5.08	110.54	555.23	409.21	271.85
	<i>P</i> 值	<0.000 1	0.000 2	<0.000 1	<0.000 1	0.058 9	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1

表 5 响应模型验证

Table 5 Model validation for response

响应	流动度	初凝时间	终凝时间	3 d 抗压强度	28 d 抗压强度
标准差	1.38	1.58	2.05	0.104 5	0.156 5
平均值	270.94	73.47	146.94	5.90	14.79
<i>R</i> ²	0.992 0	0.994 0	0.992 8	0.997 2	0.998 0
调整 <i>R</i> ²	0.981 8	0.986 4	0.983 6	0.993 7	0.995 3
预测 <i>R</i> ²	0.931 3	0.943 9	0.909 0	0.981 5	0.978 5
信噪比	35.471 4	36.283 3	38.715 6	55.782 1	56.724 8
变异系数/%	0.508 7	2.15	1.39	1.77	1.06

试验选取拟合优度检验(*R*²检验)对模型的显著性进行评估测定,*R*²系数代表了响应面与真实值之间的差异程度,在 0~1 之间取值,当其值为 1 时,表示二者完全一致。而判断试验中的每个因子在模型中是否显著,则看其 *P* 值。若 *P*<0.05,则说明该因子显著,反之,则不显著;若 *P*<0.01,则说明该因子非常显著^[8]。由表 3 可知,各模型的 *P* 值均为 *P*<0.001,说明各回归模型均具有较好的显著性;失拟项 *P* 值均为 *P*>0.05,说明模型的失拟项不显著,表明了回归模型的拟合程度较高,可用回归方程代替实际点对试验结果进行分析。由表 4 可知,*A*

和 *C* 对流动度影响非常显著,*B* 对流动度影响显著,*AC* 对流动度影响显著;*A* 和 *B* 对初凝和终凝时间的影响非常显著,*C* 对终凝时间的影响非常显著,*AB* 对初凝和终凝时间影响显著,*BC* 对初凝和终凝时间影响非常显著;*A* 和 *C* 对 3 d 和 28 d 抗压强度非常显著,*AB* 和 *BC* 对 3 d 和 28 d 抗压强度影响非常显著。由表 5 可知,各模型的决定系数 *R*² 均大于 0.99,并与预测系数 *R*² 的差值均小于 0.2,表明该模型拟合效果合理且一致。所有响应模型的信噪比均大于 4,表明该模型合理,能很好地预测所定义的响应。各响应的 *C_v*(变异系数)均小于 10%,表明回

归方程对样本数据点的拟合程度高、误差较小。

3.2 各因素及其交互作用对各响应值的影响

3.2.1 流动度

根据回归模型构建 PGGM 流动度和凝结

时间的响应面图和等高线图,分析各因素对 PGGM 的流动度和凝结时间的影响,结果如图 2 所示。

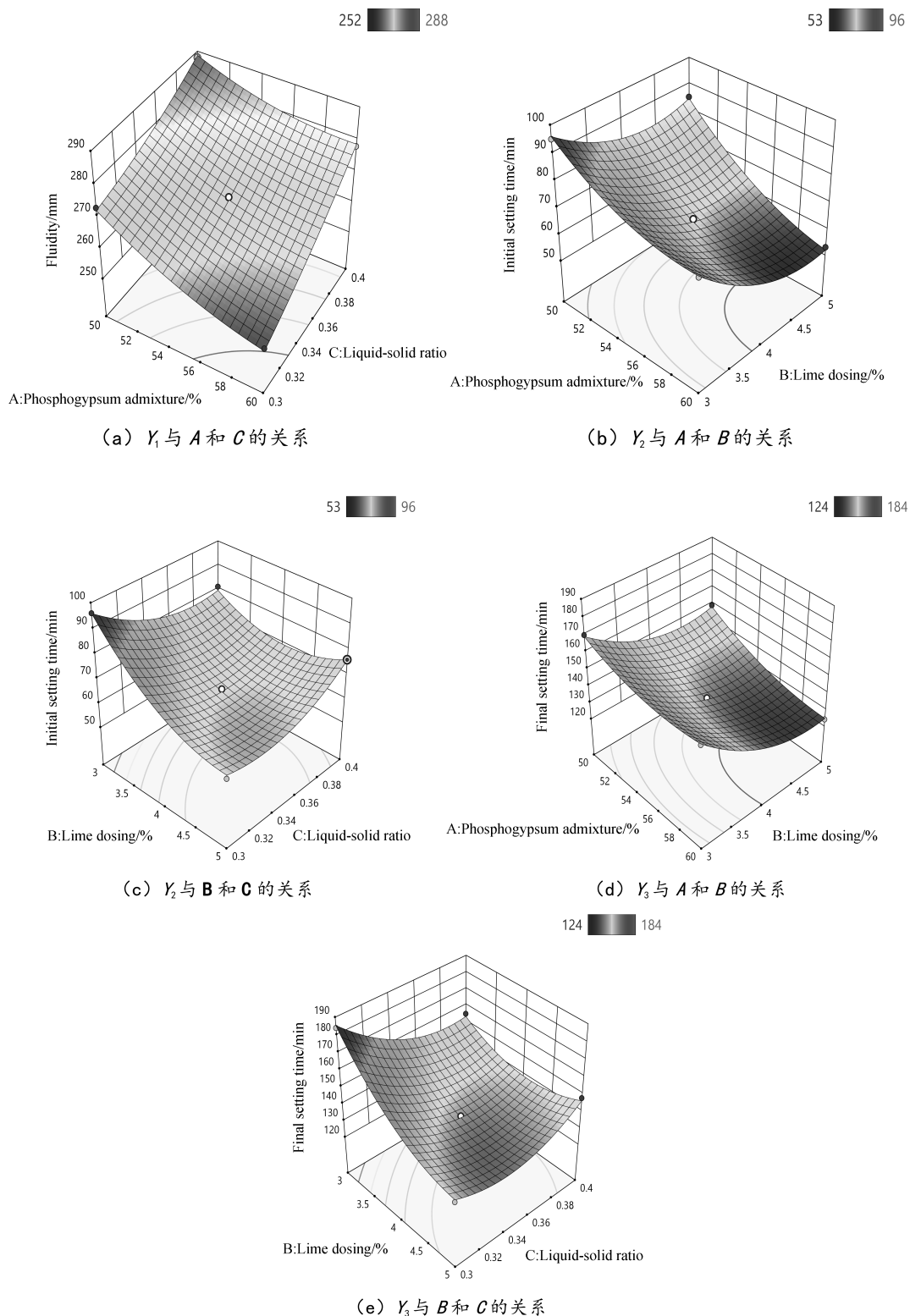


图 2 PGGM 流动度和凝结时间的响应曲面图

Fig. 2 Response surface model of fluidity and setting time of PGGM

流动度是评价 PGGM 工作性能的指标之一,影响着浆液的扩散能力。由图 2(a)可知,A 与流动度呈负相关、C 与流动度呈正相关,当 B 掺量为 4% 时浆液流动度最高。这是因为:①磷石膏经球磨后,随着 A 掺量增大,PGGM 中粉体颗粒体系整体细度提升,比表面积增大,颗粒吸附能力增强,颗粒间的自由水数量减少,摩阻力增大,导致流动度减小。②流动度随着 C 增大而增大,水的增加对浆液产生了稀释作用,故浆液流动度增大。③由图 2(a)可知,当 A 掺量为 50% 时,C 的液固比从 0.3 增加到 0.4,浆液增大了 15 mm;当 A 掺量为 60% 时,C 的液固比从 0.3 增加到 0.4,浆液流动度增大 26 mm。表明 A 和 C 对 PGGM 流动度的影响顺序为 $C > A$ 。从响应面倾斜度和等高线的密集程度可知,AC 交互作用对流动度影响效果显著,这与表 4 的方差分析结果一致,说明可由试验数据所得的模型(1)分析优化 PGGM 的流动度。

3.2.2 凝结时间

浆液的凝结时间是评价注浆作业的一个关键性指标,初凝时间不宜过短,终凝时间不宜过长。由图 2(b)~(e)可知,A 和 B、B 和 C 与 PGGM 浆液的初凝和终凝时间呈负相关性,各因素对初凝和终凝时间影响规律基本一致。这是因为:①在碱性环境下,磷石膏溶解生成钙矾石,随着水化反应的进行,钙矾石沉淀在已水化的胶凝颗粒表面,从而加速了 PGGM 浆液中胶凝活性离子与水的扩散,进而缩短浆液的凝结时间。②由于液固比的增加,水对 PGGM 浆液体系起到了稀释作用,使浆液间的固体颗粒间距变大,导致固体颗粒不能连接形成稳定的结构,从而使凝结时间延长。由图 2(b)、(d)可知,当 A 掺量较低时,B 为 5% 掺量时,能够更好地促进浆液的凝结,而当 A 掺量较高时,B 为 5% 掺量时,凝结时间更短,可见 AB 交互项对浆液凝结时间影响效果显著。这是因为当 A 掺量增加时,适当增加 B 掺量,更有利于水化产物的形成,缩短浆液的凝结时间。由图 2(c)、(e)可知当 B 掺量为 3% 时,随着 C 的增大,浆液的凝结时间迅速降低,而当 B 掺量为 5% 时,随着 C 的增大,浆液的凝结时间迅速增加,表明 BC 交互项对浆液凝结时间影响效果非常显著。这是因为随着液固比的增大,对浆液稀释程度大,浆液无法保持稳定的结构,故凝结时间增加。

3.2.3 单因素强度分析

结石体强度是评价浆液能否在固化软土中保持

稳定的一个关键性指标。由表 4 可知,A 和 C 对 3 d 和 28 d 抗压强度非常显著,AB 和 BC 对 3 d 和 28 d 抗压强度影响非常显著,影响顺序为: $C > A > B$ 。各单因素对 PGGM 结石体强度的影响如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,磷石膏掺量与各龄期结石体抗压强度呈正相关性,但随着磷石膏掺量的增加,结石体 28 d 抗压强度呈现下降的趋势,这表明适量的磷石膏有利于结石体抗压强度的提升。造成这一现象的主要原因是因为磷石膏在生石灰的碱激发作用下溶解,增加了 PGGM 水化体系中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度,同时与矿渣粉玻璃相溶解生成的硅铝酸盐反应生成具有“网笼”状结构的水化硅酸钙凝胶、水化铝酸钙凝胶以及钙矾石^[14],水化产物互相穿插在结石体内部空隙中,提高了结构的密实度,从而增强了结石体的抗压强度。但是随着磷石膏掺量的增加,水化产物增多,导致前期反应搭接成的结构网被破坏,增加了结石体内部的孔隙率,导致强度下降。从图 3(b)可以看出,随着生石灰掺量的增加,各龄期结石体抗压强度不断上升,当生石灰掺量为 5% 时,强度达到最大值。这是因为生石灰溶于水后会迅速提升水化体系的碱度,为水化反应提供 Ca^{2+} 和 OH^- ,同时可以中和磷石膏中的可溶性杂质,优化填充结石体内部孔隙结构,在水化反应初期,与磷石膏溶解后的 SO_4^{2-} 发生反应生成钙矾石,从而提高结石体的抗压强度,随着水化反应的继续进行,生石灰遇水放热,加速了矿渣粉的水化反应速率,生成更多的钙矾石,提高了后期结石体的抗压强度,但过多的钙矾石不利于强度的增长^[15]。从图 3(c)可以看出,液固比从 0.3 增至 0.45 的过程中,结石体 3 d 和 7 d 抗压强度表现为不断下降的趋势,这是因为在水化反应初期,制备地聚合物水用量越少,地聚合物的强度就越高,而随着液固比增至 0.45,过多的水会导致地聚合物试块孔隙率增大、试块成型慢,影响结石体的抗压强度。3 d 抗压强度从 9.319 MPa 降为 3.116 MPa,7 d 抗压强度从 17.049 MPa 降为 5.621 MPa;而结石体 14 d 和 28 d 抗压强度表现为先上升后下降的趋势,这是因为随着水化反应的进行,结石体内产生的钙矾石有利于结石体强度的增长,而由于养护时间的增长,结石体内部产生较多的钙矾石,而过量的钙矾石会产生膨胀应力,削弱了结石体后期的抗压强度。14 d 抗压强度从 20.831 MPa 降为 10.245 MPa,28 d 抗压强度从 23.046 MPa 降为 13.372 MPa;当液固比为 0.35 时,结石体 28 d 抗压强度达到峰值 32.792 MPa。

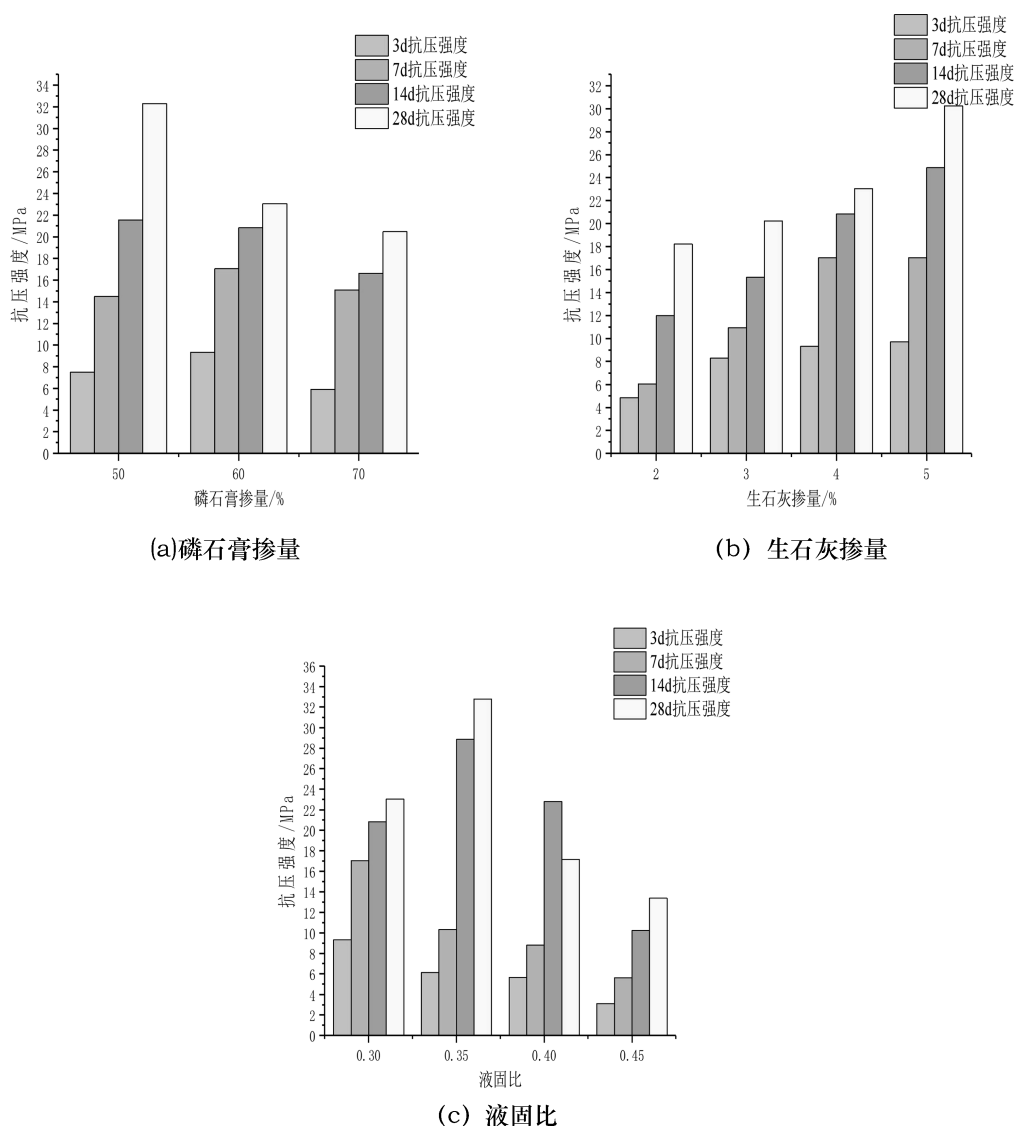


图 3 各单因素对 PGGM 结石体强度的影响

Fig. 3 Effect of single factor on the strength of PGGM stone body

3.2.4 交互作用强度分析

根据回归模型绘制 PGGM 不同龄期抗压强度的等高线图和响应面图,分析各因素对 PGGM 结石体 3 d 和 28 d 抗压强度的影响,结果如图 4 所示。从图 4(a)~(b)可以看出响应面倾斜度较大且等高线密集,表明 AB 和 BC 交互项对 3 d 抗压强度影响效果非常显著。由图 4(a)可知,当 B 掺量固定为 3% 时, A 由 50% 增至 60% 时结石体 3 d 抗压强度增长了 49.36%,当 B 掺量固定为 5% 时, A 由 50% 增至 60% 时结石体 3 d 抗压强度下降了 1.25%。表明当 B 掺量较低时,随着 A 掺量的增加,结石体 3 d 抗压强度在逐渐增长,说明 AB 的交互作用对结石体 3 d 抗压强度影响非常显著。由图 4(b)可知,随着 B 掺量的增加,结石体 3 d 抗压强度呈现先增

大后减小的趋势,而随着 C 的增大,结石体 3 d 抗压强度呈现减小的趋势,同理说明 BC 的交互作用对结石体 3 d 抗压强度影响非常显著。由图 4(c)~(d)可以看出响应面更加翘曲且等高线相对密集,表明 AB 和 BC 交互项对 28 d 抗压强度影响效果非常显著。由图 4(c)可知,随着 A 和 B 掺量的增加,结石体 28 d 抗压强度呈现先增大后减小的趋势,说明 AB 的交互作用对结石体 28 d 抗压强度影响非常显著。这是因为磷石膏溶解后增大了水化体系中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度,而随着磷石膏掺量和生石灰掺量的增加,前期水化产生的钙矾石有利于强度的增长,但随水化反应的进行,过量的钙矾石导致结构体系膨胀破坏,后期强度降低。由图 4(d)可知,随着 B 掺量的增加,28 d 结石体抗压强度呈现先增大后

减小的趋势,随着 C 的增大,28 d 结石体抗压强度呈现减小的趋势,在液固比为 0.35 时,28 d 抗压强

度达到最大值,同理说明 BC 的交互作用对结石体 3 d 抗压强度影响非常显著。

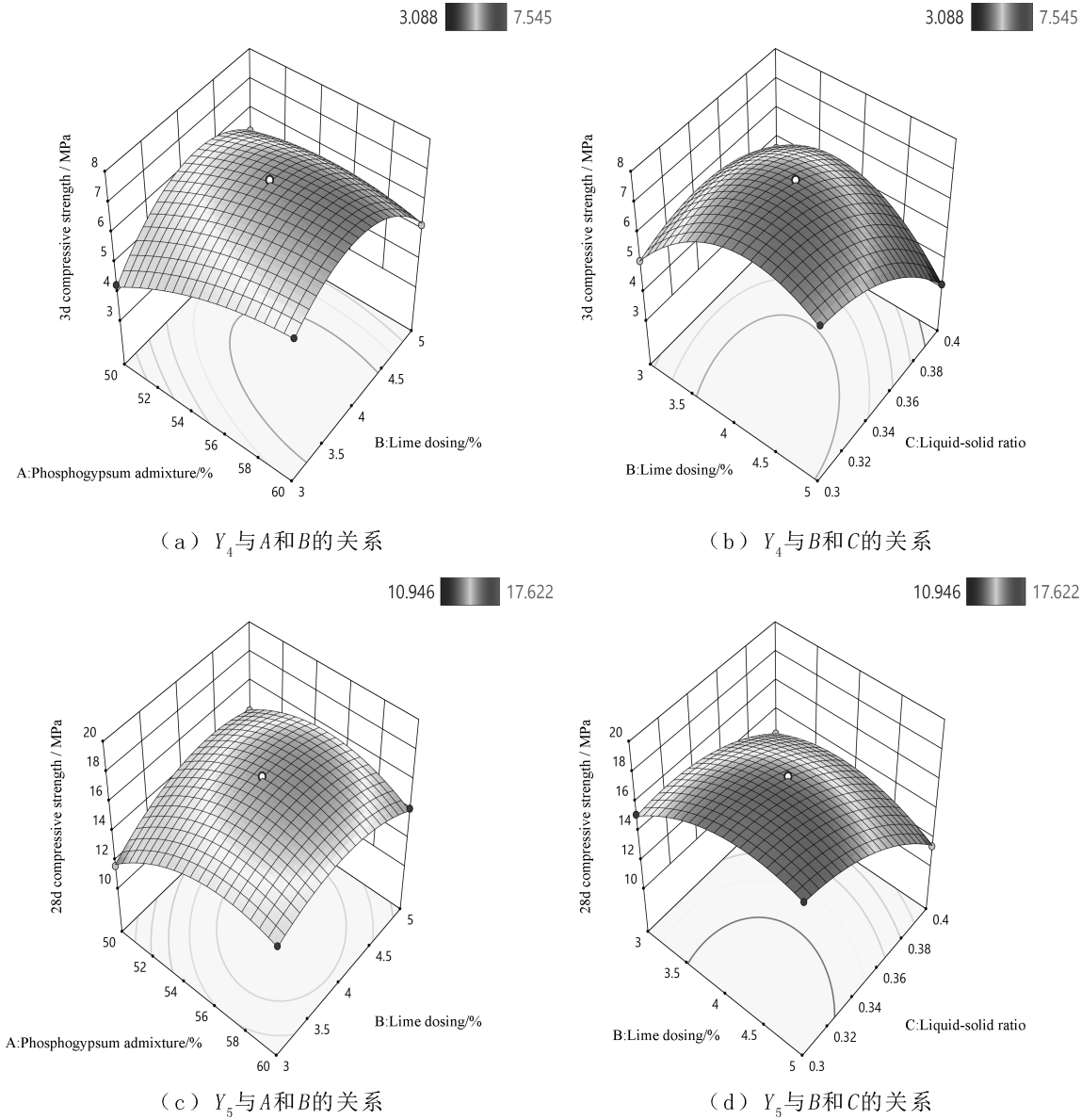


图 4 PGGM 结石体的 3 d 和 28 d 抗压强度响应曲面图

Fig. 4 Response surface model of 3d and 28d compressive strength of PGGM stone body

3.3 响应曲面法的优化论证

为了获得 PGGM 综合性能的最佳配比,对多目标进行优化获得的最佳配比进行验证试验,采用 DX13 软件进行多因素、多响应值进行优化,优化标准如表 6 所示。得到的最佳配比为: A 为 56.08%, B 为 4.43%, C 为 0.34。对最优配比进行验证试验,试验值和预测值如表 7 所示。从表 7 中可以看出,PGGM 浆液的流动度、初凝和终凝时间以及结石体 3 d 和 28 d 抗压强度的试验值和预测值误差均小于 5%,说明试验值和预测值吻合程度高,模型精度好。

表 6 各响应的优化标准

Table 6 Optimization criteria for each response

因素和响应	目标	Lower	Upper	重要性
A	范围	50	60	+++
B	范围	3	5	+++
C	范围	0.3	0.4	+++
Y_1	最大值	252	288	+++
Y_2	最小值	53	96	+++
Y_3	最小值	124	184	+++
Y_4	最大值	3.088	7.545	+++
Y_5	最大值	10.946	17.622	+++

表 7 最优配比设计的试验和模型预测结果

Table 7 Test results and prediction model of optimal proportion design

响应	Y_1/mm	Y_2/min	Y_3/min	Y_4/MPa	Y_5/MPa
预测值	267	58	128	7.007	17.010
实际值	264	60	130	6.914	16.565
误差/%	1.12	3.45	1.56	1.33	2.62

4 结论

(1)通过响应曲面法中的 Box-Behnken 设计,对 PGGM 配比进行了优化,当磷石膏掺量为 56.08%、生石灰掺量 4.43%、液固比 0.34 时,PGGM 的流动度、初凝和终凝时间、3 d 和 28 d 结石体抗压强度均能满足对软土进行固化处理的要求。建立了磷石膏掺量、生石灰掺量和液固比三个影响因素与 PGGM 的流动度、初凝和终凝时间、3 d 和 28 d 结石体抗压强度五个响应指标之间的二次多项式模型,回归系数 R^2 均大于 0.99,表明模型的拟合较好,可为实际应用提供参考。

(2)方差分析表明,磷石膏掺量和液固比对流动度影响非常显著,磷石膏掺量和液固比的交互作用对流动度影响显著;各因素对凝和终凝时间影响非常显著,除了磷石膏掺量和液固比交互作用外,其他因素的交互作用对初凝和终凝时间影响显著;磷石膏掺量和液固比对 3 d 和 28 d 结石体抗压强度影响非常显著,除了磷石膏掺量和液固比交互作用外,其他因素的交互作用对 3 d 和 28 d 结石体抗压强度影响非常显著。

参考文献:

- [1] 崔荣政,白海丹,高永峰等.磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J].无机盐工业,2022,54(04):1-4.
- [2] 李光明,李霞,贾磊,等.国内外磷石膏处理和处置概况[J].无机盐工业,2012,44(10):11-3.
- [3] Liu S H, Wang L, Yu B Y. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement[J]. Construction and Building Materials, 2019, 214: 9-16.
- [4] 蒋建亚,张苏花,付旭东,等.磷化工废渣磷石膏的特性及其资源化利用[J].山西建筑,2021,47(09):1-4.
- [5] 吴浩,韩超南,汤昱.我国磷石膏资源化利用研究进展[J].现代化工,2023,43(03):18-21.
- [6] 杨兆娟,向兰.磷石膏综合利用现状评述[J].无机盐工业,2007,(01):8-10.
- [7] 罗双.装配式磷石膏-混凝土组合墙板抗震性能研究[D];贵阳:贵州大学,2021.
- [8] 肖柏林,杨志强,高谦.金川矿山磷石膏基新型充填胶凝材料的研制[J].矿业研究与开发,2015,35(01):21-4.
- [9] 张银虎,周丽云,王飞,等.原状磷石膏基固化材料固化粉质土性能评价[J].水泥工程,2022,(05):89-92.
- [10] 刘强.矿渣-粉煤灰复合注浆材料加固软土路基效果研究[J].西部交通科技,2022,(01):93-5.
- [11] 陈宇亮,曾辉,李婷玉,等.偏高岭土、粉煤灰和矿渣地聚合物注浆材料研制与应用[J].公路工程,2021,46(06):142-7.
- [12] 陈洁华,方伟,康杰.用于道路修复的地聚合物注浆材料基本性能试验研究[J].公路交通技术,2023,39(01):41-7.
- [13] 樊璐洋,金子豪,苏英,等.基于响应面法的半水磷石膏复合胶凝材料优化设计及性能研究[J].硅酸盐通报,2023,42(02):626-36.
- [14] 周梅,白金婷,郭凌志,等.基于响应曲面法的煤矸石地聚合物注浆材料配比优化[J].材料导报,2023,(20):1-14.
- [15] 赵静,段晓牧,刘佳佳,等.磷石膏复合胶凝材料配比优化及浸出机制[J].矿业研究与开发,2023,43(04):30-6.