复合添加剂配比对粉煤灰基矿用充填材料性能的影响研究*

何国志[1],刘国磊[1],马秋峰[1],郝喜庆[2],胡海滨[2],刘歆瑜[1],白秉哲[1]

(1.山东理工大学 资源与环境工程学院, 山东 淄博市 255049;
2.枣庄矿业集团高庄煤业有限公司, 山东 济宁市 272200)

摘要:针对济宁某煤矿当前充填开采工艺充填体强度低、地表沉降量较大的问题,以粉煤灰为主料,石灰、β-石膏、水泥、片碱、复合添加剂(矿渣*A*、AEA型膨胀剂*B*、水泥熟料*C*)为辅料制备充填材料,探究了添加剂配比对料浆流动性能、充填体单轴抗压强度、水化产物及微观结构的影响。研究表明,料浆流动性能与添加剂中各组分掺量的变化无线性关系,不同添加剂配比下,充填料浆初始流动度≥22.2 cm,动力黏度≤218 mPa·s,满足自流要求。当其他组分掺量一定时,随着*A*、*B*、*C*组分掺量的增加,不同养护龄期的充填体强度均呈现先升高后降低的趋势。不同添加剂配比下,养护28 d的充填体水化产物基本一致,但衍射峰强度存在差异。*A*、*B*、*C*组分掺量的增加能够有效改善充填体密实度及孔隙发育情况,过量时微观结构出现劣化。当*A*、*B*、*C*组分掺量分别为14%、6%、8%时,充填体力学性能最优,早期(8 h)强度及长期(28 d)强度分别达到0.75 MPa和4.33 MPa,充填体密实度最高,流动性能优异。

关键词:粉煤灰基矿用充填材料;复合添加剂;流动性能;抗压强度;水化产物;微观结构

中图分类号:TD853.34 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)11-0088-09

Influence of Compound Additive Ratio on the Performance of Fly Ash-Based Mine Filling Material

HE Guozhi[1], *LIU Guolei*[1], *MA Qiufeng*[1], *HAO Xiqing*[2], *HU Haibin*[2], *LIU Xinyu*[1], *BAI Bingzhe*[1]

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China;
2.Zaozhuang Mining Group Gaozhuang Coal Co., Ltd., Jining, Shandong 272200, China)

Abstract: To address the problems of low filling body strength and large surface subsidence in the current filling mining process of a coal mine in Jining, filling materials were prepared with fly ash as the main material and lime, *β*-gypsum, cement, sodium hydroxide, and compound additives (slag *A*, AEA-type expansive agent *B*, cement clinker *C*) as auxiliary materials. The influence of additive ratio on slurry flow performance, uniaxial compressive strength of filling body, hydration products, and microstructure was explored. The study shows that the flow performance of slurry has no linear relationship with changes in the content of each component in the additive. Under different additive ratios, the initial fluidity of the filling slurry is ≥22.2 cm and the dynamic viscosity is ≤218 mPa·s, which meets the self-flow requirement. When the content of other components is constant, with the increase in the content of components *A*, *B*, and *C*, the filling body strength at different curing ages all shows a trend of first increasing and then decreasing. Under different additive ratios, the hydration products of the filling body cured for 28 days are basically consistent, but there are differences in the intensity of diffraction peaks. The increase in the content of components *A*, *B*, and *C* can effectively improve the compactness and pore development of the filling body. However, when their content is excessive, the microstructure deteriorates. When the content of components *A*, *B*, and *C* is 14%, 6%, and 8% respectively, the mechanical properties of the filling body are optimal. Its early-age (8 h) strength and long-term (28 d) strength reach 0.75 MPa and 4.33 MPa respectively, with the highest compactness and excellent flow performance.

Key words: Fly ash-based mine filling material, Compound additive, Flow performance, Compressive strength, Hydration product, Microstructure

0 引言

粉煤灰是燃煤电厂产生的主要固体废弃物之一,随着电力工业的发展,其排放量逐年增加,成为我国主要大宗固废之一[1]。因粉煤灰具有较好的火山灰效应、形态效应和微集料效应,且价格低廉、来

* **收稿日期**:2024-12-23
基金项目:国家自然科学基金面上项目(52474104);国家自然科学基金资助项目(51904178)
作者简介:何国志(1998—),男,云南南华人,硕士研究生,研究方向为矿山动力灾害控制与充填开采。E-mail:2672643504@qq.com
通信作者:刘国磊(1985—),男,山东淄博人,博士,教授,博士生导师,研究方向为矿山安全与绿色开采。E-mail:liuguolei2003@163.com

源广[2-3],在废水处理[4-5]、建筑材料[6-8]、矿山充填等领域得到广泛应用[9-11]。当前,诸多矿山从业者和科研人员针对粉煤灰充填胶凝材料制备、粉煤灰基膏体充填材料流变性能和力学性能等开展了大量研究,如周林邦等[12]探究了大掺量粉煤灰下水胶比、外加剂、骨料类型对充填材料流变性能、力学性能及其稳定性的影响,研究表明:粉煤灰掺量为60%、水胶比为1.0时,力学性能最优,再加入0.2%的减水剂,流变性能得到较好的提升;在相同条件下,以煤矸石为骨料的充填体稳定性始终优于以风积砂为骨料的充填体。李晓磊等[13]研究表明,当粉煤灰掺量能够改变水泥-粉煤灰基矸石胶结充填体的破坏形态和脆延性时,即粉煤灰掺量由0增加至90%时,充填体破坏形态由剪切破坏向拉剪破坏、拉伸破坏转变,脆延性破坏模式由脆-延性破坏变为延性破坏,揭示了粉煤灰占比与充填体破坏特征之间的响应关系。王小勇等[14]采用粉煤灰和水泥制备复合胶凝材料,探究了粉煤灰掺量和料浆质量浓度对胶结矸石充填材料流动性能、力学性能的影响,研究表明,充填体强度、料浆屈服应力均与粉煤灰掺量和料浆质量浓度成正比。李明等[15]通过正交试验得到了粉煤灰替代水泥对粉煤灰基膏体充填材料流动性能和力学强度的影响规律。乔龙腾等[16]开展了碱激发粉煤灰基胶凝材料性能研究,指出相较于Na_2SiO_3,使用NaOH作为激发剂时,对改善充填体抗压强度效果更明显。赵茂平等[17]以粉煤灰为主料,以NaOH、钠水玻璃、外加剂制备专用辅料,采用靶向激发制备浓度为55%的自流充填浆液,同时提出沟谷山地自流充填技术,并在某矿4604(1)工作面进行应用,经测量,工作面倾向、走向最大下沉量分别为-156 mm、-111 mm,保障了地面建筑的安全使用。上述文献对粉煤灰资源化利用提供了大量研究基础,但更多的研究聚焦于将粉煤灰作为一种活性掺合料替代或部分替代水泥制备矿山膏体充填胶凝材料,即将粉煤灰作为一种辅料进行研究;而对粉煤灰作为主要原料制备充填材料的报道相对较少。

本文在前人的研究基础上,根据济宁某矿"三下"充填开采充填体早期强度(8 h)、长期强度(28 d)分别不低于0.2 MPa、2.72 MPa的要求,以粉煤灰为主料,石灰、石膏、水泥、复合添加剂、片碱为辅料,制备新型早强矿用充填材料,分析复合添加剂的配比变化对料浆流动性能及充填体力学性能的影响,同时借助扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等技术探究粉煤灰基矿用充填材料的微观结构和水化机理。

1 试验

1.1 原材料

1.1.1 主料

采用二级粉煤灰作为主要原料,通过X射线荧光光谱仪(XRF)分析其化学成分,结果见表1。基于氧化物含量计算其碱性率M_0,$M_0=(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)=0.03<1$,表明该粉煤灰呈酸性;质量系数$K$,$K=(CaO+MgO+Al_2O_3)/(SiO_2+TiO_2+MnO)=0.80<1.8$,CaO含量仅为1.61%<10%,为低钙粉煤灰[18]。原材料的XRD图谱如图1所示。图1(a)为粉煤灰的XRD图谱,可知主要物相为莫来石、石英、硅线石、亚硫酸钙、硅酸二钙、氧化铝、氧化铁等,图中大量弥散峰通常被认为是硅铝玻璃相物质。

表1 试验材料主要化学成分分析结果

Table 1 Results of main chemical composition analysis of test materials %

试验材料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	SO_3	K_2O	MnO
粉煤灰	30.500	23.400 0	1.61	0.020 0	2.440	0.458	0.772	0.522	0.853	0.020
矿渣	28.000	15.700 0	41.00	8.780 0	0.510	0.786	0.597	3.200	0.310	0.336
生石灰	0.794	0.403 0	84.80	3.500 0	0.213	0.028	—	0.309	0.026	—
β-石膏	0.327	0.084 5	41.90	0.013 8	0.029	—	—	57.600	0.016	—
水泥	4.750	17.600 0	42.50	1.200 0	2.830	0.393	0.545	14.600	0.298	0.030

1.1.2 辅料

辅料由生石灰、β-石膏、水泥、复合添加剂(由矿渣、AEA型膨胀剂、水泥熟料组成)组成。生石灰中CaO含量为84.8%;β-石膏呈白色,其主要化学成分为SO_3和CaO,二者总含量为99.5%。水泥主要成分为CaO和Al_2O_3,含量分别为42.5%和17.6%,其次是SO_3和SiO_2,含量分别为14.6%和4.75%。该水泥初凝时间为0.5 h,终凝时间为3 h。24 h抗压强度、抗折强度分别不低于30.0 MPa、6.0 MPa。

矿渣外观呈灰色,其主要成分为CaO、SiO_2、Al_2O_3,经计算,该矿渣微粉质量系数$K=2.26$,碱性率$M_0=1.14$,为碱性高活性矿渣。图1(b)为矿渣的XRD图谱,主要结晶相为硅酸三钙、硅酸二钙、镁黄长石、硅镁钙石、镁橄榄石等,此外存在大量

弥散峰,表明其具有较高的活性。矿渣能够较好地改善料浆和易性,降低料浆泌水率,同时有助于提高充填体的耐久性和长期强度。AEA 型膨胀剂和水泥熟料的 XRD 图谱分别如图 1(c)和图 1(d)所示。由图 1(c)和图 1(d)可以看出,AEA 型膨胀剂和水泥熟料中的主要物相均为无水硫铝酸钙。

本研究采用 NaOH 纯度≥95%的片碱作为激发剂,试验用水为自来水。

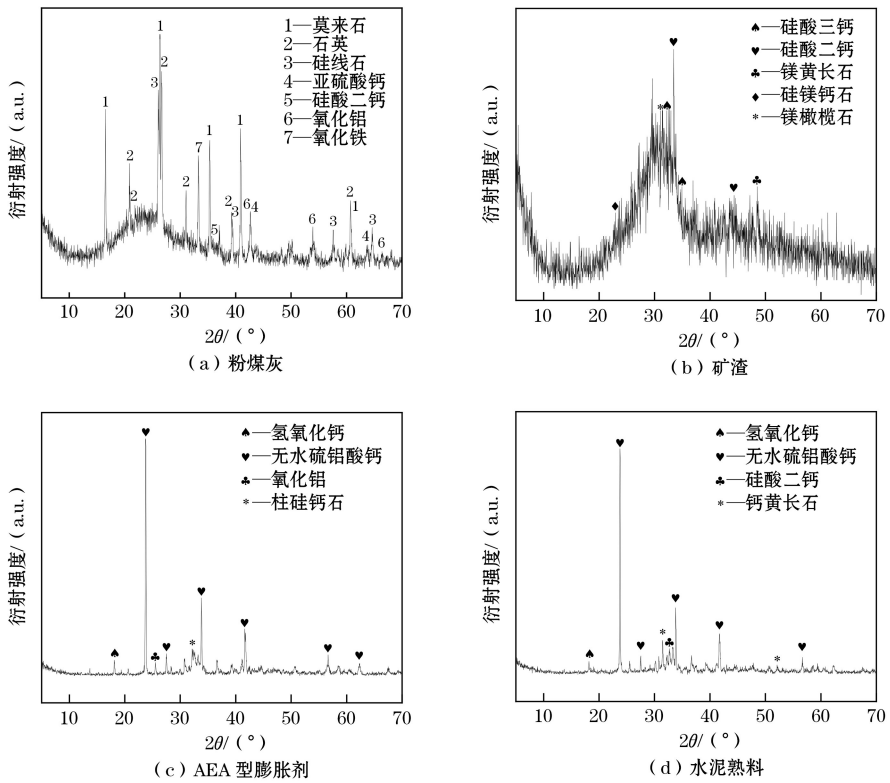


图 1 原材料 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of raw materials

1.2 试验过程

基于前期大量探索性试验,将料浆质量浓度控制在 55%,粉煤灰、生石灰、β-石膏、水泥、NaOH 配比已确定,试验通过调整添加剂中矿渣、AEA 型膨胀剂、水泥熟料(分别记为 A、B、C)3 种组分的掺量(占粉煤灰质量百分比),以探究添加剂的配比对粉煤灰基矿用充填材料性能的影响。添加剂配比试验方案见表 2。

表 2 添加剂配比试验方案

Table 2 Additive ratio test schemes %

试验序号	A	B	C
1	10	2	12
2	12	2	12
3	14	2	12
4	16	2	12
5	14	0	8
6	14	2	8
7	14	6	8
8	14	8	8
9	14	2	10
10	14	2	16

试验过程如下:按比例准确称量烘干后的粉煤灰、生石灰、石膏、水泥、复合添加剂,倒入 JJ-5 型搅拌机中搅拌 5 min 形成均匀的充填料浆,随后浇灌至涂有脱模油、尺寸为 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的三联模具中,振实料浆排除内部气泡,静置 2 min 后刮平上表面并编号,室温条件下 6 h 后脱模。为模拟井下充填环境,将脱模后的试块放入密封袋后,置于 YH-90B 型养护箱中养护,养护温度为 25 ℃,湿度为 95%。使用 AEC-201 型水泥强度试验机测试养护龄期分别为 8 h、1 d、3 d、7 d、14 d、28 d 试块的单轴抗压强度(UCS),试验机加载速率为 2.4 kN/s,每组检测 3 个试块,取平均值。将破碎的试块放入无水乙醇中浸泡 24 h,终止其水化反应,取出后放入鼓风干燥箱中干燥,选取断面平整、尺寸适宜的碎块进行喷金处理,随后通过 SEM 分析其微观结构,对剩余样品经磨碎筛分后进行 XRD 分析。

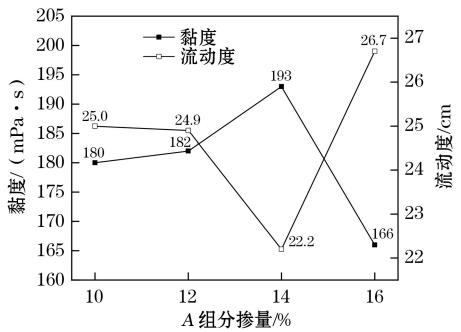
为探究不同添加剂配比的料浆流动性能,使用

NDJ-8S数显旋转黏度计(3#转子,转速为60 r/min)检测料浆黏度,使用尺寸为36 mm×60 mm×60 mm的净浆流动度试模检测其流动度。

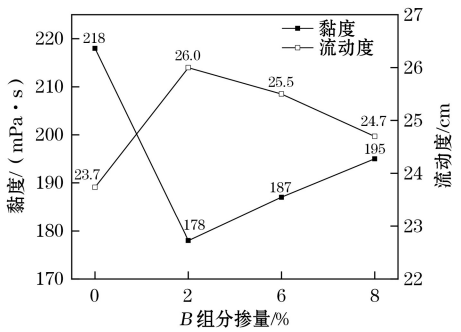
2 结果分析与讨论

2.1 流动性能

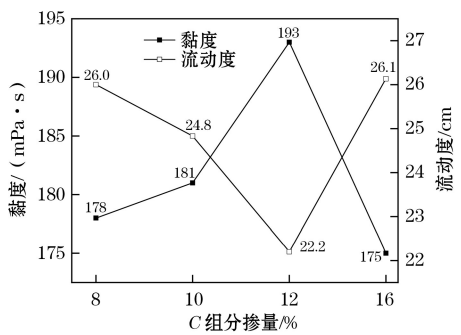
添加剂配比对料浆流动性能的影响如图2所示。



(a) A组分



(b) B组分



(c) C组分

图2 添加剂配比对料浆流动性能的影响

Fig.2 Effect of additive ratio on slurry flow performance

由图2可以看出,料浆黏度与流动度呈反比,当其他组分掺量固定时,随着A、C组分掺量的增加,流动度均呈现先降低后升高的趋势,随着B组分掺量的增加,流动度先升高后降低,黏度变化趋势与流动度相反。由图2(a)可知,A组分从10%增至14%时,流动度降低了11.2%,黏度增加了7.2%,当A掺量为16%,流动度较10%增加了6.8%,黏度降低了7.8%。这说明矿渣掺量的增加,使体系中自由水减少,同时加快了水化体系的反应速率,体系中凝胶物质增多,黏度升高,流动度降低;随着矿渣掺量的进一步增加,改善了料浆和易性,进而提高了流动性。由2(b)可知,B组分掺量为2%较未掺入时流动度提高了9.7%,黏度降低了18.3%,当B掺量由2%增加至8%时,流动度降低了5%,黏度增加了9.6%,但流动度高于未掺入B组分时的流动度。AEA型膨胀剂的加入优化了料浆中颗粒的分散性,随着其掺量的进一步增加,消耗了大量水分,导致黏度增加流动度降低。由2(c)可知,C组分掺量由8%增加至12%时,流动度降低了14.6%,黏度增加了8.4%,当C组分掺量继续增加至16%时,其流动度较掺量为12%时增加了17.6%,黏度相应降低了9.3%。水泥熟料掺量的增加,需要消耗更多的自由水,导致料浆黏度增加,流动度降低,当其掺量增加至16%时,体系中加入更多细小颗粒,这些细小颗粒能够较好地填充大颗粒间的空隙,改善了颗粒间的堆积密度,使得料浆流动度得到提高。料浆流动性能的变化是料浆中各组分共同作用的结果。

同时由图2可知,不同添加剂配比下,充填料浆初始流动度≥22.2 cm,动力黏度≤218 mPa·s,满足文献[17]中充填料浆流动性能相关要求:粉煤灰基自流充填浆液初始流动度≥19.0 cm;似膏体自流充填料浆动力黏度≤1 500 mPa·s,验证了本文研发的粉煤灰基矿用充填材料具有良好的流动性。

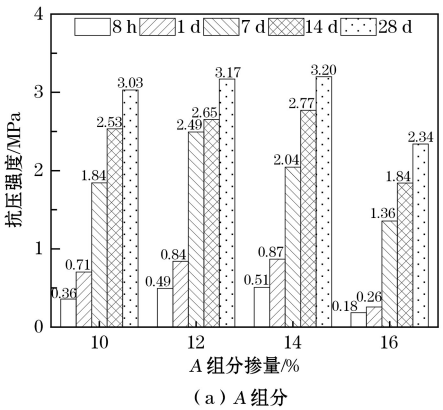
2.2 单轴抗压强度

添加剂配比对充填体单轴抗压强度的影响如图3所示。图3(a)为当B、C组分掺量分别为2%、12%时,A组分掺量对充填材料单轴抗压强度的影响。当A组分掺量由10%增加至16%时,不同养护龄期试块的抗压强度均呈现先升高后降低的趋势。当A组分掺量为12%、14%、16%时,与掺量为10%的充填试块相比,8 h强度分别增长了36.1%、41.7%、-50.0%,1 d强度分别增长了18.3%、22.5%、-63.4%,7 d强度分别增长了35.3%、10.9%、-26.1%,14 d强度分别增长4.7%、9.5%、-27.3%,28 d强度分别增长了4.6%、5.6%、-22.8%。由此可知,当A组分掺量为14%时,充填试块的强度性能最佳。料浆中石灰的水化提供了一定的碱性环境,同时使用片碱作为碱性激发剂,极大地提高了水化体系中的pH,在OH^-的极性作用下,激发了

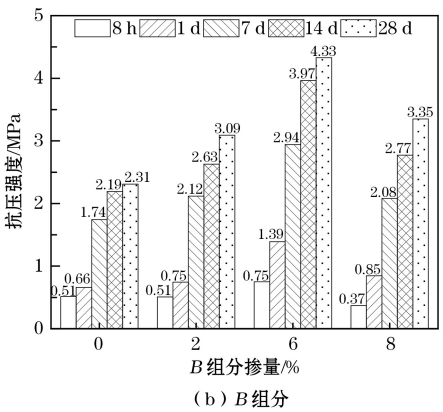
粉煤灰、矿渣微粉的火山灰活性，玻璃相中$[SiO_4]^{4-}$、$[AlO_4]^{5-}$溶出大量活性硅、活性铝，与体系中的Ca^{2+}反应生成钙矾石(AFt)、$Ca(OH)_2$、C-S-H凝胶等产物[19]，为充填体提供了力学性能。当A组分掺量增加至16%时，不同龄期的充填试块强度均出现倒缩现象，且充填体早期强度及长期强度均不满足矿山充填需求。一方面，矿渣微粉的增加使得体系中具有火山灰活性的成分增加，但水化体系中原有的碱性物质不足以将其消耗完[20]，部分矿渣颗粒以原始的状态赋存于基体中，形成弱面结构，劣化了充填体的强度；另一方面，矿渣微粉表面吸附了大量的游离水，使水化体系中水分减少，抑制了水化反应的进行，水化产物随之减少，强度降低。

图3(b)为当A、C组分掺量分别为14%、8%时，不同B组分掺量下粉煤灰基充填试块不同龄期的抗压强度。从图3(b)可以看出，与未添加B组分时相比，当B组分掺量为2%、6%、8%时，8 h强度分别增长了0、47.1%、−27.5%，1 d强度分别增长了13.6%、110.6%、28.8%，7 d强度分别增长了21.8%、69.0%、19.5%，14 d强度分别增长了20.1%、81.3%、26.5%，28 d强度分别增长了33.8%、87.4%、45.0%。当B组分掺量为0时，7 d强度已达长期强度的75.3%，从14 d到28 d强度仅增长5.5%，且不满足长期强度要求。随着B组分掺量的增加，不同龄期的充填体强度呈先升高后降低的趋势，但均高于掺量为0时的强度，可以看出B组分的掺入能够改善充填体长期强度，且当B组分掺量为6%时增益效果最明显。

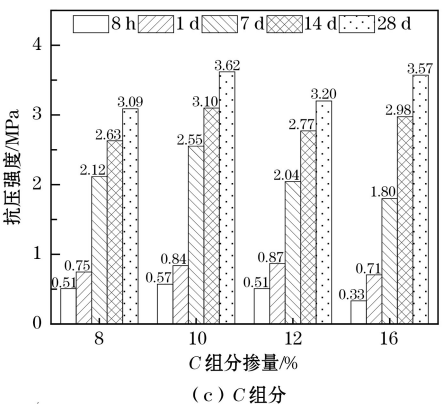
图3(c)为当A、B组分掺量分别为14%、2%时，不同C组分掺量下粉煤灰基充填试块不同龄期的抗压强度。从图3(c)可以看出，随着C组分掺量的增加，试块强度先升高后降低，当掺量为10%时强度性能最优。B、C组分主要物相为无水硫铝酸钙(CSA)，CSA与体系中的SO_4^{2-}快速反应生成AFt[21]，AFt是充填体的主要强度来源。随着B、C组分掺量的增加，体系中的水分难以维持水化反应的进行，出现强度倒缩的现象。此外，试验过程中发现，当C组分掺量为16%时，料浆制备期间，料浆内部温度超过50 ℃，在水化反应初期产生较大的热应力，导致试块基体中生成微裂隙，同时过高的温度导致水化体系中的水分快速蒸发，抑制了水化反应的进行，进一步削弱了充填体的整体强度和稳定性。



(a) A组分



(b) B组分



(c) C组分

图3 添加剂配比对充填体单轴抗压强度的影响

Fig.3 Effect of additive ratio on uniaxial compressive strength of filling body

2.3 水化产物物相组成

图4为不同添加剂配比下充填体养护28 d的XRD衍射图谱。由图4可以看出，主要水化产物为钙矾石($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)、氢氧化钙($Ca(OH)_2$)、莱粒硅钙石($Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$)、帕水硅钙石($Ca_2Al_4Si_4O_{15}(OH)_2 \cdot 4H_2O$)；还检测到大量未反应的莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)、石英($SiO_2$)、硅酸二钙($Ca_2SiO_4$)。不同添加剂配比下水化产物基本相同，但衍射峰强度不一致。在衍射角30°、65°

附近存在明显的方解石($CaCO_3$)衍射峰，考虑到试块为密封养护，可能是烘干制备试样过程中发生碳化反应所致。在衍射角 25°～30°范围内出现较宽的弥散峰，通常被认为是无定形 C-S-H 凝胶[22]。

由图 4(a)可知，随着 *A* 组分掺量的增加，钙矾石、帕水硅钙石、莱粒硅钙石衍射峰增强，莫来石衍射峰强度先降低后升高，石英衍射峰强度先升高后降低。粉煤灰和矿渣中活性 SiO_2、Al_2O_3 在碱激发作用下溶解生成$[SiO_4]^{4-}$四面体、$[AlO_4]^{5-}$四面体；同时，活性 SiO_2、Al_2O_3 与生石灰、β-石膏反应生成水化硅酸钙、水化铝酸钙、钙矾石等物质。随着矿渣掺量的增加，活性 SiO_2、Al_2O_3 含量增多，使水化反应程度增加，水化产物增多。主要反应方程式如下[23]：

$$(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)_x + 3xH_2O + OH^- \rightarrow x(OH)_3—Si—O—Al^-—(OH)_3 \rightarrow (—Si—O—Al^-—O—) + 3xH_2O \quad (1)$$

$$(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)_x + 2xSiO_2 + 4xH_2O + OH^- \rightarrow x(OH)_3—Si—O—Al^-—O—Si—(OH)_3 \rightarrow (—Si—O—Al^-—O—Si—O—)_x + 4xH_2O \quad (2)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (3)$$

$$m_1Ca(OH)_2 + SiO_2 + (n_1-1)H_2O \rightarrow m_1CaO \cdot SiO_2 \cdot n_1H_2O \quad (4)$$

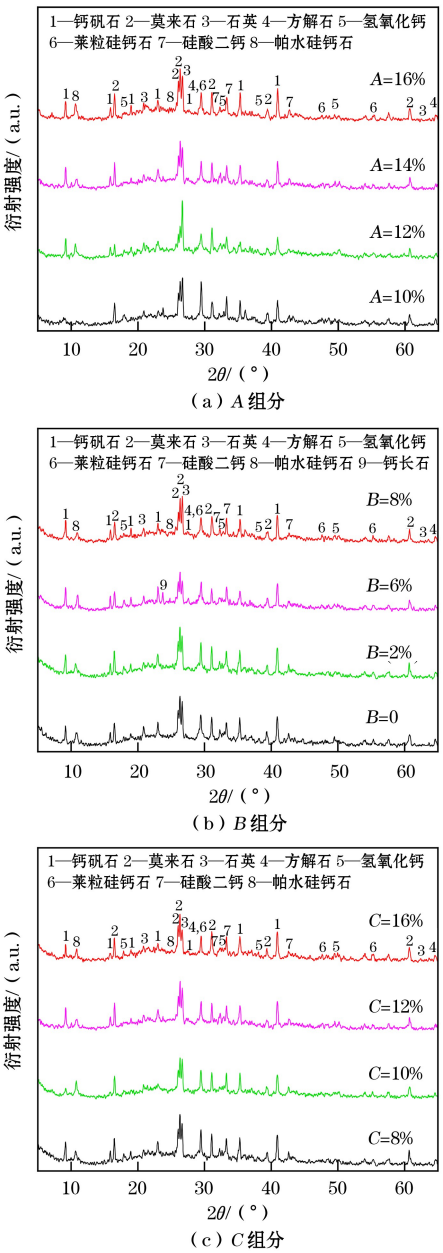
$$m_2Ca(OH)_2 + Al_3O_2 + (n_2-1)H_2O \rightarrow m_2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n_2H_2O \quad (5)$$

$$3CaO \cdot Al_3O_2 \cdot 6H_2O + 3CaSO_4 + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_3O_2 \cdot 3CaSO_4 \cdot 6H_2O \quad (6)$$

由图 4(b)可以看出，随着 *B* 组分掺量的增加，钙矾石衍射峰增强，莫来石、石英、硅酸二钙等物相的衍射峰强度降低。*B* 组分掺量为 6%时，在衍射角 25°附近存在明显的钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)衍射峰。由图 4(c)可知，随着 *C* 组分掺量的增加，各物相的衍射峰强度呈现先降低后升高的趋势，当 *C* 组分掺量为 16%时，石英衍射峰强度明显降低。

B、*C* 组分中主要成分 $Ca_4Al_6SO_{16}$ 首先与水化体系中的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 反应生成钙矾石和铝胶，使得充填体强度提高，反应过程如式(7)所示，同时对矿渣和粉煤灰具有激发作用，进一步消耗了莫来石、石英、硅酸二钙等物质。

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 34H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 2(Al_2O_3 \cdot 2H_2O) \quad (7)$$



(a) *A* 组分　(b) *B* 组分　(c) *C* 组分

图 4　添加剂配比对充填体水化产物的影响

Fig.4　Effect of additive ratio on hydration products of filling body

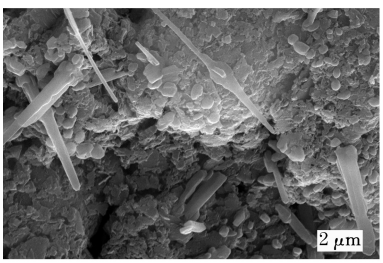
2.4　微观结构

图 5 为不同试验方案下养护龄期为 28 d 的充填体放大 5 万倍后的微观相貌，图 5 中针状、棒状物质为 AFt，板状、片状物质为 $Ca(OH)_2$，无定形产物为 C-S-H 凝胶、黑色区域为基体中的微孔洞和裂隙(颜色标识见电子版)，上述物质交织在一起，支撑起充填体的力学性能。从图 5(a)至图 5(c)可以看出，当其他组分掺量固定时，随着 *A* 组分掺量的增加，钙矾石变粗，数量增加，微孔洞数量减少，充填体

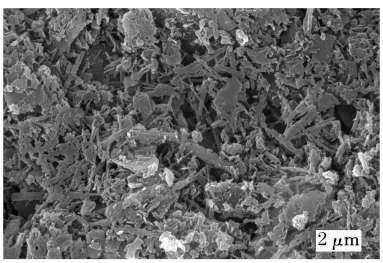
密实度增加;由图 5(d)可以看出,当 A 组分掺量为 16%时,钙矾石数量较少,微孔洞较明显。矿渣微粉吸附了大量水分,抑制了水化反应的进行,导致凝胶等产物难以充实充填体中的间隙,基体中微孔洞等弱面结构增加,出现强度倒缩现象。

由图 5(e)至图 5(h)可以看出,当其他组分掺量不变时,B 组分掺量对充填体微观结构的影响。从图 5(e)可以看出,AFt、$Ca(OH)_2$、C-S-H 凝胶等水化产物包裹粉煤灰微珠。随着 B 组分掺量的增加,基体的微观结构由稀疏的放射状向密实的层状、板状发展,基体致密性先升高后降低[25]。由图 5(g)可以看出,当 B 组分掺量为 6%时,生成大量粗棒状的钙矾石,致密性最好,无明显微孔洞和裂隙,使其具备较高的强度性能。由图 5(h)可以看出,当 B 掺量增加至 8%时,AFt 产状数量增加,但产状呈纤细化,互相交错生长,表面附着零星凝胶产物,致密性降低,宏观表现为强度降低。

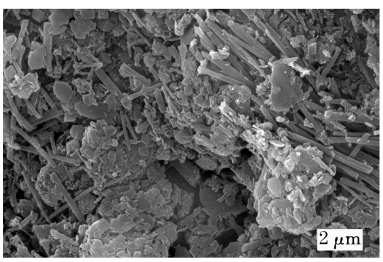
图 5(f)、图 5(i)、图 5(c)、图 5(j)展示了其他成分含量一定时,C 组分掺量分别为 8%、10%、12%、16%时充填体的微观结构,充填体致密性随着 C 掺量的增加先升高后降低。图 5(j)中仅有少量细短的 AFt,多为层状的 $Ca(OH)_2$,尽管产物间密实度较高,但存在明显的裂隙,结合充填料浆制备及养护过程放热情况,水化反应初期大量放热,导致基体中产生热应力,进一步诱发基体中产生初始微裂隙,进而劣化充填体的强度。



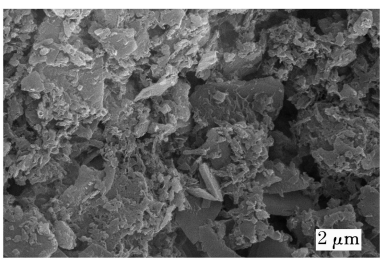
(a) 方案 1



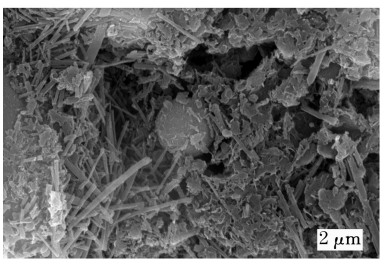
(b) 方案 2



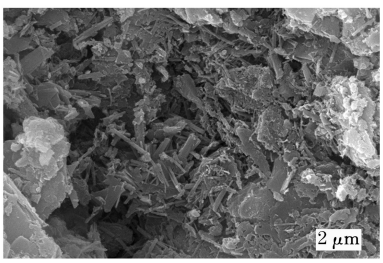
(c) 方案 3



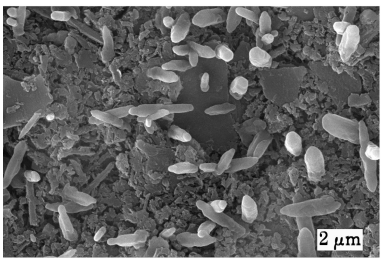
(d) 方案 4



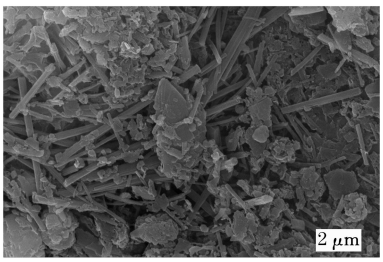
(e) 方案 5



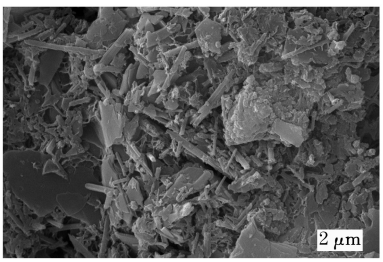
(f) 方案 6



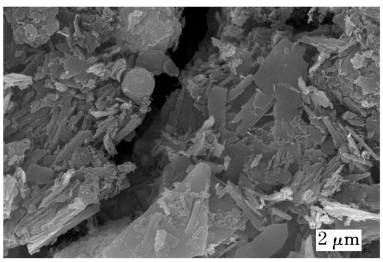
(g) 方案 7



(h) 方案 8



(i) 方案9



(j) 方案10

图5 充填体SEM图像

Fig.5 SEM images of filling body

3 结论

(1) 随着A、C组分掺量的增加,料浆流动性能先降低后升高,黏度先升高后降低。而随着B组分掺量的增加,料浆流动性先升高后降低,黏度先降低后升高。不同添加剂配比下,充填料浆初始流动度≥22.2 cm,动力黏度≤218 mPa·s,满足自流要求。当复合添加剂中A、B、C组分分别占粉煤灰质量的12%、2%、12%时,流动性能最好。

(2) 当其他组分掺量一定时,随着A、B、C组分掺量的增加,充填体不同养护龄期的抗压强度均呈现先升高后降低的趋势。当A、B、C掺量分别占粉煤灰质量的14%、6%、8%时,强度性能最优,充填体8 h、28 d的强分别度为0.75MPa、4.33 MPa,远超济宁某矿"三下"开采充填体力学性能要求。

(3) 不同添加剂配比下,养护28 d的充填体水化产物基本一致,但衍射峰强度存在差异。当其他组分掺量一定时,随着A、B、C组分掺量的增加,充填体密实度先升高后降低,孔隙数量先减少后增多。

参考文献(References):

[1] 韦寒波,巴蕾,高谦.粉煤灰掺量对胶结充填体强度影响规律研究[J].矿业研究与开发,2020,40(12):28-32.
WEI Hanbo, BA Lei, GAO Qian. Sduty on the influence law of fly ash content on the strength of cemented backfill[J]. Mining Research and Development,2020,40(12):28-32.

[2] 马鹏传,李兴,温振宇,等.粉煤灰的活性激发与机理研究进展[J].无机盐工业,2021,53(10):28-35.
MA Pengchuan, LI Xing, WEN Zhenyu, et al. Research progress on activation and mechanism of fly ash [J]. Inorganic Chemicals Industry,2021,53(10):28-35.

[3] 许宏图,刘树龙,石大庆,等.煤矸石-脱硫石膏-粉煤灰膏体料浆制备及性能研究[J].矿业研究与开发,2024,44(6):156-164.
XU Hongtu, LIU Shulong, SHI Daqing, et al. Preparation of coal gangue-desulfurization gypsum-fly ash paste slurry and its properties[J]. Mining Research and Development, 2024,44(6):156-164.

[4] 王丽萍,李超,曹坤,等.粉煤灰在废水处理领域的应用研究进展[J].化工新型材料,2024,52(增刊2):71-75+82.
WANG Liping, LI Chao, CAO Kun, et al. Researchprogress of fly ash application for wastewater treatment[J]. New Chemical Materials,2024,52(Suppl.2): 71-75+82.

[5] 孙昊勇,汪泽华,姚亦扬,等.粉煤灰基P型沸石吸附水中Cu^{2+}和Cd^{2+}[J].中国环境科学,2024,44(6):3132-3141.
SUN Haoyong, WANG Zehua, YAO Yiyang, et al. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} in water by fly ash-based zeolite P[J]. China Environmental Science,2024,44(6):3132-3141.

[6] 时雅倩,关渝珊,葛伟哲,等.粉煤灰建材化增值利用:最新技术与未来展望[J].煤炭学报,2024,49(6):2860-2875.
SHI Yaqian, GUAN Yushan, GE Weizhe, et al. Value-added utilization of pulverized fuel ash as construction materials: state-of-the-art technologies and future prospects [J]. Journal of China Coal Society,2024,49(6):2860-2875.

[7] 范颖芳,李鑫杰,陈昊,等.粉煤灰水泥砂浆早期断裂性能试验研究[J/OL].建筑材料学报:1-8[2024-11-15].https://link.cnki.net/urlid/31.1764.TU.20240509.1426.002.
FAN Yingfang, LI Xinjie, CHEN Hao, et al. Experimental study on the fracture behavior of cement mortar containing fly ash at early-age[J/OL]. Journal of Building Materials:1-8[2024-11-15]. https://link. cnki. net/urlid/31. 1764. TU. 20240509.1426.002

[8] 孟祥瑞,刘源涛,陈兵,等.粉煤灰在磷酸镁水泥体系中的作用机制研究[J].材料导报,2024,38(17):29-35.
MENG Xiangrui, LIU Yuantao, CHEN Bing, et al. Study on the mechanism of fly ash in magnesium phosphate cement[J]. Material Resports,2024,38(17):29-35.

[9] 张鹏,高谦,王有团,等.基于改进果蝇算法的金属矿山充填材料成本对比[J].应用基础与工程科学学报,2023,31(5): 1326-1338.
ZHANG Peng, GAO Qian, WANG Youtuan, et al. Comparative analysis of the filling material cost of a metal mine based on the optimized fruit fly optimization algorithm [J]. Journal of Basic Science and Engineering,2023,31(5): 1326-1338.

[10] 常悦,赵志云,王向玲,等.矿渣-粉煤灰基胶凝材料性能调控及其在铅锌矿尾砂胶结充填中的应用[J].有色金属工程,2023,13(4):93-101.
CHANG Yue, ZHAO Zhiyun, WANG Xiangling, et al. Performance control of slag-fly ash based cementitious materials and the utilization in lead/zinc mine tailings based cemented paste backfill[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023,13(4):93-101.

[11] 温知全,陈大佼,王悦,等.粉煤灰对新型胶凝材料充填料浆性能和充填体结构的影响[J].金属矿山,2023(10):265-270.
WEN Zhiquan, CHEN Dajiao, WANG Yue, et al. Effect of fly ash on the properties and structure of new filler slurries with different cementitious materials[J]. Metal Mine, 2023(10):265-270.

[12] 周林邦,孙星海,刘泽,等.大掺量粉煤灰基矿井充填材料的制备、工作性能与微观结构的研究[J].煤炭学报,2023,48(12):4536-4548.
ZHOU Linbang, SUN Xinghai, LIU Ze, et al. Study on preparation, working performance and microstructure of coal mine filling material with large amount of fly ash[J]. Journal of China Coal Society,2023,48(12):4536-4548.

[13] 李晓磊,杜献杰,冯国瑞,等.水泥-粉煤灰基矸石胶结充填体破坏特征及强度形成机制[J].煤炭科学技术,2024,52(5):36-45.
LI Xiaolei, DU Xianjie, FENG Guorui, et al. Failure characteristics and strength formation mechanism of cement-flyash based cemented gangue backfill[J]. Coal Science and Technology,2024,52(5):36-45.

[14] 王小勇,王照明,许海龙,等.水泥-粉煤灰胶结矸石充填材料的流变特性与固结机理[J].有色金属工程,2024,14(6):134-143.
WANG Xiaoyong, WANG Zhaoming, XU Hailong, et al. Rheological properties and consolidation mechanism of cement-fly ash cemented gangue backfill material[J]. Nonferrous Metals,2024,14(6):134-143.

[15] 李明,李起行,吴相儒,等.粉煤灰膏体充填材料工作性能影响因素研究[J].矿业研究与开发,2024,44(6):65-71.
LI Ming, LI Qixing, WU Xiangru, et al. Study on influencing factors of working performance of fly ash paste filling materials[J]. Mining Research and Development, 2024,44(6):65-71.

[16] 乔龙腾,宋志峰.碱激发粉煤灰基胶凝材料的水化过程及力学性能[J].金属矿山,2023(11):179-185.
QIAO Longteng, SONG Zhifeng. Hydration process and mechanical properties of alkali excited fly ash based cementitious materials[J]. Metal Mine,2023(11):179-185.

[17] 赵茂平,武竹.沟谷山地区粉煤灰基质自流充填减沉技术与工程实践[J].煤炭科学技术,2024,52(11):309-322.
ZHAO Maoping, WU Zhu. Technology andengineering practice of self-flowing filling and subsidence reduction of fly ash matrix in the valley mountain area[J]. Coal Science and Technology,2024,52(11):309-322.

[18] 罗鹏翔,邓念东,解耿,等.氯化钙激发粉煤灰基充填材料水化的机理及动力学特征[J].环境工程,2023(6):62-70.
LUO Pengxiang, DENG Niandong, XIE Geng, et al. Hydration mechanism and kinetic characteristics of $CaCl_2$ exciting fly ash paste filling materials[J]. Environmental Engineering,2023(6):62-70.

[19] 史建新,孙星海,周林邦,等.赤泥基全固废矿井充填材料的制备与性能研究[J].建筑材料学报,2024,27(10):946-954.
SHI Jianxin, SUN Xinghai, ZHOU Linbang, et al. Fabrication and performance of mine filling materials derived from red mud based full solid wastes[J]. Journal of Building Materials,2024,27(10):946-954.

[20] 王贻明,刘树龙,吴爱祥,等.干湿循环下复合激发膏体充填材料宏-细-微观强化与损伤特性[J].中南大学学报(自然科学版),2024,55(2):665-676.
WANG Yiming, LIU Shulong, WU Aixiang, et al. Macro-meso-micro strengthening and damage characteristics of composite excitation paste filling material under dry-wet cycle[J]. Journal of Central South University (Science and Technology),2024,55(2):665-676.

[21] 贺茂军,李彦贺,戚金有,等.硫铝酸钙基促强剂对复掺粉煤灰-矿渣水泥混凝土早期性能的影响[J].混凝土,2023(9):83-87.
HE Maojun, LI Yanhe, QI Jinyou, et al. Influence of calcium sulfoaluminate-based accelerator on early-age performance of double mixed fly ash-slag cement concrete [J].Concrete,2023(9):83-87.

[22] 赵利杰,张彤,黄伟,等.煤气化粗渣-矿渣基地质聚合物的制备与性能[J].硅酸盐通报,2022,41(10):3542-3547.
ZHAO Lijie, ZHANG Tong, HUANG Wei, et al. Preparation and properties of coal gasification coarse slag-blast furnace slag based geopolymer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2022,41(10):3542-3547.

[23] 刘树龙,王贻明,吴爱祥,等.赤泥复合充填材料浸出行为及固化机制[J].复合材料学报,2023,40(12):6729-6739.
LIU Shulong, WANG Yiming, WU Aixiang, et al. Leaching behavior and solidification mechanism of red mud composite filling material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2023,40(12):6729-6739.

[24] 时松,刘长武,吴海宽,等.粉煤灰-电石渣双掺改性高水充填材料物理力学性能研究[J].材料导报,2021,35(7):7027-7032.
SHI Song, LIU Changwu, WU Haikuan, et al. Study on physical and mechanical properties of modified high water filling material with fly ash and calcium carbide slag[J]. Materials Reports,2021,35(7):7027-7032.

[25] 刘树龙.基于矿渣基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,2021.
LIU Shulong. Macro and meso response mechanism of early mechanical behavior of backfill based on slag-based cementitious material[D]. Zibo: Shandong University of Technology,2021.