复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

基于响应面法的复合充填料浆配比优化及微观结构影响机制

刘树龙 王发刚 李公成 刘国磊 王 齐兆军

Optimization of mixture ratio and microstructure influence mechanism of composite filling slurry based on response surface method

LIU Shulong, WANG Fagang, LI Gongcheng, LIU Guolei, WANG Jie, QI Zhaojun

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201013.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

蓝藻粉–青霉素菌渣/低密度聚乙烯复合材料配方的响应面法优化设计和验证

Optimization design and validation of algae powder–penicillin residue/low density polyethylene composites formulation by response surface methodology

复合材料学报. 2020, 37(8): 1894–1903 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191206.001

基于热湿综合性能的棕榈醇棕榈酸月桂酸/SiO_2复合材料制备方案的响应面法优化

Optimization of preparation program for hexadecanol–palmitic acid–lauric acid/SiO_2 composite materials by response surface methodology based on heat & moisture comprehensive property

复合材料学报. 2017, 34(1): 203–209 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160322.003

基于Griffith破坏准则的FRP约束未损伤混凝土和损伤混凝土的抗压强度统一模型

Unified strength model based on Griffith failure criterion for FRP–confined undamaged and damaged concrete

复合材料学报. 2020, 37(9): 2358–2366 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191223.002

基于响应曲面法的木塑复合材料强度分析及挤出工艺优化

Strength analysis and extrusion process optimization of wood–plastic composite by response surface method

复合材料学报. 2021, 38(6): 1838–1846 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200810.001

聚氨酯高聚物注浆材料抗压强度测试与模拟

Experiment and modeling for compressive strength of polyurethane grout materials

复合材料学报. 2017, 34(2): 438–445 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160413.002

相变储能混凝土的制备与性能

Preparation and properties of phase–changing energy–storing concrete

复合材料学报. 2018, 35(3): 676–683 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.006

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 8 期 8 月 2021 年
Vol. 38 No. 8 Aug 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201013.001

基于响应面法的复合充填料浆配比优化及微观结构影响机制

分享本文

刘树龙[1]，王发刚*[1]，李公成[2]，刘国磊[2]，王劼[2]，齐兆军[3]

（1. 山东理工大学 材料科学与工程学院，淄博 255049；2. 山东理工大学 资源与环境工程学院，淄博 255049；
3. 山东黄金矿业科技有限公司充填工程实验室分公司，莱州 261400）

摘 要：为探明因素间交互作用对充填体强度性能的影响机制及揭示胶凝材料水化产物作用机制，以水泥、石灰、石膏添加量为自变量影响因子，胶结体抗压强度为响应目标值，采用 Box-Behnken 响应面法 (RSM) 设计试验，建立二次多项式回归模型，结合 Numencial 功能优化模型自变量参数。最后，利用 XRD、SEM、EDS 分析手段，探讨净浆试样水化产物组成及微观结构形貌。研究结果表明：方差分析及模型响应曲面共同诠释了水泥和石灰添加量的交互作用是影响充填体强度性能的关键性因素。对复合充填料浆配合比寻优可得，在水泥：石灰：石膏：矿渣：甲酸钙=30：15：1：50：4 最优条件下，胶结体 3 天和 7 天抗压强度为 1.19 MPa 和 2.17 MPa，模型验证试验相对误差为 3.25% 和 0.93%，表明模型精确度高，可靠性强。复合胶凝体系水化产物主要为钙矾石 (AFt) 和 C-S-H 凝胶，随着龄期的延长，AFt 和 C-S-H 凝胶交错生长，紧密搭接，形成致密的三维空间网络结构支撑体系，是胶结充填体具备强度性能的主要来源。

关键词：响应面法；交互作用；回归模型；抗压强度；最优配比；微观结构

中图分类号：TD853 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)08-2724-13

Optimization of mixture ratio and microstructure influence mechanism of composite filling slurry based on response surface method

LIU Shulong[1], WANG Fagang*[1], LI Gongcheng[2], LIU Guolei[2], WANG Jie[2], QI Zhaojun[3]

(1. 11School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. College of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 3. Shandong Gold Mining Technology CO. LTD., Filling Engineering Laboratory Branch, Laizhou 261400, China)

Abstract: To explore how the interaction among factors influences the strength of filling body, and reveal the action mechanism of hydration products from cement materials, a test was designed by Box-Behnken response surface methodology (RSM) for establishing a quadratic polynomial regression model in combination with independent variable parameters of numencial function optimization model. In the design, the added quantities of cement, lime and gypsum were taken as independent variable influence factors, and the compressive strength of cement body as the response target values. Finally, XRD, SEM and EDS analysis methods were utilized to discuss the composition and microstructure morphology of the hydration products from paste samples. The results show that the ANOVA and the response surface of the model jointly explain that the interaction between cement and lime quantities added is the critical factor influencing the strength of filling body. After optimizing the mixture ratio of the composite filling slurry, when the ratio of cement : lime : gypsum : slag : calcium formate is optimal as 30 : 15 : 1 : 50 : 4, the 3 days and 7 days compressive strength values of the cement body are 1.19 MPa and 2.17 MPa, re-

收稿日期：2020-08-20; **录用日期**：2020-09-23 ; **网络首发时间**：2020-10-13 12:06:29
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201013.001
基金项目：国家自然科学基金青年项目 (51904178); 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项“地下金属矿规模化绿色开采关键技术合作研究”(2018YFE0123000); 山东省自然科学基金博士基金 (ZR2018BEE009)
通信作者：王发刚, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为矿山充填胶凝材料及化学功能材料 E-mail: a_gang@sdut.edu.cn

引用格式：刘树龙, 王发刚, 李公成, 等. 基于响应面法的复合充填料浆配比优化及微观结构影响机制 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2724-2736.
LIU Shulong, WANG Fagang, LI Gongcheng, et al. Optimization of mixture ratio and microstructure influence mechanism of composite filling slurry based on response surface method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2724-2736(in Chinese).

spectively. The relative errors of the model validation tests are 3.25% and 0.93%, which indicates that the model is precise and reliable. The main hydration products of the composite cementitious system are AFt and C-S-H gels, which stagger and overlap closely with age, thus forming a dense 3D spatial network structure support system as the main source of strength for the cemented filling body.

Keywords: response surface method; interaction; regression model; compressive strength; optimal ratio; microstructure

随着现代科技社会的迅猛发展，矿产品需求量日益攀升，矿产资源被大规模开发利用，浅部资源日渐枯竭，众多矿山将开采趋势转向深部。深部开采对地压的控制提出了更高要求，如若处置不当，容易引发岩爆等地质灾害；另一方面，资源开发利用产生大量尾砂等固体废弃物，废弃物堆存地表占用大量土地，其有害成分随雨水下渗至地下破坏水质和土壤，造成环境污染和生态恶化[1-3]。综合利用尾砂等废弃物成为近年来矿山企业和科研院所面临的重大挑战。

充填采矿法是一种资源回收率高、矿石损失贫化率低的绿色采矿方法，将尾砂等废弃物回填采空区解决了固废堆排问题，缓解了尾矿库储存压力，提高了矿区周边环境质量[4-6]。开发新型胶凝材料替代水泥是充填采矿法大规模发展的必由之路，合理的胶凝材料配比是提高矿山经济效益和环境效益的关键环节[7]。

伴随国家“两山论”及相关环保政策的号召，国内外大量研究人员在胶凝材料选择、胶砂配比优化、充填工艺改进、水化产物微观结构演化等领域掀起了研究热潮。李立涛等[8]设计了不同石膏与水泥熟料质量比的胶结配比强度试验，采用TG-DSC、XRD、SEM分析手段阐述了水化产物作用机制；尹升华等[9]综合运用三维曲面可视化分析和多元非线性回归分析探究了膏体质量分数、水泥添加量、泵送剂添加量等与充填体早期强度的关系；温震江等[10]提出了基于多目标模糊综合评判的方法优化料浆配比；姜关照等[11]、兰文涛等[12]研究了生石灰对半水磷石膏充填胶凝材料的影响机制；李颖等[13]探讨了矿渣-钢渣-石膏复合体系在水化初期的协同作用机制；杨啸等[14]、张钦礼等[15]建立了BP神经网络预测模型，优选出复合胶凝材料最优配比；QI等[16]提供了一种结合增强回归树(BRT)和粒子群优化算法(PSO)的强度预测模型；FALL等[17]考察了温度和硫酸盐的耦合作用对水泥浆体充填体强度的影响规律；MOHAMMED等[18]运用响应曲面法模拟了F级粉煤灰掺入和不掺入造纸废渣对混凝土坍落度和抗压强度的影响；付自国等[19]采用Person理论分析了试验样本的相关性，构建了超细尾砂胶结充填体双变量强度计算模型，基于室内试验，建立了胶结充填体强度与龄期的数学模型，提出了三变量强度公式。

上述研究成果在一定程度上推动了矿山充填复合新型胶凝材料的发展，虽然对胶砂配比优化的探索取得了重大进步，但是关于综合多元非线性回归拟合分析与复合胶凝材料水化产物微观结构表征的研究鲜有公开报道。本文以胶东半岛某金矿全尾砂为充填骨料，首先开展试验原材料理化性质研究，随后通过响应面优化试验构建二次多项式回归模型，诠释了水泥-石灰-石膏复合胶凝体系中三者间交互作用对胶结体3天和7天抗压强度影响的显著性，基于验证试验确定了胶结体最优配比，最后借助XRD、SEM、EDS分析手段揭示了复合充填材料水化产物作用机制。

1 原材料理化性质

1.1 原材料

试验所用尾砂采自胶东半岛某金矿选厂，比重为2.69 g/cm^3，容重为1.57 g/cm^3，孔隙率为51.35%，表1为尾砂使用日本理学公司生产的ZSX-100e型X射线荧光光谱仪(XRF)的测试结果。可知，尾砂主要化学成分为SiO_2，其含量达62.6wt%，属于高硅型尾砂，化学性质稳定，胶凝成分Al_2O_3、

表1 尾砂主要化学成分组成

Table 1 Main chemical composition of tailings

Test No.	Chemical component	Mass fraction/wt%
1	SiO_2	62.60
2	Al_2O_3	15.20
3	CaO	2.31
4	K_2O	5.86
5	Na_2O	3.10
6	Fe_2O_3	1.16
7	TiO_2	0.22
8	MgO	0.90
9	SO_3	0.40
10	P_2O_5	0.09
11	MnO	0.03
12	Others	8.13

CaO 和 MgO 等质量分数为 20wt%~30wt%，SO_3 和 P_2O_5 含量小于 1wt%，符合国家有关规定，可用于井下充填。

采用采用德国 BrukerAXS 公司生产的 D8-02 型 X 射线衍射仪和英国马尔文公司生产的 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪测定尾砂矿物组成和粒径分布，如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知，尾砂矿物组成为石英、钠长石及微量白云母，无其他杂质。从图 2 可以看出，尾砂粒径分布范围较广，主要为粒径小于 200 μm 的颗粒，20~80 μm 的颗粒占比较高，d_x 表示含量为 $x$wt% 的颗粒通过的筛孔直径，粒径特征参数 d_{10}、d_{50} 和 d_{90} 分别为 1.62 μm、21.7 μm 和 179 μm，有利于料浆制备和充填采场脱水。

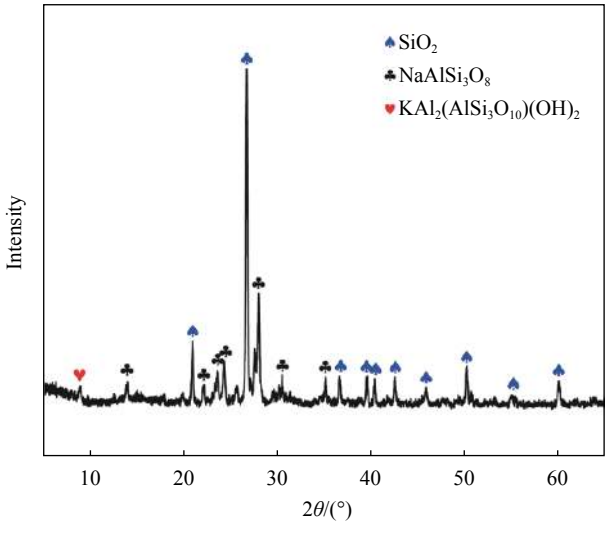


图 1　尾砂的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of tailings

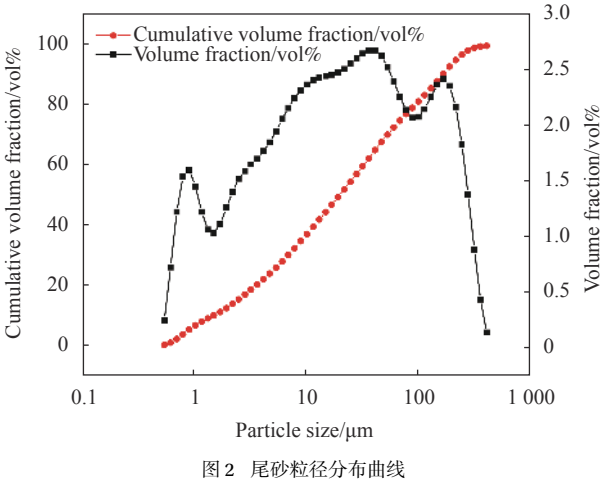


图 2　尾砂粒径分布曲线

Fig. 2　Distribution curves of tailings particle size

1.2　胶结剂

参照来源广泛、物美价廉、生态环保的胶结剂选取标准，试验选用矿渣、水泥、石灰和石膏作为矿用充填料胶结剂，主要化学成分组成见表 2，借助 SEM 观察胶结剂微观结构形貌，如图 3 所示。

表 2　胶结剂主要化学成分组成

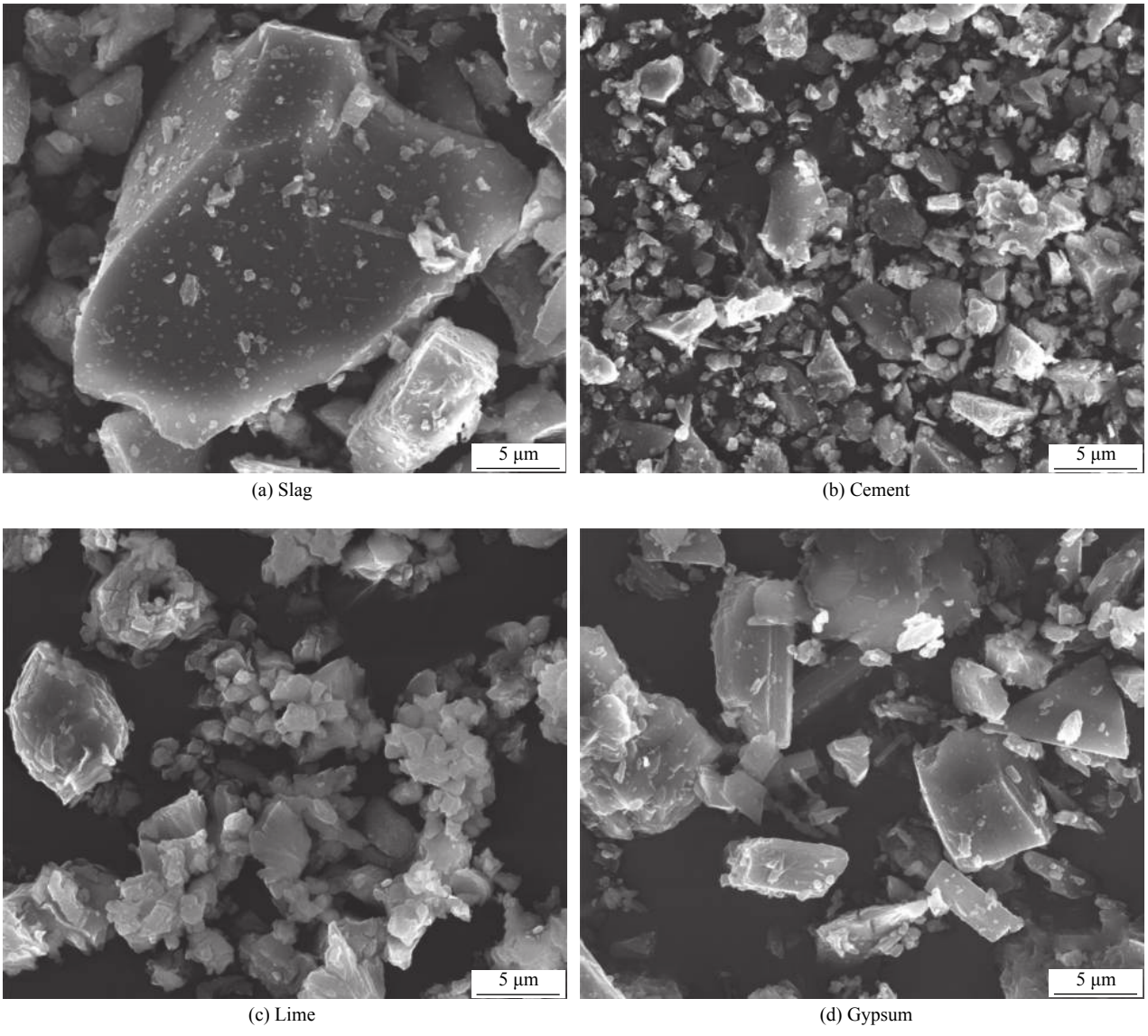
Table 2　Main chemical composition of cement

Chemical component	Mass fraction/wt%			
	Slag	Cement	Lime	Gypsum
CaO	43.80	45.80	95.50	46.40
Al_2O_3	16.50	15.50	0.43	0.17
SiO_2	26.90	25.50	1.75	1.26
Na_2O	0.39	0.72	0.10	0.09
MgO	7.10	3.94	1.28	3.24
Fe_2O_3	0.58	2.88	0.35	0.18
SO_3	2.87	3.56	0.30	48.10
Others	1.86	2.10	0.29	0.56

矿渣为淄博宝豪有限公司生产的高炉矿渣粉，经计算，碱性系数 M_0=1.17>1，属于碱性矿渣，活性系数 M_a=1.63，质量系数 K=2.41，根据标准 GB/T 203—2008[20] 的规定，质量系数越大，矿渣活性越高，K>1.8 表明该矿渣粉为优等品。由图 3(a) 可以看出，矿渣主要由不规则的块状颗粒组成，颗粒尺寸差别较大，块状颗粒表面附着部分小颗粒，推断其为玻璃相，是矿渣胶凝活性的主要来源。在碱性条件下，OH^-的极性作用会促使玻璃相发生解聚反应，在大颗粒表面浸出大量活性硅和活性铝，与复合胶凝体系中游离的 Ca^{2+}重新键合生成针状钙矾石 ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$, AFt) 和絮团状凝胶，将骨料颗粒紧密包裹，构成强度整体。

水泥由淄博山水水泥厂提供，选用标号 42.5R 普通硅酸盐水泥，比表面积>350 m^2/kg，3 天抗压强度≥13 MPa、28 天抗压强度≥42.5 MPa，初凝时间≥45 min、终凝时间<10 h。水泥 SEM 结果显示，水泥颗粒呈由片状、棱角状组成的聚晶形态，颗粒尺寸小且表面粗糙，利于水化生成比表面积较大的产物，相互交错穿插于块状晶体之间，增强晶体间黏合力，促进复合胶凝体系致密化。

石灰采用潍坊北辰石灰窑厂烧制的生石灰，有效成分 CaO 含量超过 95wt%，为胶凝体系提供充足的 Ca^{2+}，属于优质生石灰。观察石灰微观结构形貌可知，颗粒形貌较单一，多呈团聚状存在，无其他杂质，颗粒之间连接较紧密。水化过程中，团聚状晶体逐渐解离成六方板状 $Ca(OH)_2$ 晶体，攀附在骨料颗粒表面，增加胶结充填体强度性能。



(a) Slag (b) Cement

(c) Lime (d) Gypsum

图 3 胶结剂微观结构形貌

Fig. 3 Microstructure and morphologies of cement

石膏购自临沂某石膏生产厂，分析图 3(d) 可知，石膏颗粒形貌以柱状和板状形态存在，颗粒表面光滑，石膏在碱性水化环境下可充分发挥硫酸盐的活性激发作用，为水化产物 AFt 的生成提供 SO_4^{2-}，改善浆体微观结构形貌。

1.3 早强剂

基于试验室早强剂遴选试验，选用甲酸钙 ($C_2H_4O_6Ca$) 作为充填胶凝体系早强剂，样品呈白色粉末状。图 4 为 $C_2H_4O_6Ca$ 的 XRD 图谱。可知，其主要矿物相为 Na_2SO_4。$C_2H_4O_6Ca$ 可加快水泥的水化速率，提高水化体系中 Ca^{2+}浓度，$HCOO^-$离子扩散速度快，可渗透至 $3CaO·SiO_2$ 和 $2CaO·SiO_2$ 水化膜层，利于 $CaSiO_3$ 等胶凝物质的溶出，加快其结晶速率，促进 C-S-H 凝胶的生成，增加水化产物与骨料之间的密实度，从而提高胶结体早期宏观强度。

2 响应面优化试验

响应面法是通过合理的试验设计获得试验结果，基于试验结果，构建二次多项式回归方程拟合各试验因素与响应目标值之间的函数关系[21-22]，综合方差分析和回归拟合方程，优化各试验因素参数和响应目标值的一种多元非线性回归方法[23-26]。

2.1 响应面 Box-Behnken 试验设计

试验选取水泥、石灰、石膏添加量 (均为质量分数，下同) 为考察对象，分别用 *A*、*B*、*C* 表示，选择胶结体 3 天和 7 天抗压强度为响应值。采用

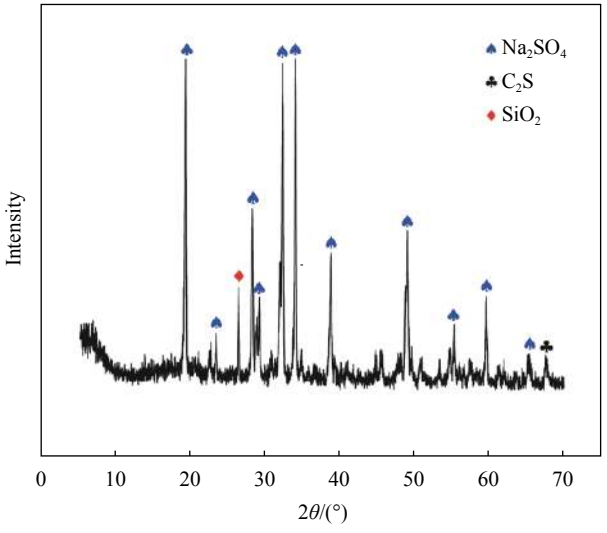


图 4　甲酸钙的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD pattern of calcium formate

Design-Expert 8 软件中 Box-behnken design(BBD)模块设计三因素三水平的试验方案，共 17 组样本试验。该设计方法试验次数少，可根据有限的试验次数评估各试验因素及交互作用对胶结体抗压强度的影响，各试验因素水平和编码见表 3。

室内探索试验确定了胶砂质量比为 1∶6、料浆中固相质量分数为 70wt% 和甲酸钙质量分数为 4wt% 时的复合充填料浆基本满足料浆自流输送和矿山充填体质量要求。根据响应面因素设计方案称取各原料倒入水泥砂浆搅拌机中，加水搅拌配制成均匀料浆，料浆依次浇注至尺寸为 7.07 cm×7.07 cm×7.07 cm 的三联模具中。模具灌满后，经自然沉降，然后移至密实台振捣密实成型，用直尺刮平试件上顶面。将试件和模具一同放至标准恒温恒湿养护箱中养护，养护条件模拟井下环境，养护温度为 20℃，养护湿度为 90%。24 h 后脱模，脱模后的试块继续放至养护箱中养护至 3 天和 7 天，参照标准 GB/T 17671—1999[27] 测定充填试块单轴抗压强度，各养护龄期下充填试块抗压强度试验值与预测值见表 4。

表 3　响应面因素设计与水平编码

Table 3　Response surface factor design and horizontal coding

Level	A/wt%	B/wt%	C/wt%
−1	10	5	1
0	20	10	2
1	30	15	3

Notes: A—Cement; B—Lime; C—Gypsum.

根据最小二乘法原理对响应面试验结果进行非线性拟合，建立该模型二次多项式回归方程[28-29]：

$$Y=\beta_0+\sum_{i=1}^{n}\beta_i x_i+\sum_{i=1}^{n}\beta_{ii}x_i^2+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\beta_{ij}x_i x_j \tag{1}$$

式中：Y 为响应预测值；β_0 为常数项；β_i、β_{ii}、β_{ij} 分别为一次、二次、交互回归系数；x_i、x_j 为自变量影响因子；n 为因素数量，此模型取 3。

响应预测值与自变量影响因子之间的关系如下：

表 4　复合充填料浆响应面试验设计与测试结果

Table 4　Response surface test design and test results of composite filling slurry

Test No.	Coded value			R_{3d}/MPa		R_{7d}/MPa	
	A/wt%	B/wt%	C/wt%	Actual value	Predicted value	Actual value	Predicted value
1	0	0	0	0.68	0.68	1.26	1.22
2	0	0	0	0.68	0.68	1.27	1.22
3	0	−1	−1	0.58	0.58	1.11	1.11
4	0	1	1	0.82	0.82	1.33	1.34
5	−1	−1	0	0.28	0.30	0.45	0.51
6	0	0	0	0.68	0.68	1.26	1.22
7	1	−1	0	0.99	0.98	1.63	1.59
8	1	0	−1	1.05	1.06	1.84	1.93
9	0	0	0	0.69	0.68	1.27	1.22
10	0	0	0	0.68	0.68	1.25	1.22
11	1	0	1	1.12	1.14	1.61	1.73
12	−1	0	−1	0.34	0.32	0.65	0.64
13	1	1	0	1.26	1.24	2.15	2.07
14	0	−1	1	0.63	0.62	1.02	0.99
15	0	1	−1	0.74	0.75	1.42	1.46
16	−1	1	0	0.41	0.42	0.71	0.73
17	−1	0	1	0.37	0.36	0.58	0.60

Notes: R_{3d}—Uniaxial compressive strength of 3rd day; R_{7d}—Uniaxial compressive strength of 7th day.

$$Y_{3d}=0.095+0.01265A-8.45\times10^{-3}B+2.75\times10^{-3}C+7\times10^{-4}AB+1\times10^{-3}AC+1.5\times10^{-3}BC+4.025\times10^{-4}A^2+5.1\times10^{-4}B^2-2.25\times10^{-3}C^2 \quad (2)$$

$$Y_{7d}=-0.11588+0.0555A+9\times10^{-3}B+0.02C+1.3\times10^{-3}AB-4\times10^{-3}AC+1.38778\times10^{-18}BC \quad (3)$$

式中：Y_{3d}、Y_{7d} 分别为 3 天、7 天胶结体抗压强度响应预测值；A、B、C 分别表示水泥、石灰、石膏添加量的实际值。回归系数的绝对值表示自变量影响因子对响应预测值的影响程度，系数的正负表示自变量影响因子正向或负向的变化引起响应值的增大或减小。

2.2 响应面模型方差分析及显著性检验

分析表 4 可知，响应面设计试验值与预测值接近，表明该回归模型拟合程度高。为进一步评估该模型的精确度和可靠性，提出方差分析(ANOVA)对模型进行显著性检验，结果见表 5。回归模型中自变量影响因子对响应预测值的显著性一般由 P 值评定[30-31]，P<0.0001，影响极显著；P<0.05，影响显著；P>0.05，影响不显著。由表 5 可得，模型 F 值为 545.22 和 120.23，P 值均小于 0.0001，说明模型呈极显著性且可信度高，具有统计学意义。限于篇幅，取胶结体养护龄期 3 天时回归模型为例进行说明，各因素间交互作用的显著性排序为 AB>AC>BC，复相关系数 R^2 为 0.9986，校正相关系数 R_{Adj}^2 为 0.9967，预测相关系数 R_{Pred}^2 为 0.9781，表明有 99.67% 的胶结体抗压强度响应值变化可由此模型解释，模型精确度高，误差小。变异系数 C_V=2.24%<10%，信噪比为 77.61，远大于 4，进一步说明模型拟合精度高，可靠性强。图 5 为各养护龄期下胶结体抗压强度试验值与预

表 5 响应面回归模型方差分析

Table 5 Analysis of variance of response surface regression model

Curing age/day	Source	Sum of square	DF	Mean square	F-value	P-value	Significance
3	Model	1.23	9	0.14	545.22	<0.0001	***
	A	1.14	1	1.14	4 547.21	<0.0001	***
	B	0.070	1	0.070	280.45	<0.0001	***
	C	6.613×10^{-3}	1	6.613×10^{-3}	26.37	0.0013	**
	AB	4.900×10^{-3}	1	4.900×10^{-3}	19.54	0.0031	**
	AC	4.000×10^{-4}	1	4.000×10^{-4}	1.60	0.2470	*
	BC	2.250×10^{-4}	1	2.250×10^{-4}	0.90	0.3750	*
	A^2	6.821×10^{-3}	1	6.821×10^{-3}	27.21	0.0012	**
	B^2	6.845×10^{-4}	1	6.845×10^{-4}	2.73	0.1425	*
	C^2	2.132×10^{-5}	1	2.132×10^{-5}	0.085	0.7791	*
	Residual	1.755×10^{-3}	7	2.507×10^{-4}	—	—	—
	Lack of fit	1.675×10^{-3}	3	5.583×10^{-4}	27.92	0.0038	**
	Pure error	8.000×10^{-5}	4	2.000×10^{-5}	—	—	—
	Cor total	1.23	16	—	—	—	—
R^2=0.9986		R_{Adj}^2=0.9967		R_{Pred}^2=0.9781		C_V=2.24%	
	Source	Sum of square	DF	Mean square	F-value	P-value	Significance
7	Model	3.23	6	0.54	120.23	<0.0001	***
	A	2.93	1	2.93	654.91	<0.0001	***
	B	0.25	1	0.25	54.80	<0.0001	***
	C	0.029	1	0.029	6.44	0.0295	**
	AB	0.017	1	0.017	3.78	0.0805	*
	AC	6.400×10^{-3}	1	6.4×10^{-3}	1.43	0.2591	*
	BC	0.000	1	0.000	0.000	1.000	*
	Residual	0.045	10	4.471×10^{-3}	—	—	—
	Lack of fit	0.044	6	7.405×10^{-3}	105.79	0.0002	**
	Pure error	2.800×10^{-4}	4	7.000×10^{-5}	—	—	—
	Cor total	3.27	16	—	—	—	—
R^2=0.9863		R_{Adj}^2=0.9781		R_{Pred}^2=0.9389		C_V=5.46%	

Notes: DF—Degree freedom; F-value—Ratio of the mean square to the residual term; P-value—Influence degree value of each factor; ***—Significant in [-∞,0.0001]; **—Significant in [0.0001,0.05]; *—Significant in [0.05,+∞]; R^2—Complex correlation coefficient; R_{Adj}^2—Correction correlation coefficient; R_{Pred}^2—Predictive correlation coefficient; C_V—Coefficient of variation.

测值的对比。可知，试验值各散点均匀分布在 $y=x$ 直线上和两侧位置，试验值与预测值表现出较好的一致性，模型契合度高，拟合效果好，可采用此模型优化分析胶结体抗压强度。

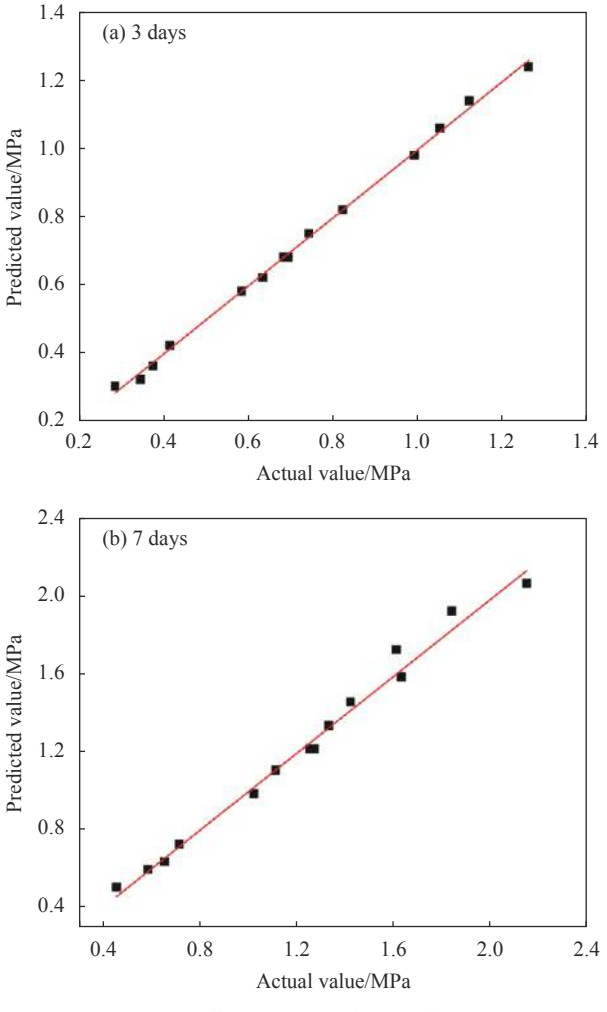


图 5　胶结体抗压强度试验值与预测值对比

Fig. 5　Comparison of the experimental and predicted values of cement compressive strength

2.3　三维响应曲面交互作用影响探究

三维响应曲面可以较直观地描述两因素交互作用与响应值的关系，从而归纳出因素水平变化对响应值的影响规律。响应曲面曲率越大，因素交互作用影响越显著，反之证明因素影响不明显[32]。以各因素水平为 X 轴坐标和 Y 轴坐标，以胶结体抗压强度为 Z 轴坐标，构建三维响应曲面图，如图 6 所示。图 6(a)、图 6(b) 揭示了水泥和石灰的交互作用对胶结体强度的影响，当石灰添加量 5wt% 时，随着水泥添加量的增加，胶结体强度近似呈线性增长趋势，曲面较陡，3 天和 7 天抗压强度分别增加 253.57% 和 262.22%；当水泥添加量较低时，石灰添加量由 5wt% 增加至 15wt%，胶结体 3 天和 7 天抗压强度提高 46.43% 和 57.78%，这是由于在水化反应初期，石灰为各组分水化反应提供 Ca^{2+} 和碱性条件，水泥在碱性环境下迅速水化生成 AFt 和无定形 C-S-H 凝胶，产物交错黏结将松散的骨料颗粒联结成整体，为充填体提供强度。水化初期，水泥添加量越高，胶凝体系生成的水化产物越多，产物对骨料颗粒的包裹、黏结能力越强，越容易形成完善的骨架支撑体系，高掺量的石灰提高了胶凝体系水化热，各胶凝组分活性不断被释放，加速了胶凝体系的碱激发反应，对胶结体早期强度的增长起积极作用。由此说明，水泥和石灰的交互作用对胶结体强度影响剧烈。图 6(c)、图 6(d) 表达了水泥和石膏交互作用对胶结体强度的影响，当石膏添加量较小时，水泥的添加量与胶结体强度呈正相关，胶结体 3 天和 7 天抗压强度分别增加 208.82% 和 183.08%；当水泥添加量为 10wt%，石膏添加量增加至 3wt%，胶结体 3 天抗压强度增长较缓，增加了 8.82%，7 天抗压强度降低了 10.77%，表明当液相中有石膏存在时，石膏与水化铝酸钙反应生成大量 AFt，使胶结体强度明显增大，但过量的石膏掺入导致胶凝体系产生过量的硫铝酸钙晶体，随着龄期的增加，其沉淀于水泥熟料颗粒表面，限制了水分的进入，起到延缓水泥凝结的作用，同时膨胀相生成导致胶结体内部产生拉应力，促进微裂纹生长，引起充填体强度降低。因此水泥和石膏的交互作用对胶结体强度影响较显著。图 6(e)、图 6(f) 反映了石灰和石膏交互作用对胶结体强度的影响，当石膏添加量较低时，胶结体抗压强度对石灰的敏感性随其添加量增加而上升，石灰添加量由 5wt% 上升至 15wt%，胶结体抗压强度平稳增长，3 天和 7 天抗压强度分别增加 27.59% 和 27.93%；当石灰添加量为 5wt%，石膏添加量由 1wt% 上升至 3wt%，胶结体 3 天抗压强度增加 8.62%，7 天抗压强度降低 8.11%，曲面较平整，说明二者交互作用对胶结体强度影响不显著。

2.4　响应面优化预测与验证试验

借助 BBD 模块中 Numencial 功能优化该模型自变量参数为：水泥添加量 30wt%，石灰添加量 15wt%，石膏添加量 1wt%。限于篇幅，不再赘述过程，最优条件下胶结体 3 天和 7 天抗压强度分

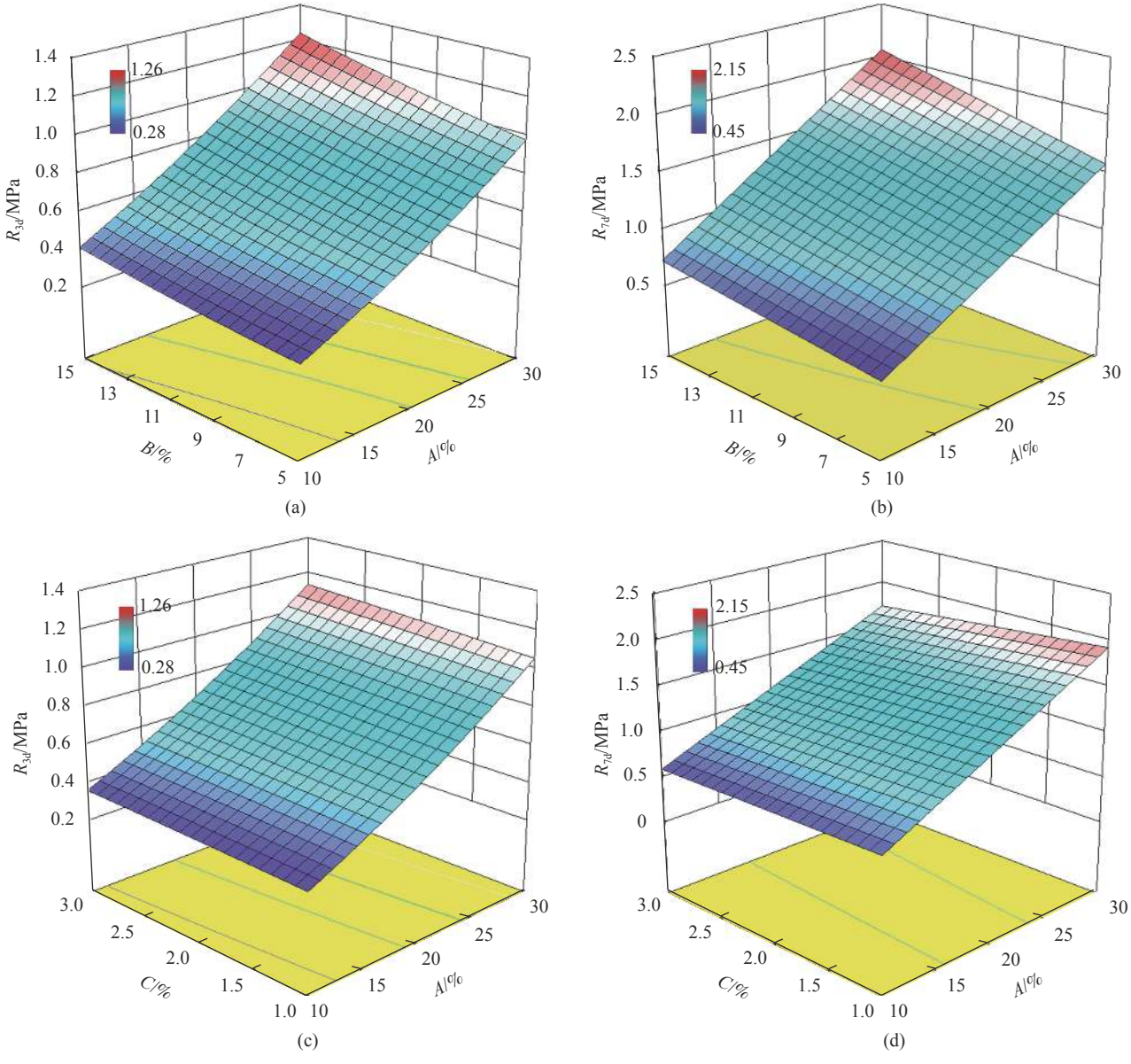
别为 1.19 MPa 和 2.17 MPa。为验证该预测模型的准确性，在最优条件下进行 5 次平行试验，试验结果见表 6。可知，胶结体 3 天和 7 天抗压强度试验值与预测值相对误差为 3.25% 和 0.93%，误差均小于 5%，说明模型精确度高，从数学角度验证了模型可应用于胶结体抗压强度预测领域的适用性，对矿用复合充填料浆配比优化具有一定参考价值。

3 充填复合材料水化产物微观表征

为探究不同养护龄期下矿用充填复合材料水化产物物相组成及微观结构形貌，选用响应面法最优配比进行净浆试验。净浆试样经破碎，在样品中心部位取样，用无水乙醇浸泡 24 h 终止水化，然后在 60℃ 真空干燥箱中烘干，取样品中尺寸合适且较平整的自然断面，对其表面喷金处理，用作扫描电镜-能谱分析，其余样品研磨筛分用于 XRD 分析。SEM-EDS 分析采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 250 型环境扫描电子显微镜，配套 EDS 采用美国 EDAX 公司生产的 Octane Plus 型 X 射线能谱仪，能量分辨率为 127 eV，元素检测范围为 5-92 号元素。XRD 分析采用德国 BrukerAXS 公司生产的 D8-02 型 X 射线衍射仪，Cu 靶，工作电压和工作电流为 40 kV 和 40 mA，步长为 0.02°。

3.1 充填复合材料水化产物物相

图 7 为矿用充填复合材料净浆试样养护 3 天和 7 天时的 XRD 图谱。可知，净浆试样在不同龄期的矿物相有硅酸二钙 ($2CaO{\cdot}SiO_2$, C_2S)、硅酸三钙 ($3CaO{\cdot}SiO_2$, C_3S)、AFt、$Ca(OH)_2$、$CaCO_3$、



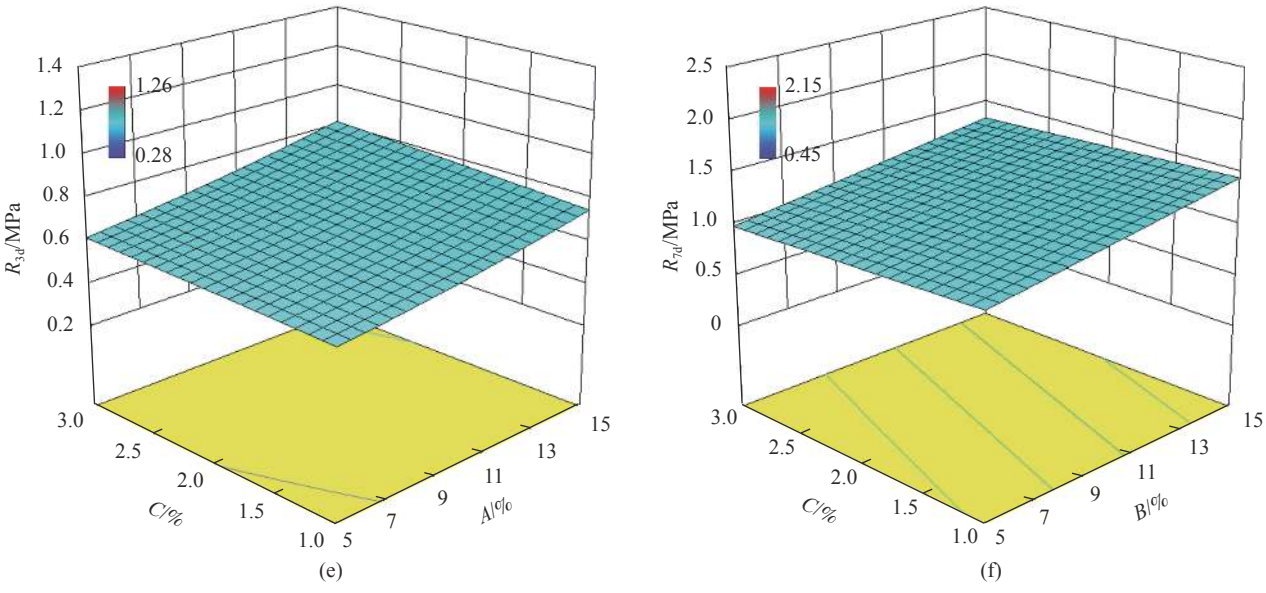


图 6　胶结体抗压强度的三维响应曲面图

Fig. 6　Three-dimensional response curve of compressive strength of cement

表 6　胶结体响应面预测模型验证试验结果

Table 6　Response surface prediction model verification test results of cement

Curing age	3 days	7 days
Predicted value/MPa	1.19	2.17
Actual value/MPa	1.25	2.17
	1.23	2.16
	1.20	2.14
	1.26	2.15
	1.21	2.14
Average value/MPa	1.23	2.15
Error/%	3.25	0.93

斜方钙沸石 ($CaAl_2Si_2O_8{\cdot}4H_2O$)、半水石膏 ($CaSO_4{\cdot}0.5H_2O$)、镁硅钙石 ($3CaO{\cdot}MgO{\cdot}2SiO_2$)。随着水化反应的进行，$C_2S$ 和 C_3S 的峰值减弱，AFt 的峰值明显增强，说明体系中 C_2S 和 C_3S不断水化生成 C-S-H 凝胶、C-A-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$，C-S-H 凝胶为无定型非晶体结构，因此在 XRD 图谱中其衍射峰较弱，C-A-H 凝胶为中间产物相，与 $CaSO_4{\cdot}0.5H_2O$ 继续反应生成 AFt，见式 (4)~(6)。AFt 生成量的增加可以促进网络结构骨架支撑体系的生成，填充浆体孔洞，对浆体结构的致密性发展起积极作用。

$$C_3S+n\mathrm{H}\rightarrow \mathrm{C-S-H}+(3-x)\mathrm{CH} \tag{4}$$

$$C_2S+n\mathrm{H}\rightarrow \mathrm{C-S-H}+(2-x)\mathrm{CH} \tag{5}$$

$$\mathrm{C-A-H}+\mathrm{CaSO_4}+n\mathrm{H}\rightarrow \mathrm{AFt} \tag{6}$$

3.2　充填复合材料水化产物微观形貌

图 8 为矿用充填复合材料净浆试样不同龄期水化产物 SEM 图像及 EDS 图谱。可知，水化初期，胶凝体系已经产生大量的水化产物，产物主要以细丝状和絮状形态存在，是胶结体具备早期强度的必要条件。细丝状晶体交叉搭接填充于颗粒孔隙之间，使水化体系形成较完整的网络结构，但结构较松散且孔隙尺寸较大，使胶结体早期强度不高。结合 EDS 分析显示，1 点为水化产物 AFt，2 点为 C-S-H 凝胶。随着水化反应的进行，胶凝体系中絮状结构发育成团聚状，并与 AFt 紧密黏结填充于骨料颗粒之间，少部分覆盖在骨料颗粒表面，三者协同交联使浆体形成致密、坚固的内

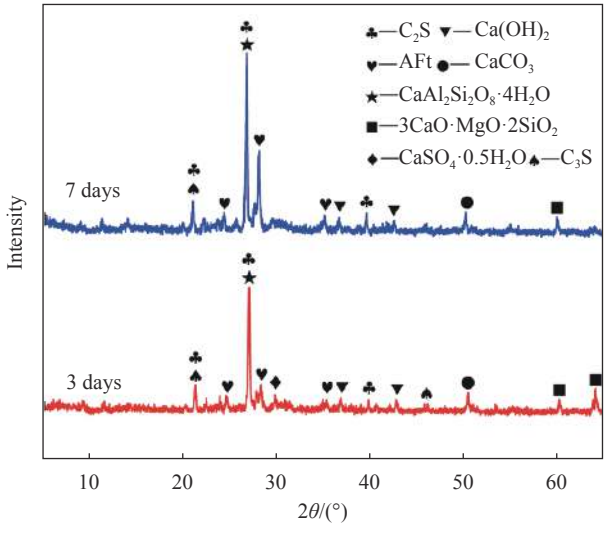


图 7　净浆试样不同龄期水化产物的物相组成

Fig. 7　Phase composition of hydration products of pure pulp samples at different ages

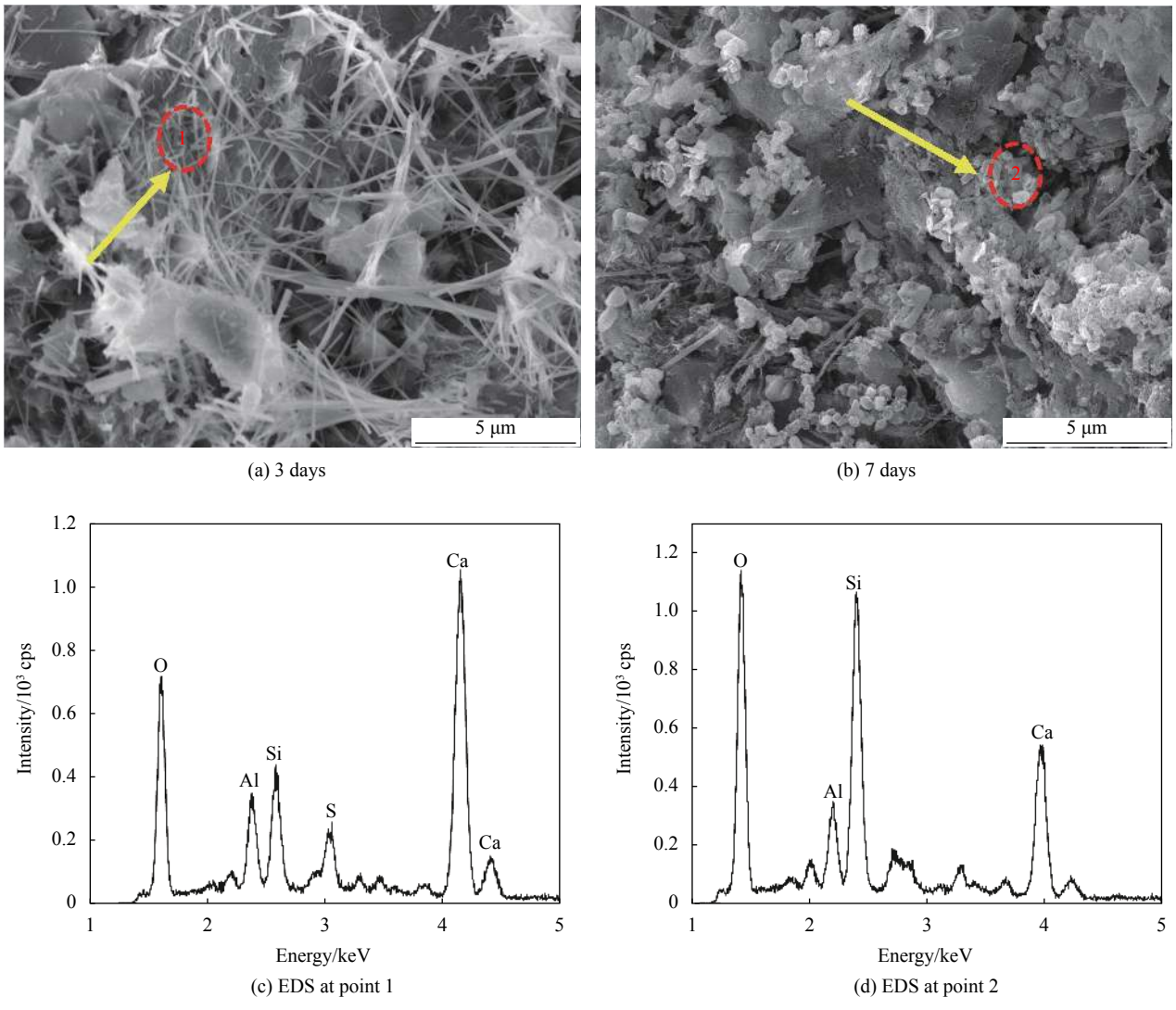


图 8　不同龄期净浆试样水化产物 SEM 微观形貌及 EDS 图谱

Fig. 8　SEM micro-morphology and EDS spectra of hydration products of pure pulp samples at different ages

部结构。这是由于甲酸钙中 $HCOO^-$渗透至水化膜层诱导 C_2S 和 C_3S 快速二次水化，生成大量 C-S-H 凝胶；同时，OH^-较强的极性作用加速矿渣玻璃相中硅氧键和铝氧键的解聚反应，释放出硅酸根离子和铝酸根离子，与体系中 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}重新结合生成 AFt 和 C-S-H 凝胶，使胶结充填体强度明显增大。

4　结论

(1) 基于 Box-Behnken 试验设计构建了复合充填料浆胶结体 3 天和 7 天的二次多项式回归模型，模型复相关系数分别为 0.9986、0.9863，根据强度试验值与模型预测值对比分析可知，各龄期试验值与预测值误差均小于 0.12 MPa，表明模型预测精度高，拟合效果好。

(2) 基于响应面法探讨了水泥、石灰、石膏添加量交互作用与胶结体强度的关联规律。研究表明：水泥和石灰的交互作用是影响胶结体强度的关键性因素，水泥和石膏的交互作用对胶结体强度影响显著，石灰和石膏的交互作用对胶结体强度影响不显著。

(3) 以胶结充填体强度为优化目标，以水泥、石灰、石膏添加量为考察对象，采用 Numencial 功能得到复合充填料浆最优配比参数为水泥：石灰：石膏：矿渣：甲酸钙=30：15：1：50：4，此条件下，胶结体 3 天和 7 天抗压强度为 1.19 MPa 和 2.17 MPa。经 5 次平行验证试验，相对误差为 3.25% 和 0.93%，误差小于 5%，进一步说明模型吻合度高，预测可靠。

(4) 复合充填料浆水化体系胶凝产物主要以钙矾石 ($3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·32H_2O$, AFt) 和 C-S-H 凝胶为主，水化反应初期，在石灰和石膏的双重激发作用下，水泥快速水化生成 AFt、C-S-H 凝胶、$Ca(OH)_2$，AFt 与 C-S-H 凝胶交叉搭接形成较完整的网络结构，为胶结体强度发展提供骨架支撑。随着水化反应的进行，甲酸钙中 $HCOO^-$促使水泥中 $3CaO·SiO_2$ 和 $2CaO·SiO_2$ 二次水化，加快 $CaSiO_3$ 胶凝物质的结晶，提高浆体致密度。体系中较高浓度的 OH^-加速矿渣的解聚，其玻璃体网络结构在 OH^-的侵蚀作用下不断溶解、分散，Ca^{2+}与断裂的硅氧键和铝氧键重新键合，生成 C-S-H 凝胶，AFt 与 C-S-H 凝胶紧密黏结将骨料颗粒包裹、联结，改善浆体微观结构形貌，使胶结体强度性能显著提高。

参考文献:

[1] 兰文涛, 吴爱祥, 王贻明. 凝水膨胀充填复合材料的配比优化与形成机制[J]. 复合材料学报, 2019, 36(6)：1536-1545.
LAN Wentao, WU Aixiang, WANG Yiming. Formulation optimization and formation mechanism of condensate expansion and filling composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(6)：1536-1545(in Chinese).

[2] 杨云鹏, 高谦. 尾砂新型复合胶结材料实验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(S1)：2906-2911.
YANG Yunpeng, GAO Qian. Experimental study of a new commenting material using tailings[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2012，31(S1)：2906-2911(in Chinese).

[3] LI H, WU A X, WANG H J. Evaluation of short-term strength development of cemented backfill with varying sulphide contents and the use of additives[J]. Journal of Environmental Management，2019，239：279-286.

[4] YIN S H, SHAO Y J, WU A X, et al. A systematic review of paste technology in metal mines for cleaner production in China[J]. Journal of Cleaner Production，2020，247：1-21.

[5] 付自国, 乔登攀, 郭忠林, 等. 基于RSM-BBD的废石-风砂胶结体配合比与强度试验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(3)：694-703.
FU Ziguo, QIAO Dengpan, GUO Zhonglin, et al. Experimental research on mixture proportion and strength of cemented hydraulic fill with waste rock and eolian sand based on RSM-BBD[J]. Journal of China Coal Society，2018，43(3)：694-703(in Chinese).

[6] 侯永强, 尹升华, 曹永, 等. 基于RSM-BBD 的混合骨料胶结充填体强度增长规律分析[J]. 材料导报, 2020, 34(7)：14063-14069.
HOU Yongqiang, YIN Shenghua, CAO Yong, et al. Analysis of strength growth law of mixed aggregate cemented backfill based on BBD response surface method[J]. Materials Reports，2020，34(7)：14063-14069(in Chinese).

[7] 王有团, 杨志强, 李茂辉, 等. 全尾砂-棒磨砂新型胶凝充填材料的制备[J]. 材料研究学报, 2015, 29(4)：291-298.
WANG Youtuan, YANG Zhiqiang, LI Maohui, et al. Preparation of new backfill cementitious materials with unclassified tailings-rod milling sands[J]. Chinese Journal of Materials Research，2015，29(4)：291-298(in Chinese).

[8] 李立涛, 高谦, 陈得信, 等. 石膏-熟料质量比对矿渣充填胶凝材料性能的影响及应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(2)：490-498.
LI Litao, GAO Qian, CHEN Dexin, et al. Effect of gypsum-clinker mass ratios on properties of slag filling cementitious material and its application[J]. Journal of Central South University (Science and Technology)，2020，51(2)：490-498(in Chinese).

[9] 尹升华, 刘家明, 邵亚建, 等. 全尾砂-粗骨料膏体早期抗压强度影响规律及固化机理[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2020, 51(2)：478-488.
YIN Shenghua, LIU Jiaming, SHAO Yajian, et al. Influence rule of early compressive strength and solidification mechanism of full tailings paste with coarse aggregate[J]. Journal of Central South University (Science and Technology)，2020，51(2)：478-488(in Chinese).

[10] 温震江, 高谦, 王永定, 等. 基于模糊综合评判的复合胶凝材料开发及料浆配比优化[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3)：698-707.
WEN Zhenjiang, GAO Qian, WANG Yongding, et al. Development of composite cementitious material and optimization of slurry proportion based on fuzzy comprehensive evaluation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2020，30(3)：698-707(in Chinese).

[11] 姜关照, 吴爱祥, 王贻明, 等. 生石灰对半水磷石膏充填胶凝材料性能影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1)：86-93.
JIANG Guanzhao, WU Aixiang, WANG Yiming, et al. Effect of lime on properties of filling cementitious material prepared by hemihydrate phosphogypsum[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2020，48(1)：86-93(in Chinese).

[12] 兰文涛, 吴爱祥, 王贻明, 等. 半水磷石膏充填强度影响因素试验[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2019, 51(8)：128-135.
LAN Wentao, WU Aixiang, WANG Yiming, et al. Experimental study on influencing factors of the filling strength of hemihydrate phosphogypsum[J]. Journal of Harbin Institute of Technology，2019，51(8)：128-135(in Chinese).

[13] 李颖, 吴保华, 倪文, 等. 矿渣-钢渣-石膏体系早期水化反应中

的协同作用[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2020, 41(4)：581-586.
LI Ying, WU Baohua, NI Wen, et al. Synergies in early hydration reaction of slag-steel slag-gypsum system[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2020，41(4)：581-586(in Chinese).

[14] 杨啸, 杨志强, 高谦, 等. 混合充填骨料胶结充填强度试验与最优配比决策研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(S2)：636-641.
YANG Xiao, YANG Zhiqiang, GAO Qian, et al. Cemented filling strength test and optimal proportion decision of mixed filling aggregate[J]. Rock and Soil Mechanics，2016，37(S2)：636-641(in Chinese).

[15] 张钦礼, 李谢平, 杨伟. 基于BP网络的某矿山充填料浆配比优化[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(7)：2867-2874.
ZHANG Qinli, LI Xieping, YANG Wei. Optimization of filling slurry ratio in a mine based on back-propagation neural network[J]. Journal of Central South University (Science and Technology)，2013，44(7)：2867-2874(in Chinese).

[16] QI C C, FOURIE A, CHEN Q S, et al. A strength prediction model using artificial intelligence for recycling waste tailings as cemented paste backfill[J]. Journal of Cleaner Production，2018，183：566-578.

[17] FALL M, POKHAREL M. Coupled effects of sulphate and temperature on the strength development of cemented tailings backfills: Portland cement-paste backfill[J]. Cement & Concrete Composites，2010，32：819-828.

[18] MOHAMMED B S, FANG O C, HOSSAIN K M. A, et al. Mix proportioning of concrete containing paper mill residuals using response surface methodology[J]. Construction and Building Materials，2012，35：63-68.

[19] 付自国, 乔登攀, 郭忠林, 等. 超细尾砂胶结充填体强度计算模型及应用[J]. 岩土力学, 2018, 39(9)：3147-3156.
FU Ziguo, QIAO Dengpan, GUO Zhonglin, et al. A model for calculating strength of ultra-fine tailings cemented hydraulic fill and its application[J]. Rock and Soil Mechanics，2018，39(9)：3147-3156(in Chinese).

[20] 中国建材联合会. 用于水泥中的粒化高炉矿渣：GB/T 203—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
China Building Materials Federation. Granulated blastfurnace slag used for cement production: GB/T 203—2008[S]. Beijing: China Standard Press, 2008(in Chinese).

[21] 赵冰冰, 方艳, 武康, 等. 蓝藻粉-青霉素菌渣/低密度聚乙烯复合材料配方的响应面法优化设计和验证[J]. 复合材料学报, 2020, 37(8)：1894-1903.
ZHAO Bingbing, FANG Yan, WU Kang, et al. Optimization design and validation of algae powder-penicillin residue/low density polyethylene composites formulation by response surface methodology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2020，37(8)：1894-1903(in Chinese).

[22] 郭策, 江小婷, 邹稳蓬, 等. 仿甲虫鞘翅轻质结构及其参数优化设计[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3)：856-863.
GUO Ce, JIANG Xiaoting, ZOU Wenpeng, et al. A lightweight structure inspired by beetle's elytra and its optimum design of parameters[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(3)：856-863(in Chinese).

[23] 张磊, 杨柳, 桑国臣, 等. 基于响应面法的石灰-矿渣/生土复合材料热湿综合性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5)：1095-1102.
ZHANG Lei, YANG Liu, SANG Guochen, et al. Heat & moisture comprehensive property for lime-slag/soil composites based on response surface methodology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(5)：1095-1102(in Chinese).

[24] 高谦, 杨晓炳, 温震江, 等. 基于RSM-BBD的混合骨料充填料浆配比优化[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2019, 46(6)：47-55.
GAO Qian, YANG Xiaobing, WEN Zhenjiang, et al. Optimization of proportioning of mixed aggregate filling slurry based on BBD response surface method[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences)，2019，46(6)：47-55(in Chinese).

[25] 史耀耀, 俞涛, 何晓东, 等. 复合材料带缠绕成型工艺参数耦合机制及优化[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3)：831-839.
SHI Yaoyao, YU Tao, HE Xiaodong, et al. Mechanism and optimization of process parameters coupling for composite tape winding[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(3)：831-839(in Chinese).

[26] 马致远, 刘勇, 周吉奎, 等. 响应曲面法优化废催化剂中微波浸出钒的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(6)：1308-1315.
MA Zhiyuan, LIU Yong, ZHOU Jikui, et al. Optimization of microwave assisted leaching of vanadium from spent catalyst based on response surface methodology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2019，29(6)：1308-1315(in Chinese).

[27] 国家建筑材料工业局. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—1999 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
State Administration of Building Materials Industry. Method of testing cements-determination of strength: GB/T 17671—1999 [S]. Beijing: China Standard Press, 1999(in Chinese).

[28] 洪旗, 史耀耀, 路丹妮, 等. 基于灰色关联分析和响应面法的复合材料缠绕成型多目标工艺参数优化[J]. 复合材料学报, 2019, 36(12)：2822-2832.
HONG Qi, SHI Yaoyao, LU Danni, et al. Multi-response parameter optimization for the composite tape winding process based on grey relational analysis and response surface methodology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，

2019，36(12)：2822-2832(in Chinese).

[29] 诸利一, 吕文生, 杨鹏, 等. 基于响应面法外场作用下全尾砂浓密沉降试验[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9)：1908-1917.
ZHU Liyi, LV Wensheng, YANG Peng, et al. Thickening sedimentation of unclassified tailings under influence of external field based on response surface method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2018，28(9)：1908-1917(in Chinese).

[30] 林天扬, 王春红, YOUSFANI S H S, 等. 碱处理提取竹黄纤维的响应曲面优化[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4)：876-884.
LIN Tianyang, WANG Chunhong, YOUSFANI S H S, et al. Study on extraction technology of bamboo fiber by response surface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(4)：876-884(in Chinese).

[31] 张浩, 黄新杰, 宗志芳, 等. 基于热湿综合性能的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合材料制备方案的响应面法优化[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1)：203-209.
ZHANG Hao, HUANG Xinjie, ZONG Zhifang, et al. Optimization of preparation program for hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite materials by response surface methodology based on heat & moisture comprehensive property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(1)：203-209(in Chinese).

[32] 劳德平, 丁书强, 倪文, 等. 含铝铁硅固废制备PSAF混凝剂RSM优化与结构表征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10)：3720-3728.
LAO Deping, DING Shuqiang, NI Wen, et al. Preparation polysilicate aluminum ferric coagulant from solid waste which containing aluminum, iron and silicon: Response surface method optimization and microstructure characterization[J]. China Environmental Science，2018，38(10)：3720-3728(in Chinese).