

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2023.05.012

矿渣基胶凝材料充填试验及 胶结体微观结构演化研究

张雷^{1,2}, 郭利杰^{1,2}, 魏晓明^{1,2}, 张海杰³

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 国家金属矿绿色开采国际联合研究中心, 北京 102628;

3. 铜陵有色金属集团股份有限公司 安庆铜矿, 安徽 安庆 246131)

摘要:采用矿粉-水泥复合胶凝材料作为胶结剂, 细尾砂作为骨料, 开展了不同浓度、砂灰比下充填流动度、泌水率、沉缩率及抗压强度试验。利用扫描电镜-能谱(SEM-EDS)、压汞(MIP)对特定养护龄期下充填体中水化产物种类、分布及孔结构变化进行了表征。结果表明: 充填浓度的提高, 料浆流动度、泌水率及沉缩率明显降低, 而砂灰比对其影响相对较小。充填浓度 66%~72% 时, 料浆流动度为 16.1~27.1 cm, 满足充填泵送及自流输送流动度要求; 充填浓度 74% 时, 料浆流动度仅为 12.25~13.40 cm, 且泌水率及沉缩率均较小, 不适宜于输送。充填体抗压强度随充填浓度的提高而增加, 随砂灰比的提高而下降。养护早期(3 d), 充填体强度普遍较低, 但后期强度发展较快, 尤其是 28~60 d 仍有一定幅度的增长。矿粉在水泥碱环境作用下持续发生火山灰反应并生成大量水化硅酸钙(C-S-H)、钙矾石(AFT)等产物细化了充填体内部孔径, 增加了体系密实程度是导致充填体强度稳定增长的重要原因。

关键词: 矿粉-水泥复合胶凝材料; 细尾砂; 流动性; 抗压强度; 微观结构

中图分类号: TD853.34

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2023)05-0084-10

Study on Filling Test of Slag-Based Binder and Microstructure Evolution of Backfill

ZHANG Lei^{1,2}, GUO Lijie^{1,2}, WEI Xiaoming^{1,2}, ZHANG Haijie³

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. National Centre for International Research on Green Metal Mining, Beijing 102628, China;

3. Anqing Copper Mine, Tongling Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Anqing 246131, China)

Abstract: With mineral powder-cement composite cementitious material as a binder and fine tailings as aggregate, filling fluidity, bleeding rate, sedimentation rate and compressive strength were tested at different concentrations and sand cement ratios. SEM-EDS and MIP were used to characterize the variety, distribution, and pore structure change of hydration products in the backfill at a specific curing age. The results showed that with the increase of concentration, the fluidity, bleeding rate, and sedimentation rate of slurry decreased significantly. However, the influence of sand cement ratio is relatively small. The concentration is 66%—72%, and the fluidity of the slurry is 16.1—27.1 cm, which meets the requirements of filling pumping and gravity conveying fluidity. When

收稿日期: 2022-10-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFE0102900); 矿冶科技集团青年创新基金资助项目(04-2123)

Fund: Supported by National Key R&D program of China(2021YFE0102900); Youth Innovation Fund Project of BGRIMM(04-2123)

作者简介: 张雷(1994—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事矿井充填方向研究工作。

通信作者: 郭利杰(1980—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事矿山充填及固废资源化利用方面研究。

引用格式: 张雷, 郭利杰, 魏晓明, 等. 矿渣基胶凝材料充填试验及胶结体微观结构演化研究[J]. 有色金属工程, 2023, 13(5): 84-93.

ZHANG Lei, GUO Lijie, WEI Xiaoming, et al. Study on Filling Test of Slag-Based Binder and Microstructure Evolution of Backfill[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(5): 84-93.

the concentration is 74%, the fluidity of the slurry is only 12.25—13.40 cm, and the bleeding rate and sedimentation rate are low, but it is not suitable for transportation. The compressive strength of the backfill increases with the concentration and decreases with the sand-cement ratio. In the early curing period (3 d), the compressive strength of the backfill is generally low, but the compressive strength develops rapidly in the late curing period, especially 28—60 d. The continuous pozzolanic reaction of mineral powder under the action of cement alkali environment and the formation of a large number of hydrated calcium silicate (C-S-H), ettringite (AFt), and other products refine the internal pore diameter of the backfill and increase the system compactness is an important reason for the stable growth of the strength of the backfill.

Key words: mineral powder-cement binder; fine tailings; fluidity; compressive strength; microstructure

充填采矿技术不仅能够解决因采矿带来的地表环境破坏问题,而且能够处理大量尾矿^[1-2]。随着选矿技术的发展,矿山为提高选矿回收率,磨矿细度越来越细,导致尾砂中细颗粒含量增大。水泥作为胶凝材料胶结细尾砂存在充填料浆水化放热高、充填体强度发展缓慢等问题^[3-4],严重影响井下采矿作业循环。为此,矿山采用细尾砂作为骨料胶结充填时,往往通过增大灰砂比、提高水泥用量来保证充填体强度,这极大提高了充填成本。

矿粉是将冶炼生铁排出的废渣经干燥、粉磨后得到的高细度活性矿物掺合料。近年来,采用基于矿粉的低成本新型胶凝材料胶结细尾砂充填逐渐成为研究的热点。矿渣基胶凝材料更适宜于胶结细尾砂或超细尾砂,充填体强度在相同配比下较普通硅酸盐水泥更高^[5],且综合成本较低。朱承宝等^[6]采用矿粉、石灰和活化剂制备新型充填胶凝材料胶结细尾砂,矿粉与生石灰的最佳配比为 9:1,且在相同质量浓度和灰砂比下,使用新型胶凝材料制备的充填体在各龄期下抗压强度均高于水泥。李胜辉等^[7]开展了适宜胶结矿山高泥质尾砂的矿渣基胶凝材料研究。矿渣基胶凝材料最佳配比为矿渣微粉:熟料:脱硫石膏=75:10:15,采用该胶凝材料制备充填体,灰砂比为 1:4、1:8,充填体 28 d 抗压强度分别大于 2.5 MPa 和 1.5 MPa,满足一步和二步骤充填体强度需求。郝硕等^[8]采用高炉水淬渣为主要组分,石灰、脱硫石膏、氯化钙和氯化钠等材料为添加剂,制备了细

粒级全尾砂新型充填胶凝材料。杨云鹏等^[9]通过均匀设计实验研究充填体强度与矿渣、石灰和石膏的内在影响规律,建立了尾砂胶结充填体强度与新型胶凝材料的回归关系。陈贤树等^[10]将粉煤灰、矿渣微粉、水泥熟料和激发剂混合、粉磨制备出粉煤灰固化剂,制得充填体强度与 P·C32.5 复合硅酸盐水泥相当。

针对矿渣基胶凝材料的研究已经较为普遍,但需要指出的是,前人的研究主要集中在胶凝材料的开发及应用,针对该类胶凝材料与细尾砂胶结机理及强度发展机制的研究较少。本文采用矿粉:水泥为 6:4(质量比)混合均匀后的胶凝材料作为胶结剂,开展了不同浓度、砂灰比充填流动度、泌水率、收缩率及抗压强度试验,并利用 SEM-EDS、MIP 等微观测试分析手段对充填体强度的形成及演化机制进行了研究。

1 试验材料

1.1 水泥

采用市售 P·O 42.5 型普通硅酸盐水泥,密度为 3.100 g/cm³,比表面积 343 m²/kg,标准稠度用水量 28.3%,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析水泥化学成分,见表 1。

1.2 矿粉

采用市售 S75 级矿渣微粉,密度 2.940 g/cm³,比表面积 380 m²/kg,含水率 0.09%,质量系数为 1.62,化学成分见表 1,矿物组成见图 1。

表 1 原材料化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials

/%

Material	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO
Cement	21.46	61.12	2.38	4.28	3.26	2.24	0.56	/	/
Slag	32.03	38.63	9.11	12.36	0.47	1.71	0.64	4.84	0.25
Full tailings	34.96	21.82	2.46	1.77	22.78	1.03	0.66	/	/

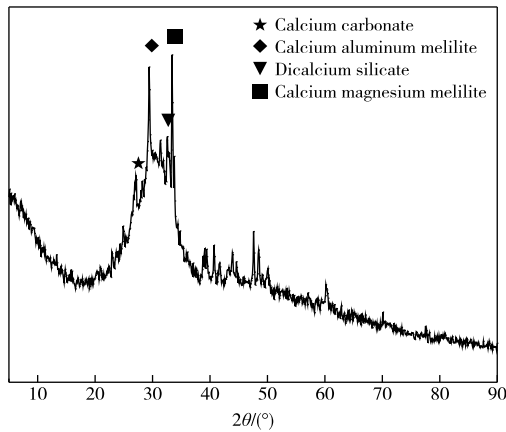


图 1 矿粉物相组成

Fig. 1 Mineral powder phase composition

1.3 全尾砂

取自某多金属矿深锥浓密机底流,采用人工间隔取样,经沉降、排除清水、自然条件下晾干、碾压、均化等步骤,得到具有代表性的干尾砂样品。相对密度为 3.204 g/cm^3 ,自然堆积密度为 1.136 g/cm^3 ,孔隙率为 64.54% ,化学成分见表 1。利用 Mastersizer2000 型激光粒度分析仪对全尾砂进行粒度分析,粒度分布见图 2,其中 d_{50} 中值粒径

$23.196\text{ }\mu\text{m}$,属于细尾砂。

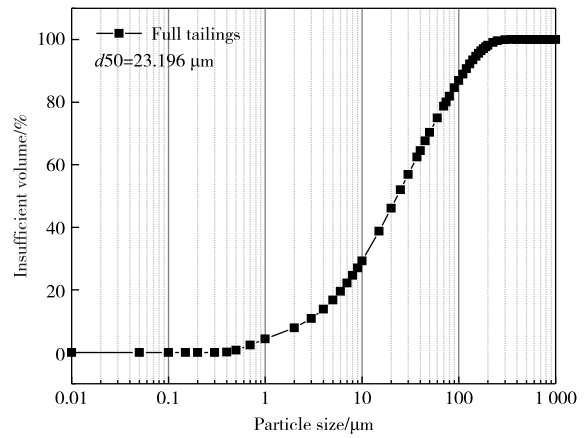


图 2 尾砂粒径分布

Fig. 2 Size distribution of tailings

2 试验

2.1 试验方案

试验设定充填浓度 66% 、 68% 、 70% 、 72% 、 74% ,砂灰比 4、6、8, S75 级矿粉替代水泥质量为 60% ,具体充填料浆配合比见表 2。

表 2 充填料浆的试验配比

Table 2 Test proportioning of filling slurry

Test No.	Concentration/ %	Sand/Cement	Cement/g	Slag/g	Tailings/g	Water/g
1	66	4	122	184	1 224	788
2	66	6	88	131	1 313	789
3	66	8	68	102	1 363	790
4	68	4	129	194	1 293	761
5	68	6	92	139	1 388	762
6	68	8	72	108	1 441	763
7	70	4	137	205	1 366	732
8	70	6	98	146	1 466	733
9	70	8	76	114	1 522	734
10	72	4	144	217	1 443	702
11	72	6	103	155	1 549	703
12	72	8	80	121	1 608	703
13	74	4	152	229	1 524	669
14	74	6	109	164	1 636	671
15	74	8	85	127	1 698	671

2.2 试验方法

1) 充填体的制备:按照表 2 分别称取水泥、矿粉、尾砂和水,采用 JJ-5 型行星式搅拌机(图 3)以 140 r/min 转速搅拌 3 min 后,将料浆装入 $70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}$ 模具中成型(图 4),脱模后将试件放入 YH-40B 型水泥混凝土恒温恒湿标准养护箱养护,设置湿度 95% ,温度为

$20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2) 单轴抗压强度:采用 YAW-600 微机控制电液伺服压力试验机进行抗压强度测试,测试龄期为 3、7、28、60 d,每组均测试 3 个试件,取其平均值。

3) 流动度:根据《混凝土外加剂均质性试验方法》(GB/T 8077)中水泥净浆流动度测试方法,将搅拌好的充填料浆迅速注入截锥圆模内,用刮刀刮平,



图3 充填料浆制备

Fig. 3 Preparation of filling slurry



图4 充填体成型

Fig. 4 Backfill forming

将截锥圆模按垂直方向提起,同时开启秒表计时,任充填料浆在玻璃板上流动,至30 s,用直尺量取流淌部分互相垂直的两个方向的最大直径,取平均值作为充填料浆流动度。见图5。



图5 充填料浆流动度测试

Fig. 5 Fluidity test of filling slurry

4)泌水率:将充填料浆一次性加入收口容器中,料浆表面应低于筒口,轻轻晃动使液面平整,加盖,防止水分蒸发。自液面平整开始计算时间,在前60 min,每隔10 min用吸管吸出泌水一次,以后每隔20 min吸水一次,直至连续三次无泌水为止。将每次吸出的水都注入带塞的量筒,称量出总的泌水量,最后根据式(1)计算出总的泌水率。见图6。

$$B = \frac{W_1}{(W/m)(m_1 - m_2)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, B 为泌水率; W_1 为累计吸水总量,g; W 为充填料浆拌合物的用水量,g; m 为充填料浆拌合物的总质量,g; m_1 为筒及试样质量,g; m_2 为筒质量,g。

5)沉缩率测试:将配制好的充填料浆装入收口容器中,测试其质量和体积,静置,待其终凝形成充填实体,再将形成的充填体实体的体积和质量测出,通过计算得到充填料浆沉缩率。见图6。



图6 充填料浆泌水及沉缩率测试

Fig. 6 Test on bleeding and sedimentation rate of filling slurry

6)微观测试:水化产物形貌用JSM-6700F型扫描电子显微镜观察,与能量色散光谱仪相结合分析水化产物成分;试样孔隙体积和尺寸分布采用Auto Pore IV 9500型压汞仪测试分析。

3 结果与分析

3.1 流动性分析

图7表示充填料浆流动度随浓度、砂灰比变化规律。从图7(a)可以看出,一定砂灰比下,随着浓度的提高,充填料浆的流动度降低明显。当浓度由66%提高至74%,充填料浆流动度平均降低幅度达52.36%,且浓度每提高2%,充填料浆流动度平均降低幅度依次为8.44%、14.02%、22.67%和21.72%。在低浓度下($\leq 70\%$),料浆流动度随浓度提高降低幅度较小,而在高浓度下($> 70\%$),料浆流

动度随浓度提高降低幅度增大。从图 7(b)可以看出,相比浓度,砂灰比对充填料浆流动度影响较小。随着砂灰比的提高,水泥用量的减少,充填料浆流动度有较小幅度的增加。当砂灰比由 4 提高至 8,不同浓度下充填料浆流动度平均增长率仅为 5.86%。浓度在 66%~70%,不同砂灰比的充填料浆流动度处于 20.6~27.1 cm,均大于 18 cm,基本能够保证料浆自流输送;当浓度提高至 72%,充填料浆流动度处于 16.1~16.7 cm,大于 15 cm,料浆需泵送充填;当充填料浆浓度达到 74%,充填料浆流动度处于 12.25~13.40 cm,由于此时料浆流动度均小于 15 cm,因此不适宜井下长距离管道输送。

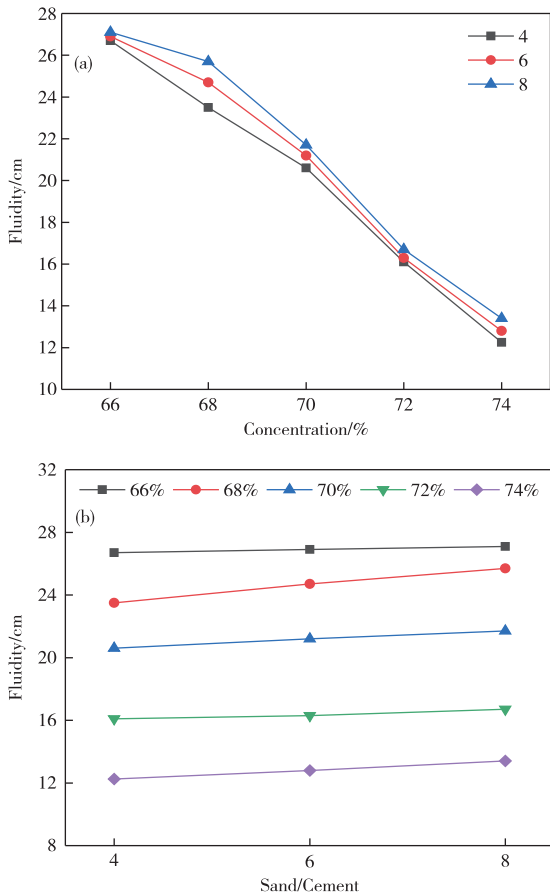


图 7 充填料浆流动度变化规律(a)不同浓度(b)不同砂灰比
Fig. 7 Change rule of filling slurry fluidity(a)different concentrations(b)different sand/cement

3.2 泌水率分析

图 8 表示充填料浆泌水率随浓度、砂灰比变化规律。从图 8(a)可以看出,浓度对料浆泌水率影响较大。一定砂灰比下,随着浓度的提高,充填料浆泌水率降低明显。当浓度为 66%,不同砂灰比的充填料浆平均泌水率为 10.66%;而充填浓度 74%,充填料浆平均泌水率仅为 1.97%,降低幅度为 81.55%。

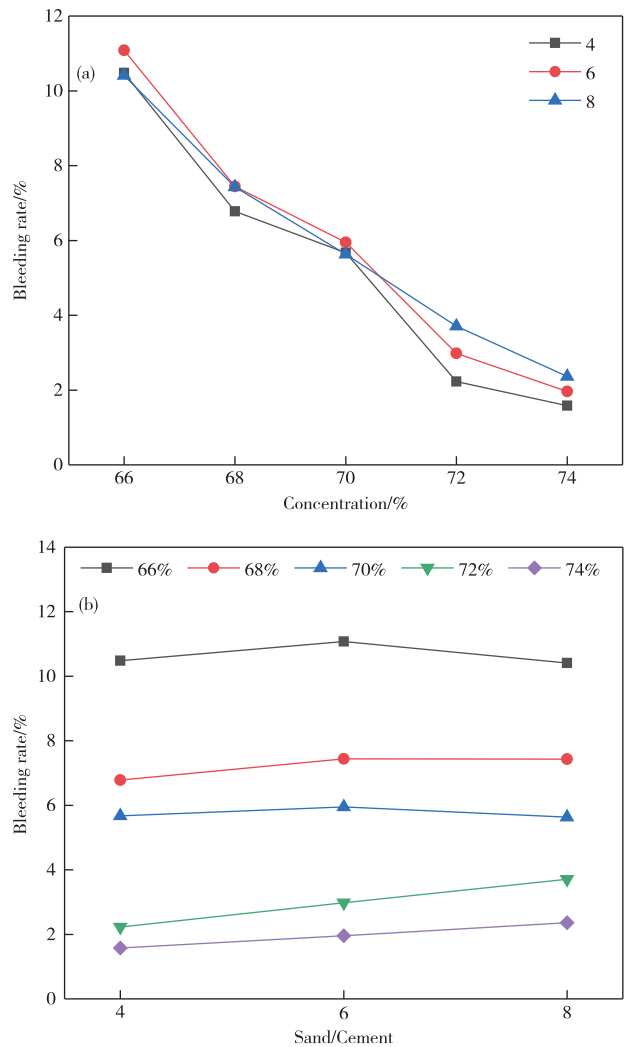


图 8 充填料浆泌水率变化规律(a)不同浓度(b)不同砂灰比
Fig. 8 Change rule of filling slurry bleeding rate
(a)different concentrations(b)different sand/cement

当浓度大于 70%,充填料浆泌水率均小于 5%,满足膏体充填泌水率要求^[11]。一定浓度下,砂灰比对料浆泌水率影响相对较小,如图 8(b)。当浓度为 66%~70%,随着砂灰比的增加,料浆泌水率先增加后降低,且当砂灰比为 6 时达到最大。当浓度为 72%~74%,随着砂灰比的增加,料浆泌水率增加,且砂灰比为 8 时达到最大。这是由于充填料浆中水的主要存在形式为结合水、自由水和吸附水^[12],而充填料浆中泌出水主要是自由水。水泥和矿粉由于自身水化、火山灰作用生成水化硅酸钙(C-S-H)、水化铝酸钙(C-A-H)和钙矾石(AFt)等物质,会将一部分自由水转化为结合水。尾砂虽然不参与体系水化反应,但由于粒径较细,比表面积大,可以将一部分自由水吸附在其表面形成吸附水。低浓度下,体系含水量较高,砂灰比增至 6 时,水泥用量减少,体

系结合水含量降低,表现为泌水率增大。但当砂灰比增至8,尾砂用量明显增加,体系吸附水含量增加,泌水率减小。高浓度(72%、74%)时,体系本身含水量较低,水泥水化后结合水含量的大小成为影响料浆泌水率的主要因素。随着砂灰比的增加,水泥用量减少,水泥水化所需自由水减少,最终表现为料浆泌水率增加。

3.3 沉缩率分析

图9表示充填料浆沉缩率随浓度、砂灰比的变化规律。从图9(a)可以看出,随着浓度的增加,充填料浆沉缩率下降明显。充填浓度为66%时,不同砂灰比充填料浆平均沉缩率为6.78%,而充填浓度为74%时,料浆平均沉缩率仅为1.06%,降低了84.31%。低浓度(66%、68%)时,浓度的增加,料浆平均沉缩率降低幅度大;而高浓度(72%、74%)时,浓度的增加,料浆平均沉缩率降低幅度较小。当充填浓度由66%提高至68%,料浆平均沉缩率降低了2.39%;而浓度由72%提高至74%,料浆沉缩率下

降仅为0.61%。图9(b)中,当浓度不大于70%时,随着砂灰比的增大,充填料浆沉缩率呈现出先增加后降低的趋势。砂灰比增大至6时,水泥用量减少,结合水含量降低,自由水的大量泌出导致料浆沉缩率增大;砂灰比增大至8时,尾砂用量增加明显,细颗粒尾砂对自由水的吸附作用导致自由水泌出量降低,料浆沉缩率下降。当充填浓度不小于72%时,由于浓度较高,体系含水量较低,水泥、矿粉的水化及火山灰作用消耗自由水量成为影响沉缩率的主要因素。随着砂灰比的增大,水泥用量减少,水泥水化后结合水含量降低,自由水含量相对增加,其泌出导致充填料浆沉缩率增大。

3.4 抗压强度分析

图10表示不同浓度、砂灰比及养护龄期下充填体抗压强度的变化规律。从图10可以看出,浓度、砂灰比是影响充填体强度发展的主要因素。一定砂灰比时,随着浓度的提高,充填体强度有明显增长。砂灰比为4,浓度分别为66%、68%、70%、72%和74%时,养护60d后充填体强度分别达到3.71、4.21、5.41、6.48和7.28 MPa。相比浓度66%,充填体强度分别提高了13.48%、45.82%、74.66%和96.23%。一定浓度时,随着砂灰比的增加,充填体强度随之降低。充填浓度74%,砂灰比4、6、8,养护60d后充填体强度分别为7.28、6.14和4.05 MPa,且下降明显。砂灰比增大,胶凝材料用量减少,水化硅酸钙(C-S-H)及钙矾石(Aft)等水化产物生成量降低,孔隙率增加,充填体强度降低。充填体强度随着养护龄期的延长而增加,当充填浓度74%、砂灰比为4时,充填体养护3、7、28和60d后强度分别为0.82、2.42、5.22和7.28 MPa。可以明显看出,充填体在养护早期(3d)强度发展较为缓慢,养护7d后强度开始有较快的增长,养护28d相较7d强度增长了115.70%。特别地,充填体在养护60d后强度仍有较高幅度的增长,相较28d强度增长了39.46%。这主要是由于矿粉中含有大量硅、铝质无定形相玻璃体(图1),当采用矿粉部分替代水泥时,充填体在养护后期,矿粉中玻璃体受到水泥水化形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶蚀作用释放出活性硅、铝,与体系中钙相继续反应生成低钙硅比的水化硅酸钙(C-S-H)、钙矾石(Aft)等产物^[13],改善了充填体内部结构,降低孔隙率,使得充填体强度有较大幅度的增长。然而,养护早期(3d)该作用相对较弱,加之水泥用量的减少导致充填体强度发展缓慢。

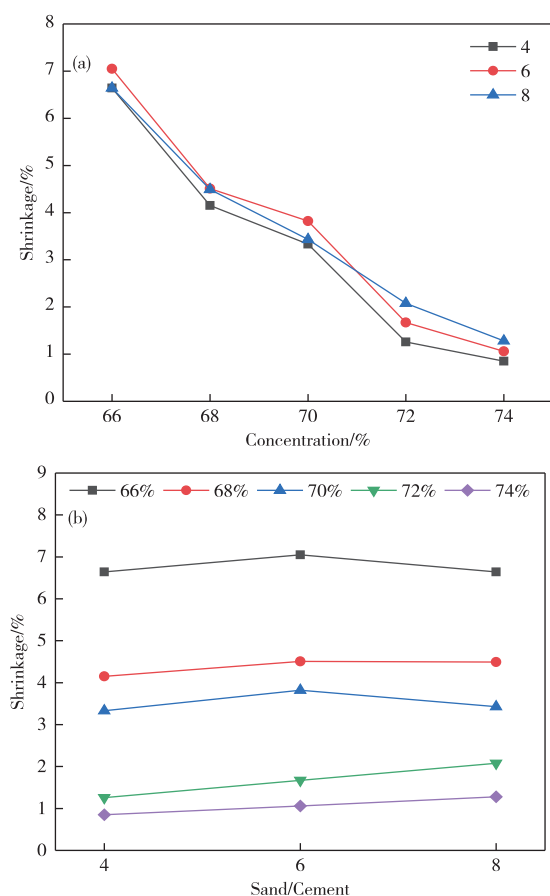


图9 充填料浆沉缩率变化规律(a)不同浓度(b)不同砂灰比

Fig. 9 Change rule of filling slurry sedimentation rate (a) different concentrations (b) different sand/cement

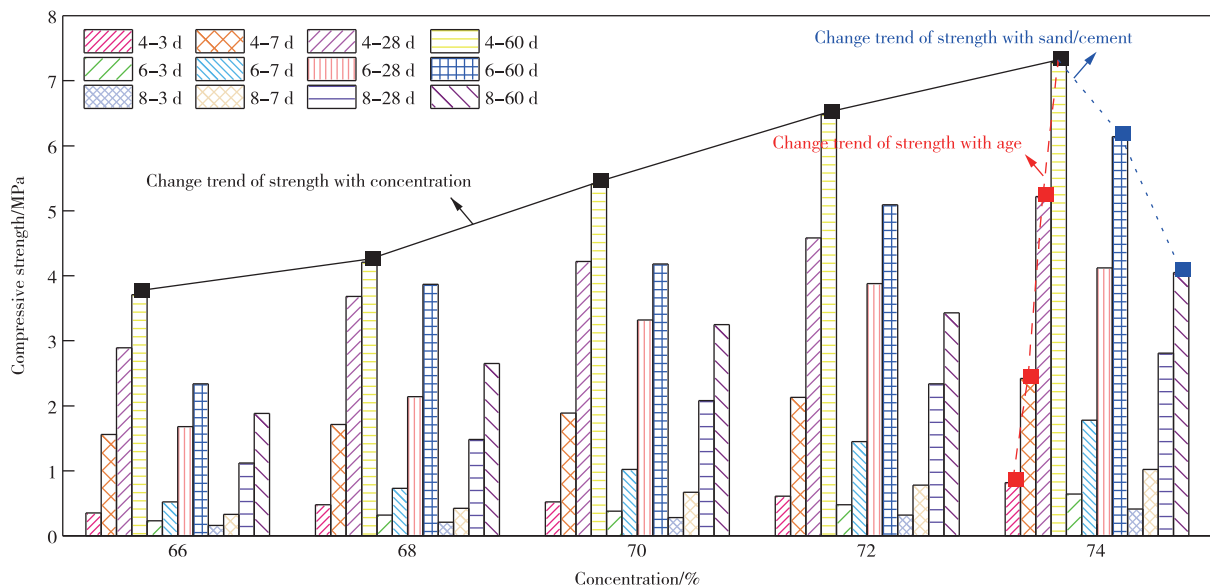


图 10 充填体抗压强度随充填浓度、砂灰比及养护龄期变化规律

Fig. 10 The change rule of compressive strength of backfill with concentration, sand/cement and curing age

3.5 充填体强度形成机制研究

3.5.1 SEM 分析

通过采用 SEM-EDS 对不同养护龄期的充填体内部水化产物种类及分布进行分析,见图 11。从图 11(a)可以看出,养护早期(3 d)充填体内部结构相对疏松,水化产物生成量较少。同时,有一定数量的六边形板状水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在,这与早期水泥的水化作用有关。图 11(b)、(d)表示养护 28 d 后充填体内部水化产物的分布状况,可以看出随着养护龄期的进一步延长,充填体内部开始有大量纤维状、网状的水化产物生成,从图 11(c)能谱(EDS)分析可以看出该水化产物主要组成元素为 Ca、Si、O,证明该物质为水化硅酸钙凝胶(C-S-H)。此外,从图 11(d)同样可以看出有部分针棒状水化产物生成,图 11(e)能谱分析看出主要组成元素为 Ca、S、Al、O,证明该物质为钙矾石(AFt)。充填体养护 28 d 后,矿

粉受水泥水化产物 OH^- 的溶蚀作用,其内部玻璃体结构开始解体, Si-O 键、 Al-O 键断裂并释放出大量 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 AlO_2^- [14]。该离子可以与体系中 Ca^{2+} 反应生成水化硅酸钙凝胶(C-S-H)、水化铝酸钙(C-A-H)和钙矾石(AFt)等产物,其中针棒状水化产物钙矾石起到骨架支撑作用 [15-16],同时网状、纤维状水化硅酸钙凝胶的生成填充了充填体内部孔隙,减小了孔径,改善了孔结构及分布,导致密实程度增加,这是充填体后期强度能够持续稳定增长的重要原因。

3.5.2 MIP 分析

通过采用压汞仪测试汞压力 P 、汞浸入体积及体积增量 ΔV 等参数,计算出孔隙比表面积、平均孔径及孔隙率,见表 3。图 12 表示充填体养护不同龄期后孔径分布微分曲线,曲线峰值所对应的孔径为出现几率最大的孔径。图 13 表示不同尺寸孔隙孔体积占总孔体积的百分比。

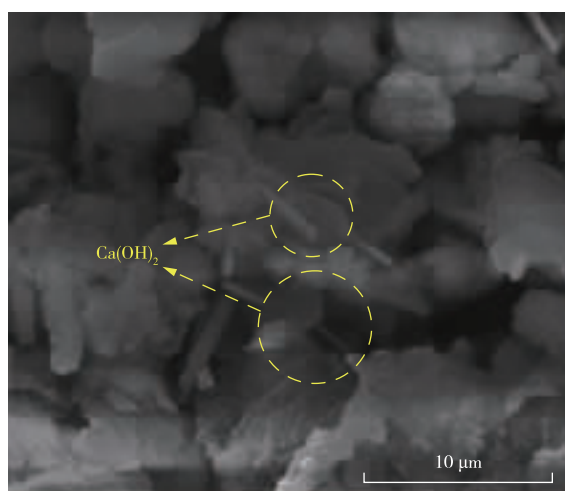
表 3 充填体内部孔结构参数

Table 3 Structural Parameters of Internal Holes of backfill

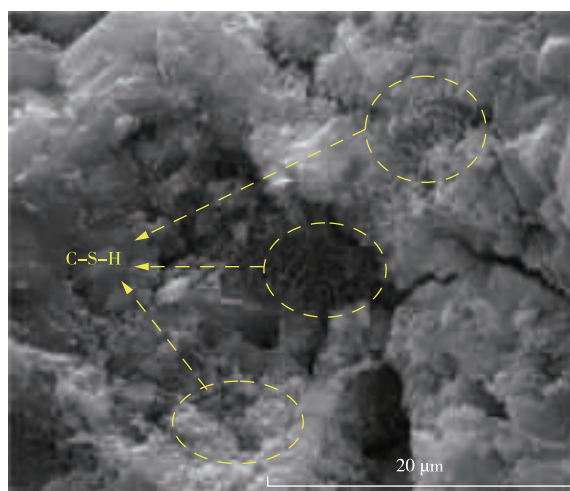
Type	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm	Porosity/%
70%-6-7 d	8.58	138.82	47.04
70%-6-28 d	20.03	59.52	44.26

由表 3 可知,随着养护龄期的延长,充填体内部孔隙平均孔径减小,比表面积增加,孔隙率降低。从图 12 可以看出,不同养护龄期的充填体,孔径近似呈单峰分布。充填体养护 7 d 后,孔径在 1 000 nm 左右的孔隙分布较多,而孔径在 100 nm 左右的孔

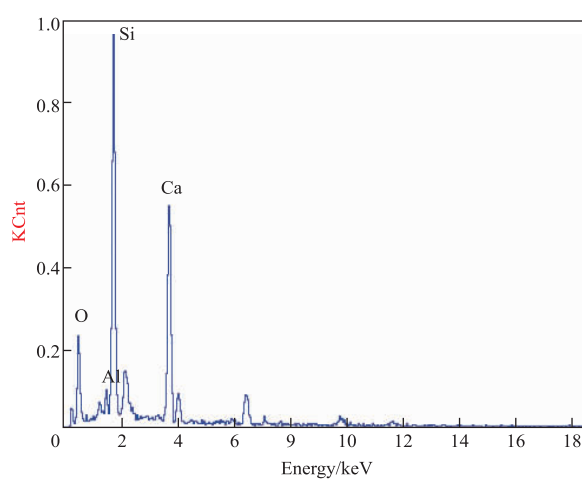
隙相对较少。相比之下,充填体养护 28 d 后,孔径则集中分布在 10~1 000 nm 范围内,且孔径大于 1 000 nm 的孔隙占比开始减少。孔隙率和孔径分布对充填体抗压强度有重要影响,通常将水泥基材料中的孔径划分为四种类型,包括无害孔($D < 20$ nm,



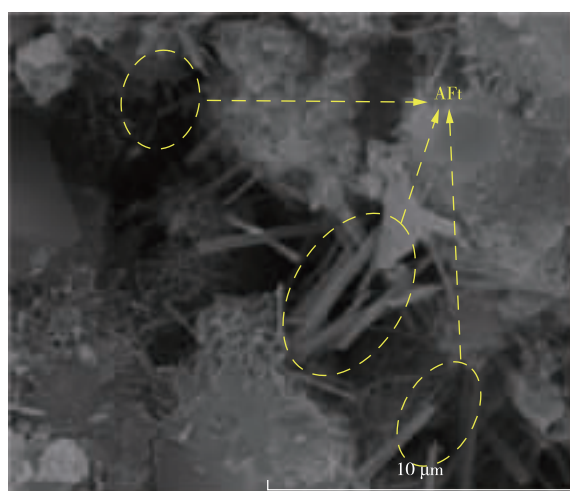
(a)



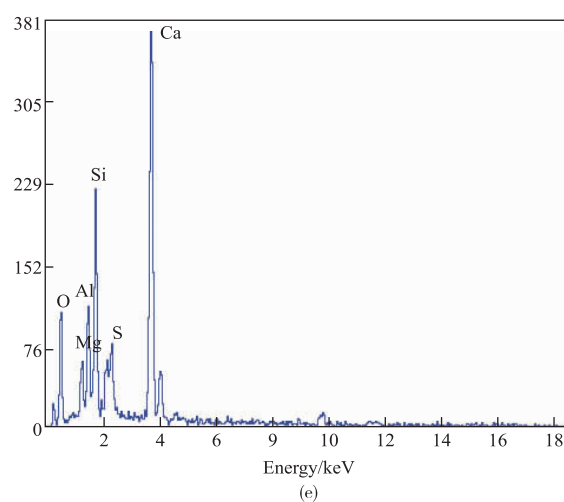
(b)



(c)



(d)



(e)

图 11 充填体水化产物微观形貌及分布

Fig. 11 Micromorphology and distribution of hydration products of backfill

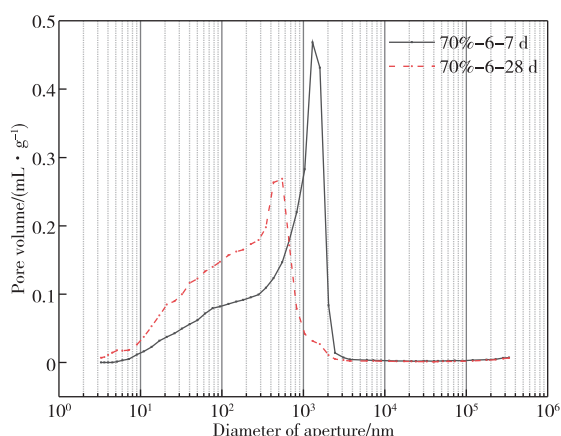


图12 充填体孔径分布微分曲线

Fig. 12 Differential curve of pore size distribution of backfill

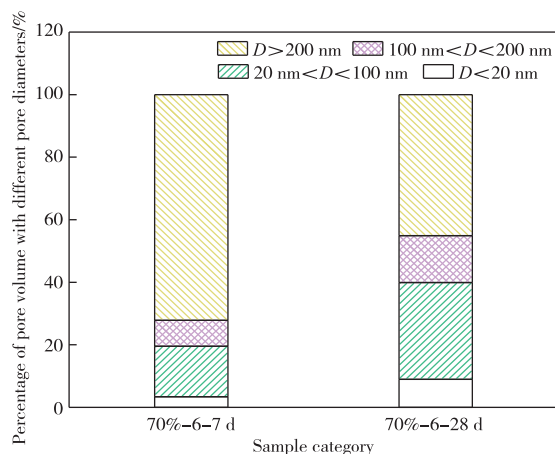


图13 充填体不同孔径孔隙体积占比

Fig. 13 Pore volume ratio of different pores in backfill

D 表示直径)、少害孔($20\text{ nm} < D < 50\text{ nm}$)、有害孔($50\text{ nm} < D < 200\text{ nm}$)、多害孔($D \geq 200\text{ nm}$)^[17]。从图13可以看出,充填体养护7 d后孔径 $D < 20\text{ nm}$ 、 $20\text{ nm} < D < 50\text{ nm}$ 、 $50\text{ nm} < D < 200\text{ nm}$ 和 $D \geq 200\text{ nm}$ 的孔隙占比分别为3.38%、16.14%、8.33%和72.16%,而养护28 d后该孔径下孔隙占比则分别为8.96%、30.95%、15.03%和45.06%。可以看出,随着养护龄期的延长, $D \geq 200\text{ nm}$ 有害孔占比降低明显, $D < 20\text{ nm}$ 无害孔和 $20\text{ nm} < D < 50\text{ nm}$ 少害孔占比则有一定幅度的增加。这是由于随着养护龄期的延长,水泥持续水化,加之水泥与矿粉之间产生微集料和火山灰效应^[18],导致水化产物生成量明显增加,填充了充填体内部孔隙,使得大孔隙数量明显减少,整体密实程度提高,这也解释了充填体强度提高的原因。

4 结论

本文采用矿粉-水泥复合胶凝材料作为胶结剂

胶结矿山细尾砂,开展了不同浓度、砂灰比充填流动度、泌水率、沉缩率以及抗压强度试验,采用SEM-EDS、MIP等表征手段对充填体强度形成机制进行了分析,得出以下结论:

1) 充填料浆流动度随浓度的提高而降低,砂灰比的变化对其影响相对较小。当充填浓度在66%~72%时,料浆流动度为16.10~27.10 cm,满足充填泵送及自流输送流动度要求;充填浓度达到74%时,料浆流动度为12.25~13.40 cm,不适宜井下长距离管道输送。

2) 充填料浆泌水率及沉缩率随浓度的提高而降低。当浓度 $\leq 70\%$ 时,料浆泌水率及沉缩率随砂灰比的增大先增大后减小;当充填浓度 $> 70\%$ 时,料浆泌水率及沉缩率随砂灰比的增大而增大。当充填浓度为72%~74%时,料浆泌水率和沉缩率分别为1.58%~3.71%、0.85%~2.08%,满足膏体充填泌水率及沉缩率技术指标要求。

3) 充填体抗压强度随浓度的提高而增加,随砂灰比的提高而减小。充填体在养护早期(3 d)强度发展较为缓慢,养护7 d后强度开始有明显的增长,且在养护后期(尤其是60 d)强度仍能保持一定幅度的增长。矿粉在水泥碱环境中发生火山灰反应生成大量水化硅酸钙(C-S-H)、钙矾石(Aft)等水化产物细化充填体内部孔径、增加密实程度是导致充填体强度持续稳定发展的重要原因。

参考文献:

- [1] 程海勇,吴爱祥,吴顺川,等. 金属矿山固废充填研究现状与发展趋势[J]. 工程科学学报, 2022, 44(1): 11-25. CHENG Haiyong, WU Aixiang, WU Shunchuan, et al. Research status and development trend of solid waste filling in metal mines [J]. Journal of Engineering Science, 2022, 44(1): 11-25.
- [2] 邓玉彬,周益龙,林永生. 我国下向分层充填采矿法现状及发展趋势[J]. 采矿技术, 2021, 21(2): 9-12. DENG Yubin, ZHOU Yilong, LIN Yongsheng. Current situation and development trend of downward cut and fill mining method in China [J]. Mining Technology, 2021, 21(2): 9-12.
- [3] 葛海源,陈超,李洪宝,等. 超细全尾砂充填体强度增长规律试验研究[J]. 现代矿业, 2014, 30(7): 10-13. GE Haiyuan, CHEN Chao, LI Hongbao, et al. Experimental study on strength growth law of ultra-fine tailings backfill [J]. Modern Mining, 2014, 30(7): 10-13.
- [4] 王浩,张智宇,王建国,等. 不同配比全尾砂胶结充填体

- 的动态损伤特性[J]. 有色金属工程, 2021, 11(4): 110-117.
- WANG Hao, ZHANG Zhiyu, WANG Jianguo, et al. Dynamic damage characteristics of cemented backfill with different proportions of tailings[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4): 110-117.
- [5] 邓晓轩, 纪宪坤, 田均兵, 等. 矿渣在尾砂胶结充填中的应用与研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(5): 95-100.
- DENG Xiaoxuan, JI Xiankun, TIAN Junbing, et al. Application and research progress of slag in cemented tailings filling[J]. Material Guide, 2016, 30(5): 95-100.
- [6] 朱承宝, 祝鑫, 彭亮, 等. 矿渣微粉胶凝材料在全尾砂膏体充填中的应用研究[J]. 采矿技术, 2022, 22(2): 126-129.
- ZHU Chengbao, ZHU Xin, PENG Liang, et al. Study on application of slag fine powder cementitious material in full tailings paste filling[J]. Mining Technology, 2022, 22(2): 126-129.
- [7] 李胜辉, 郭斌, 温震江, 等. 矿渣基胶凝材料开发和充填体强度与流变特性研究[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(10): 40-43.
- LI Shenghui, GUO Bin, WEN Zhenjiang, et al. Development of slag based cementitious materials and study on strength and rheological properties of backfill[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(10): 40-43.
- [8] 郝硕, 甘德清, 陈超, 等. 细粒级全尾砂新型胶凝材料试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(10): 66-69.
- HAO Shuo, GAN Deqing, CHEN Chao, et al. Experimental study on new cementitious material of fine graded tailings [J]. Mining Research and Development, 2018, 38(10): 66-69.
- [9] 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(增刊1): 2906-2911.
- YANG Yunpeng, GAO Qian. Experimental study on new composite cementitious material of tailings[J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31(S1): 2906-2911.
- [10] 陈贤树, 杨计军, 刘万宁, 等. 超细尾砂胶结充填材料的研究与应用[J]. 采矿技术, 2018, 18(3): 19-22.
- CHEN Xianshu, YANG Jijun, LIU Wanning, et al. Research and application of ultrafine tailings cemented filling material[J]. Mining Technology, 2018, 18(3): 19-22.
- [11] 刘文生, 张燕凤, 张贺然. 膏体充填材料的工作特性及强度特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 1116-1120.
- LIU Wensheng, ZHANG Yanfeng, ZHANG Heran. Study on working characteristics and strength characteristics of paste filling material [J]. Silicate Bulletin, 2015, 34(4): 1116-1120.
- [12] 纪爱民. 混凝土及水泥制品中的水[J]. 混凝土与水泥制品, 2012(6): 33-36.
- JI Aimin. Water in concrete and cement products[J]. Concrete and Cement Products, 2012(6): 33-36.
- [13] 王冲, 杨长辉, 钱觉时, 等. 粉煤灰与矿渣的早期火山灰反应放热行为及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(7): 1050-1058.
- WANG Chong, YANG Changhui, QIAN Jueshi, et al. Exothermic behavior and mechanism of early pozzolanic reaction between fly ash and slag [J]. Journal of Silicate, 2012, 40(7): 1050-1058.
- [14] 吕鹏, 翟建平, 李琴, 等. 矿物掺合料火山灰活性的研究[J]. 建筑材料学报, 2005(3): 289-293.
- LV Peng, ZHAI Jianping, LI Qin, et al. Study on pozzolanic activity of mineral admixtures[J]. Journal of Building Materials, 2005(3): 289-293.
- [15] 刘树龙, 李公成, 刘国磊, 等. 石膏-矿渣-石灰复合胶凝体系早期水化作用机理[J]. 有色金属工程, 2021, 11(4): 102-109.
- LIU Shulong, LI Gongcheng, LIU Guolei, et al. Early hydration mechanism of gypsum slag lime composite cementitious system [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4): 102-109.
- [16] 庞超明, 唐志远, 杨志远, 等. 水泥基材料中的早强剂及其作用机理综述[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 1-18.
- PANG Chaoming, TANG Zhiyuan, YANG Zhiyuan, et al. A review of early strength agents in cement-based materials and their mechanisms of action[J]. Material Guide, 2023, 37(9): 1-18.
- [17] ARYA C, VASSIE P, BIOUBAKHSH S. Chloride penetration in concrete subject to wet-dry cycling: influence of pore structure[J]. Structures & Buildings, 2015, 167(6): 343-354.
- [18] 郑琨鹏, 葛好升, 李正川, 等. 常用矿物掺合料对超高性能混凝土性能的影响[J]. 混凝土世界, 2022(4): 42-52.
- ZHENG Kunpeng, GE Haosheng, LI Zhengchuan, et al. The influence of common mineral admixtures on the performance of ultra-high performance concrete [J]. Concrete World, 2022(4): 42-52.

(编辑 郭文晶)