

Preparation and performance of a new type of coal gangue-based paste filling materials with fast hardening characteristics

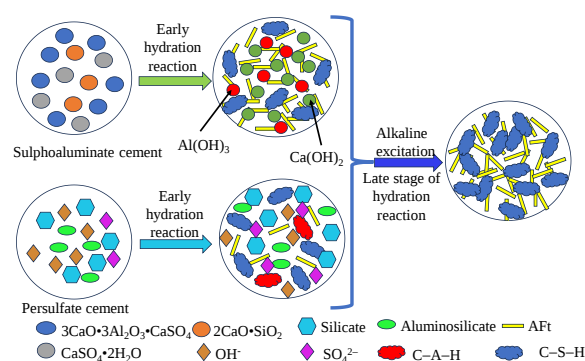
Liang XU¹, Shibing HUANG², Zhenghao LI¹, Jiamao LI^{*}, Yuanbao GAO², Chuangang FAN¹

1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Feny Corporation Limited, Changsha, Hunan 410600, China

Abstract: In order to improve the efficiency of coal mining, accelerate the backfilling speed of goaf and reduce the pollution and damage of coal-based solid waste to mining environment, coal gangue-based paste filling materials with fast hardening characteristics are prepared using coal gangue, fly ash, sulphotoaluminate cement and persulfate cement as raw materials. The influences of aggregate-cement ratio and water-cement ratio on the macroscopic properties of the specimens are studied through a series of characterization tests such as fluidity, unconfined compressive strength (UCS), water absorption, softening coefficient and so on. The microstructure and curing mechanism of the specimens are analyzed by TG/DTA, XRD and SEM. The results show that when the aggregate-cement ratio is 4:1 and the water-cement ratio is 1.5, the initial fluidity of the specimen is 195 mm, and the 8 h UCS is 3.26 MPa, displaying obvious characteristics of early strength and fast hardening, and the UCS at 3, 7, and 28 d are 5.56, 5.66, and 6.61 MPa, respectively. The water absorption rate of the sample at 28 d age is 16.86%, and the softening coefficient is 0.90, indicating its excellent water resistance. The phase composition and micro-morphology analyses show that the early unconfined compressive strength of the filling specimens mainly comes from the accumulation and filling benefits of the gangue aggregate as well as the formation of a large amount of ettringite (AFt) in the cementation part. Moreover, the raw materials such as fly ash induce a pozzolanic reaction and react synergistically with persulfate cement, generating a certain amount of hydration products in the later period of curing, which further improves the densification and mechanical properties of the filling specimens. The results obtained in our current research can provide experimental basis and theoretical guidance for the development and practical application of new coal gangue-based green filling materials.

Keywords: coal gangue; filling materials; unconfined compressive strength; water resistance; curing mechanism



收稿: 2024-09-23, 修回: 2024-12-05, 网络发表: 2024-12-13; Received: 2024-09-23, Revised: 2024-12-05, Published online: 2024-12-13

基金项目: 安徽省高校协同创新项目(编号: GXXT-2019-028)

作者简介: 徐亮, 硕士研究生, 研究方向为煤矸石、粉煤灰等固废资源化利用, E-mail: 1335628201@qq.com; 通讯联系人, 李家茂, 副教授, 研究方向为绿色胶凝材料、固废资源化利用, E-mail: lijiamao@ahut.edu.cn

引用格式: 徐亮, 黄士兵, 李正昊, 等. 一种新型煤矸石基快硬膏体充填材料的制备与性能. 过程工程学报, 2025, 25(5): 483-491.

Xu L, Huang S B, Li Z H, et al. Preparation and performance of a new type of coal gangue-based paste filling materials with fast hardening characteristics (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2025, 25(5): 483-491, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.224295.

一种新型煤矸石基快硬膏体充填材料的制备与性能

徐亮¹, 黄士兵², 李正昊¹, 李家茂^{1*}, 高元宝², 樊传刚¹

1. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 飞翼股份有限公司, 湖南 长沙 410600

摘要: 为提高煤矿开采效率, 加快煤矿采空区回填速度, 降低煤基固体废物对矿区环境的污染与破坏, 本工作以煤矸石、粉煤灰、硫铝酸盐水泥、过硫酸盐水泥为原料, 制备了煤矸石基快硬膏体充填材料。通过开展流动度、无侧限抗压强度、吸水率及软化系数等试验, 研究了水胶比和骨胶比对试样宏观性能的影响, 并对试样的微观结构与固化机理进行分析。研究表明, 当骨胶比为4:1, 水胶比为1.5时, 试样的初始流动度为195 mm, 8 h无侧限抗压强度为3.26 MPa, 呈现明显的“早强快硬”特征, 3, 7, 28 d无侧限抗压强度分别为5.56, 5.66和6.61 MPa。同时, 28 d龄期试样的吸水率为16.86%, 软化系数为0.90, 耐水性优良。相组成与微观形貌分析表明, 充填试样的早期无侧限抗压强度主要来源于煤矸石骨料的堆积填充效益与胶结部分中大量形成的钙矾石(Aft), 而后期粉煤灰等原料发挥火山灰效应, 并与过硫酸盐水泥协同反应, 其水化产物可进一步提高充填试样的致密度与力学性能。本研究可为新型煤矸石基绿色充填材料的开发与实际应用提供实验依据和理论指导。

关键词: 煤矸石; 充填材料; 无侧限抗压强度; 耐水性; 固化机理

中图分类号: TD823

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2025)05-0483-09

1 前言

随着我国“三下一上”采煤技术的广泛应用, 控制采空区沉降、降低对地表建筑的破坏成为了煤炭开采中首要面对的问题。采空区充填是保护矿区生态环境、解决矿区地面塌陷、实现煤矿开采与环境保护相协调的有效技术路径之一, 符合我国“双碳”目标及煤炭绿色开采的要求^[1]。将煤矸石、粉煤灰等固体废弃物用于煤矿采空区充填, 不仅可以提供大量易得、低成本的原料, 还可以有效解决土地占用过多、次生地质灾害频发等问题, 对矿区可持续开采与生态环境保护具有重大意义^[2]。

目前, 煤矸石废弃物已广泛应用于发电、环境保护、化工原料以及建筑材料等领域, 衍生出氧化铝、特种水泥、人造土壤、分子筛与吸附剂等种类繁多的高价值产品, 创造了良好的经济与环境效益。其中, 将煤矸石用于矿山采空区充填是矸石资源化利用的重要途径之一^[3], 但以煤矸石为骨料的充填材料普遍存在早期无侧限抗压强度(UCS)低、后期UCS发展停滞、固废利用率低等问题, 严重制约了煤矿采空区回填速度与煤炭开采效率的提升。硫铝酸盐水泥具有快硬速凝、早期UCS发展较快、生产能耗与CO₂排放量较低等优点, 在采空区充填技术中获得一定应用。马成龙^[4]以硫铝酸盐水泥和赤泥为原料制备高水材料, 试样的1 d UCS即可达到28 d的90%以上, 但后期UCS提升有限。王艳芬等^[5]研究了不同粒径的硫铝酸盐水泥对充填注浆材料的力学性

能影响, 其最优配比试样的8 h UCS可达4.5 MPa, 但其28 d UCS较7 d下降了0.68%, 出现UCS增长停滞与倒缩现象。而过硫酸盐水泥作为一种以矿渣微粉为主, 辅碱性及硫酸盐激发剂的水硬性胶凝材料, 可以有效提高试样的后期UCS与耐水稳定性。王露等^[6]对过硫酸盐水泥的水化放热特性进行了研究, 发现过硫酸盐水泥的早期UCS较低、水化速率缓慢, 但中后期UCS快速上升。因此, 将硫铝酸盐水泥与过硫酸盐水泥复合, 利用复合协同效应, 有望解决上述两种材料存在的缺点, 但目前鲜有相关报道。

基于上述背景, 本研究尝试将硫铝酸盐水泥与过硫酸盐水泥复合作为胶凝材料, 并加入煤矸石骨料与粉煤灰, 制备具有流动性能较好、早期UCS较高且后期UCS稳定发展等特性的煤矸石基快硬膏体充填材料。该充填材料固废利用率高、充填成本较低且制备工艺简单, 可满足相关企业对提高煤炭开采效率和降低煤矿充填成本的迫切需求, 以及“三下”开采地表建筑物的安全需要。此外, 本工作系统研究了水胶比与骨胶比对膏体充填材料的UCS、流动度、吸水率、软化系数等性能的影响, 并利用X射线衍射和扫描电子显微镜分析了膏体充填试样的水化机理, 以期为煤矸石基固废充填材料的宏观性能分析和实际应用提供实验与理论参考。

2 试验

2.1 试验原料

煤矸石,取自唐山林西矿,外表呈黑褐色,主要成分为石英(SiO_2)、黄铁矿(FeS_2)、高岭石 $\{\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8\}$ 。将其进行破碎、晾干、筛分后得到煤矸石骨料,其粒度分布如表 1 所示。

硫铝酸盐水泥(R·SAC42.5),取自淄博云鹤彩色水泥有限公司,初凝时间 25 min,终凝时间 3 h。

一级粉煤灰,取自巩义市铂润耐火材料有限公司。

W 型土壤固化剂,一种改性过硫酸盐水泥,由安徽省融工博大环保技术材料研究院有限公司提供,强度等级 1.0,细度(80 μm 筛)1.53%,含水率 0.53%,初凝时间 310 min,比表面积 460.14 m^2/kg ,相关性能均符合 CJ/T526-2018《软土固化剂》标准。

硼砂(十水合四硼酸钠,分析纯),由国药集团化学试剂有限公司生产。试验用水为自来水。各原料的主要化学成分如表 2 所示。

表 1 煤矸石颗粒筛分分析
Table 1 Sieve analysis of coal gangue particles

Particle size/mm	>10	5~10	2.5~5	0.9~2.5	0.45~0.9	0.3~0.45	0.2~0.3	0.15~0.2	<0.15
Mass fraction/wt%	5.3	14.6	19.7	14.4	10.7	5.2	5.8	5.3	19.0

表 2 试验原料的化学组成(wt%)
Table 2 Chemical composition of raw materials for the experiments (wt%)

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	SO_3	Others
Gangue	57.99	26.95	1.98	2.56	5.79	1.20	3.53
Sulphoaluminate cement	6.18	24.92	48.76	0.34	3.89	12.03	3.88
Fly ash	56.91	33.06	2.45	2.01	1.96	0.58	3.03
W-type soil stabilizer	25.40	12.37	46.96	0.49	0.93	6.78	7.07

2.2 试验配比

首先,固定水胶比(水与胶凝材料的质量比)为 1.0,制备不同硫铝酸盐水泥掺量(内掺 100wt%, 80wt%, 60wt%, 40wt%)的胶凝材料净浆试样,从中选出合适的胶凝材料配合比。在此基础上,固定粉胶比(粉煤灰与胶凝材料的质量比)为 2:1,以骨胶比(煤矸石骨料与胶凝材料的质量比)、水胶比、养护龄期为影响因素^[7],设计了三因素三水平正交实验,研究三个因素对充填试样 UCS 的影响。其因素水平表如表 3 所示。

表 3 正交试验因素水平表
Table 3 Orthogonal experimental factor level

Level	Factor		
	Aggregate-cement ratio (A)	Water-cement ratio (B)	Curing age (C)
1	2:1	1.5	8 h
2	4:1	1.7	3 d
3	6:1	1.9	28 d

2.3 试样制备与表征

2.3.1 试样制备

煤矸石原料经破碎、筛分后,选用粒径在 5 mm 以下的部分作为骨料。首先,使用干粉搅拌机将硫铝酸盐水泥与 W 型土壤固化剂按一定的比例配料并搅拌 5 min,制备出胶凝材料。然后,将煤矸石骨料、粉煤灰依次加入胶凝材料中,再混合搅拌 5 min。搅拌均匀后缓慢加入配料所需水量,继续搅拌 5 min,制备出煤矸石基充填膏体。将所制备的膏体注入尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的三联试模,并用薄膜包覆防止水分流失。将膏体试样放入温度为 20±1℃、相对湿度为 95%±2% 的标准养护室中养护 8 h 后脱模,即得煤矸石基膏体充填试样。

2.3.2 性能表征

宏观性能表征:依据《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T 2419—2005)测试所制备膏体试样在制备完成后不同时间的流动度;依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021),采用微机电子万能试验机(EXCEEDTM,美国 MTS 系统公司)测试煤矸石基充填试样不同龄期(8 h, 3 d, 7 d, 28 d)的 UCS;依据《建筑砂浆基本性能试验方法》(JGJ-T 70—2009)测试试样的吸水率与软化系数。

微观性能表征:采用综合热分析仪(DTG-60H,日本岛津公司)分析充填试样的热行为(测试温度为 50~800℃,升温速率 10℃/min);采用 X 射线荧光光谱仪(ARL ADVANT'X IntellipowerTM3600 型,美国赛默飞世尔公司)分析原料的化学组成;采用 X 射线衍射仪(D8ADVANCE 型,德国布鲁克公司)分析充填试样的物相组成(扫描范围 10°~90°,扫描速度 5°/min);采用场发射扫描电子显微镜(JSM-6490LV 型,日本 JEOL 公司)观察充填试样的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 充填试样的力学性能

井下快速硬化充填材料不仅需要具备一定的早期 UCS,还必须具有稳定的后期 UCS,方可支持矿区的正常开采活动,维持采空区的地质构造稳定,提高矿区的开采效率^[8]。图 1 为水胶比为 1.0 时,胶凝材料中硫铝酸盐水泥掺量对净浆(不含粉煤灰与骨料)UCS 的影响。由图可知,随着硫铝酸盐水泥掺量不断减少,试样的 8 h UCS 由 5.20 MPa 降至 1.52 MPa。与此同时,试样的 28 d UCS 则由 8.31 MPa 升至 9.36 MPa。这表明硫铝酸盐水泥与过硫酸盐水泥具有一定的协同补强效应,试样的早期 UCS 主要来源于硫铝酸盐的快速水化反应,而后期 UCS 则随着过硫酸盐水泥碱激发反应的进行而不断提

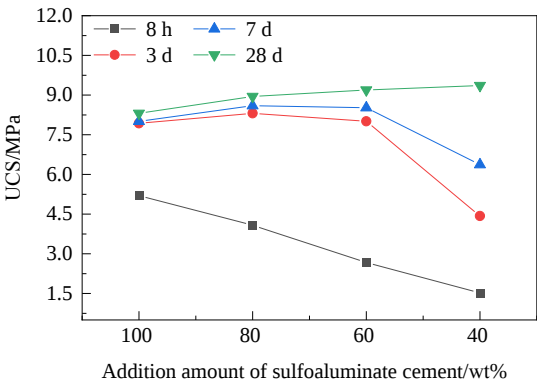


图1 硫铝酸盐水泥掺量对胶凝材料各龄期无侧限抗压强度的影响
Fig.1 Influence of sulfoaluminate cement content on the UCS of the cementitious material at different curing ages

升。当胶凝材料中硫铝酸盐水泥与过硫酸盐水泥的配比为4:1时,胶凝材料能够同时具备较高的早期UCS与不断增长的后期UCS,因此后续膏体试样中的胶凝材料均选用该比例进行复合。

表4为充填试样的正交实验结果。表5和6分别为试样的极差与方差分析结果。由表5可知,影响充填试样UCS的因素按主次顺序为:养护龄期(C)>水胶比(B)>骨胶比(A),即养护龄期对试样UCS的影响最大,而骨胶比对试样UCS的影响最小。同时,试样的最优配比为 $A_2B_2C_3$,即在骨胶比为4:1、水胶比为1.7的条件下,28 d养护龄期的试样UCS达到最佳。由表6可知,根据F比大小排列出的因素主次程度与极差分析得出的结果相吻合,说明该正交分析结果是合理的。

表4 正交实验结果 Table 4 Results of orthogonal experiments				
No.	A	B	C	UCS/MPa
1	2:1	1.5	8 h	2.56
2	2:1	1.7	3 d	5.49
3	2:1	1.9	28 d	3.48
4	4:1	1.5	3 d	5.56
5	4:1	1.7	28 d	7.23
6	4:1	1.9	8 h	2.68
7	6:1	1.5	28 d	4.94
8	6:1	1.7	8 h	2.55
9	6:1	1.9	3 d	3.41

结合正交分析结果,将试样的骨胶比固定为4:1,进一步研究水胶比(1.5~2.0)对充填试样UCS的影响,并与空白组(即不添加煤矸石骨料)进行对比分析。

图2为在固定骨胶比条件下充填试样的UCS随水胶比变化的关系。由图2(a)可知,在骨胶比为0:1时(即净浆试样),试样的各龄期UCS均随水胶比的增大而降

表5 充填试样无侧限抗压强度试验结果的极差分析 Table 5 Analysis of range of UCS test results for the filling specimens					
Factor	A	B	C	Null columns	Best mix proportion
k_1	3.843	4.353	2.597	4.400	$A_2B_2C_3$
k_2	5.157	5.090	4.820	4.370	
k_3	3.633	3.190	5.217	3.863	
R	1.524	1.900	2.620	0.537	

表6 充填试样无侧限抗压强度试验结果的方差分析 Table 6 Analysis of variance of UCS test results for the filling specimens				
Factor	A	B	C	Error
Sum of squares	4.089	5.506	11.965	0.55
Degree of freedom	2	2	2	2
Mean square	2.045	2.753	5.983	0.275
F ratio	7.489	10.084	21.914	
F critical value	19	19	19	
Significance				*

低,且试样早期UCS(8 h, 3 d)增长迅速,而后期UCS(28 d)增长相对缓慢。这是由于试样的早期UCS主要来源于硫铝酸盐水泥的水化反应,反应生成大量水化硅酸钙、氢氧化铝凝胶、钙矾石等水化产物^[9]。随着水胶比的增大,水化产物相对减少,导致试样UCS下降。但当水胶比为2.0时,膏体试样的8 h UCS仍可达到2.61 MPa,具有典型的高水材料特征^[10]。

由图2(b)可知,当骨胶比为4:1时,充填试样的各龄期UCS随水胶比的增大均呈现先上升后下降的趋势,并在水胶比为1.7时达到最佳,这与正交分析结果相吻合。此外,充填试样均展现出较高的8 h与3 d UCS,具有明显的“早强”特征。例如,水胶比为1.5时,试样的8 h与3 d UCS分别为3.26与5.56 MPa;当水胶比上升至1.7时,试样的8 h UCS为3.45 MPa,3 d UCS达到了5.78 MPa。当水胶比较低时,试样体系中水含量较少,导致水化反应受到限制,所生成的水化产物不足以将骨料、粉煤灰等原料紧密胶结^[11]。当水胶比为1.7时,较多的水化产物与煤矸石骨料形成更致密的网状结构,从而提供了更高的UCS。而水胶比过大会导致充填试样中残留多余水分,形成水泡和孔隙,使UCS降低^[12]。此外,相对于图2(a)中充填材料净浆7及28 d UCS的小幅度增长,加入骨料的充填试样后期UCS仍在不断上升。例如,水胶比为1.5时,试样的7与28 d UCS分别为5.66和6.61 MPa;水胶比为1.7时,试样的7 d UCS达到6.17 MPa,28 d UCS高达7.23 MPa,相对提升了17.18%。这是由于粉煤灰等原料在养护后期发生了火山灰反应^[13],同时促进过硫酸盐水泥的水化反应,进而有效提高了试样的力学性能。

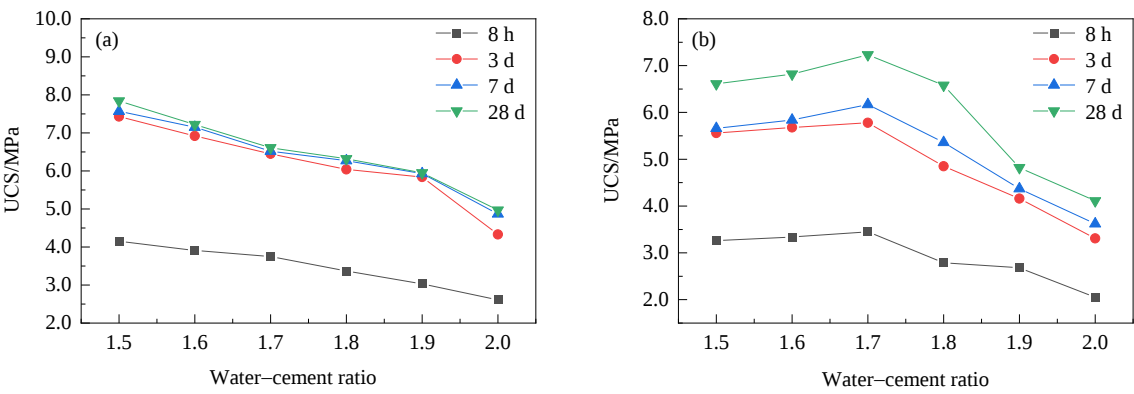


图2 充填试样各龄期的无侧限抗压强度随水胶比的变化：(a) 骨胶比0:1；(b) 骨胶比4:1
Fig.2 Variations of UCS for the filling specimens at different curing ages with water-cement ratio: (a) aggregate-cement ratio of 0:1; (b) aggregate-cement ratio of 4:1

3.2 充填试样料浆的流动性能

图3为不同骨胶比与水胶比膏体充填试样的流动度随时间的变化。如图3(a)所示,当水胶比为1.7时,随着骨胶比增大,充填试样的初始流动度迅速下降,由骨胶比为0:1时的356 mm下降至6:1时的216 mm。这是由于煤矸石骨料呈不规则状,且粒径相对较大,颗粒表面存在大量凹坑与棱角。因此,将煤矸石掺入料浆后,骨料之间的间隙会被大量料浆颗粒填充,从而增加料浆颗粒的接触面积,提高了颗粒相对位移时的摩擦力。随着煤矸石掺量不断增加,料浆的相对质量不断减少,其对骨料的润滑作用与间隙填充作用也会被不断削弱,导致部分骨料直接接触并相互嵌合^[4],料浆流动性能因此持续下降。同时,煤矸石骨料与粉煤灰均具有一定的吸水性,随着煤矸石骨料体积分数增加,料浆内部的自由水含量不断降低,进一步加大了料浆颗粒之间的摩擦力^[15],也会导致流动度下降。

由图3(b)可知,当骨胶比为4:1时,随着水胶比不断增大,充填试样的初始流动度从195 mm增加至359 mm,呈不断增大的趋势。这表明水胶比的增大可以有效提高试样料浆中各组分的分散性,并加大料浆中颗粒间的距离,从而提高流动性能^[16]。当水胶比一定时,充填试样的流动度随时间的延长不断下降。一方面,随着时间推移,煤矸石骨料等原料的吸水过程仍在继续,另一方面,由于原料中硫铝酸盐水泥的早强特性,试样内部的早期水化反应不断进行,导致试样的黏聚性不断增强,内部颗粒的摩擦力不断增大^[17],使得试样的流动度下降。

为减小充填试样料浆流动度随时间的降低幅度,研究采用硼砂作为快硬胶凝材料缓凝剂的可行性。图4为硼砂掺量(掺量为胶凝材料质量的0.8%和1.2%)对充填试样料浆流动度的影响。相对于空白组,当硼砂掺量为1.2%时,料浆流动性能大幅度提升,30与60 min流动度

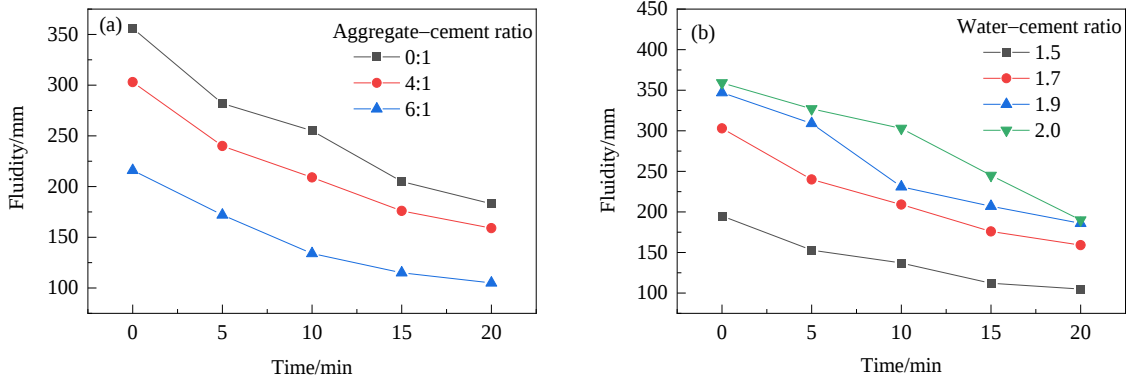


图3 不同配比的充填试样流动度随时间的变化：(a) 水胶比1.7；(b) 骨胶比4:1
Fig.3 Variations of fluidity for the filling specimens with different proportions over time: (a) water-cement ratio of 1.7; (b) aggregate-cement ratio of 4:1

分别为224与163 mm。这是由于硼砂与 Ca^{2+} 形成硼酸钙薄膜并覆盖在水泥颗粒表面,抑制了水分子的扩散,从而延缓水化反应的进行^[18]。因此,适量掺入硼砂可以减少膏体充填试样的流动度损失,改善其施工性能。

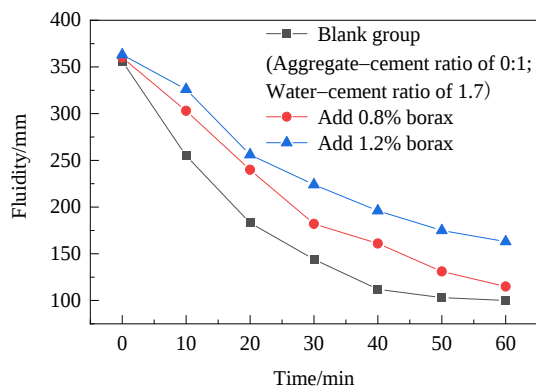


图4 不同硼砂掺量的充填试样流动度随时间的变化
Fig.4 Variations of fluidity for the filling specimens with different borax contents over time

3.3 充填试样的耐水性

图5为在标准养护条件下养护28 d后,水胶比对充填试样(骨料比为4:1)吸水率与软化系数的影响。如图所示,试样的吸水率随水胶比的增加不断上升,由水胶比1.5时的16.86%逐渐增加至2.0时的26.33%。吸水率在一定程度上可以反映充填试样颗粒的致密程度,当水胶比不断上升时,充填料浆的浓度与试样内部结构的密实程度随之下降,从而导致试样孔隙率与吸水率上升。此外,随着水胶比增大,充填试样的软化系数呈现先上升后下降的趋势,在水胶比为1.7时达到最大,为1.12。这可能是由于充填试样中残余的、未能充分反应的过硫酸盐水泥颗粒,在试样吸水后继续进行水化反应,从而降低了试样孔隙率。但根据钙矾石的吸水膨胀机理、晶体生长机理与空隙形成机理分析,一方面,新生成的比表面积较大的钙矾石晶体会吸附大量水分,从而使试样发生膨胀^[19]。另一方面,部分钙矾石的生长环境由于受到周围其他颗粒的限制,从而产生结晶压,同样会导致试样发生膨胀,使试样产生新的孔隙与裂缝^[20]。在这些因素的共同作用下,当水胶比从1.5升至1.7时,试样的软化系数与吸水率均缓慢上升。但随着水胶比继续增大,试样中残留的水泡和孔隙更多,试样内部的骨架结构也更容易受到破坏^[21],软化系数会迅速降低。总体而言,当水胶比为1.5~1.8时,充填试样的吸水率最高为19.93%,软化系数最低为0.90,表现出优良的耐水性。

3.4 充填试样的热分析

图6为28 d龄期充填试样(骨料比为4:1、水胶比为

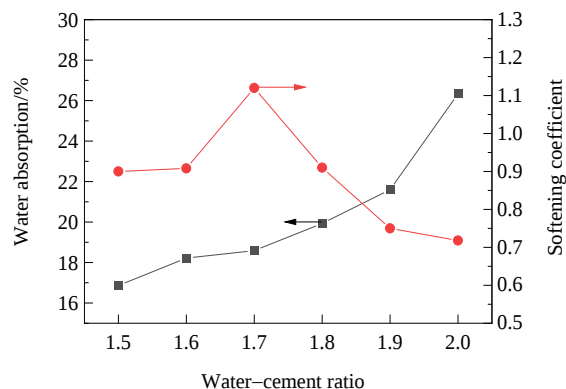


图5 水胶比对充填试样吸水率和软化系数的影响
Fig.5 Effect of water-cement ratio on water absorption rate and softening coefficient of the filling specimens

1.7)的热重-差热曲线。由图可知,在50~300℃区间时,试样的质量随温度的升高而迅速下降,质量损失率为9.12wt%,占总损失率的74.97%,这是由于试样中自由水分和吸附水分的蒸发,以及大量钙矾石(Aft)晶体、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的受热分解失水所致^[22]。这一结果说明在试样养护过程中,除一部分自由水与吸附水存在于试样的孔隙与裂缝之中,另有大量水分参与了水化反应,并以结晶水的形式存在于C-S-H凝胶和Aft晶体等水化产物内部。因此,充填试样可以在流动性能较好的前提下拥有优良的力学性能,这与试样UCS较高相符合。在650~700℃区间,试样失重主要源于 CaCO_3 在高温环境下的受热分解^[23],质量损失率为1.73wt%,仅占总损失率的14.23%。同时,原本应在400~500℃出现的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的失重现象却并未出现,这可能是因为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为水化反应的中间产物而被逐渐消耗,导致其含量较低而未在图谱中检出^[24]。

3.5 充填试样的物相组成

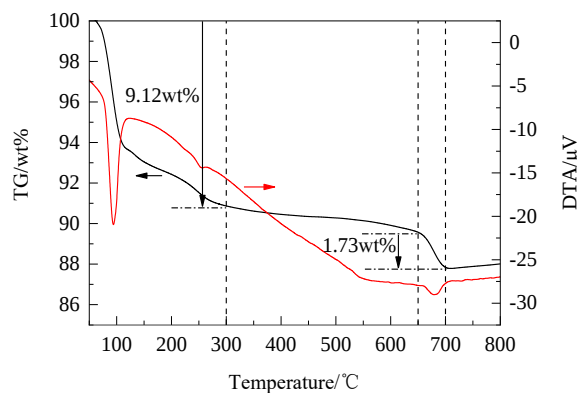


图6 充填试样的热重-差热曲线
Fig.6 Thermogravimetry-differential thermal analysis curves of the filling specimens

图7为骨胶比为4:1、水胶比1.7时,不同龄期充填试样的XRD图谱。经检索确认,图中除了高岭石、 SiO_2 和 FeS_2 的衍射峰以外,均存在C-S-H及AFt晶体的衍射峰。这表明试样经8 h养护后,硫铝酸盐水泥中的无水硫铝酸钙($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)与硅酸二钙(C_2S)快速反应生成了大量AFt晶体与C-S-H凝胶,这与试样的早强特征一致。

3.6 充填试样的微观形貌

图8为不同龄期充填试样(骨胶比4:1,水胶比1.7)的

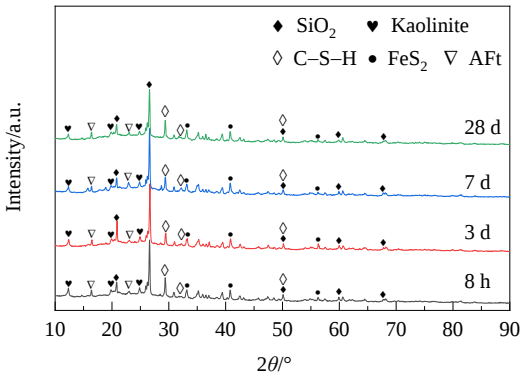


图7 充填试样不同龄期的XRD图谱
Fig.7 XRD patterns of the filling specimens at different curing ages

显微形貌图。如图所示,试样在8 h龄期时即出现了大量针状的钙矾石晶体,符合试样早期力学性能提升较快的结论。而3 d龄期的充填试样微观形貌与8 h相比并无明显差异,但直径更大的棒状AFt晶体数量明显增多,这说明部分AFt晶体仍在继续生长,从而使试样的UCS与致密度不断上升。7 d龄期的试样微观形貌与3 d龄期相比,变化并不明显,但在部分AFt晶体周围产生了一定量C-S-H凝胶,并呈现继续生长的趋势,说明水化反应仍在缓慢进行,这与试样7 d力学性能相对于3 d时增长缓慢的现象相符合。而28 d龄期的试样微观形貌出现较大变化,较多的絮状C-S-H凝胶填充在AFt晶体空隙中,它们彼此交织在一起,并与煤矸石骨料紧密结合,使试样的力学性能缓慢提高。

3.7 充填试样的反应机理分析

膏体充填胶凝材料由快硬硫铝酸盐水泥和过硫酸盐水泥(W型土壤固化剂)复合而成。快硬硫铝酸盐水泥(R·SAC42.5)的主要成分为无水硫铝酸钙($3\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$)、硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)及石膏($\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$),具有明显的“早强快硬”效果,与水反应后快速生成大量钙矾石、水化硅酸钙、氢氧化钙、氢氧化铝凝胶等产物。这些水化产物相互交错,并将煤矸石骨料、粉煤灰包裹在其中,形成基本的网络骨架结构,这是试样早期UCS的

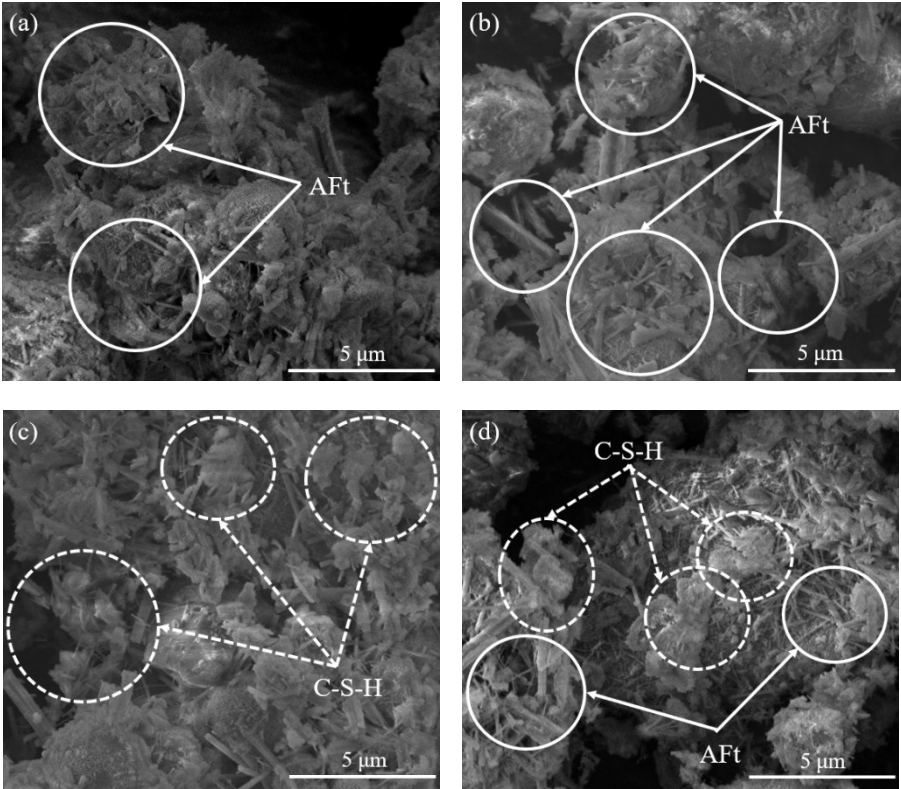
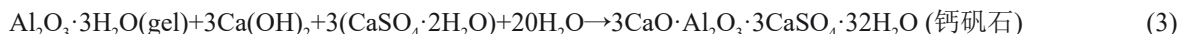
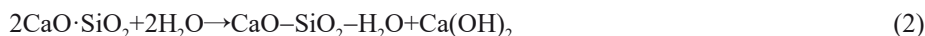


图8 充填试样不同龄期的显微形貌图: (a) 8 h; (b) 3 d; (c) 7 d; (d) 28 d
Fig.8 Micrograph photos of the filling specimens at different curing ages: (a) 8 h; (b) 3 d; (c) 7 d; (d) 28 d

重要来源^[25]。相关反应方程式如下:



随着养护龄期的延长,早期水化反应逐渐结束,粉煤灰、W型土壤固化剂逐渐开始参加水化反应。来自粉煤灰中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 与水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应,从而生成大量C-S-H凝胶与AFt^[26]。而W型土壤固化剂作为一种改性过硫酸盐水泥,其中的矿渣微

粉会在碱性激发剂的作用下不断产生大量 Al^{3+} 和 Si^{4+} ,这些离子也会与 OH^- 反应生成C-S-H和C-A-H胶凝产物。同时,硫酸盐激发剂中的 SO_4^{2-} 会继续与C-A-H凝胶发生反应,或与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Al_2O_3 直接反应,生成大量AFt^[27]。相关反应方程式如下:



综上所述,充填胶凝体系中的2种水泥原料在不同龄期的反应速率不同,二者具有一定的协同补强效应。硫铝酸盐水泥的快速水化生成大量AFt晶体,有效提高了试样的早期UCS,其副产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不仅使充填体系呈现强碱性,且可作为中间产物诱导后期过硫酸盐水泥水化反应的进行,以及粉煤灰等原料中 SiO_2 和 Al_2O_3 的活性激发。因此,充填材料不仅可以保持较高的8 h UCS,其28 d UCS也会随水化产物的不断生成而增加。

4 结论

本工作以煤矿井下充填材料为背景,将硫铝酸盐水泥与过硫酸盐水泥复合作为胶凝材料,并加入煤矸石骨料与粉煤灰,制备了具有流动性能较好、早期UCS较高且后期UCS稳定发展等特性的煤矸石基快硬膏体充填材料。研究了不同水胶比与骨胶比条件下,充填试样的流动度、力学性能、耐水性能、水化产物与微观形貌,得到以下结论:

(1) 当骨胶比为4:1时,水胶比的增加可有效提高膏体充填试样的初始流动度。但充填试样的流动度随时间推移不断下降,流动度损失较大。

(2) 当骨胶比为4:1时,随水胶比增大,试样的UCS呈现先上升后下降的趋势,当水胶比为1.7时达到最高。充填试样的8 h UCS和3 d UCS分别为3.45和5.78 MPa,表现出明显的“早强快硬”特性。同时其后期UCS也逐步提升,满足井下充填的力学性能要求。

(3) 当骨胶比为4:1,水胶比为1.5~1.8时,充填试样的吸水率最高为19.93%,软化系数最低为0.90,呈现优良的耐水性。

(4) 相组成与微观形貌表明,充填试样早期UCS的改善主要来源于大量棒状AFt晶体的形成与骨料的充填堆积作用。后期粉煤灰等原料发生火山灰反应,并与

过硫酸盐水泥协同作用,生成大量C-S-H凝胶与AFt晶体,形成致密的网状结构,使得UCS进一步增大。

参考文献

- [1] 吴涛,方向清,宁树正,等.华北型煤田“三下一上”煤炭资源现状及开发利用研究[J].煤炭科学技术,2021,49(9):129-135.
Wu T, Fang X Q, Ning S Z, et al. Study on status quo and development as well as utilization of coal resources "under buildings, water bodies, railways and above confined water" in North China Coalfields [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(9): 129-135.
- [2] 张庆松,李恒天,李召峰,等.不同粒径组合对煤矸石基充填材料性能的影响[J].金属矿山,2020,49(1):73-80.
Zhang Q S, Li H T, Li Z F, et al. Influence of different grain size combination on gangue-based filling material [J]. Metal Mine, 2020, 49(1): 73-80.
- [3] 竹涛,武新娟,邢成,等.煤矸石资源化利用现状与进展[J].煤炭科学技术,2024,52(1):380-390.
Zhu T, Wu X J, Xing C, et al. Current situation and progress of coal gangue resource utilization [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(1): 380-390.
- [4] 马成龙.赤泥-硫铝酸盐水泥高水充填材料性能及对环境的影响[J].新型建筑材料,2020,47(4):60-64.
Ma C L. Properties of red mud-sulfoaluminate cement high water filling material and its impact on the environment [J]. New Building Materials, 2020, 47(4): 60-64.
- [5] 王艳芬,艾洁,程详,等.高水灰比下超细加工对硫铝酸盐水泥注浆材料微结构与力学性能影响[J/OL].煤炭科学技术,1-13. [2025-01-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20240806.0943.001.html>.
Wang Y F, Ai J, Cheng X, et al. Effect of ultrafine process on microstructure and mechanical properties of sulphoaluminate cement grouting materials under high water-cement ratio [J/OL]. Coal Science and Technology, 1-13. [2025-01-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20240806.0943.001.html>.
- [6] 王露,涂拥军,高富豪,等.改性磷石膏对超硫酸盐水泥水化特性的影响[J].材料导报,2024,38(14):142-147.
Wang L, Tu Y J, Gao F H, et al. Effect of modified phosphogypsum on hydration characteristics of supersulfated cement [J]. Materials Reports, 2024, 38(14): 142-147.
- [7] 刘斯凤,郭泗军,史翠平.多因素对钢筋混凝土握裹力的影响及

- 回归模型[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(1): 162-165, 203.
- Liu S F, Guo S J, Shi C P. Influence of multi-factors on bond strength of reinforced concrete and regression model [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(1): 162-165, 203.
- [8] 刘树龙. 基于矿渣胶凝材料的充填体早期力学行为宏细观响应机制[D]. 淄博: 山东理工大学, 2022: 10-11.
- Liu S L. Macro and meso response mechanism of early mechanical behavior of backfill based on slag-based cementitious material [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2022: 10-11.
- [9] 张伟. 调凝剂对硫铝酸盐水泥性能的影响[D]. 扬州: 扬州大学, 2021: 1-4.
- Zhang W. Effect of coagulant on properties of sulphoaluminate cement [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021: 1-4.
- [10] 孙道胜, 胡梅梅, 王爱国, 等. 大掺量粉煤灰高水充填材料的研制[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(4): 1074-1079.
- Sun D S, Hu M M, Wang A G, et al. Research and preparation of high water filling material with high dosage of fly ash [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(4): 1074-1079.
- [11] 王昊, 罗中秋, 周新涛, 等. 铜渣基草酸盐水泥的制备及其性能[J]. 过程工程学报, 2019, 19(2): 427-433.
- Wang H, Luo Z Q, Zhou X T, et al. Preparation and properties of copper slag-based oxalate cement [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(2): 427-433.
- [12] 郑小磊. 煤矸石粉煤灰充填材料力学性能受矿井水影响试验研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2021: 25-27.
- Zheng X L. Experimental study on mechanical properties of coal gangue fly ash filling material affected by mine water [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2021: 25-27.
- [13] 李圣军, 李家茂, 华磊, 等. 矿物基胶凝材料对酸性重金属污染土壤原位修复[J]. 过程工程学报, 2024, 24(9): 1120-1126.
- Li S J, Li J M, Hua L, et al. *In-situ* remediation of acidic heavy metal contaminated soil using mineral-based binding materials [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2024, 24(9): 1120-1126.
- [14] 郭朝阳. 煤基固废膏体充填材料研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2023: 33-41.
- Guo C Y. Research on backfill materials of coal-based solid waste paste [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2023: 33-41.
- [15] 祝毫华, 杨黎, 刘剑辉, 等. 杨木纤维对砂浆流动度、力学性能和自收缩的影响[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(2): 487-494, 533.
- Zhu H H, Yang L, Liu J H, et al. Effect of poplar fiber on flowability, mechanical property and auto-shrinkage of mortar [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(2): 487-494, 533.
- [16] 占玉林, 林金根, 斯睿哲, 等. 不同配合比下玄武岩纤维水泥砂浆的流动度及力学性能[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2023, 51(12): 1804-1812.
- Zhan Y L, Lin J G, Si R Z, et al. Fluidity and mechanical properties of basalt fiber reinforced cement mortar at different mixing ratios [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2023, 51(12): 1804-1812.
- [17] 周梅, 浦倍超, 徐秒, 等. 附加水及预湿时间对自燃煤矸石砂轻混凝土性能影响[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(12): 2421-2426.
- Zhou M, Pu B C, Xu M, et al. Effect of additional water and prewet time on the performance of spontaneous combustion gangue sand lightweight concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(12): 2421-2426.
- [18] 杜银飞, 王顺归, 薛智博, 等. 用于水稳碎石的硫铝酸盐水泥性能调控与作用机理研究[J]. 铁道科学与工程学报, 2023, 20(6): 2121-2130.
- Du Y F, Wang S G, Xue Z B, et al. Performance regulation and mechanism of sulphoaluminate cement for cement treated aggregate [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2023, 20(6): 2121-2130.
- [19] 韩建国, 阎培渝, 侯维红. $C_4A_3S-CaSO_4-CaO$ 体系在硅酸盐水泥浆体中的膨胀机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1543-1551.
- Han J G, Yan P Y, Hou W H. Expansion mechanism of $C_4A_3S-CaSO_4-CaO$ in portland cement paste [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(11): 1543-1551.
- [20] 刘开伟, 王爱国, 孙道胜, 等. 硫酸盐侵蚀下钙矾石的形成和膨胀机理研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(12): 4014-4019.
- Liu K W, Wang A G, Sun D S, et al. Recent progress of ettringite formation and its expansion mechanisms during sulfate attack [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(12): 4014-4019.
- [21] 马越, 周新涛, 黄静, 等. 矿物掺合料对磷酸镁水泥性能影响及机理研究现状[J]. 过程工程学报, 2021, 21(6): 629-638.
- Ma Y, Zhou X T, Huang J, et al. Research status of mineral admixtures on properties and mechanism of magnesium phosphate cement [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21(6): 629-638.
- [22] 王志娟, 郭川川, 宋远明, 等. 碳硫硅钙石和钙矾石的稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 292-298.
- Wang Z J, Guo C C, Song Y M, et al. Stability of thaumasite and ettringite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(2): 292-298.
- [23] 李金鑫, 逢博, 金祖权. 模拟地热环境下延迟钙矾石的形成探究[J]. 青岛理工大学学报, 2023, 44(4): 73-80.
- Li J X, Pang B, Jin Z Q. Study on the formation of delayed ettringite in simulated geothermal environment [J]. Journal of Qingdao University of Technology, 2023, 44(4): 73-80.
- [24] 黄绪泉, 刘立明, 别双桥, 等. 钛石膏改性胶凝材料制备及水化机理[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2016, 38(1): 45-50.
- Huang X Q, Liu L M, Bie S Q, et al. Preparation and hydration mechanism of modified titanium gypsum cementing materials [J]. Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences), 2016, 38(1): 45-50.
- [25] 李佳鑫, 舒志乐, 孙启明, 等. 不同活化方式对煤矸石胶砂力学性能的影响研究[J]. 材料导报, 2022, 36(S2): 252-257.
- Li J X, Shu Z L, Sun Q M, et al. Research on mechanical properties of coal gangue mortar with different activation of coal gangue [J]. Materials Reports, 2022, 36(S2): 252-257.
- [26] 关斌, 陈霖溪, 朱梦宇, 等. 微波活化煤矸石对水泥基材料的性能影响[J]. 材料导报, 2023, 37(4): 95-101.
- Guan X, Chen J X, Zhu M Y, et al. Effect of microwave activated coal gangue on properties of cement-based materials [J]. Materials Reports, 2023, 37(4): 95-101.
- [27] 陈儀涛. 基于固废协同资源化理念的副产石膏建材的制备及性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2021: 37-38.
- Chen Y T. Preparation of gypsum based building materials based on the concept of solid waste collaboration recycling and performance characterization [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2021: 37-38.