低碳经济视角下水泥-粉煤灰-碳化钢渣胶凝体系在尾砂充填中的性能研究*

孙勇[1],蒋平[2],马征宇[1],郭镇邦[1],孙晓刚[1],邱景平[1],赵英良[3]

(1.东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110100;
2.招金矿业股份有限公司, 山东 招远市 265400;
3.香港理工大学 土木与环境工程系, 香港 999077)

摘要:针对传统胶凝材料水泥具有高碳排放、高成本的问题,提出了一种新型水泥-粉煤灰-碳化钢渣三元胶凝体系(配比为水泥40%、碳化钢渣30%、粉煤灰30%),通过协同利用工业固废,实现低碳、低成本充填目标。结果表明:CO_2与碳化钢渣中活性矿物的反应实现固碳与性能优化;水泥-粉煤灰-碳化钢渣体系充填料浆流动性优于水泥体系,粉煤灰的"滚珠效应"及碳化钢渣微细化颗粒优化级配协同增强料浆的流变性能;由于水泥具有较快的反应速率,水泥-粉煤灰-碳化钢渣基充填体与水泥基充填体的3 d抗压强度比值为0.45~0.65,而粉煤灰后期持续水化生成水化凝胶,7 d和28 d的抗压强度比值提升至0.80以上;水泥-粉煤灰-碳化钢渣体系生产成本较水泥体系降低22%,碳排放减少63.6%。通过钢渣资源化利用,同步解决固废堆存、充填成本与碳排放难题,为矿业碳中和目标提供创新技术路径。

关键词:低碳胶凝材料;钢渣碳化;胶结充填;碳排放

中图分类号:TD853.34 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)05-0028-12

Performance of Cement-Fly Ash-Carbonated Steel Slag Cementitious System in Tailings Filling from the Perspective of Low Carbon and Economy

Sun Yong[1], *Jiang Ping*[2], *Ma Zhengyu*[1], *Guo Zhenbang*[1], *Sun Xiaogang*[1], *Qiu Jingping*[1], *Zhao Yingliang*[3]

(1.School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110100, China;
2.Zhaojin Mining Industry Co., Ltd., Zhaoyuan, Shandong 265400, China;
3.Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Aiming at the problem of high carbon emission and high cost of traditional cementitious material cement, a new type of cement-fly ash-carbonized steel slag ternary cementitious system (proportion of cement 40%, carbonated steel slag 30%, fly ash 30%) was proposed. Through the synergistic use of industrial solid waste, the goal of low carbon and low cost filling can be achieved. The results are concluded as follows. The reaction between CO_2 and active minerals in carbonated steel slag achieves carbon fixation and performance optimization. The flowability of the filling slurry in the cement-fly ash-carbonated steel slag system is better than that in the cement system. The ball rolling effect of fly ash and the optimized gradation of fine particles of carbonated steel slag synergistically enhance the rheological properties of the slurry. Due to the rapid reaction rate of cement, the 3 d compressive strength ratio of cement-fly ash-carbonated steel slag-based backfill to cement-based backfill is 0.45 to 0.65, while fly ash undergoes sustained hydration in the later stage to form hydration gel, the 7 d and 28 d compressive strengths ratio is increased to more than 0.80. The production cost of cement-fly ash-carbonated steel slag system is 22% lower than that of cement system, and the carbon emission is reduced by 63.6%. Through the resource utilization of steel slag, the problems of solid waste storage, filling cost and carbon emission have been solved simultaneously, which provides an innovative technical path for the goal of carbon neutrality in mining industry.

Key words: Low carbon cementitious material, Carbonization of steel slag, Cemented filling, Carbon emission

* **收稿日期**:2025-06-11
基金项目:国家自然科学基金项目(52374116,52234004);"十四五"国家重点研发计划项目(2023YFC3904303)
作者简介:孙勇(1974—),男,辽宁沈阳人,博士,主要从事钢渣碳化、胶凝材料制备研究。E-mail:2190078@stu.neu.edu.cn
通信作者:邱景平(1975—),男,江西吉安人,博士,教授,主要从事充填采矿和资源综合利用的教学与研究工作。E-mail:qiujingping@mail.neu.edu.cn

0 引言

全球碳排放问题日益严峻,已对自然生态系统和人类社会产生了深远影响。作为资源型产业的典型代表,矿业在全球碳排放中占据重要份额[1-2]。矿石的开采、加工、运输及废料处理等环节涉及大量能源消耗,并伴随二氧化碳(CO_2)的直接和间接排放,构成了矿业碳足迹的主要来源。近年来,尾砂胶结充填技术作为一种绿色采矿方式,因其能够有效减少地表塌陷、回收废弃资源而备受关注[3]。其中,该技术的核心环节——胶凝材料的应用,成为矿业碳排放的重要来源之一。水泥作为主要的胶凝材料,其在生产过程中释放大量 CO_2,进一步加剧了矿业的碳排放问题。此外,水泥的高成本也在一定程度上制约了尾砂胶结充填技术的推广应用[4]。因此,研发低碳、低成本的充填胶凝材料成为解决这一问题的关键。

在建筑领域及矿山充填中,采用辅助胶凝材料部分替代水泥,是降低胶凝材料成本与碳排放的重要手段之一。常见的辅助胶凝材料包括粉煤灰、高炉矿渣、煅烧黏土及石灰石(主要成分为碳酸钙)[5-6]。然而,单一辅助胶凝材料的降本减碳效果已趋于极限,因为大量使用单一辅助胶凝材料会显著降低胶凝材料的抗压强度。因此,迫切需要开发新型胶凝体系。基于辅助胶凝材料协同效应的三元胶结体系逐渐受到关注,相关研究表明,结合水泥、火山灰质材料和石灰石的三元胶结体系可进一步降低胶凝材料成本及减少碳排放[7]。然而,除粉煤灰外,多数火山灰材料会增加需水量,这与粉煤灰颗粒的球形结构产生的"滚珠效应"有关[8]。因此,水泥-粉煤灰-石灰石体系在可持续性方面更具优势。尽管石灰石对水化产物形成的贡献有限,但粉煤灰中的铝酸盐通过铝酸盐-碳酸盐反应可增强石灰石在胶凝体系中的效果[9-10]。水泥-粉煤灰-石灰石体系早期通常表现出较低的抗压强度,主要原因是水泥替代量较大,导致水化硅酸钙(C-S-H)及钙矾石等水化产物生成量减少,以及石灰石和粉煤灰在水泥基体系中的反应活性较低。对于石灰石,其溶解速率比铝酸三钙慢数个数量级[11],导致反应体系中 CO_3^{2-} 的供应有限,不利于单硫型水化硫铝酸钙的形成。

与此同时,中国作为全球最大的钢铁生产国,每年产生数亿吨钢渣。这些钢渣不仅数量庞大,而且由于其复杂的成分和性质,在资源化利用方面面临诸多技术挑战[12]。钢渣富含硅、钙和铁等高活性成分,这些成分不仅可作为水泥熟料的替代原料,还能通过与 CO_2 的反应实现矿化固定[13-14]。在作者先前的研究中发现,碳化钢渣的主要产物为碳酸钙和硅凝胶,二者均具有较高的反应活性,能够弥补水泥-粉煤灰-石灰石体系中石灰石和粉煤灰低活性带来的早期强度不足的问题。

结合当前低碳、低成本充填胶凝材料的匮乏、钢渣资源化利用难度较大,以及我国"双碳战略"目标,利用钢渣实现 CO_2 固定并提升其活性,应用于充填胶凝材料的研发,已成为一个具有重要现实意义的创新方向。因此,本研究将碳化钢渣应用在水泥-粉煤灰-石灰石体系中,制备出水泥-粉煤灰-碳化钢渣(CFCS)胶凝体系,并探索其在尾砂胶结充填中的应用可行性。通过这一途径,不仅能够解决钢渣利用的难题,实现钢渣的大宗资源化,还能够有效降低尾砂胶结充填成本,为矿业行业的碳中和目标提供支撑。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

本试验所用的原料包括普通硅酸盐水泥、钢渣、粉煤灰及尾砂。

碳化钢渣的制备采用如图 1 所示的试验装置,主要由搅拌磨和 CO_2 供气装置两部分组成。试验中选用 3 mm 不锈钢球作为研磨介质。试验步骤如下:首先将钢渣与水按固液比 1 g/10 mL 混合均匀后注入搅拌磨中;随后通入高纯度 CO_2(纯度>99.9%)并启动搅拌磨。试验过程中,CO_2 的通气速率控制在每克钢渣 15 mL/min,球磨机的转速设置为 500 r/min,碳化反应持续时间为 20 min。此碳化时间基于作者的预试验,20 min 可以实现钢渣的完全碳化。

碳化完成后,排出磨机内的料浆,并通过离心分离法收集固体沉淀物。收集到的固体样品使用异丙醇浸泡,之后进行干燥处理,用于后续分析试验。

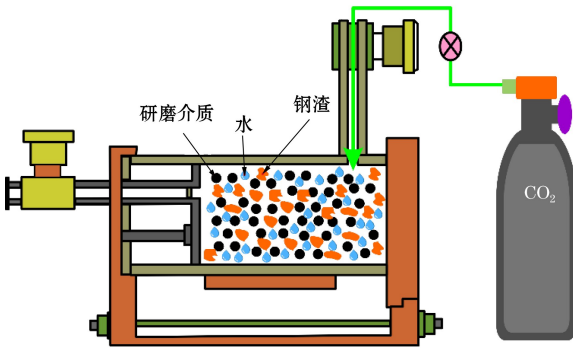


图 1 钢渣机械碳化装置

Fig.1 Device of mechanical carbonization for steel slag

原料的化学组分见表 1。由表 1 可知,钢渣的主要化学成分为 CaO、Fe_2O_3 和 SiO_2,三者含量之和为 76.31%。

表 1 原料的化学组成

Table 1 The chemical composition of raw materials %

材料	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	Na_2O	K_2O
水泥	63.90	17.30	7.16	4.28	3.14	1.60	0.18	0.49
钢渣	33.26	14.52	2.90	28.53	0.35	5.68	2.41	0.12
粉煤灰	1.09	58.26	23.21	4.08	0.30	1.29	0.21	0.31
尾砂	3.14	77.08	4.71	9.29	0.02	4.44	0.11	0.95

图 2(a)展示了原料的物相分析结果。从图中可以看出,钢渣的主要矿物组成为硅酸二钙(C_2S)、铁酸二钙(C_2F)以及 RO 相,同时含有大量的无定形相。此外,钢渣中还含有少量方解石。硅酸盐水泥的主要物相组成包括硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙、铁铝酸四钙(C_4AF)及石膏。粉煤灰主要为无定形相,另外也包括莫来石和石英相。图 2(b)和图 2(c)为原料的粒度分布曲线。由图 2(c)可知,钢渣、水泥及粉煤灰的中位粒径分别为 8.39 μm、13.80 μm 和 6.96 μm。

图 2(d)展示了钢渣在碳化前后的热重曲线。从图中可以观察到,碳化后的钢渣在 200 ℃以下出现了一个明显的分解峰,这主要归因于碳化过程中生成的硅凝胶脱水反应。此外,在 600~800 ℃范围内,分解峰的强度显著增强,表明碳化过程中生成了大量的碳酸钙。这一结果进一步验证了碳化反应对钢渣矿物成分的显著影响。此外,根据图 2(d)中的热重数据,利用式(1)[15]可以计算出每千克钢渣碳化吸收的 CO_2 量约为 0.133 9 kg。

$$m=\frac{m_{后}-m_{前}}{1-m_{后}} \tag{1}$$

式中:m 为 CO_2 吸收量;$m_{前}$ 为碳化前 CO_2 含量;$m_{后}$ 为碳化后 CO_2 含量。

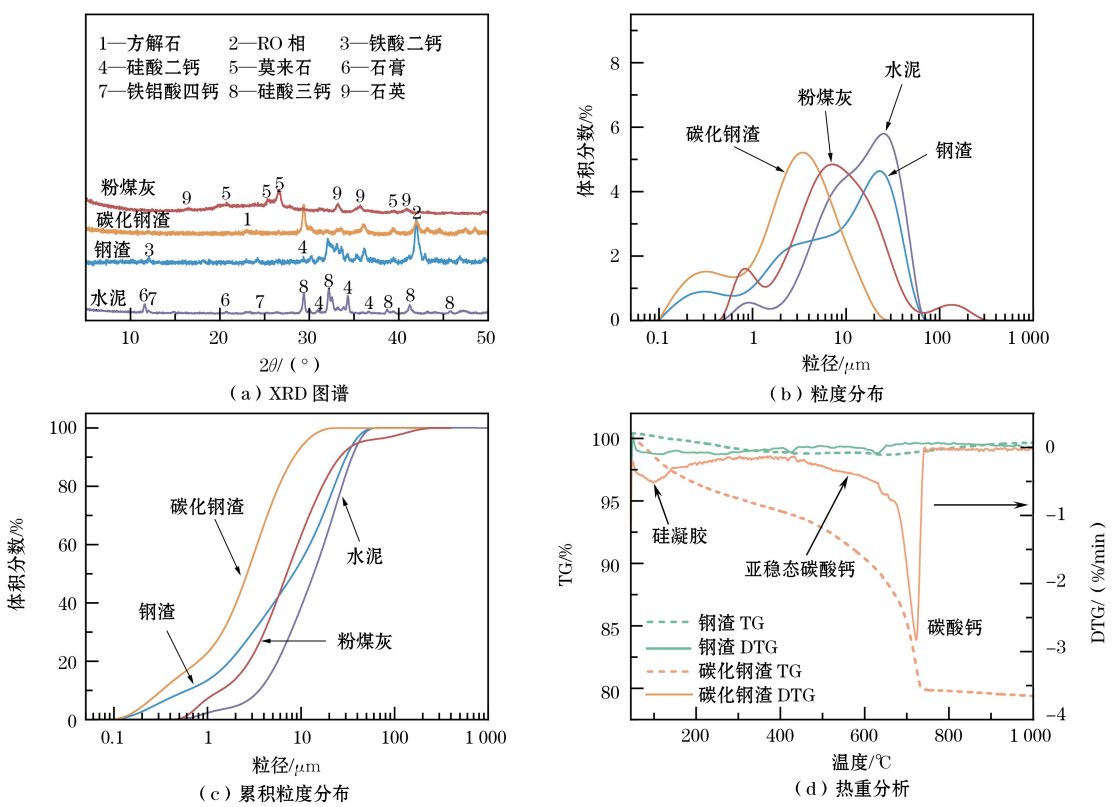


图 2 原材料性能表征

Fig.2 Performance characteristics of raw materials

1.2 样品制备

本研究分别利用水泥-粉煤灰-碳化钢渣与水泥(配比见表 2)作为胶凝材料制备充填体试样,分别标记为水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体和水泥-尾砂胶结充填体,对比分析两种充填胶凝材料的性能差异。试样制备过程如下:首先将原料置于水泥砂浆搅拌机中干混 2 min,随后加入适量水继续搅拌 5 min,最后将混合料浆注入尺寸为 Φ50 mm×100 mm 的圆柱形模具中。成型后的试样置于标准养护箱中(温度 20 ℃、相对湿度 95%)进行养护,直至预定龄期。基于预试验的结果,本研究将料浆质量浓度设定为 68%~76%,灰砂比控制在 1∶4~1∶10 的范围内。

表 2 胶凝材料配比

Table 2 Mix proportions of cementitious materials %

胶凝材料	水泥	碳化钢渣	粉煤灰
水泥	100	0	0
水泥-粉煤灰-碳化钢渣	40	30	30

为深入探究水泥-粉煤灰-碳化钢渣的水化特性,本研究还制备了水固比为 0.4 的净浆样品,用于后续的水化反应机理分析。

1.3 分析测试方法

胶凝材料水化热反应利用等温量热仪(TA/TAM AIR-8)进行测量。8 g 混合料与 4 g 水混合均匀后放入等温量热仪专用测试容器中,在 20 ℃条件下记录样品前 72 h 的反应放热数据。

将养护至一定龄期后的净浆充填体样品切割为厚度小于 3 mm 的薄片,然后将其与异丙醇(99.5%)按照体积比 1∶10 混合浸泡 24 h,以终止样品的水化反应[16-18]。经过真空过滤后,将样品置于真空干燥箱中,在 45 ℃条件下烘干至恒重。烘干的样品利用研钵研磨至粒径小于 74 μm 时进行物相和热重测试。

胶凝材料水化过程中的晶相演变通过 X 射线衍射仪(Rigaku Smart Lab 9kW)进行表征。样品在 5°~65°的角度范围内扫描,步长为 0.02°,操作条件为 45 kV 和 200 mA。为进行定量分析,添加了 10%的 ZnO 作为内标。定量数据通过 HighScore 软件进行处理,优化后的拟合参数应使得 R 加权图谱值小于 10%。

充填料浆的坍落度是表征料浆工作性能和流动特性的关键指标之一,坍落度的测试方法源于混凝土流变学测试体系,具有操作简便、重复性好等优势。首先将充分搅拌均匀的料浆分三层装入标准坍落度筒,每层均匀插捣以排除气泡;随后沿垂直方向匀速提起坍落度筒(提升时间控制在(3±1) s);静置 120 s 后,使用游标卡尺测量料浆扩展体在正交方向上的最大直径和最小直径,最终取两者的算术平均值。

充填料浆中颗粒周围的水膜厚度 H 可通过式(2)[19]进行定量表征:

$$H=\frac{u_w-u_s}{A_s} \tag{2}$$

式中:u_w 为水与固体颗粒的体积比;u_s 为空隙比,其计算式为 $u_s=(1-\phi)/\phi$,ϕ 为固体颗粒的堆积密度;A_s 为固体颗粒的比表面积。

其中,固体颗粒的堆积密度采用湿堆积法测定,该方法可有效模拟实际料浆中的颗粒堆积状态。比表面积的测定则采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)理论,使用 Micromeritics ASAP 2460 型比表面积分析仪进行表征。

充填体样品养护一定龄期后测试其单轴抗压强度。样品从养护箱中取出后,需将其上下表面打磨光滑,以便与压力机有良好的接触。单轴抗压强度的测试采用 HM-5030 压力机,压力加载速度为 0.5 mm/min。

2 试验结果与讨论

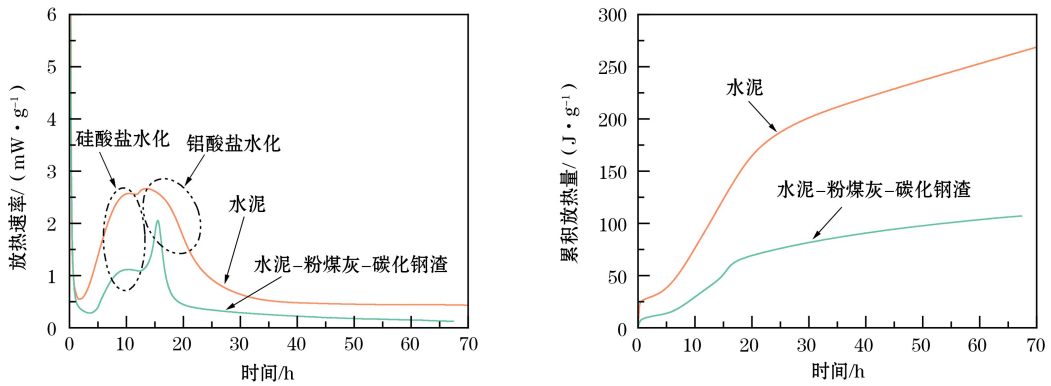
2.1 充填胶凝材料的水化

图 3 展示了水泥和水泥-粉煤灰-碳化钢渣的水化放热速率。从图 3(a)可以看出,两者的水化放热速率曲线均呈现出两个显著的特征峰。第一个特征峰出现在 10 h 左右,主要归因于硅酸三钙的水化反应,生成水化硅酸钙凝胶和氢氧化钙。与水泥相比,水泥-粉煤灰-碳化钢渣的第一个特征峰强度明显降低,这主要是由粉煤灰和碳化钢渣的稀释效应所致。

第二个特征峰出现在 15 h 左右,主要与铝酸盐的二次水化反应有关,铝酸盐的快速溶解及其水化生成铝酸钙水合物。水泥-粉煤灰-碳化钢渣的第二个特征峰较显著,这一现象主要归因于碳化钢渣中生成的纳米级碳酸钙,其为铝酸盐的水化反应提供了更多的成核位点和反应物,从而促进了铝酸盐的水化过程。

图 3(b)展示了水泥和水泥-粉煤灰-碳化钢渣

的水化累积放热量。从图 3(b)可以看出,水泥的累积放热量显著高于水泥-粉煤灰-碳化钢渣,其累积放热量是水泥-粉煤灰-碳化钢渣的 2.5 倍。这一差异主要归因于水泥中活性组分(如硅酸三钙和硅酸二钙)的含量较高,导致其水化反应更为剧烈,放热量更大。而水泥-粉煤灰-碳化钢渣由于含有的粉煤灰和碳化钢渣占总量的 60%,其中含有更多的惰性成分,水化反应速率和放热量相对较低。

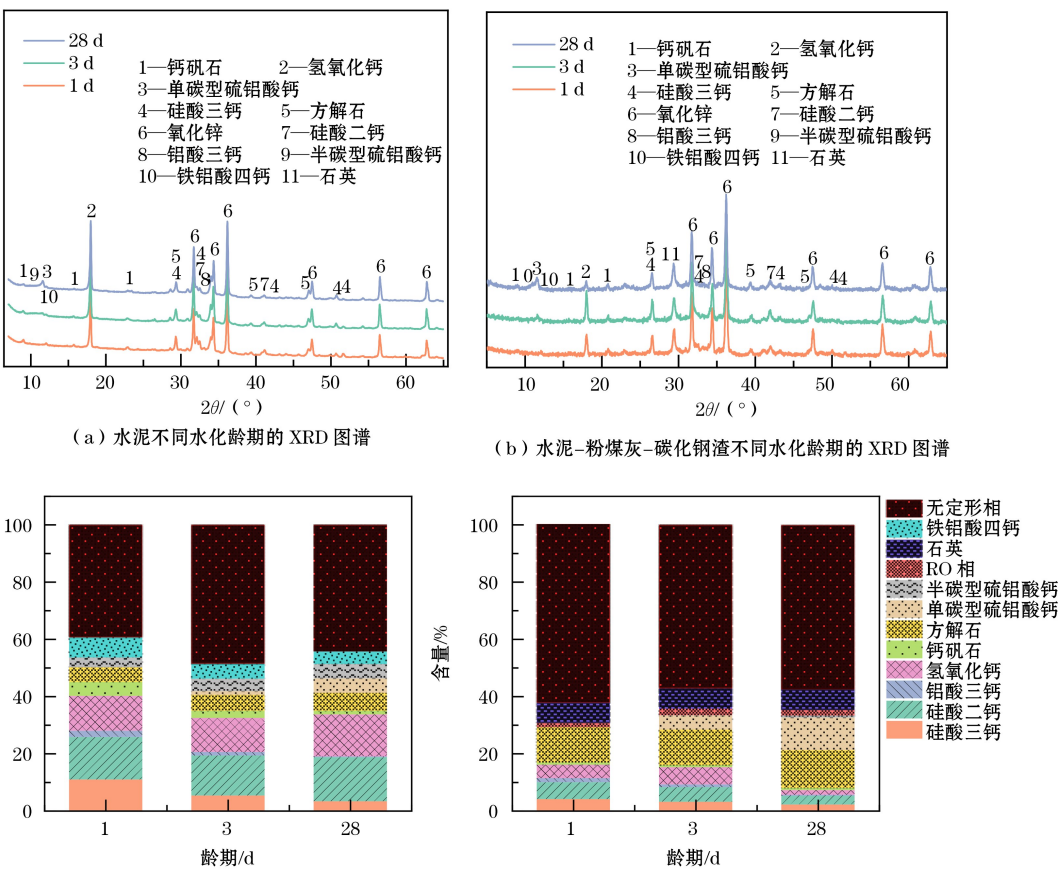


(a) 水化放热速率 (b) 水化累积放热量

图 3 胶凝材料的水化热反应曲线

Fig.3 Curves of hydration heat reaction of cementitious materials

图 4 为水泥与水泥-粉煤灰-碳化钢渣水化产物的 XRD 分析结果,其中图 4(a)和图 4(b)为二者不同水化龄期的 XRD 图谱,图 4(c)和图 4(d)为二者不同水化龄期的物相组成的定量分析。



(a) 水泥不同水化龄期的 XRD 图谱 (b) 水泥-粉煤灰-碳化钢渣不同水化龄期的 XRD 图谱

(c) 水泥不同水化龄期物相组成 (d) 水泥-粉煤灰-碳化钢渣不同水化龄期物相组成

图 4 胶凝材料水化样品的 XRD 分析

Fig.4 XRD analysis of hydration samples of cementitious materials

由图 4(a)和图 4(b)可知，水泥与水泥-粉煤灰-碳化钢渣的主要水化产物包括钙矾石(AFt)、氢氧化钙(CH)和单硫型水化硫铝酸钙(包含单碳型硫铝酸钙 Mc，C_4AcH_{11} 和半碳型硫铝酸钙 Hc，$C_4AC_{0.5}H_{12}$)。这些水化产物的形成与水泥基复合材料的水化过程密切相关，值得注意的是，即使在 28 d 龄期时，仍可检测到未反应的熟料相成分，如硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙、铁铝酸四钙。

由图 4(c)和图 4(d)的定量分析结果可知，水泥与水泥-粉煤灰-碳化钢渣水化产物的差异主要体现在单碳型硫铝酸钙和半碳型硫铝酸钙的生成量上，尤其是单碳型硫铝酸钙的生成量。在各个龄期，水泥-粉煤灰-碳化钢渣水化产物中单碳型硫铝酸钙的含量均显著高于水泥体系。具体而言，在 3 d 和 28 d 的水化产物中，水泥-粉煤灰-碳化钢渣中单碳型硫铝酸钙的生成量分别为 4.95%和 11.38%，而水泥中单碳型硫铝酸钙的生成量仅为 1.25%和 5.13%。这种显著差异主要归因于机械碳化过程中生成的反应活性更高的碳酸钙，与机械化学效应引发的晶体缺陷及所处的独特溶液化学环境密切相关[15,20]。高反应活性的碳酸钙更容易与水泥中的铝酸盐相(如铝酸三钙)发生反应，生成单碳型硫铝酸钙和半碳型硫铝酸钙，如式(3)和式(4)所示。此外，反应热分析结果(见图 3(a))也表明，水泥-粉煤灰-碳化钢渣中铝酸盐的二次水化反应更为显著，进一步验证了高活性碳酸钙在早期水化过程中的反应特性。单碳型硫铝酸钙的大量生成有助于促进水泥-粉煤灰-碳化钢渣体系致密微观结构的形成，从而显著提升了材料的抗压强度。

$$C_3A+H_2O\rightarrow C_4AH_{13}+C_2AH_8\rightarrow C_3AH_6+H_2O \quad (3)$$

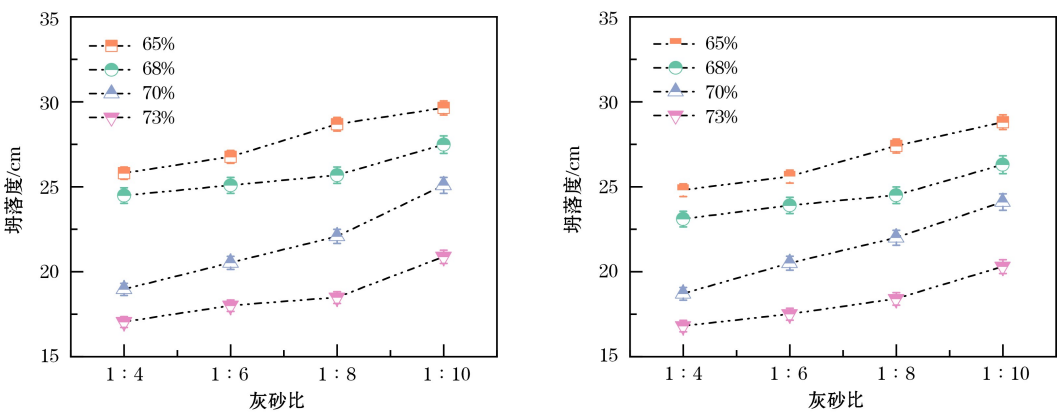
$$C_3AH_6+Cc+H_2O\rightarrow C_4AcH_{11}+C_4Ac_{0.5}H_{12} \quad (4)$$

2.2　充填料浆的流动性

充填料浆坍落度测试结果如图 5 所示。由图 5 可知，料浆的流变特性受灰砂比和料浆质量浓度协同作用的影响显著。从灰砂比的影响规律来看，在固定料浆质量浓度条件下，料浆坍落度与灰砂比呈负相关关系。从料浆质量浓度的影响规律来看，在固定灰砂比条件下，料浆坍落度随料浆质量浓度的增加而单调递减。

当以水泥-粉煤灰-碳化钢渣为胶凝材料时，以 70%料浆质量浓度为例，灰砂比从 1∶4 降至 1∶10 时，坍落度从 19.0 cm 显著提升至 25.1 cm，增幅达 32.10%。这种变化趋势可归因于胶凝材料用量的减少，导致体系内水化产物生成量降低，从而减小了料浆的流动阻力。以 1∶8 灰砂比为例，当料浆质量浓度从 68%提升至 73%时，坍落度从 25.7 cm 降低至 18.5 cm，降幅达 28.0%。这种变化规律主要源于固体颗粒浓度的增加导致颗粒间相互作用增强，从而增大了料浆的屈服应力。

上述现象的机理可从两个方面进行阐释。从胶凝反应动力学角度来看，较高灰砂比条件下，体系内活性组分(如 Ca^{2+}、Al^{3+} 等)浓度增加，促进了 C-S-H 凝胶等水化产物快速生成。这些纳米级水化产物具有较大的比表面积和表面能，显著增加了料浆的塑性黏度，从而降低了坍落度。此外，由于胶凝材料的反应是在碱性环境下进行的，增加料浆质量浓度会降低反应体系的 pH，进而在一定程度上减缓胶凝物质的产生，有利于料浆的流动。



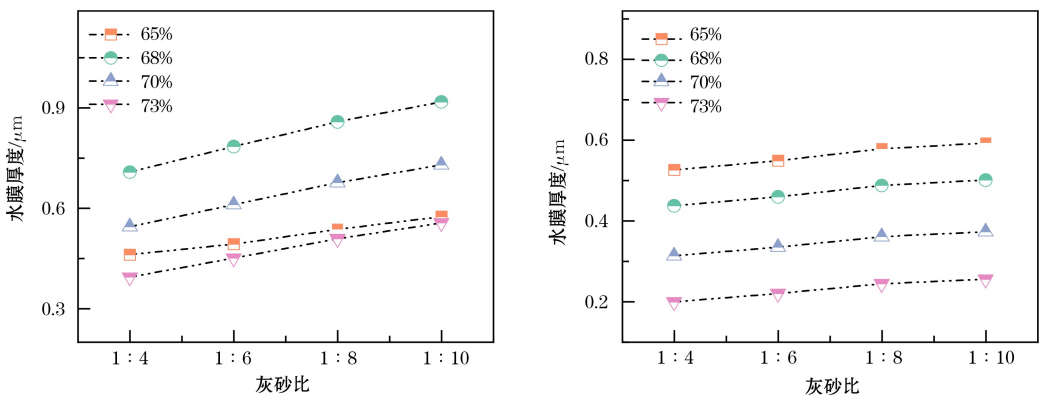
(a) 水泥基充填料浆　　(b) 水泥-粉煤灰-碳化钢渣基充填料浆

图 5　灰砂比和质量浓度对充填料浆坍落度的影响

Fig.5　The influence of cement-sand ratio and mass concentration on slump of filling slurry

从料浆体系的微观水化结构来看,体系中的总水量 W_0 按其功能特性可分为两类:空隙填充水 W_1 和过量水 W_2。其中,空隙填充水主要用于填充固体颗粒间的空隙,而过量水则在颗粒表面形成润滑水膜,对浆体的流动性起决定性作用。当 $W_0 \leqslant W_1$ 时,料浆将失去流动性(坍落度接近 0)[21]。这一现象与颗粒间水膜厚度的临界值理论相吻合,已有大量研究表明,水膜厚度是控制浆体流变特性的关键因素之一。

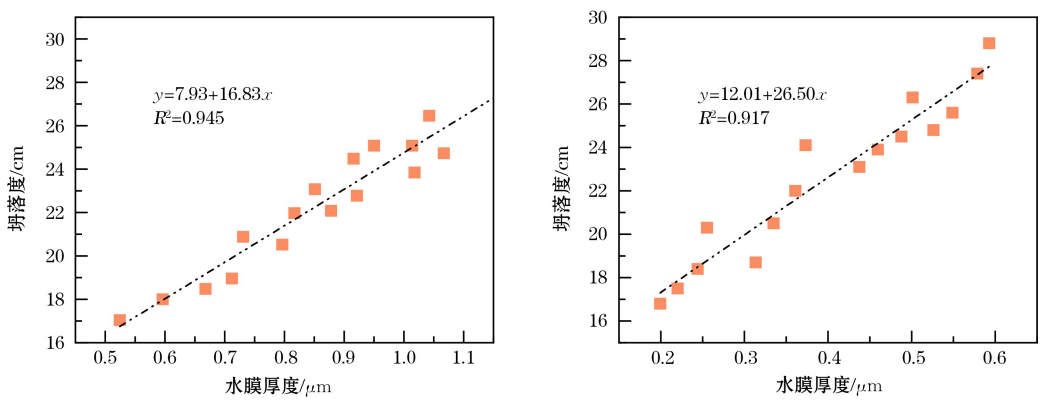
水膜厚度的测定与计算结果如图 6 所示。由图 6 可知,水膜厚度值范围为 0.107～0.918 μm。水膜厚度与灰砂比和料浆质量浓度呈现显著的负相关性,随着灰砂比的降低,水膜厚度呈上升趋势;而随着料浆质量浓度的增加,水膜厚度则呈下降趋势。这种变化规律可以通过以下机制进行解释:灰砂比的增大会导致混合物料体系的堆积密度降低,从而增加体系中空隙的填充水量,减少用于形成水膜的水量,最终导致水膜厚度降低;同时,料浆质量浓度的增加会减少体系中的自由水含量,从而降低水膜厚度。图 7 展示了坍落度与水膜厚度之间的关系。由图 7 可知,坍落度随水膜厚度的增加而增大,这种现象可以归因于水膜厚度的增大减少了颗粒之间的直接接触,使得固体颗粒在剪切过程中更容易通过水膜的作用而彼此滑过,从而提高了料浆的流动度。



(a) 水泥基充填料浆　　(b) 水泥-粉煤灰-碳化钢渣基充填料浆

图 6　灰砂比和质量浓度对充填料浆水膜厚度的影响

Fig.6　The influence of cement-sand ratio and mass concentration on water film thickness of filling slurry



(a) 水泥基充填料浆　　(b) 水泥-粉煤灰-碳化钢渣基充填料浆

图 7　水膜厚度与坍落度之间的关系

Fig.7　The relationship between water film thickness and slump

此外,通过对比水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填料浆和水泥-尾砂胶结充填料浆的流动度测试结果,可以观察到水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填料浆的流动性略优于水泥-尾砂胶结充填料浆。以灰砂比为 1∶8、料浆质量浓度为 73%的典型配比为例,水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填料浆的坍落度为 19.5 cm,而水泥-尾砂胶结充填料浆的坍落度则为 18.4 cm,两者存在 1.1 cm 的差异。这种流动性差异可以从材料学和水化动力学等多个角度进行深入分析。

从水化过程的热力学特征来看,水泥在反应的初始阶段表现出更高的放热速率,这种剧烈的放热反应

会导致料浆体系温度升高,加速水化产物的形成,从而增加料浆的屈服应力和表观黏度,最终降低其流动性。相比之下,水泥-粉煤灰-碳化钢渣体系较为温和的水化放热特性有利于维持料浆的流动性能。

从物料体系的物理特性来看,水泥-粉煤灰-碳化钢渣中含有30%的粉煤灰组分,这些粉煤灰颗粒具有独特的球形形貌特征,在料浆中能够发挥"滚珠"效应,显著降低颗粒间的摩擦阻力,改善颗粒的堆积密度,从而提高料浆的流动性能。具体而言,粉煤灰颗粒的球形度通常在0.85以上,其光滑的表面特性和均匀的粒径分布有利于在料浆中形成稳定的悬浮体系,减少颗粒间的机械咬合作用,降低内摩擦力。此外,粉煤灰颗粒的球形特征还能有效减少料浆的需水量,在相同水灰比条件下可获得更好的流动性。

从水膜厚度的角度来看,在相同配比下,水泥-尾砂胶结充填料浆的水膜厚度值高于水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填料浆,这与两者的组成特性有关,水泥-粉煤灰-碳化钢渣中碳化钢渣和粉煤灰占总量的60%,堆积密度较低,导致水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填料浆的堆积密度降低。堆积密度的降低会影响料浆中的过量水率。在用水量一定的情况下,堆积密度越高,体系中的空隙率越低,过量水率越高,从而增大颗粒间距,提高料浆的流动性。

2.3 充填体抗压强度

图8展示了不同灰砂比和料浆质量浓度条件下充填体抗压强度的演变规律。从图中可以观察到,随着养护龄期的延长,胶凝材料持续水化反应生成的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等产物不断积累,充填体的抗压强度呈现显著的增长趋势。这种强度增长可分为两个阶段:早期(3～7 d)快速上升阶段和后期(7～28 d)缓慢增长阶段,这与胶凝材料的水化动力学特征密切相关。

以水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体系为例,在固定料浆质量浓度条件下,充填体抗压强度随灰砂比的降低呈现显著的下降趋势。具体而言,当料浆质量浓度为70%,灰砂比为1∶4时,充填体3 d抗压强度为2.29 MPa,而当灰砂比降至1∶8时,3 d抗压强度急剧下降至0.29 MPa,降幅高达87.3%。这种强度衰减趋势在28 d养护龄期时依然显著,灰砂比为1∶4时充填体抗压强度为4.69 MPa,而灰砂比为1∶8时充填体抗压强度仅为1.58 MPa,降幅达66.3%。这一现象可归因于以下机理:灰砂比的降低直接导致单位体积内胶凝材料用量减少,体系中生成的水化硅酸钙凝胶等胶凝产物总量显著下降,从而削弱了对尾砂颗粒的胶结作用。同时,胶凝材料的减少还会影响充填体的微观结构,导致孔隙率增加,孔径分布劣化,最终表现为宏观抗压强度的降低。

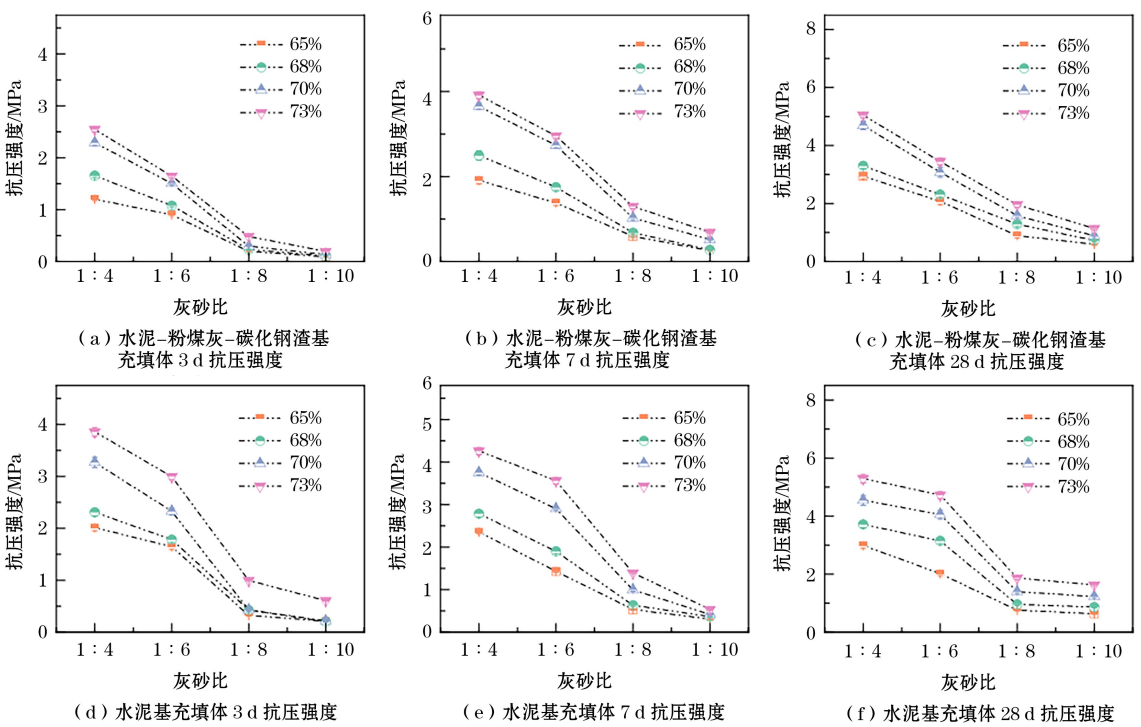


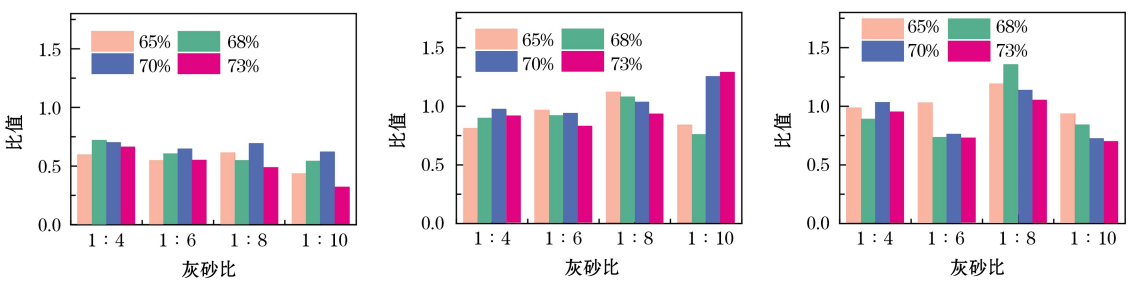
图8 灰砂比和质量浓度对充填体抗压强度的影响

Fig.8 The influence of cement-sand ratio and mass concentration on the compressive strength of backfill

由图 8(d)至图 8(f)可知,在相同灰砂比条件下,水泥-尾砂胶结充填体的抗压强度随灰砂比的降低呈现下降趋势,这与水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体的变化规律具有高度一致性。以 28 d 抗压强度为例,在料浆质量浓度 73%,灰砂比从 1∶4 降至 1∶8 时,水泥-尾砂胶结充填体的抗压强度从 5.12 MPa 下降至 1.87 MPa,降幅达到 63.5%。这一结果表明,灰砂比作为影响充填体力学性能的关键因素,其作用机制具有普适性,不受胶凝材料类型的显著影响。这种普适性主要体现在以下 3 个方面:灰砂比的降低直接导致胶凝材料在体系中的占比减少,从而减少了水化反应生成的胶凝产物总量;胶凝材料用量的减少会改变充填体的颗粒级配,影响其密实度和孔隙结构特征;胶凝相的减少会削弱充填体的整体胶结能力,降低其对变形应力的抵抗能力[22]。这些因素共同作用,最终导致充填体抗压强度显著降低。

水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体的抗压强度随料浆质量浓度的增加呈现上升趋势。以灰砂比 1∶8 为例,当料浆质量浓度为 65%时,充填体 3 d 抗压强度为 0.22 MPa;随着料浆质量浓度分别提升至 68%、70%和 73%,3 d 抗压强度分别增至 0.26 MPa、0.33 MPa 和 0.54 MPa。这一增长趋势在 28 d 养护龄期时更为明显,料浆质量浓度为 65%、68%、70%和 73%的充填体抗压强度分别达到了 2.53 MPa、2.74 MPa、4.46 MPa 和 5.11 MPa。

水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体与水泥-尾砂胶结充填体的抗压强度对比结果如图 9 所示,图中以水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体与水泥-尾砂胶结充填体的抗压强度比值形式呈现。



(a) 3 d (b) 7 d (c) 28 d

图 9 水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体与水泥-尾砂胶结充填体的抗压强度对比

Fig.9 Comparison of the compressive strength between cement-fly ash-carbonated steel slag-tailings cemented backfill and cement-tailings cemented backfill

从图 9 可以观察到,水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体的 3 d 抗压强度显著低于水泥-尾砂胶结充填体,其强度比值仅为 0.45～0.65。这一现象主要与水泥-粉煤灰-碳化钢渣胶凝材料的组成特性和水化动力学特征密切相关。水泥-粉煤灰-碳化钢渣反应体系中水泥含量仅为 40%,其余活性组分包括 30%碳化钢渣和 30%粉煤灰。其中,粉煤灰的火山灰活性较低,其活性指数通常仅为 75%左右,且主要在养护后期才显著发挥作用。这些因素共同制约了早期水化产物的生成速率和生成量,使得水泥-粉煤灰-碳化钢渣在早期水化阶段生成的 C-S-H 凝胶等胶凝物质较少,从而导致水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体的 3 d 抗压强度显著低于水泥-尾砂胶结充填体。此外,与水泥相比,水泥-粉煤灰-碳化钢渣的水化反应动力学较慢,其早期水化放热速率弱于水泥,难以在短期内形成有效的三维胶结网络,因此在早期表现出较低强度。

然而,随着养护龄期的延长,水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体的抗压强度与水泥-尾砂胶结充填体的差异逐渐缩小。7 d 和 28 d 养护龄期时,水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体的抗压强度比值提升至 0.80 以上,基本与水泥-尾砂胶结充填体相当。这一现象可归因于水泥-粉煤灰-碳化钢渣体系的粉煤灰等活性组分在后期持续水化,生成大量单硫型水化硫铝酸钙相和 C-S-H 凝胶等水化产物。具体而言,粉煤灰中的活性 SiO_2、Al_2O_3 在碱性环境下持续反应,生成的水化产物填充了颗粒间隙,显著增强了骨料颗粒间的胶结作用,从而显著优化了其力学性能。

上述结果表明,尽管水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体的早期强度较低,但其后期强度增长显著,表明水泥-粉煤灰-碳化钢渣作为一种新型胶凝材料,在尾砂胶结充填中具有显著的应用潜力。通过优化水泥-粉煤灰-碳化钢渣的配比,可以进一步改善其早期强度性能,从而满足工程实践的需求。

3 生产成本与碳排放

3.1 生产成本

在评价新型胶凝材料的经济可行性时,生产成本是需要重点考虑的因素之一。水泥-粉煤灰-碳化钢渣作为一种以工业固废为主要原料的胶凝材料,其生产成本直接影响该材料在尾砂胶结充填中的推广应用价值。

在水泥-粉煤灰-碳化钢渣的生产过程中,机械碳化钢渣作为关键原料之一,其预处理过程对整体生产成本具有重要影响。为确保成本核算的准确性和可靠性,本文首先对机械碳化钢渣的生产成本进行计算。在核算碳化钢渣生成成本时,主要考虑两个部分,原料钢渣的获取成本和球磨机碳化处理的能耗成本。其中,球磨机是碳化过程中最主要的能耗设备,由于碳化后的料浆可直接用于后续水泥-粉煤灰-碳化钢渣生产,无需额外的脱水或干燥处理,因此能耗成本仅考虑球磨机的运行能耗。考虑到用于生成水泥-粉煤灰-碳化钢渣的钢渣为机械碳化 20 min 的物料,本文重点计算球磨机工作 20 min 的能耗成本。此外,碳化中采用的 CO_2 可以用工业烟气,此处不列入成本计算。

机械碳化钢渣生产成本核算见表 3,机械碳化钢渣的价格约为 123.3 元/t。

表 3 机械碳化钢渣生产成本核算

Table 3 Production cost accounting of mechano-carbonated steel slag

钢渣原料成本/(元/t)	球磨机功率[1]/kW	球磨机处理能力/(t/h)	碳化时间/min	电价/(元/(kW·h))	成本合计/(元/t)	1 kg 机械碳化钢渣碳排放合计[2]/kg
120	90	5	20	0.55	123.3	0.004 7

注:1 表示机械碳化球磨机处理能力参照 LM-3000 型立式搅拌球磨机;2 表示电力的二氧化碳排放量为 0.785 kg/(kW·h)。

水泥-粉煤灰-碳化钢渣生产的直接成本见表 4。由表 4 可知,水泥-粉煤灰-碳化钢渣的直接成本为 217 元/t,参照相关行业标准,其他间接成本(包括设备折旧、工人工资以及管理费用等)按照直接成本的 30%计算,水泥-粉煤灰-碳化钢渣的生产成本为 282.1 元/t。与尾砂胶结充填中常用的水泥市场价格(参考辽宁 2025 年 2 月价格,约 360 元/t)相比,水泥-粉煤灰-碳化钢渣的生产成本低约 22%。这一成本优势主要得益于水泥-粉煤灰-碳化钢渣以工业固废为主要原料,减少了天然资源的消耗,同时其生产工艺简单,降低了能耗和设备投资成本。

表 4 水泥-粉煤灰-碳化钢渣生产的直接成本

Table 4 Direct cost of cement-fly ash-carbonated steel slag

原料	用量/%	原料价格[a]/(元/t)	直接成本/(元/t)
机械碳化钢渣	30	123.3	37.0
粉煤灰	30	120.0	36.0
水泥	40	360.0	144.0
合计			217.0

注:a 表示原料价格参考辽宁省内市场平均价格。

此外,由上文分析可知,水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体最终能达到的抗压强度与水泥-尾砂胶结充填体相似,甚至在后期强度发展方面更具优势。因此,在满足充填体力学性能要求的前提下,采用水泥-粉煤灰-碳化钢渣作为充填胶凝材料可显著降低尾砂胶结充填成本。

利用钢渣经过机械碳化制备胶凝材料用于尾砂胶结充填,不仅有效解决了矿山钢渣大量堆积、处置困难的现状,还可大幅降低矿山的尾砂胶结充填成本。这一技术路径的推广应用,既实现了工业固废的资源化利用,又降低了矿山充填作业的经济成本,同时减少了传统水泥生产带来的环境负荷。

水泥作为传统胶凝材料,其生产过程需要经过一系列复杂的工艺环节,包括原料破碎、预均化、生料磨制、高温煅烧(1 450 ℃)及熟料粉磨等。这些工艺不仅能耗较高,而且主要原料石灰石和黏土多为不可再生资源,其开采和运输成本持续攀升。这些因素共同导致水泥的生产成本居高不下,同时也带来了较大的环境负担。相比之下,水泥-粉煤灰-碳化钢渣的原料中以粉煤灰为火电厂的副产品,经过简单筛分即可直接使用;碳化钢渣的制备过程采用机械活化碳化工艺,无需高温煅烧等复杂处理工序。水泥-粉煤灰-碳化钢渣用于尾砂胶结充填时的工艺流程简化,这种简化的生产工艺不仅降低了设备投资和运行成本,还提高了生产的可操作性和便利性,为水泥-粉煤灰-碳化钢渣在矿山充填中的规模化应用提供了有利条件。

3.2 碳排放

矿山充填作业作为碳排放的重点行业之一,其碳足迹评估是衡量环境效益的关键指标。本研究聚焦于低碳充填胶凝体系的构建,其中水泥-粉煤灰-碳化钢渣作为一种以工业固废为主要原料的新型胶

凝材料,其碳排放特性直接关系到整个充填系统的低碳效能。通过量化评估水泥-粉煤灰-碳化钢渣在碳减排方面的贡献,不仅能够科学验证其在低碳充填胶凝体系构建中的环境效能,也可为优化充填材料配比、提升充填系统低碳性能提供重要的理论依据和数据支撑,从而推动矿山充填作业向绿色低碳方向转型。

水泥-粉煤灰-碳化钢渣基胶凝材料的 CO_2 排放量见表 5。根据 1.1 小节中的计算可知,1 kg 钢渣完全碳化所吸附的 CO_2 量为 0.133 9 kg,结合表 3 中机械碳化钢渣生产过程中由于电能消耗所排放的 CO_2(约每千克钢渣排放 0.004 7 kg CO_2),可以得出每千克机械碳化钢渣的净碳排放量为-0.129 2 kg。这一结果表明,机械碳化钢渣的生产过程是一个显著的负碳过程,每处理 1 t 钢渣可净吸收 0.129 2 t CO_2。这种负碳效应主要源于钢渣中富含的钙镁硅酸盐矿物(如硅酸三钙、硅酸二钙、CaO 等)与 CO_2 发生碳化反应。根据表 5 可以计算出 1 kg 水泥-粉煤灰-碳化钢渣的净 CO_2 排放量为 0.309 34 kg,与传统水泥相比,水泥-粉煤灰-碳化钢渣基胶凝材料的碳排放降低了约 63.6%,表明其生产过程具有显著的低碳优势。通过进一步优化原料配比和生产工艺,水泥-粉煤灰-碳化钢渣的碳排放有望进一步降低,为绿色矿山建设和碳中和目标提供重要支持。

表 5 生产水泥-粉煤灰-碳化钢渣的 CO_2 排放量

Table 5 CO_2 emission from the production of cement-fly ash-carbonated steel slag

原料	用量/%	生产 1 kg 原料的 CO_2 排放量/kg	在胶凝体系中 CO_2 排放量/kg
机械碳化钢渣	30	-0.129 2	-0.038 76
粉煤灰	30	0.027 0	0.008 10
水泥	40	0.850 0	0.340 00
合计			0.309 34

4 结论

本研究针对传统尾砂胶结充填技术中水泥高成本、高碳排放的瓶颈问题,提出水泥-粉煤灰-碳化钢渣基三元胶凝体系,通过协同利用工业固废实现低碳、低成本充填目标。基于试验数据与机理分析,得出的主要结论如下。

(1) 水泥-粉煤灰-碳化钢渣胶凝体系具备在尾砂胶结充填中应用的可行性。水泥-粉煤灰-碳化钢渣充填料浆流动性高于水泥体系,主要得益于粉煤灰的"滚珠效应"降低颗粒摩擦阻力,以及碳化钢渣微细化颗粒优化级配,协同增强料浆的流变性能。此外,水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体与水泥-尾砂胶结充填体的 3 d 抗压强度比值仅为 0.45~0.65,主要归因于其水泥掺量低、粉煤灰早期火山灰活性低,导致早期水化产物生成不足。然而,7 d 和 28 d 养护龄期时,水泥-粉煤灰-碳化钢渣-尾砂胶结充填体与水泥-尾砂胶结充填体的抗压强度比值提升至 0.80 以上,源于粉煤灰中活性组分在碱性环境下的持续反应。

(2) 水泥-粉煤灰-碳化钢渣胶凝体系具有可观的环境与经济协同效益。水泥-粉煤灰-碳化钢渣生产成本较水泥降低 22%,碳排放减少 63.6%;水泥-粉煤灰-碳化钢渣体系中 60%原料为粉煤灰与碳化钢渣,契合我国"双碳战略"对大宗固废高效利用的要求;碳化钢渣的矿化固定 CO_2 特性,为矿业-冶金行业协同减碳提供了创新思路。但其早期强度不足可能限制工程即时支护需求,未来需通过优化粉煤灰活化预处理、调整碳化钢渣掺量或引入纳米成核剂等手段提升早期性能,并开展长期耐久性与工业化生产验证。

参考文献(References):

[1] 董明,梁红娟.有色金属联合企业碳排放情景分析与碳达峰路径探讨[J].中国矿业,2023,32(10):40-46.
Dong Ming, Liang Hongjuan. Analysis of carbon emission scenarios and discussion on carbon peak path for non-ferrous metal joint enterprises[J]. China Mining Magazine,2023,32(10):40-46.

[2] 冯俊,党帅珂,任高峰,等.非煤矿山地下开采碳排放核算系统研究[J].矿业研究与开发,2025,45(2):226-234.
Feng Jun, Dang Shuaike, Ren Gaofeng, et al. Research on carbon emission accounting system of non-coal mine underground mining[J]. Mining Research and Development, 2025,45(2):226-234.

[3] 张果瑞,王赟潇,刘羿甫.无活性固废作为细骨料对充填体强度的影响与优化[J].金属矿山,2024(11):284-288.
Zhang Guorui, Wang Yunxiao, Liu Yifu. Effect and optimization of inactive solid waste as fine aggregate on backfill strength[J]. Metal Mine,2024(11):284-288.

[4] Tariq A, Yanful E K. A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 131: 138-149.

[5] Bentz D P, Ferraris C F, Jones S Z, et al. Limestone and silica powder replacements for cement: early-age performance[J]. Cement & Concrete Composites,2017,78: 43-56.

[6] Bentz D P, Sato T, La Varga I de, et al. Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures[J]. Cement & Concrete Composites,2012,34(1):11-17.

[7] Sánchez Berriel S, Favier A, Rosa Domínguez E, et al. Assessing the environmental and economic potential of limestone calcined clay cement in cuba[J]. Journal of Cleaner Production,2016,124:361-369.

[8] Ben Haha M, Termkhajornkit P, Ouzia A, et al. Low clinker systems-towards a rational use of SCMs for optimal performance [J]. Cement and Concrete Research,2023,174:107312.

[9] De Weerdt K, Kjellsen K O, Sellevold E, et al. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements[J]. Cement & Concrete Composites,2011,33(1):30-38.

[10] De Weerdt K, Haha M B, Le Saout G, et al. Hydration mechanisms of ternary portland cements containing limestone powder and fly ash[J]. Cement and Concrete Research,2011,41(3):279-291.

[11] Ye Shaoxiong, Feng Pan, Liu Yao, et al. In situ nano-scale observation of C_3A dissolution in water[J]. Cement and Concrete Research,2020,132:106044.

[12] 王成刚,刘耀伟,王帅,等.钢渣双掺混凝土力学与耐久性能试验研究:水泥钢渣稳定土的路用性能研究与工程应用[J].硅酸盐通报,2024,43(4):1472-1481.
Wang Chenggang, Liu Yaowei, Wang Shuai, et al. Mechanical properties and durability of double-doped steel slag concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024,43(4):1472-1481.

[13] 吴跃东,闾文,岳昌盛,等.钢渣碳酸化及微生物矿化提升技术的理论研究与应用探索[J].环境工程,2024,42(3):171-175.
Wu Yuedong, Lyu Wen, Yue Changsheng, et al. Theoretical research and application of carbonation and microbial mineralization of steel slag[J]. Environmental Engineering,2024,42(3):171-175.

[14] 郑旭帆,黄艳,徐冬,等.碱性固废 CO_2 矿化利用技术工程应用进展[J/OL].洁净煤技术:1-14[2025-06-10].https://link.cnki.net/urlid/11.3676.td.20240730.1432.011.
Zheng Xufan, Huang Yan, Xu Dong, et al. Alkaline solid waste CO_2 mineralization utilization technology engineering application progress[J/OL]. Clean Coal Technology: 1-14 [2025-06-10]. https://link.cnki.net/urlid/11.3676.td.20240730.1432.011.

[15] Zhao Yingliang, Zheng Yong, Ma Zihan, et al. Mechanochemical carbonation of recycled concrete fines: towards a high-efficiency recycling and CO_2 sequestration [J]. Cement and Concrete Research,2024,185:107654.

[16] Snellings R, Chwast J, Cizer Ö, et al. Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements-results of a round robin test[J]. Materials and Structures,2018,51(4):1-12.

[17] Chen Xu, Meawad A, Struble L J. Method to stop geopolymer reaction[J]. Journal of the American Ceramic Society,2014,97(10):3270-3275.

[18] Zhang Jie, Scherer G W. Comparison of methods for arresting hydration of cement[J]. Cement and Concrete Research,2011,41(10):1024-1036.

[19] Qiu Jingping, Guo Zhenbang, Yang Lei, et al. Effects of packing density and water film thickness on the fluidity behaviour of cemented paste backfill[J]. Powder Technology,2020,359:27-35.

[20] Zhao Yingliang, Cui Kai, He Jionghuang, et al. Highly reactive carbonated recycled concrete fines prepared via mechanochemical carbonation: influence on the early performance of cement composites[J]. Cement and Concrete Composites,2024,152:105636.

[21] Ghasemi Y, Emborg M, Cwirzen A. Effect of water film thickness on the flow in conventional mortars and concrete [J]. Materials and Structures,2019,52(3):1-15.

[22] 郑娟荣,王素伟.胶结剂性质对全尾砂胶结充填材料抗压强度的影响[J].金属矿山,2014(7):27-31.
Zheng Juanrong, Wang Suwei. Influence of the properties of binders on unconfined compressive strengthof total tailings cemented backfill material[J]. Metal Mine,2014(7):27-31.