

多元固废基胶凝材料配比设计及优化研究

王笃波¹, 王刚², 张中善², 马俊杰², 苏成玉², 陈爱玖¹,
刘焕强¹, 卢洪波³, 李广辉^{1,4}

(1. 华北水利水电大学 土木与交通学院, 河南 郑州 450011. 2. 中国建筑第七工程局有限公司, 河南 郑州 450004.
3. 郑州鼎盛高新能源工程技术有限公司, 河南 郑州 451460. 4. 河南水谷科技有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要:【目的】为实现大宗固废资源化利用与碳减排目标,探索采用大宗工业固废制备固废基胶凝材料,优化其配比设计方法,提升材料性能,实现大宗固废高附加值应用。【方法】以抗压强度和流动度为指标,以正交试验优选多元固废组成,经 Dinger-Funk 模型优化多元固废粉体级配,得到多元固废基胶凝材料的最优配比。【结果】①在矿渣含量 40%、粉煤灰:钢渣=3:2、脱硫石膏和电石渣含量均为 10%时,制备的固废基胶凝材料 28 天净浆抗压强度为 35.4 MPa,流动度为 185 mm。②相对于矿渣和钢渣,粉煤灰具有较好的粉磨级配效果,经 60 min 粉磨后的粉煤灰对固废基胶凝材料复合级配具有显著的优化作用。③压汞试验表明,固废基胶凝材料早期大于 1 000 nm 的大孔占比较高,经后期水化产物的填充作用后,孔径大于 1 000 nm 的大孔大部分转化为孔径小于 50 nm 的微细孔。【结论】正交试验和 Dinger-Funk 模型配合设计的多元固废基胶凝材料的力学和工作性能符合工程需求,该设计方法对推广大宗固废应用具有积极的意义。

关键词:固废基胶凝材料;级配设计;Dinger-Funk 模型;正交试验

中图分类号:TU528

文献标识码:A

文章编号:2096-6792(2026)03-0141-11

目前,我国基础设施建设仍处在高位发展阶段,对水泥的高需求导致的高碳排放与国家“双碳”目标形成矛盾^[1]。为此,开发多元固废基胶凝材料替代传统高碳排放的水泥迫在眉睫^[2]。近年来,国内外学者对固废基胶凝材料的研究取得了显著进展。YANG P 等^[3]以改性镁渣、煤气化渣和脱硫石膏为原材料,基于多元固废间的协同复合效应制备出镁煤渣基胶凝材料。HAO X S 等^[4]采用冶金钢渣、赤泥和脱硫石膏制备的固废基复合胶凝材料十分适用于大体积混凝土工程。制备 ZHANG J J 等^[5]以电石渣为激发剂激发高炉矿渣开发出 28 天强度达 45.6 MPa 的低碳胶凝材料。ZHAO J H 等^[6]以钢渣和粒化高炉矿渣粉配制出 28 天抗压强度可达 31.0 MPa 的二元固废复合胶凝材料。杨晨等^[7]以钢渣、磷石膏等为原材料制备了固废基胶凝材料。陈敬亮^[8]以钢渣、铁尾矿、矿渣和脱硫石膏配制了四元复合固废胶凝材料。栗朋雨^[9]在研究中

通过复掺超细钢渣与超细矿渣,成功制备了固废替代率达 70%的五元固废基胶凝材料。

组成固废基胶凝材料的原材料粒径差异大,影响其工作性和力学性能,需对多元固废基胶凝材料进行级配优化设计。常见的级配设计方法有正交试验、均匀试验、响应面法和 Fuller 级配曲线法等。GE Z 等^[10]通过正交试验采用黏土砖粉取代部分水泥制备的固废基胶凝材料进行了级配优化设计。MING T 等^[11]使用非对称均匀设计方法,优化设计了以水泥、粉煤灰、硅灰以及纤维素为组成材料的胶凝材料级配组成。ADAMU M 等^[12]采用响应面法进行了多元固废基胶凝材料的配比组成设计,重点对电石废料和稻壳灰的含量进行了优化设计。虽然各种设计方法均能得到满意的固废胶凝材料的配比,但这些方法在设计过程中没有考虑固废材料组成、粒径等因素间的交互作用^[13]。

Fuller 级配曲线自出现以来受到众多研究者的

收稿日期/Received: 2026-02-09

修回日期/Revised: 2026-04-07

基金项目:河南省科技攻关项目(232102320349,262102321150);国家自然科学基金项目(52179133);河南省高等学校重点科研项目(25A560012,26A610008)。

第一作者:王笃波(1979—),男,副教授,博士,从事土木工程方面的研究。E-mail: wdb@ncwu.edu.cn。

通信作者:刘焕强(1978—),男,副教授,博士,从事固废综合利用方面的研究。E-mail: liuhuanqiang@ncwu.edu.cn。

青睐^[14-15]。然而基于 Fuller 级配理论设计的复合胶凝材料中的大粒径颗粒较多且影响其工作性。对此,Dinger 和 Funk 对 Andersen 模型进行了优化,后称之为 Dinger-Funk 模型。刘斌等^[16]对 Dinger-Funk 模型进行了优化,其适用于多元固废基胶凝材料的级配设计,但 Dinger-Funk 模型主要用于预测胶凝材料的工作性。

蒋正武等^[17]认为大宗工业固废制备低碳胶凝材料是解决大宗固废应用的重要途径。麦曲浪等^[18-20]多以组成设计为前提,忽视了多元固废级配对胶凝材料性能的交互影响。为解决大宗工业固废制备固废基胶凝材料时组配方法的局限性,提升固废基胶凝材料制备水平,本研究提出在正交试

验优选组成的基础上,再通过级配设计优选级配组成的方法进行多元固废基胶凝材料配比设计的新方法。

1 材料及试验方法

1.1 原材料

粒化高炉矿渣(以下简称“S”)和粉煤灰(以下简称“F”)由河南兴业环保科技有限公司提供,钢渣(以下简称“SS”)由南京金嘉丽新材料科技有限公司提供,电石渣(以下简称“CCR”)和脱硫石膏(以下简称“DG”)由荥阳某建材公司提供,各原料的化学组成及物理特性见表 1。

表 1 材料化学组成及物理特性

Tab. 1 Chemical composition and physical properties of the materials

材料	质量百分比/%										密度/ (g/cm ³)	比表面积/ (m ² /kg)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	其他		
S	34.72	32.21	18.23	10.11	0.27	0.54	0.02	2.13	0.42	1.50	2.87	484
SS	39.60	16.22	5.34	4.57	24.88	0.14	2.78	0.56	0.06	5.89	3.46	480
F	3.82	50.02	34.06	1.08	4.65	0.95	0.29	1.33	1.98	5.14	2.33	384
CCR	95.67	0.81	0.62	2.03	0.61	0.00	0.02	0.34	0.05	0.50	2.23	824
DG	38.0	3.26	1.56	2.23	0.39	0.12	0.04	51.66	0.27	2.79	2.46	550

原状 CCR 和 DG 已结块,无法直接应用。经试验,并考虑粉磨后的 CCR 和 DG 粒径与 F 等材料复配需要,原状 CCR 和 DG 采用滚筒球磨机粉磨 30 min。图 1 为各原材料粒径累计分布结果。

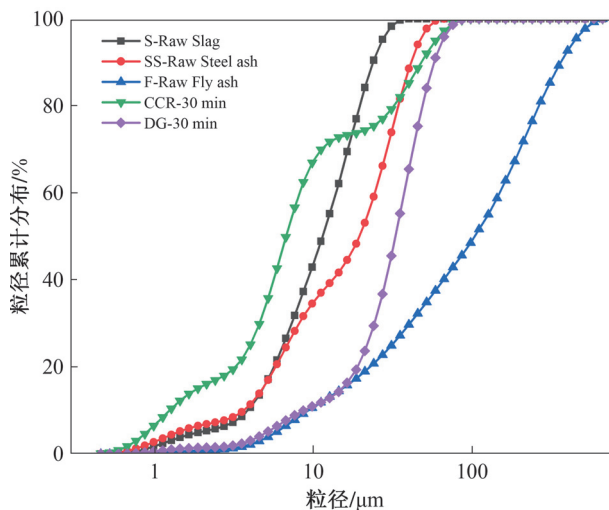


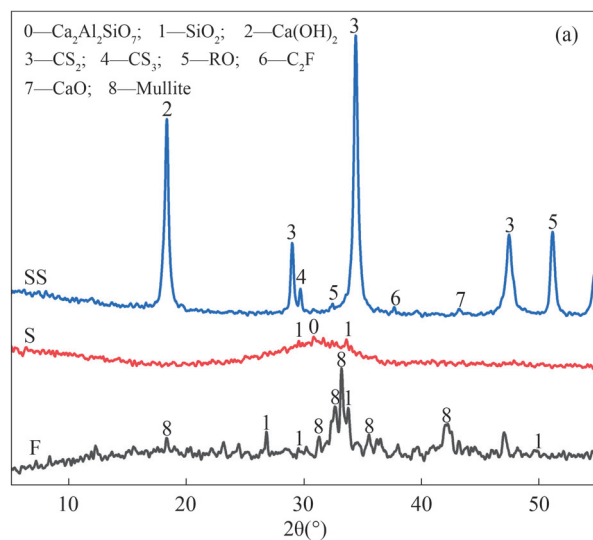
图 1 原材料粒径累计分布结果

Fig. 1 The cumulative distribution results of the particle size of raw materials

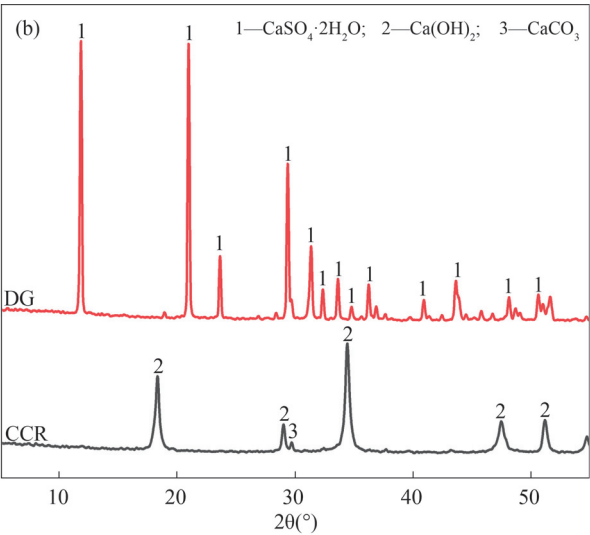
由图 1 可知,F 的最大粒径接近 700 μm,CCR 和 DG 最大粒径接近 100 μm,S 最大粒径接近

50 μm,SS 的最大粒径接近 80 μm,可见各原材料的粒径范围差异较大。为进行固废基胶凝材料的级配组成设计,使用滚筒球磨机对 S、SS 和 F 三种原材料分别进行 30、45、60 min 的粉磨。

通过原材料 XRD 测试可在一定程度上明确各材料的矿物组成,为此对各组成原材料进行了 XRD 测试,结果如图 2 所示。



(a) 固废原材料



(b) 固废激发剂

图 2 原材料 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of raw materials

由图 2(a)可知,在 SS 中主要含有 C₂S 和 C₃S 等硅酸盐矿物,在 S 中主要含有 SiO₂ 和硅铝酸盐矿物,在 F 中主要为莫来石和 SiO₂,表明 S、SS 和 F 具有一定的潜在水化活性。由图 2(b)可知,DG 中

主要矿物为 CaSO₄,CCR 中主要矿物为 Ca(OH)₂, DG 和 CCR 可作为固废胶凝材料中的盐激发剂和碱激发剂使用。

1.2 试验方法

1.2.1 抗压强度和流动性试验

试验配比见表 2,固体材料总质量为 1 500 g,水胶比为 0.35。为保证成型密实,通过掺入胶凝材料总量 0~0.3%(减水剂掺量与 S 和 DG 含量有关)的聚羧酸高效减水剂,控制净浆流动度为 160~180 mm。试验采用行星式水泥净浆搅拌机拌合,拌好后的净浆一次性注满 40 mm×40 mm×40 mm 的三联试模,随后通过振动台振实 30 s 后填满刮平试件表面。试件在温度 20 ℃±1 ℃、RH≥90%的标准养护箱中静养 24 h 后脱模,脱模后的试样在温度为 20 ℃±1 ℃的水中养护至各测试龄期。抗压强度采用 DYF-300 型水泥压力机测试,每个龄期以 3 个试样为一组,求平均值为其相应龄期抗压强度结果。净浆流动度根据《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2023)进行测试。

表 2 正交试验及抗压强度结果

Tab. 2 Orthogonal test and strength results

编号	F;SS(A)	S(B)/%	CCR(C)/%	DG(D)/%	抗压强度/MPa		
					3 d	7 d	28 d
1	1 GB 1	30	5	5	12.8	14.1	30.6
2	1 GB 1	40	10	10	13.0	20.1	35.9
3	1 GB 1	50	15	15	14.3	18.8	33.8
4	2 GB 3	30	10	15	10.8	14.3	31.9
5	2 GB 3	40	15	5	13.1	19.7	33.6
6	2 GB 3	50	5	10	17.9	20.8	35.4
7	3 GB 2	30	15	10	13.0	15.6	30.2
8	3 GB 2	40	5	15	15.4	18.2	31.5
9	3 GB 2	50	10	5	17.4	22.1	35.9

1.2.2 微观试验

微观性能测试试件为抗压强度测试后的小碎块并在无水乙醇中浸泡,以终止水化。进行扫描电镜(SEM)和压汞(MIP)测试前,先将终止水化的试样置于 60 ℃的真空干燥箱中烘干至恒重再进行测试。用于 XRD 测试的试样为经 60 ℃的真空干燥箱中烘至恒重,再经玛瑙研钵研磨并筛除 0.15 mm 以上颗粒的粉末。

SEM 采用赛默飞/Apreo 2C HiVac 型扫描电子显微镜进行试验,测试加速电压 20 kV。测试前对试样表面在 20 mA 电流下持续 80 s 的喷金处理。

XRD 测试试验采用 Cu-Kα 靶,电压 40 kV、电流 40 mA、步长 0.03、2θ 扫描范围为 5°~55°。

MIP 测试采用 AutoPore V9600 型压汞仪,孔径测量范围为 3 nm~400 μm。

试验流程及部分代表性过程如图 3 所示。

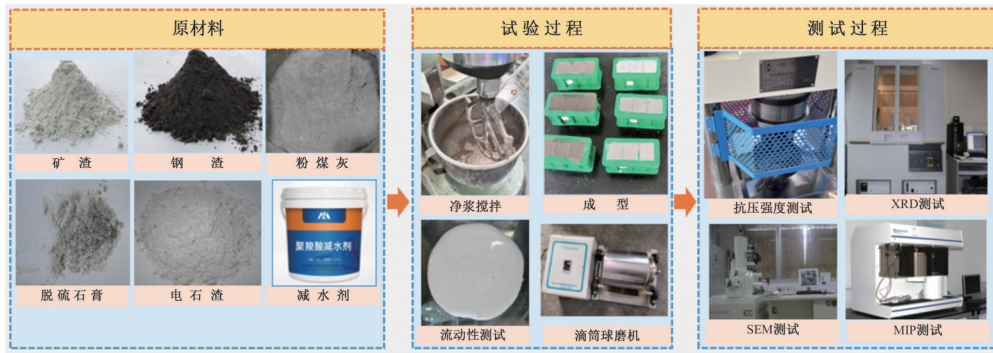


图3 试验流程及代表性过程

Fig. 3 Test procedure and representative process

2 结果及分析

2.1 正交试验

表2为4因素3水平正交试验方案及其抗压强度试验结果,表3为正交试验极差分析结果。

表3 极差分析及结果

Tab. 3 Range analysis and results

项目	水平	A_{3d}	B_{3d}	C_{3d}	D_{3d}	A_{7d}	B_{7d}	C_{7d}	D_{7d}	A_{28d}	B_{28d}	C_{28d}	D_{28d}
k	1	40.1	39.2	46.1	43.3	53.0	44.0	53.1	55.9	100.3	92.7	97.5	100.1
	2	41.8	41.5	41.2	43.9	54.8	58.0	56.5	56.5	100.9	101.0	103.7	101.5
	3	45.8	49.6	40.4	40.5	55.9	61.7	54.1	51.3	97.6	105.1	97.2	97.2
k_{avg}	1	13.4	13.1	15.4	14.4	17.7	14.7	17.7	18.6	33.4	30.9	32.5	33.4
	2	13.9	13.8	13.7	14.6	18.3	19.3	18.8	18.8	33.6	33.7	34.6	33.8
	3	15.3	16.5	13.5	13.5	18.6	20.6	18.0	17.1	32.5	35.0	32.4	32.4
最佳水平		3	3	2	2	3	3	2	2	2	3	2	2
R		1.9	3.4	1.9	1.1	0.9	5.9	1.1	1.7	1.1	4.1	2.2	1.4
$B_{3d} > A_{3d} = C_{3d} > D_{3d}$ $B_{7d} > D_{7d} > C_{7d} > A_{7d}$ $B_{28d} > C_{28d} > D_{28d} > A_{28d}$													

由表3正交试验的极差分析结果可知,对固废基胶凝材料3、7和28天龄期抗压强度影响最大的因素是S含量,S含量为50%时的抗压强度最高;CCR和DG对抗压强度的影响存在差别,即3天和28天时CCR对抗压强度的影响大于DG,在7天时DG对抗压强度的影响大于CCR的,但是从最佳含量来看,二者都是10%对抗压强度的影响最显著,故CCR和DG的最佳含量均为10%。对于F:SS来说,在3天龄期时,F:SS是第二影响因素,对应7天和28天龄期来说,F:SS影响最小。然而从最佳组成水平的结果来看,F:SS=3:2时最优。故基于正交试验结果分析可知,正交试验优选后的多元固废胶凝材料的组成为F:SS=3:2、矿渣含量50%、脱硫石膏和电石渣含量均为10%。

2.2 级配优化设计

2.2.1 级配设计理论

2.1节正交试验所用原材料中的S、SS和F为原状灰,其粒径分布差别大,尤其F的粒径分布范围广,无论是组配前的单一粉体,还是组配后的复

合粉体的级配曲线均偏离最优级配曲线。紧密堆积理论^[13]认为颗粒级配符合Fuller级配曲线时的多元固废的堆积密度最大,有利于保证多元固废胶凝材料的抗压强度和工作性符合要求。然而,由多元固废微纳米粉体组成的胶凝材料因细颗粒较多,其颗粒级配分布与Fuller级配曲线差别较大。刘文韬等^[21]认为Dinger-Funk模型更符合多元固废微纳米粉体的级配组成设计,Dinger-Funk模型见式(1)。刘林朋等^[13,22]认为式(1)中的 n 值在0.1~0.4之间时,Dinger-Funk模型设计的粉体级配更符合紧密堆积理论的要求。

$$p_{d_i} = \frac{d_i^n - d_{\min}^n}{d_{\max}^n - d_{\min}^n} \times 100\% \quad (1)$$

式中: p_{d_i} 为粒径小于 d_i 的理想累积体积分数; d_i 、 $d_{\max}$ 和 $d_{\min}$ 为粉体为 i 粒级的颗粒粒径、粉体中的最大颗粒粒径和最小颗粒粒径, μm ; n 为理想级配分布模数。

固废基胶凝材料的颗粒粒径实际累积分布结果 p'_{d_i} 与式(1)计算的理想颗粒累积分布结果 p_{d_i} 之

间具有一定的差距。其中 p'_{d_i} 为组成固废基胶凝材料各粉体测得的各粉体中粒径小于 d_i 的组配后的计算结果,计算公式见式(2)。

$$p'_{d_i} = \sum_{k=1}^m v_k p_k(d_i), \tag{2}$$

$$\sum_{k=1}^m v_k = 1 (v_k > 0), \tag{3}$$

$$I_{\min}^2 = \sum_{i=1}^j (p'_{d_i} - p_{d_i})^2. \tag{4}$$

为了得到最优解,需要借助求解工具。本研究利用 Excel 规划求解项完成了最优组配计算。求解需对目标值、调控值和边界条件进行设定与求解。其中目标值是固废基胶凝材料真实级配曲线上的各点与理想级配曲线相应点间平方差 $I_{\min}^2$ 的最小值,按式(4)计算。

2.2.2 n 的取值

n 值对理想级配曲线及其粒径分布结果均有

影响,为确定符合多元固废微纳米粉体级配设计的 n 值,先对 n 进行了优选。优选 n 时,最大粒径是其重要影响因素,因 F 的最大粒径代表多元固废微纳米粉体中的最大粒径,故分别选择 F 粉磨 45 min ($d_{\max}$ 为 144 μm) 和粉磨 60 min ($d_{\max}$ 为 111 μm) 时的两种工况进行最优级配设计。优选 n 时,CCR 和 DG 各占总量的 10%, S 和 SS 为原状灰,且组配比例不限。 n 值变化的级配优选结果如图 4 所示。

由图 4 中的理想级配曲线随着 n 值的变化结果可知,当多元固废微纳米粉体的粒径小于 20 μm 时 n 值越大,真实级配曲线越接近理想级配曲线;当粒径大于 20 μm 时 n 值越大,真实级配曲线越偏离理想级配曲线。基于多元固废微纳米粉体组成中粒径小于 20 μm 占比超过 50% 的实际,结合刘林朋等^[13] 的研究结果,本研究在后续分析中 Dinger–Funk 模型中的 n 值均取为 0.25。

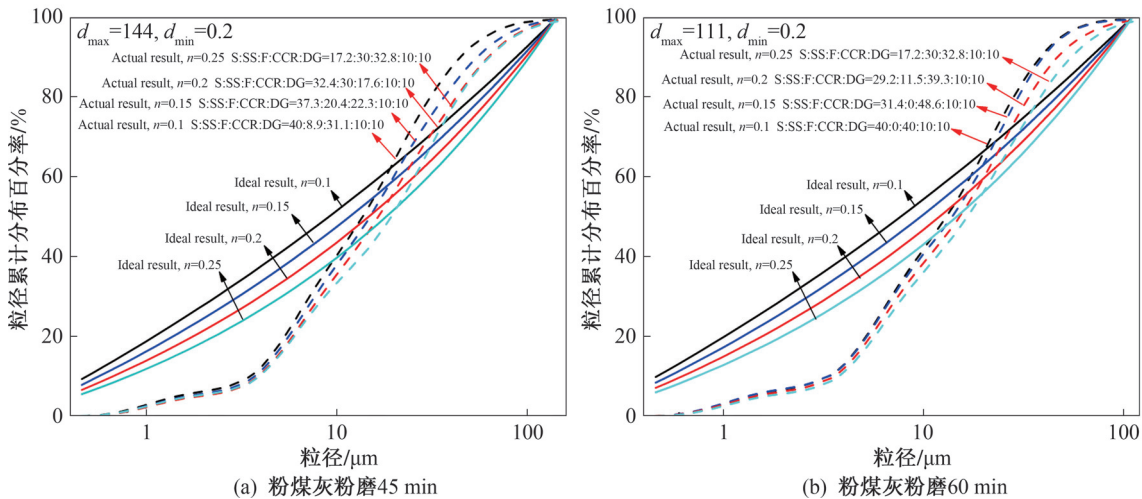
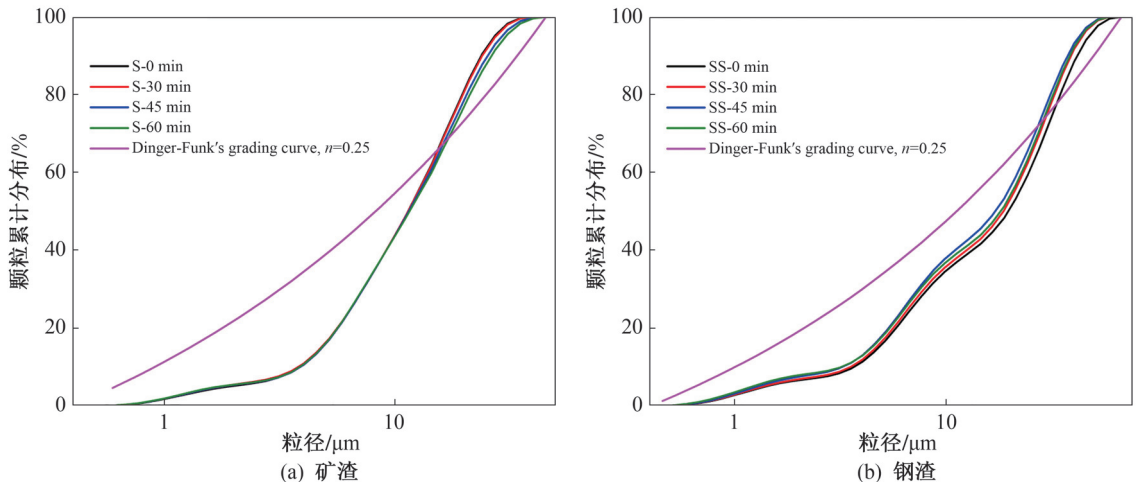


图 4 理想级配与真实级配对比结果
Fig. 4 Comparison results of ideal gradation and actual gradation

2.2.3 最优粉磨时间

图 5 为 S 、 SS 、 F 、 CCR 和 DG 5 种原材料经不同

粉磨时间后的粒径分布曲线和 Dinger–Funk 理想级配曲线的对比。



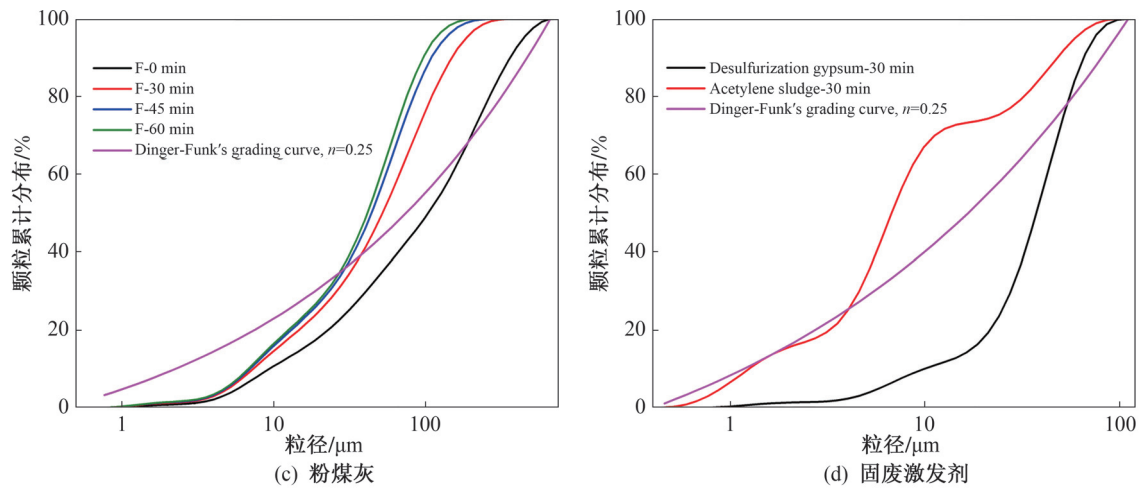


图 5 原材料在不同粉磨时间下的颗粒级配与理想级配对比结果

Fig. 5 Comparison results of the particle gradation of raw materials under different grinding times and ideal gradation

由图 5 可知,各组成材料原始粒径分布均与 Dinger-Funk 理想级配曲线存在较大的差别。可见若想使该固废基胶凝材料的真实颗粒分布与理想分布一致,需要对原材料进行分粒级筛分组配才能实现,但其必将耗费大量的粉磨与筛分时间,经济性上并不可取。为此,应在实用的基础上寻求各组成材料的最优粉磨时间。

由图 5(a)和图 5(b)可知,S 与 SS 分别经粉磨 30、45 或 60 min 后,各粉磨时间下的粉体粒径分布差别不大。粉磨结果表明,S 与 SS 在 60 min 以内的粉磨时间下无法有效粉磨,结合低碳及经济性要求,后续研究中不再考虑对 S 和 SS 进行粉磨使用,直接使用原状灰开展试验研究。

由图 5(c)可知,原状 F 的粒径分布范围很广,最大粒径接近 700 μm ,远超微纳米粒径范畴,也与本研究中的 S 和 SS 的最大粒径差别大,将原状 F 经 30、45 和 60 min 的粉磨后,其最大粒径急剧减小,在粉磨 60 min 时的最大粒径接近 100 μm ,且粒级小于 20 μm 的粒径数量接近 50%,且其分布也更接近 Dinger-Funk 理想级配。可见,对 F 进行一定时间的粉磨,有利于改善固废基胶凝材料的粒径分布,使其更符合理想级配。阎培渝^[23]指出粉磨后的粉煤灰具有更好的活性效应和填充效应,故后续试验研究中使用的粉煤灰为

经 45 min 和 60 min 粉磨的磨细灰。

图 5(d)为 CCR 和 DG 两种固废激发剂材料经 30 min 粉磨后的粒径分布结果。尽管两种材料经 30 min 粉磨后的粒径分布结果与理想级配曲线也存在较大的差别,但考虑到 CCR 和 DG 在与水接触后有较好的水解性,且其粒径分布范围与 S、SS 和粉磨后的 F 的粒径差异也较小,后续试验研究统一采用粉磨 30 min 的 CCR 和 DG 粉末。

2.2.4 最优级配

由 Dinger-Funk 模型进行最优级配设计时,CCR 和 DG 固定为各占总量的 10%,而 S 和 F:SS 采用两种不同的组配方案。方案 1:在正交试验组成优选基础上,限制 S 含量不低于 40%且 F:SS = 3:2 进行多元固废基胶凝材料的级配设计;方案 2:不考虑正交试验结果,只考虑多元固废基胶凝材料的级配组成,即 S 含量和 F:SS 均不限的条件进行固废基胶凝材料级配设计。固废基胶凝材料级配设计结果、抗压强度及流动度试验结果见表 4。其中 Y1 代表正交试验所得的固废基胶凝材料组配结果,Y2 代表方案 1 所得的固废基胶凝材料组配结果,Y3 代表方案 2 所得的固废基胶凝材料组配结果。3 种组配结果的多元固废基胶凝材料粒径累计分布结果如图 6 所示。

表 4 级配设计、抗压强度及流动度试验结果

Tab. 4 Results of gradation design, compressive strength and fluidity test

编号	组成级配				抗压强度/MPa			流动度/mm
	S	F:SS	CCR	DG	3 d	7 d	28 d	
Y1	50%	18%:12%	10%	10%	17.4	23.6	36.1	170
Y2	40%	24%:16%	10%	10%	10.8	16.3	35.4	185
Y3	27%	23%:30%	10%	10%	6.1	9.4	16.5	195

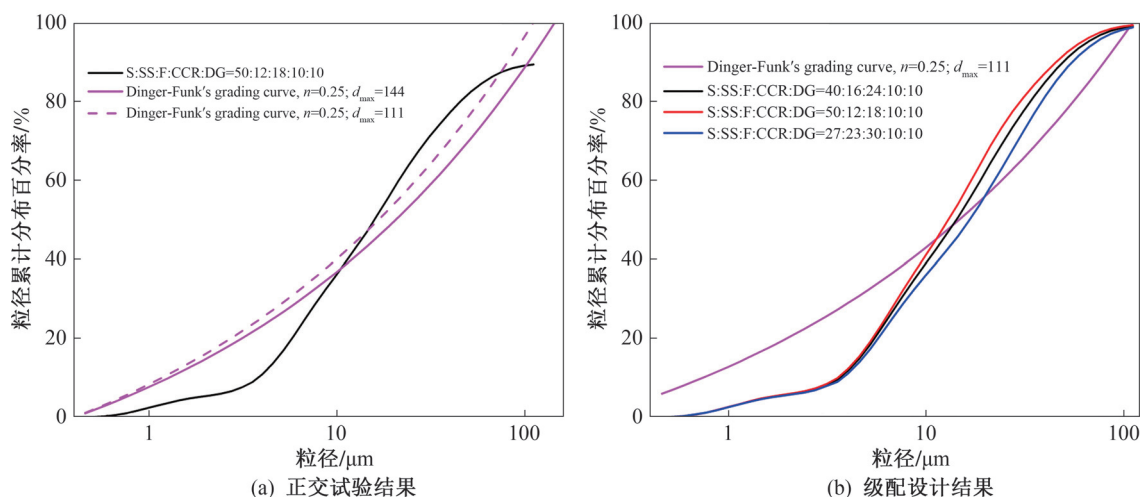


图 6 不同设计条件下的真实级配与理想级配粒径分布对比结果

Fig. 6 Comparison results of the actual gradation under different design conditions and ideal gradation

图 6(a) 中的三条粒径分布曲线分别为编号 Y1 的粒径累计分布结果、粉煤灰最大粒径 $d_{\max}$ 为 $144\ \mu\text{m}$ (粉磨 45 min) 和 $111\ \mu\text{m}$ (粉磨 60 min) 时, Dinger-Funk 模型所得的理想级配粒径累计分布结果。由图 6(a) 可知, 粒径大于 $20\ \mu\text{m}$ 时, 正交试验组配曲线更接近粉煤灰最大粒径 $d_{\max}$ 为 $111\ \mu\text{m}$ (粉磨 60 min) 时的理想级配曲线。基于固废基胶凝材料对组分的要求, 并考虑级配优选结果, 在本研究条件下粉煤灰的最优粉磨时间为 60 min。

对比图 6(b) 中配比为 Y2 和 Y3 的粒径累计分布曲线与 Dinger-Funk 理想级配结果的粒径分布曲线结果可知, Y2 组配下多元固废基胶凝材料的真实级配粒径分布曲线更接近理想级配粒径分布曲线。Y2 的固废基胶凝材料真实级配粒径分布曲线较 Y1 的更接近理想级配粒径分布曲线。因此, 经正交试验优选组分后, 再经 Dinger-Funk 模型进行级配设计所得的固废基胶凝材料级配组成更接近理想级配。

由表 4 可知, Y2 和 Y3 组的 3 个龄期抗压强度均低于 Y1 组的, Y1 组中的矿渣含量最多, 占总量的 50%, 矿渣含量是固废基胶凝材料抗压强度的主要影响因素^[18]。从流动度的结果来看, Y1 组的流动度为 $170\ \text{mm}$, 在 3 组中最小, 而影响固废基胶凝材料流动性的因素主要是组成材料的比表面积、颗粒形态和空隙率。由表 1 的比表面积结果可知, 在固废基胶凝材料中减少矿渣含量, 增加粉煤灰含量, 其总比表面积减小; 同时, Y2 和 Y3 组为经过 Dinger-Funk 模型设计的级配, 其级配组成较 Y1 组的合理, 即固废基胶凝材料的总空隙率较小, 故表现出 Y2、Y3 组的固废基胶凝材料的流动度试验结果比 Y1 组的结果大。流动度试验结果表明, Din-

ger-Funk 模型所设计的固废基胶凝材料具有较好的流动性。对比 Y1、Y2 和 Y3 组的抗压强度结果可知, Y3 组 3 个龄期的抗压强度均明显低于 Y1 和 Y2 组, 说明在固废基胶凝材料级配设计中只考虑颗粒级配不利于固废基胶凝材料的抗压强度。基于固废基胶凝材料工程应用的要求, 在配比设计时应同时兼顾组成成分和颗粒分布两个方面, 才能使其在工程应用中既满足力学性能要求, 还能达到令人满意的工作性能。

Y2 组的多元固废基胶凝材料是基于正交试验优选固废组成和 Dinger-Funk 模型优化级配后的多元固废胶凝材料, 其最优级配为 S 含量为 40%、F:SS=3:2 和 DG 和 CCR 含量各占 10%, 该多元固废基胶凝材料的 28 d 龄期净浆抗压强度为 $35.4\ \text{MPa}$, 流动度为 $185\ \text{mm}$, 具有理想的力学性能和工作性能, 符合部分工程的应用需求。表明可通过正交试验优选组成, 再经 Dinger-Funk 模型级配优化的固废基胶凝材料配比设计方法可获得力学性能和工作性能令人满意的固废基胶凝材料。

3 微观机理分析

3.1 XRD 分析

Y1、Y2 和 Y3 三种组配的固废基胶凝材料净浆试件 3 天和 28 天的 XRD 图谱如图 7 所示。由图 7 可知, 在组成材料种类相同和相对含量变化的基础上, 各配比固废基胶凝材料不同龄期的主要水化产物有钙矾石 (AFt)、水化硅酸钙、水化硅铝酸钙和碳酸钙等。固废基胶凝材料在固废基激发剂 CCR 和 DG 的共同作用下, 前驱体 S、SS 和 F 中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 矿物能解聚出 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 这两种离子经缩聚反应并与固废激发剂

析出的 Na^+ 或 Ca^{2+} 结合生成 $\text{N}(\text{C})-\text{A}-\text{S}-\text{H}$ 相^[20,24]。DG 还可以与 S 等溶出的 Al^{3+} 反应生成 AFt, 还有部分石膏以结晶体析出。CCR 中部分 Ca^{2+} 结合空气中的 CO_2 形成 CaCO_3 。

对比 3 天和 28 天龄期 XRD 图谱可知, 在 3 天龄期各配比中的水化产物 AFt 衍射峰强度比 28 天龄期的强度大, 说明固废基胶凝材料在早期形成的 AFt 较多; 而在 28 天龄期时, 水化产物 $\text{N}(\text{C})-\text{A}-\text{S}-\text{H}$ 相的衍射峰明显增强, 说明水化产物 $\text{N}(\text{C})-\text{A}-\text{S}-\text{H}$ 后期逐渐增多。

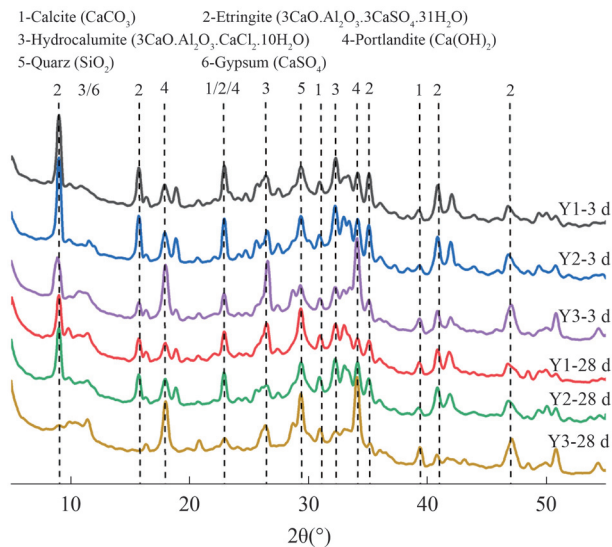


图 7 固废基胶凝材料 3 天、28 天龄期 XRD 图谱
Fig. 7 Solid waste-based cementitious materials at 3 day and 28 day ages

3.2 SEM 分析

通过 SEM 试验可观察胶凝材料硬化后基体中的水化产物和结构特征, 为此选择正交试验 Y1 组和最优级配 Y2 组净浆试样开展 SEM 测试。结果如图(8)所示。对比图 8 中 3 天和 28 天两个龄期的 SEM 结果可知, 3 天龄期的 SEM 中的粉煤灰颗粒周围的水化产物明显少于 28 天龄期的。说明粉煤灰早期水化慢。随着养护时间的延长, 至 28 天龄期时粉煤灰颗粒周围的水化产物逐渐增多, 水化产物包裹在粉煤灰颗粒周围, 胶凝材料基体结构也更加密实。

Y1 和 Y2 两种配比中的 CCR 和 DG 固废激发剂的用量一致, 可见, 在 3 天和 28 天两种龄期中的 SEM 图中观察到的水化产物种类基本保持相同。只是随着 S、SS 和 F 比例的变化, 其水化产物 AFt、水化硅酸钙凝胶、水化铝酸钙、水化硅铝酸钙和石膏等数量有所变化。图 8(a) 和图 8(c) 为 3 天龄期的结果, 其中在图 8(a) 中 F 周边水化产物少, 且周边存在较多的微缺陷, 图 8(c) 中 F 颗粒周围出现少量的水化产物 C-S-H 凝胶, 但其周边区域存在大量的微裂纹。图 8(b) 和图 8(d) 为 28 天龄期的结果, 而在 28 天龄期的 SEM 图中可见 C-S-H、水化硅铝酸钙凝胶等明显增多, 同时基体中的微缺陷和裂纹数量与 3 天龄期时的结果相比也明显减少。SEM 微观试验结果同样证实了固废基胶凝材料早期抗压强度低的特点与其组成材料的水化特性息息相关。

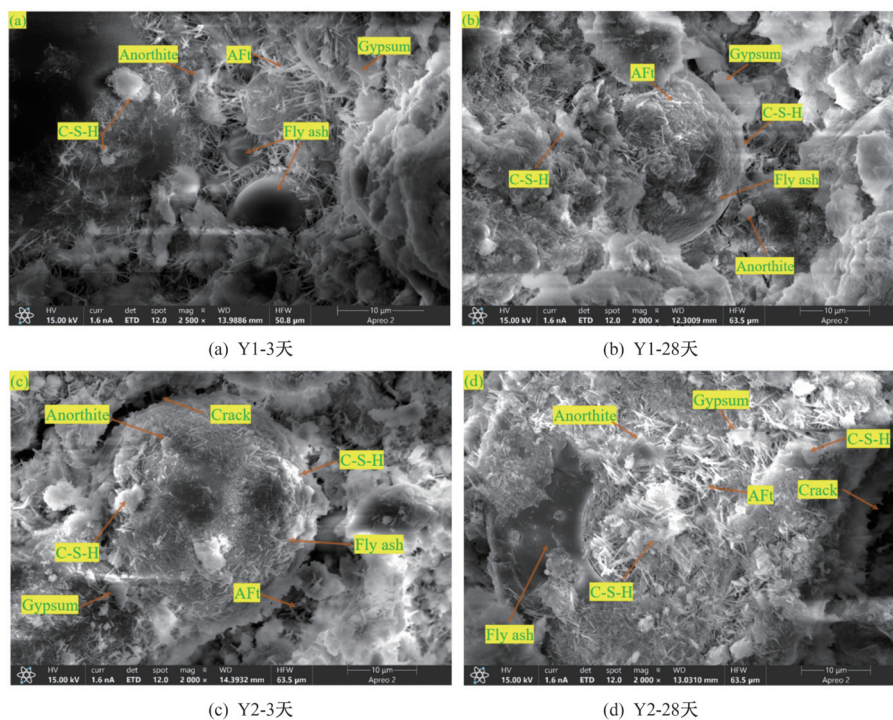


图 8 固废基胶凝材料 3 天、28 天龄期的 SEM 图

Fig. 8 SEM pictures of solid waste-based cementitious materials at 3 d and 28 d ages

3.3 MIP 分析

通过 MIP 测试可以分析多元固废基胶凝材料硬化后的孔隙结构变化。为此选取考虑正交试验和 Dinger-Funk 模型优选组配的 Y2 组 3 天和 28 天龄期的两组试样进行了 MIP 测试,孔隙变化结果如图 9 所示。

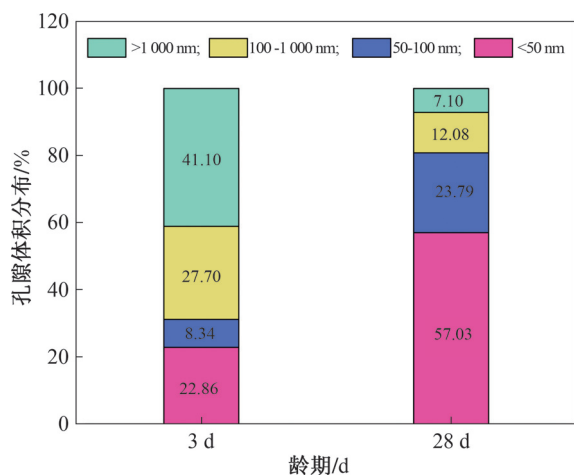


图 9 MIP 测试结果

Fig. 9 MIP test results

由图 9 可知,固废基胶凝材料在 3 天龄期时基体中孔径大于 1 000 nm 的大孔占比为 41.10%,孔径大于 100 nm 的孔占比为 68.8%,小于 50 nm 的孔径占比为 22.86%;在 28 天龄期时基体中孔径大于 1 000 nm 的大孔占比为 7.10%,相比 3 天龄期时减少了 34%;大于 100 nm 孔占比为 19.18,相比 3 天龄期时减少了 49.62%;孔径小于 50 nm 的孔径占比为 57.03%,相比 3 天龄期时增加了 34.17%,大孔减少量约等于微细孔增加量。MIP 试验结果表明,固废基胶凝材料早期抗压强度低主要是孔径大于 1 000 nm 的大孔数量多所致,而在后期经水化产物不断填充后,早期形成的大于 1 000 nm 的大孔被细化为小于 50 nm 微小孔,即有害孔的数量减少,无害孔或少害孔的数量增加。结果表明,当水胶比一定时,固废基胶凝材料孔隙总量基本保持不变,只是在不同时期孔径分布结果存在差别,表现为早期大孔占比高,后期大孔减少,微细孔占比增加;减少和细化孔隙可提高固废基胶凝材料抗压强度,而后期水化产物的填充作用可细化固废基胶凝材料早期产生的大孔,从而实现固废基胶凝材料抗压强度的增长。

4 结论

本研究开展了经正交试验和 Dinger-Funk 级

配设计的多元固废基胶凝材料配比设计方法研究,得到以下几点结论:

1) 多元固废基胶凝材料配合比设计可以采用正交试验完成组分设计,再经 Dinger-Funk 模型进行级配优化,制备的固废基胶凝材料的抗压强度和流动性指标满足工程应用需求。

2) 随着多元固废基胶凝材料中 S 含量的增加,胶凝材料抗压强度增加,流动性降低。同时考虑抗压强度和流动性时,胶凝材料最优组成为矿渣含量 40%;粉煤灰:钢渣 = 3:2;脱硫石膏和电石渣含量各为 10%,该胶凝材料的 28 天净浆抗压强度为 35.4 MPa,流动度为 185 mm。

3) 矿渣与钢渣粉磨效果差,而粉煤灰具有较好的粉磨性。随着粉磨时间的增加,粉煤灰的最大粒径减小,考虑经济性和多元固废基胶凝材料颗粒级配要求,经 60 min 粉磨的粉煤灰对多元固废基胶凝材料的级配优化作用最佳。

4) 固废基胶凝材料的早期水化速度较慢,孔径大于 1 000 nm 以上大孔占比高,随着水化反应的不断进行,在后期水化产物的填充作用下原有的大部分大孔逐渐被细化为孔径小于 50 nm 的微细孔,而基体中总的孔隙体积变化不大。

参 考 文 献

- [1] 胡曙光. 水泥工业在国家“双碳”战略中大有作为[J]. 中国水泥, 2022(4): 32-33. [HU S G. Cement industry's vital role in the national "Dual Carbon" strategy [J]. China Cement, 2022(4): 32-33.]
- [2] 胡胜勇, 孙修伟, 马建超, 等. 多源煤基固废材料绿色协同综合循环多场景利用途径探索[J/OL]. 煤炭学报, 1-21 [2026-02-02]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2025.0690>. [HU S Y, SUN X W, MA J H, et al. Exploration of reen collaborative comprehensive recycling and multi-scenario utilization of multi-source coal-based solid waste materials[J]. Journal of China Coal Society, 1-21 [2026-02-02]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2025.0690>.]
- [3] YANG P, LIU L, SUO Y L, et al. Investigating the synergistic effects of magnesia-coal slag based solid waste cementitious materials and its basic characteristics as a backfill material [J]. Science of the Total Environment, 2023, 880: 163209.
- [4] HAO X S, LIU X M, ZHANG Z Q, et al. In-depth insight into the cementitious synergistic effect of steel slag and red mud on the properties of composite cementitious materials [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 52: 104449.
- [5] ZHANG J J, TAN H B, HE X Y, et al. Utilization of carbide slag-granulated blast furnace slag system by wet grinding as

- low carbon cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 249: 118763.
- [6] ZHAO J H, LI Z H, WANG D M, et al. Hydration superposition effect and mechanism of steel slag powder and granulated blast furnace slag powder [J]. Construction and Building Materials, 2023, 366: 130101.
- [7] 杨晨, 贾永祥, 杨啸, 等. 磷石膏基充填胶凝材料配方优选及水化机理 [J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版), 2024, 45(5): 100–108. [YANG C, JIA Y X, YANG X, et al. Formulation optimization and hydration mechanism of phosphogypsum-based filling cementitious materials [J]. Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition), 2024, 45(5): 100–108.]
- [8] 陈敬亮. 钢铁固废制备复合胶凝材料及其混凝土的研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2022. [CHEN J L. Study on preparation of composite cementitious material and concrete containing iron and steel solid waste [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2022.]
- [9] 栗朋雨. 多元路用固废胶凝材料的制备、性能及水稳层应用研究 [D]. 太原: 山西大学, 2022. [LI P Y. Preparation, properties and application of multicomponent solid waste based cementitious materials used in pavement base [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2022.]
- [10] GE Z, GAO Z L, SUN R J, et al. Mix design of concrete with recycled clay-brick-powder using the orthogonal design method [J]. Construction and Building Materials, 2012, 31: 289–293.
- [11] TANG M, LI J K, CHAN L Y, et al. Application of uniform design in the formation of cement mixtures [J]. Quality Engineering, 2004, 16(3): 461–474.
- [12] ADAMU M, AYENI K O, HARUNA S I, et al. Durability performance of pervious concrete containing rice husk ash and calcium carbide: a response surface methodology approach [J]. Case Studies in Construction Materials, 2021, 14: e00547.
- [13] 刘林朋. 基于紧密堆积-流变-水化三因素的胶凝材料体系设计方法 [D]. 北京: 中国建筑科学研究院, 2025. [LIU L P. Design method of cementitious material system based on three factor of close packing-rheology-hydration reaction [D]. Beijing: China Academy of Building Research, 2025.]
- [14] 顾凡. 碱激发砖粉-钢渣-粉煤灰的反应机理及混凝土抗压性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2024. [GU F. Study on the reaction mechanism of alkali-activated brick powder-steel slag-fly ash and compressive properties of concrete [D]. Xi'an: Chang An University, 2024.]
- [15] 刘林朋, 冷发光, 夏京亮, 等. 胶凝材料配合比设计方法研究进展 [J]. 混凝土, 2025(5): 102–107. [LIU L P, LENG F G, XIA J L, et al. Research progress on the design method of cementitious material mix proportion [J]. Concrete, 2025, (5): 102–107.]
- [16] 刘浩斌. 颗粒尺寸分布与堆积理论 [J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(2): 164–172. [LIU H B. Particle size distribution and packing theories [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1991, 19(2): 164–172.]
- [17] 蒋正武, 袁乐琅, 任强. 级配分布模数对复合胶凝材料浆体流变性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2025, 28(2): 144–152. [JIANG Z W, YUAN L L, REN Q. Effect of grading distribution modulus on rheological properties of composite cementitious materials paste [J]. Journal of Building Materials, 2025, 28(2): 144–152.]
- [18] 麦曲浪, 刘文欢, 李辉, 等. 钢渣-矿渣基胶凝材料的制备、性能及应用研究进展 [J/OL]. 材料导报, 1–23 [2026–01–30]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20251220.1155.004>. [MAI Q L, LIU W H, LI H, et al. Research progress on preparation, properties and application of steel slag-GGBFS based cementitious materials [J]. Materials Reports, 1–23 [2026–01–30]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20251220.1155.004>.]
- [19] 刘文欢, 李凯泽, 麦曲浪, 等. 钢渣-矿渣基多固废胶凝材料的配伍优化及水化特性 [J/OL]. 材料导报, 2025: 1–16 [2026–01–30]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.20251217.1331.002>. [LIU W H, LI Z K, MAI Q L, et al. Optimization design and hydration characteristics of SS-GGBFS based multi-solid waste cementitious material [J]. Materials Reports, 2025: 1–16 [2026–01–30]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.20251217.1331.002>.]
- [20] 王强, 张兴军, 杜晓伟, 等. 多元固废基胶凝材料的组成优化及强度形成机理 [J]. 科学技术与工程, 2024, 24(23): 10063–10071. [WANG Q, ZHANG X J, DU X W, et al. Optimization of composition and analysis of strength formation mechanism of multi-solid waste-based cementitious materials [J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(23): 10063–10071.]
- [21] 刘文韬, 俞宏坤, 李震奇, 等. 基于 Dinger-Funk 模型的多元多尺度有机硅导热复合材料的设计与性能研究 [J]. 有机硅材料, 2025, 39(3): 21–27. [LIU W T, YU H K, LI Z Q, et al. Research on design and properties of multi-component and multi-scale thermal conductive silicone composites based on Dinger-Funk model [J]. Silicone Material, 2025, 39(3): 21–27.]
- [22] 郑召, 李玉香, 何顺爱, 等. Dinger-Funk 方程在优化水泥浆孔结构和强度中的应用 [J]. 中国粉体技术, 2016, 22(6): 21–25, 38. [ZHENG Z, LI Y X, HE S A, et al. Application of Dinger-Funk equation in optimization of pore structure and strength of cement paste [J]. China Powder Science and Technology, 2016, 22(6): 21–25, 38.]
- [23] 阎培渝. 粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机理 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(增刊1): 167–171. [YAN P Y. Mechanism of fly ash's effects during hydration process of composite binder [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(S1): 167–171.]
- [24] 高颖, 王炜, 李光耀, 等. 多元固废基胶凝材料性能及微

观机理研究[J/OL]. 化工新型材料, 2026: 1–10 [2026–02–02]. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536>. 2026. 08. 040. [GAO Y, WANG W, LI G Y, et al. Research on the performance and microscopic mechanism of multi

solid waste based cementitious materials[J]. New Chemical Materials, 2026: 1–10 [2026–02–02]. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536>. 2026. 08. 040.]

Research on Proportion Design and Optimization of Multi-solid Waste-based Cementitious Materials

WANG Dubo¹, WANG Gang², ZHANG Zhongshan², MA Junjie², SU Chengyu², CHEN Aijiu¹,
LIU Huanqiang¹, LU Hongbo³, Li Guanghui^{1,4}

(1. School of Civil Engineering and Transportation, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China. 2. China Construction Seventh Engineering Bureau Co., Ltd., Zhengzhou 450004, China.
3. Zhengzhou Dingsheng Advanced Engineering Technology Co., Ltd., Zhengzhou 451460, China.
4. Henan Water Valley Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: [Objective] To achieve the goals of resource utilization of bulk solid waste and carbon emission reduction, it is explored to prepare solid waste-based cementitious materials from bulk industrial solid waste, optimize the proportion design method, improve the material performance, and realize its high value-added application. **[Methods]** Taking compressive strength and flowability as indicators, an orthogonal test was adopted to optimize the composition of multi-solid wastes, and the Dinger-Funk model was further used to optimize the particle gradation of the multi-solid wastes powder, thereby obtaining the optimal composition design of the multi-solid waste-based cementitious material. **[Results]** (1) When the slag content was 40%, the mass ratio of fly ash to steel slag was 3:2, and the contents of desulfurized gypsum and carbide slag were both 10%, the 28-day compressive strength of the paste prepared from the solid waste-based cementitious material reached 35.4 MPa, with a fluidity of 185 mm. (2) Compared with slag and steel slag, fly ash exhibited better grindability. Fly ash ground for 60 minutes exerted an optimizing effect on the composite gradation of the solid waste-based cementitious material. (3) Mercury intrusion porosimetry (MIP) tests revealed that the proportion of macropores larger than 1 000 nm in the solid waste-based cementitious material was high at the early age. After being filled and refined by late hydration products, most of these macropores (>1 000 nm) were transformed into micropores smaller than 50 nm, while the total pore volume of the matrix remained basically unchanged. **[Conclusion]** The mechanical and working properties of the multi-solid waste-based cementitious materials designed through the combination of orthogonal experiments and the Dinger-Funk model meet the engineering requirements. This design method has positive significance for promoting the application of bulk solid waste.

Keywords: solid waste-based cementitious materials; gradation design; dinger-funk model; orthogonal test

(编辑:韩小燕)