矿井水对赤泥基充填体侵蚀性能的影响*

宋永明[1],李驰[2,3,4],高瑜[1,3,4],王晓荣[1,3,4]

(1.内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051;
2.内蒙古工业大学 资源与环境工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051;
3.内蒙古工业大学 地质技术与岩土工程内蒙古自治区工程研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010051;
4.沙旱区地质灾害与岩土工程防御自治区高等学校重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要:赤泥作为矿山充填材料可解决其堆存问题,但矿井水中金属离子和酸根离子会侵蚀充填体,影响其稳定性。以补连塔矿和寸草塔矿为背景进行室内模拟试验,采用抗侵蚀系数表征矿井水对充填体抗压强度的影响,确定原材料的最佳配合比。分析充填体在矿井水中抗压强度的变化规律,通过抗压强度折损率、表观破坏路径等指标评价矿井水对充填体的侵蚀程度,并结合扫描电镜和能谱分析等测试手段,揭示矿井水对充填体的微观作用机理。结果表明:料浆质量浓度为56%,赤泥、煅烧高岭土、水泥的配合比为5∶4∶1时,试件28 d抗压强度为1.98 MPa,料浆的初始流动度为260 mm,满足充填体性能要求且实现了赤泥的大规模消纳;经硫酸和氢氧化钠溶液浸泡28 d后的试件抗压强度较纯水浸泡条件下分别下降7.3%和2.8%,对应的抗侵蚀系数分别为0.92和0.97;微观测试结果显示,充填体长期处于酸碱环境中,Si—O—Al键断裂,凝胶解聚,导致充填体抗压强度逐渐降低。研究结果可为赤泥基充填材料在矿井水中的工程应用提供理论参考。

关键词:矿井水;赤泥基充填材料;抗压强度;酸碱侵蚀;抗侵蚀系数
中图分类号:TD853 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)01-0103-09

Influence of Mine Water on the Erosion Performance of Red Mud-Based Filling Body

SONG Yongming[1], *LI Chi*[2,3,4], *GAO Yu*[1,3,4], *WANG Xiaorong*[1,3,4]

(1.School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China;
2.School of Resources and Environmental Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China;
3.Inner Mongolia Engineering Research Center of Geological Technology and Geotechnical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China;
4.Key Laboratory of University of Geological Hazards and Geotechnical Engineering Defense in Sandy, Drought and Cold Regions, Hohhot, Inner Mongolia 010051, China)

Abstract: Red mud as mine filling materials can solve the storage problems, but metal ions and acid ions in mine water will corrode the filling body and affect their stability. Indoor simulation tests were conducted based on the backgrounds of Bulianta Mine and Cuncaota Mine, and the impact of mine water on the compressive strength of the filling material was characterized by the erosion resistance coefficient to determine the optimal ratio of raw materials. The variation law of compressive strength of the filling body in mine water was analyzed, and the degree of erosion of the filling body by mine water was evaluated through indicators such as compressive strength loss rate and apparent failure path. Combining with testing methods such as scanning electron microscopy and energy dpectrum analysis, the micro mechanism of the action of mine water on the filling body was revealed. The results show that when the mass concentration of the slurry is 56% and the ratio of red mud, calcined kaolin, and cement is 5∶4∶1, the compressive strength of the specimen at 28 d is 1.98 MPa, and the initial flowability of the slurry is 260 mm, which meets the performance requirements of the filling body and achieves large-scale consumption of red mud. After soaking in sulfuric acid and sodium hydroxide solutions for 28 d, the compressive strength of the specimens decreases by 7.3%

* **收稿日期**:2024-02-05
基金项目:国家自然科学基金项目(52378348,12262031);内蒙古自治区科技计划项目(2021GG0344);内蒙古自治区自然科学基金青年基金项目(2023QN04016)
作者简介:宋永明(1999—),男,内蒙古赤峰人,硕士研究生,主要从事矿井固废填充方面的研究。E-mail:2373137685@qq.com
通信作者:高瑜(1984—),女,河南新乡人,博士,副教授,研究方向为岩土工程灾害防治。E-mail:nmggaoyu@imut.edu.cn

and 2.8% respectively compared to pure water immersion conditions, with corresponding corrosion resistance coefficients of 0.92 and 0.97, respectively. The microscopic test results show that the filling body has been in an acid-base environment for a long time, the Si—O—Al bond is broken, and the gel is depolymerized, leading to the gradual reduction of the compressive strength of the filling body. This research can provide a theoretical reference for the engineering application of red mud-based filling materials in mine water.

Key words: Mine water, Red mud-based filling material, Compressive strength, Acid alkali erosion, Anti-erosion coefficient

0 引言

随着我国经济迅速发展和铝加工行业高新技术的不断突破,铝冶炼及加工行业得到了快速发展,同时也产生了大量的赤泥[1]。根据数据统计,每产出1 t氧化铝通常伴随着约1.5 t的赤泥排放。2021年我国赤泥排放量约为1.2亿t,但其综合利用率仅为6.7%[2]。近年来,国内外学者开展了对赤泥资源化利用的研究,涉及胶凝材料、建筑材料,路面水稳层材料、高分子材料、回收有价金属以及修复环境等领域。周丽波等[3]以赤泥为掺合料,得出当赤泥掺量为15%时,复合砂浆的抗折强度和抗压强度均最高。王晓等[4]研究表明赤泥掺量为26%时,可制备出各项物理力学性能优异的道路硅酸盐水泥。安强等[5]制备了碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料,当赤泥的掺量为40%时,复合材料28 d抗压强度可达20.1 MPa。HOU等[6]利用拜耳法赤泥部分取代水泥制备超高性能混凝土,结果表明赤泥掺量为40%时,混凝土试样的强度高达150 MPa。ROMANO等[7]以拜耳法赤泥为碱源,研究结果表明赤泥掺量小于20%不会影响水泥的力学性能[7]。尽管如此,赤泥的处理量仍相当有限,存在消纳不足的严峻问题。

鉴于采空区的广泛分布和巨大规模,将赤泥制备成充填材料应用于充填采空区,不仅能够消纳大量的赤泥,还能为采空区的地质稳定性提供重要支持。采空区内环境非常复杂,特别是矿井水环境,矿井水受地质年代、地质构造和地面环境等多种条件因素的影响,不同矿井水的成分差异很大,且具有腐蚀性[8]。国内外学者对充填材料的抗侵蚀性能开展了相关研究,重点在于探讨离子效应对材料的影响和材料的耐久性[9-14]。因此,研究矿井水侵蚀对赤泥基充填体抗压强度的影响,对科学指导矿山充填开采具有重要的现实意义。

以补连塔矿和寸草塔矿为研究背景。补连塔矿位于鄂尔多斯市境内,采用斜井-平峒联合开拓方式,煤层埋深为129～280 m,矿井水pH为5.0～8.3,主要成分如下:Na^+浓度286.69 mol/L、Ca^{2+}浓度269.00 mol/L、Mg^{2+}浓度75.73 mol/L、Cl^-浓度57.00 mol/L、SO_4^{2-}浓度1 250.00 mol/L。寸草塔矿位于鄂尔多斯市境内,采用主斜井和副平硐、斜风井综合开拓方式,矿井水pH为7.3～8.6,主要成分如下:Na^+浓度79.70 mol/L、Ca^{2+}浓度41.50 mol/L、Mg^{2+}浓度20.70 mol/L、Cl^-浓度60.20 mol/L、SO_4^{2-}浓度86.00 mol/L。矿区要求充填体28 d抗压强度超过1.5 MPa。采用室内试验模拟矿井水环境条件,通过表观形貌、宏观力学强度和破坏形式等表征手段,研究赤泥基充填体在酸碱溶液中抗压强度的变化规律。采用微观扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析等测试手段,分析充填体在酸碱溶液浸泡过程中的侵蚀机制,为赤泥基充填材料在矿井水环境中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

赤泥取自某铝厂,属于拜耳法赤泥,颗粒粒径小于150 μm,外观呈现为桔红色,相对密度为2.74,液限为46.5%,塑限为31.4%,塑性指数为15.1。煅烧高岭土取自内蒙古某公司,颗粒粒径小于13 μm,呈现为白色粉末状。水泥采用P·O 42.5普通硅酸盐水泥。利用X射线荧光光谱仪分析赤泥、煅烧高岭土、水泥的化学成分,见表1。赤泥和煅烧高岭土的物相组成如图1所示、微观结构形貌如图2所示。

表1 原材料化学成分分析

Table 1 Chemical composition of raw materials %

材料	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	其他
赤泥	14.62	34.85	2.24	21.60	0.15	0.18	10.14	12.60	3.62
煅烧高岭土	46.41	—	0.39	49.18	0.23	0.25	0.03	1.56	1.95
水泥	26.36	—	48.85	9.49	5.09	0.90	1.30	0.26	7.75

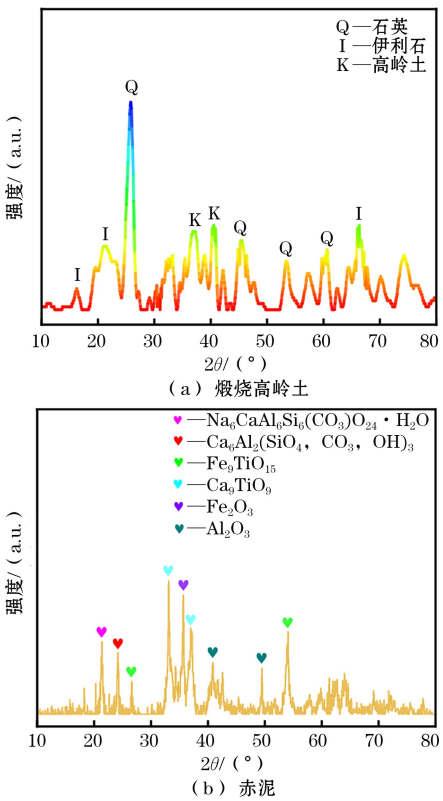


图 1　煅烧高岭土和赤泥 XRD 衍射图谱

Fig.1　XRD diffraction patterns of calcined kaolin and red mud

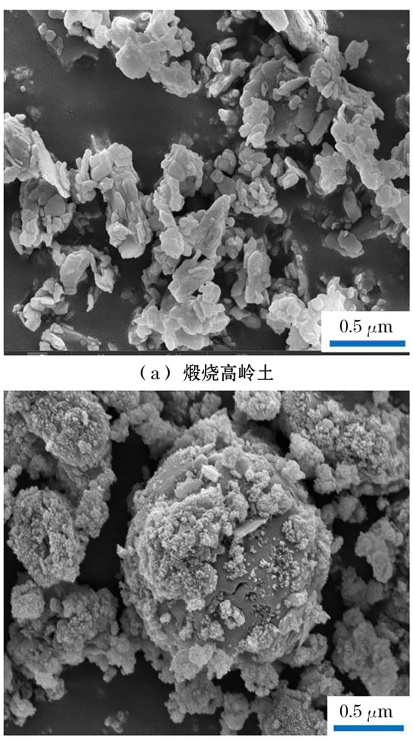


图 2　煅烧高岭土和赤泥微观形貌

Fig.2　Microstructure morphology of calcined kaolin and red mud

1.2　试验设计

经过前期大量的探索性试验，确定水泥掺量为 10%，聚羧酸减水剂掺量为 0.03%，设定料浆质量浓度分别为 52%、54%、56%、58%，以充填体 3 d、7 d、14 d、28 d 抗压强度为研究指标，具体试验方案见表 2。

表 2　赤泥基充填材料配合比试验设计

Table 2　Design of mix ratio test for red mud-based filling materials

组别	各组分质量分数/%		料浆质量浓度/%
	赤泥	煅烧高岭土	
A1	60	30	52
A2	55	35	
A3	50	40	
A4	45	45	
B1	60	30	54
B2	55	35	
B3	50	40	
B4	45	45	
C1	60	30	56
C2	55	35	
C3	50	40	
C4	45	45	
D1	60	30	58
D2	55	35	
D3	50	40	
D4	45	45	

1.3　试验样品制备与测试

(1) 试件制备与单轴抗压强度测试。将烘干后原材料搅拌均匀后浇注到 40 mm×40 mm×40 mm 三联模具中[15-19]，脱模后移送到标准恒温恒湿养护箱(养护温度(20±2)℃，养护湿度为 90%)中养护至 3 d、7 d、14 d 和 28 d。试件的单轴抗压强度按测试方法遵循《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019)，每个龄期共检测 3 个试块，取平均值作为最终的单轴抗压强度。

(2) 流动度试验。根据《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2023)对试件流动度进行测定。将搅拌好的料浆分两次装入模具中并捣压，取下模套，抹平顶面，垂直提起截锥圆模；开动仪器，待仪器跳动完成后取两个垂直方向上的直径测量，计算平均值作为料浆的初始流动度；然后将料浆装入搅拌釜，用湿布封存 30 min，重复上述操作，再继续测量料浆 30 min 后的流动度。

(3) 抗侵蚀试验。将试件在标准恒温恒湿养护箱中养护 7 d 后分成 4 组，第一组浸泡在 pH 为 5 的硫酸溶液中，第二组浸泡在 pH 为 7 的纯水中，第三

组浸泡在 pH 为 9 的氢氧化钠溶液中,第四组继续标准养护。溶液液面高出试块顶面 5 cm,浸泡过程中每天用 pH 计测试溶液的 pH,并用浓硫酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 使其维持不变,每 5 天更换一次浸泡溶液。试块分别浸泡 1 d、3 d、5 d、7 d、14 d、21 d、28 d 后取出,擦干表面后测试各组的单轴抗压强度。定义抗侵蚀系数 γ 来表征试件的抗侵蚀性能:

$$\gamma=\frac{P_A}{P_0} \tag{1}$$

式中:γ 为抗侵蚀系数;P_A 为酸或碱溶液养护试件的单轴抗压强度,MPa;P_0 为纯水养护试件的单轴抗压强度,MPa。当 $\gamma\geqslant1.0$ 时,表明试件抗侵蚀性能良好。

(4) 微观形貌分析。将试件浸泡在无水乙醇中进行预处理干燥后,进行 SEM-EDS 试验,将块体样品直接黏到导电胶上,进行 45 s 喷金处理,随后使用扫描电子显微镜拍摄样品形貌,并通过能谱仪进行 mapping 测试。

2 结果与讨论

2.1 充填材料的最佳配合比

2.1.1 充填体抗压强度

图 3 为不同龄期充填体试件的抗压强度。从图 3 可以看出,随着煅烧高岭土掺量的增加,试件的抗压强度逐渐增大。以 3 d 养护龄期的试件抗压强度为例,煅烧高岭土掺量从 30%增加到 45%,当料浆质量浓度分别为 52%、54%、56%、58%时,试件的单轴抗压强度分别增长了 22.3%、20.0%、45.1%、73.0%。煅烧高岭土掺量在 40%以下时,抗压强度的增幅较小;掺量超过 40%时,抗压强度的增长幅度较大。这是由于在水泥和赤泥的协同作用下,煅烧高岭土中的活性组分 Al_2O_3 和 SiO_2 充分溶解,与凝胶中的 Ca^{2+} 等结合生成 C-S-H 凝胶,有效提高了试件的抗压强度。

当料浆质量浓度不同时,如煅烧高岭土掺量为 45%条件下,料浆质量浓度为 58%的试件抗压强度比料浆质量浓度为 52%、54%、56%的试件抗压强度分别提高了 87.8%、71.1%、29.4%,随着料浆质量浓度增大,抗压强度逐渐升高,增长幅度呈现减小的趋势。料浆质量浓度升高时,参与水化反应的用水量相对减少,试件中的含水量下降,致密性提高,有利于增强试件的抗压强度和耐久性。试件养护时间从 3 d 增长至 28 d,各配合比充填材料的抗压强度均升高,3～7 d 试件强度增长缓慢,14～28 d 试件强度增长相对较快。

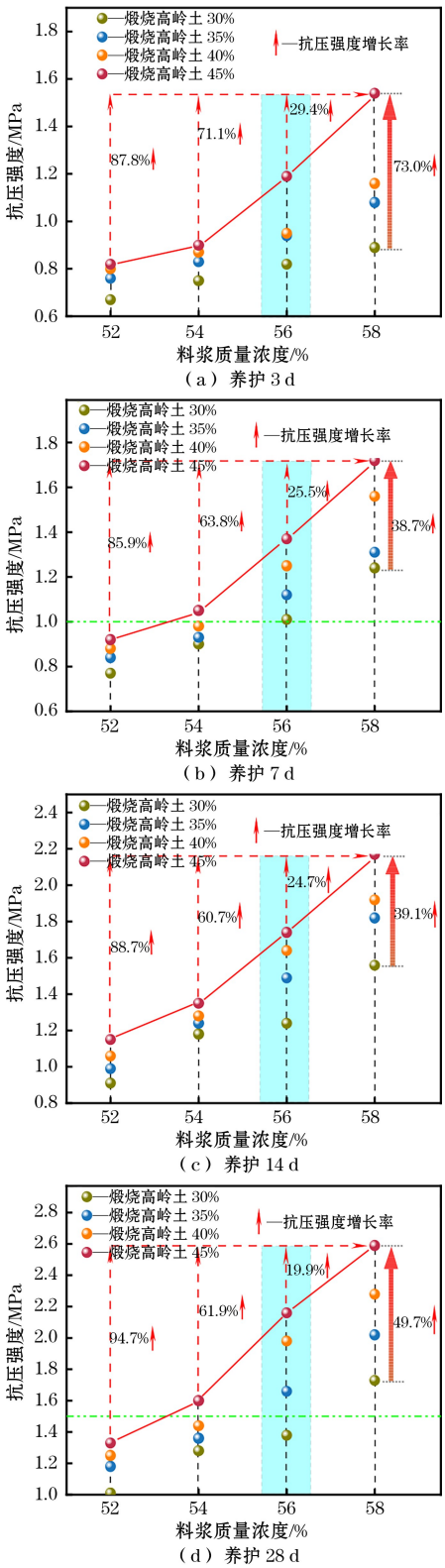


图 3 赤泥基充填体抗压强度

Fig.3 Compressive strength of red mud-based filling body

根据抗压强度测试结果可知,料浆质量浓度大于56%时,试件7 d抗压强度均大于1.0 MPa,28 d抗压强度均大于1.5 MPa,满足矿区充填材料的性能需求[20]。

2.1.2 充填料浆流动度

图4为充填料浆的流动度测试结果,从图4可以看出,各组的料浆初始流动度均大于240 mm,30 min后的料浆流动度均大于220 mm,可以满足充填材料的流动性能要求[21]。随着煅烧高岭土掺量的增加,充填料浆的流动性能会逐渐减弱。相反,赤泥的掺量增加可以改善料浆的流动性能,一方面可以延缓胶凝材料的凝结时间,另一方面,赤泥的颗粒相对于煅烧高岭土的颗粒更大,有利于料浆流动扩展。

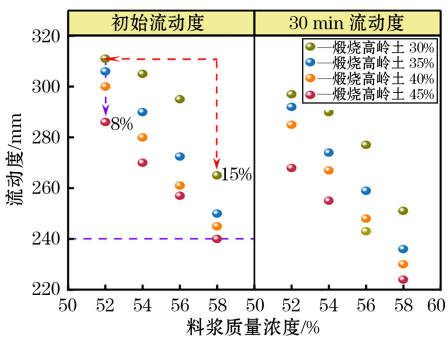


图4 赤泥基充填料浆流动度

Fig.4 Fluidity of red mud based filling slurry

综合抗压强度和流动度试验结果分析,料浆质量浓度为56%,煅烧高岭土掺量为40%时,试件的7 d抗压强度为1.25 MPa,28 d抗压强度为1.98 MPa,初始流动度为260 mm,30 min流动度为245 mm,满足充填体的工作性能。充填料浆最佳配合比为赤泥掺量为50%,煅烧高岭土掺量为40%,料浆质量浓度为56%。

2.2 充填体抗侵蚀试验

2.2.1 抗压强度分析

图5为不同酸碱条件下充填体抗压强度和抗侵蚀系数对比。从图5(a)可以看出,试件在硫酸溶液中浸泡时水化反应还没有结束,前7 d的抗压强度增长较快,7 d后抗压强度增长速度变慢,21 d后抗压强度呈现下降趋势,28 d时试件抗压强度比标准养护条件下的试件降低22%。图5(b)表明试件浸泡在硫酸溶液中时,抗侵蚀系数呈现先上升后下降的趋势,浸泡7 d的抗侵蚀系数最大,为1.05,浸泡28 d时抗侵蚀系数降低至0.92。氢氧化钠溶液则可为试件提供碱性环境,加速水化反应,提高前期的抗压强度,浸泡14 d的试件抗侵蚀系数大于1。随浸泡时间的增长,溶液侵蚀试件的内部结构,导致抗压强度降低[22-23],抗侵蚀系数也逐渐降低,28 d时下降到1以下。对比纯水浸泡试件,硫酸溶液、氢氧化钠溶液浸泡条件下的试件28 d抗压强度分别降低了7.3%、2.8%,表明赤泥基充填体抵抗碱性水侵蚀的能力更强。

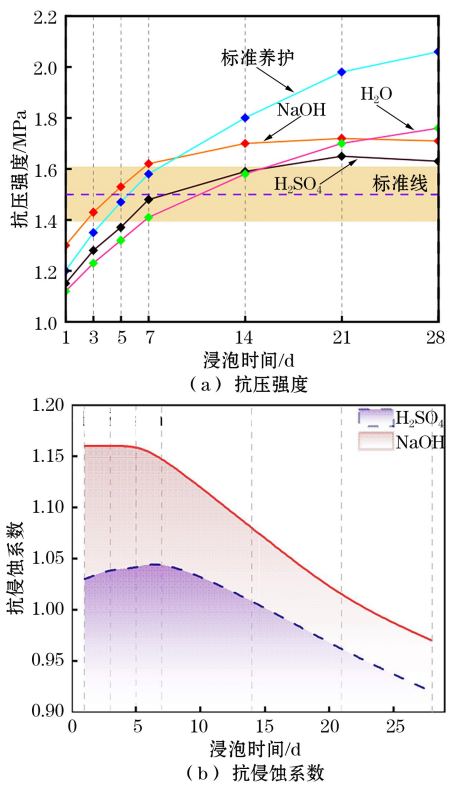


图5 充填体抗压强度和抗侵蚀系数

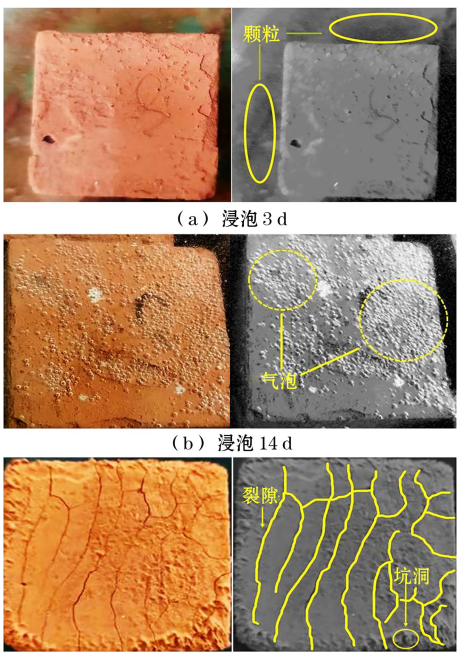
Fig.5 Compressive strength and anti-erosion coefficient of the filling body

2.2.2 表观形貌分析

图6为硫酸溶液浸泡试件破坏形态(此处仅列出浸泡3 d、14 d、28 d图像)。由图6可知,浸泡前3 d,试块的表面有大量的气泡环绕;浸泡至7 d,气泡的数量减少,表面的物质发生剥落,容器四周有物质堆积;浸泡至21 d,试件表面出现微裂纹;浸泡至28 d,试件表面出现贯穿性裂缝,并且凹凸不平,四周棱角处的颗粒也发生脱落[24]。因为试件成型后内部存在孔隙,浸泡后硫酸溶液渗透到孔隙中,孔隙的气体被挤压至试件表面,所以浸泡前期在试件周围出现大量的气泡。随着浸泡时间的增长,在硫酸溶液的侵

蚀作用下,酸中的 H^+ 破坏试件内部的 Si—O—Al 键,凝胶发生解聚,表面的颗粒剥落,充填体的抗压强度降低。

试件浸泡在氢氧化钠溶液中,表面会出现少量气泡;随浸泡时间推移,试件被加速腐蚀,表面颗粒脱落,内部的 Si^{2+} 和 Al^{3+} 会被浸出,孔隙结构发生改变,试件的抗压强度下降。纯水浸泡的试件内部含水量增加,结构密实度降低,同时表面有颗粒脱落,抗压强度降低。



(a) 浸泡 3 d

(b) 浸泡 14 d

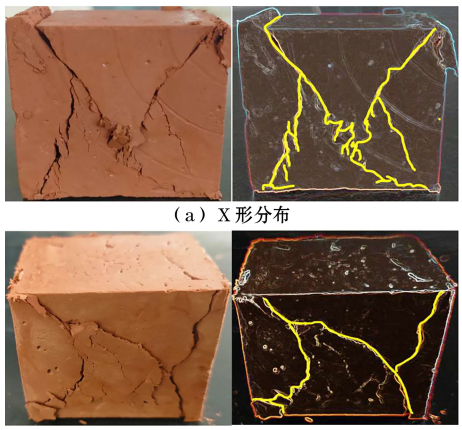
(c) 浸泡 28 d

图 6 硫酸溶液浸泡试件破坏形态

Fig.6 Failure modes of specimens immersed in sulfuric acid solution

2.2.3 抗压强度破坏形式变化

图 7 为标准养护条件下试件的破坏路径,图 8 为酸碱溶液浸泡条件下试件的破坏路径。对比分析可知,养护方式对试件的破坏路径有影响。标准养护的试件破坏路径为 X 形分布和单对角线形分布;硫酸溶液浸泡的试件破坏路径是沿着表面生成的裂缝向试件内部延伸,剥离出许多小的类矩形块;氢氧化钠溶液浸泡前期,试件的破坏路径与标准养护一致,浸泡 14 d 时,试件的破坏路径与硫酸浸泡的试件一致;纯水浸泡的试件破坏形式与标准养护的一致。标准养护的试件破坏面凝胶分布均匀,在破坏时发生相对滑移的破坏形式,但是硫酸溶液和氢氧化钠溶液浸泡的试件内部凝胶发生解聚,数量减少,并且产生裂缝,所以在破坏时分裂成类矩形块。

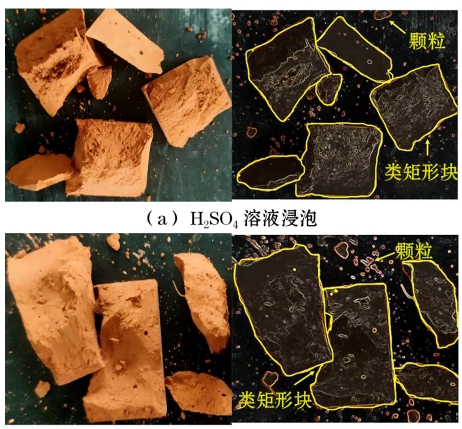


(a) X 形分布

(b) 单对角线形分布

图 7 标准养护试件破坏形式

Fig.7 Failure modes of standard curing specimens



(a) H_2SO_4 溶液浸泡

(b) NaOH 溶液浸泡

图 8 酸碱溶液浸泡试件破坏形式

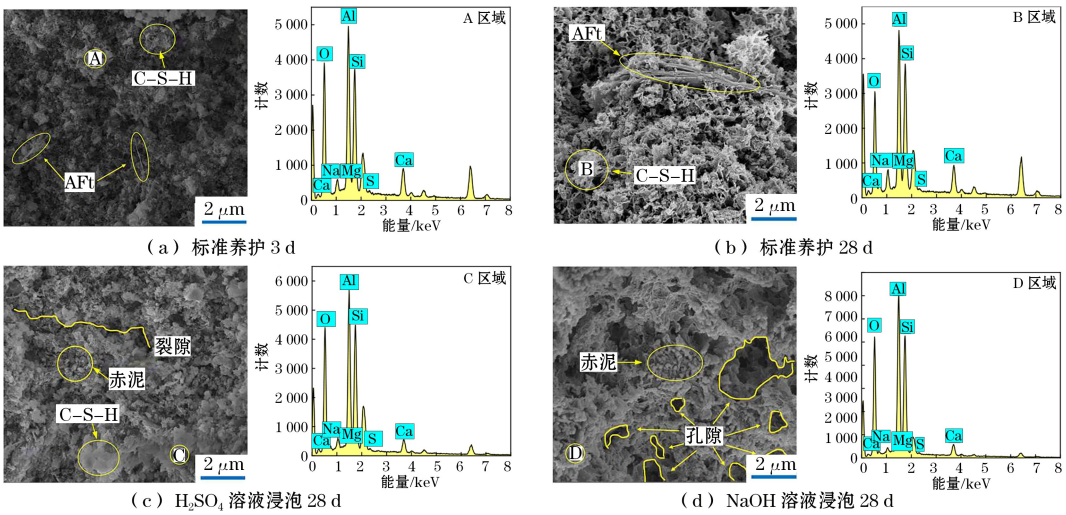
Fig.8 Failure modes of specimens immersed in sulfur or alkali solution

2.3 充填体微观形貌分析

图 9 为赤泥基充填体标准养护 3 d、标准养护 28 d、硫酸溶液浸泡 28 d 和氢氧化钠溶液浸泡 28 d 的 SEM-EDS 分析。由图 9 可知,赤泥颗粒呈现分散状(见图 2),颗粒间隙较大,黏结作用小,掺入煅烧高岭土和水泥标准养护 3 d,试件的微观结构发生了明显的变化,内部出现了团絮状的 C-S-H 凝胶和针棒状的钙矾石(Aft)。这些物质包裹在赤泥颗粒周围,填充颗粒之间的孔隙结构,并将颗粒胶结成一个整体。随着养护时间增加至 28 d,C-S-H 凝胶产物会增多,并且针棒状的钙矾石变大,使试件更加密实,最终赤泥颗粒与胶凝产物之间形成网状连接结构,提高了试件整体的抗压强度。

由能谱分析可知,试件标准养护 28 d 时,B 区域 O、Si、Al 的含量要高于 A 区域,说明有更多的物

质参与反应。试件在硫酸溶液中浸泡 28 d 后，试件的表面会出现裂缝，在 SEM 图像中也可以观察到内部有裂缝产生，并且存在大量的孔隙。在酸腐蚀过程中，H^+ 会取代一部分 Na^+，导致部分硅铝酸盐凝胶解聚，凝胶数量减少。C 区域的 Na、Al、Si 的含量要低于 B 区域。在氢氧化钠溶液中浸泡 28 d 后，氢氧化钠的溶解作用使试件内部的孔隙结构增多，能谱图可以证实，D 区域的 Na、Al、Si 的含量也要低于 B 区域，但是高于 C 区域，即酸性溶液对试件的腐蚀程度要强于碱性溶液。



（a）标准养护 3 d　（b）标准养护 28 d

（c）H_2SO_4 溶液浸泡 28 d　（d）NaOH 溶液浸泡 28 d

图 9　赤泥基充填体 SEM-EDS 分析

Fig.9　SEM-EDS analysis of red mud-based filling body

综上，可以得出硫酸溶液对赤泥基充填体产生腐蚀的作用机理。首先，硫酸会中和充填体中所需的碱性环境，从而延缓甚至中断充填体内部的水化反应；其次，硫酸溶液中的 H^+ 与硅铝酸盐凝胶中的 Al^{3+} 发生反应，导致硅铝酸盐凝胶局部溶解；除此之外，H^+ 与硅铝酸盐凝胶中的氧键结合，导致凝胶内部结构发生破坏，从而引起硅铝酸盐凝胶的结构解聚，使得原本紧密结合的凝胶结构发生松散；最后，硅铝酸盐凝胶中的铝氧化物与 H^+ 发生反应，导致铝的溶解，反应生成了水，释放了硅氧化物，硅铝酸盐凝胶的结构发生改变，使得凝胶骨架结构松散。随着浸泡时间的延长，试块表面会产生一定深度的腐蚀区域，内部孔隙扩大，并产生新的微孔，导致充填体的抗压强度降低。试件在氢氧化钠溶液中浸泡时，则会释放 OH^-，增加溶液的碱性，碱性环境中 OH^- 与硅铝酸盐凝胶表面发生水解反应，增加了颗粒表面的负电荷，进而增强了静电排斥力。这种排斥力的增强减弱了团粒之间的结合力，导致团粒结构的解聚，使得充填体的抗压强度降低。

3　结论

（1）通过抗压强度和流动度试验，确定了赤泥-煅烧高岭土-水泥的复合充填材料体系。当料浆质量浓度为 56%，赤泥、煅烧高岭土、水泥之间的比例为 5∶4∶1 时，试件的 7 d、28 d 抗压强度分别为 1.25 MPa、1.98 MPa，初始流动度为 260 mm，满足矿山充填体 28 d 抗压强度大于 1.5 MPa 的要求，同时可以消纳大量赤泥。该复合充填材料在性能和资源利用方面取得了良好的平衡。

（2）受矿井水影响，赤泥基充填体抗压强度降低，在硫酸、氢氧化钠溶液中浸泡 28 d 后，抗压强度相比于纯水浸泡试件分别下降了 7.3%和2.8%，表明赤泥基充填体在碱性矿井水中的抗侵蚀能力相对较强，相比酸性矿井水，充填体在酸性矿井水中性能下降更为缓慢。研究为赤泥基充填材料在不同水质环境下的稳定性和耐久性提供了参考依据，但是对于长时间的耐侵蚀性能还有待进一步研究。

（3）微观形貌分析结果表明，赤泥-煅烧高岭土-水泥复合材料制备的充填体的水化产物为 C-S-H和钙矾石。硫酸溶液中，H^+ 与硅铝酸盐凝胶中的 Al^{3+} 和氧键发生反应，导致凝胶内部结构发生破坏，引起硅铝酸盐凝胶的结构解聚，在内部形成大小各异、分布不均的孔隙。氢氧化钠溶液中，OH^- 与硅铝酸盐凝胶表面发生水解反应，增加了颗粒表面的负电荷，增强了静电排斥力，从而减弱颗粒间的结合力，导致团粒结构的解聚。

参考文献(References):

[1] 李宇,刘月明.我国冶金固废大宗利用技术的研究进展及趋势[J].工程科学学报,2021,43(12):1713-1724.
LI Yu, LIU Yueming. Progress and trend of bulk utilization technology of metallurgical solid wastes in China.[J]. Chinese Journal of Engineering,2021,43(12):1713-1724.

[2] MUKIZA Emile, ZHANG Lingling, LIU Xiaoming, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: a review[J]. Resources Conservation and Recycling,2019,141:187-199.

[3] 周丽波,陈平,胡成,等.钢渣-赤泥-水泥基复合砂浆的水化硬化特性[J]硅酸盐通报,2023,42(8):2837-2845.
ZHOU Libo, CHEN Ping, HU Cheng, et al. Hydration hardening characteristics of steel slag-red mud-cement based composite mortar[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2023,42(8):2837-2845.

[4] 王晓,张磊,罗忠涛,等.赤泥对道路硅酸盐水泥性能和矿物组成的影响[J].建筑材料学报,2017,20(5):774-779.
WANG Xiao, ZHANG Lei, LUO Zhongtao, et al. Effect of red mud on properties and mineral composition of portland cement for road[J]. Journal of Building Materials,2017,20(5):774-779.

[5] 安强,潘慧敏,赵庆新,等.碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料性能研究[J].建筑材料学报,2023,26(1):14-20.
AN Qiang, PAN Huimin, ZHAO Qingxin, et al. Properties of alkali-activated red mud-fly ash-carbide slag composites [J]. Journal of Building Materials,2023,26(1):14-20.

[6] HOU D S, WU D, WANG X D, et al. Sustainable use of red mud in ultra-high performance concrete(UHPC):design and performance evaluation[J]. Cement and Concrete Composites,2021,115:103862.

[7] ROMANO R C O, BERNARDO H M, MACIE M H, et al. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018,131:2477-2490.

[8] 张徐宁.煤矿酸性矿井水的危害及防治措施[J].山西化工,2017,37(5):150-151+157.
ZHANG Xuning. Harm and prevention measures of acid mine water in coal mine[J]. Shanxi Chemical Industry, 2017,37(5):150-151+157.

[9] 孙琦,李喜林,卫星,等.矿井水腐蚀对充填膏体强度影响的试验研究[J].硅酸盐通报,2015,34(5):1246-1251.
SUN Qi, LI Xilin, WEI Xing, et al. Experimental study on the influence of mine water corrosion over filling paste strength[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2015, 34(5):1246-1251.

[10] 高萌,刘娟红,吴爱祥.碳酸盐溶液中富水充填材料的腐蚀及劣化机理[J].工程科学学报,2015,37(8):976-983.
GAO Meng, LIU Juanhong, WU Aixiang. Corrosion and deterioration mechanism of water-rich filling materials in carbonate solutions[J]. Chinese Journal of Engineering, 2015,37(8):976-983.

[11] 刘娟红,高萌,吴爱祥.酸性环境中富水充填材料腐蚀及劣化机理[J].工程科学学报,2016,38(9):1212-1220.
LIU Juanhong, GAO Meng, WU Aixiang. Corrosion and deterioration mechanism of water-rich filling materials in acid solution[J]. Chinese Journal of Engineering,2016,38(9):1212-1220.

[12] 刘炜鹏,饶运章,徐文峰,等.酸性腐蚀对全尾砂胶结充填体物理力学性质的影响[J].矿业研究与开发,2018,38(3):91-94.
LIU Weipeng, RAO Yunzhang, XU Wenfeng, et al. Effect of acidic corrosion on physical and mechanical properties of full tailings cemented backfill[J]. Mining Research and Development,2018,38(3):91-94.

[13] 郭育霞,冉洪宇,冯国瑞,等.酸性环境中矸石胶结充填体强度及徐变特征[J].采矿与安全工程学报,2021,38(2):361-369.
GUO Yuxia, RAN Hongyu, FENG Guorui, et al. Strength and creep characteristics of cemented gangue backfill in acid environment[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2021,38(2):361-369.

[14] YANG Min, ZHENG Yanjin, LI Xing, et al. Durability of alkali-activated materials with different C-S-H and N-A-S-H gels in acid and alkaline environment[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16: 619-630.

[15] QI C C, FOURIE A. Cemented paste backfill for mineral tailings management: review and future perspectives[J]. Minerals Engineering,2019,144:106025.

[16] 张敏杰,张俊铭.高硫超细全尾砂膏体充填配比强度试验研究[J].金属矿山,2020(6):161-166.
ZHANG Minjie, ZHANG Junming. Experimental study on the strength of cemented paste backfill proportion with sulphide-rich and ultra-fine unclassified tailings[J]. Metal Mine,2020(6):161-166.

[17] 梁冰,冀文明,秦志发,等.高触变性尾矿砂充填材料的制备与性能研究[J].非金属矿,2020,43(3):50-52.
LIANG Bing, JI Wenming, QIN Zhifa, et al. Preparation and properties of high-thixotropic cemented tailings backfill [J]. Non-Metallic Mines,2020,43(3):50-52.

[18] 张元馨,续钊,杨可冰,等.煅烧复合污泥灰制备煤矿充填材料的试验研究[J].硅酸盐通报,2020,39(11):3582-3588.
ZHANG Yuanxin, XU Zhao, YANG Kebing, et al. Study on preparation of backfill material for coal mine from calcination of composite sludge ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2020,39(11):3582-3588.

[19] 陈贺新,胡立强.某金矿全尾砂充填材料改性试验与配比优化研究[J].金属矿山,2023(9):24-28.
CHEN Hexin, HU Liqiang. Study on modification and ratio optimization of unclassified tailings filling material in a gold mine[J]. Metal Mine,2023(9):24-28.

[20] 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.

[21] 潘祖德,刘琦,曹阳,等.磷石膏基矿井充填材料制备及其性能研究[J].无机盐工业,2022,54(11):90-95.
PAN Zude, LIU Qi, CAO Yang, et al. Study on preparation and properties of phosphogypsum based mine filling materials[J]. Inorganic Chemicals Industry,2022,54(11):90-95.

[22] JIN M T, ZHENG Z D, SUN Y, et al. Resistance of metakaolin-MSWI fly ash based geopolymer to acid and alkaline environments[J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2016,450:116-122.

[23] NAGHIZADEH A, EKOLU S O. Behaviour of fly ash geopolymer binders under exposure to alkaline media[J]. Asian Journal of Civil Engineering,2019,20(6):785-798.

[24] LI Kexin, LI Xilin, DU Chuanyang, et al. Experimental study on microstructure and erosion mechanisms of solid waste cemented paste backfill under the combined action of dry-wet cycles and sulphate erosion[J] Materials,2022,15(4):1484.