

不同水化环境的水泥基固废充填材料性能研究*

李公成¹, 刘国磊¹, 何国志¹, 马秋峰¹, 孟圣师², 刘树龙³

(1. 山东理工大学 资源与环境工程学院, 山东 淄博市 255049;

2. 临沂矿业集团菏泽煤电有限公司 郭屯煤矿, 山东 菏泽市 274000;

3. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要:为研究不同水化环境对水泥基固废充填材料力学性能和微观结构的影响机制,设计了标准恒温恒湿养护(C1)、套袋恒温恒湿养护(C2)、自然空气养护(C3)、水中养护(C4)、30℃养护(C5)、40℃养护(C6)等6种水化环境,探究了不同水化环境下试块的破坏形态,采用X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)分析了充填材料水化产物的作用机理。结果表明:养护温度是影响充填体早期抗压强度快速提升的关键因素,能够加快硅铝酸盐原料的溶解-重构-缩聚反应,增加水化产物钙矾石和C-S-H凝胶的产出量,产物快速生长,相互交织填充于骨料孔隙之间,形成致密的三维结构,在C6水化环境,充填体3d和7d抗压强度分别达到最大值2.08 MPa和3.07 MPa。但过高的温度导致水化产物分布不均匀,阻隔了胶凝活性离子的溶出,影响了后期强度的提升。湿度决定了充填体后期强度的发展,能够为水化反应提供水分子,当养护龄期为28d时,不同水化环境下充填体的抗压强度为C6>C4>C1>C5>C3>C2。

关键词:水化环境;充填材料;力学性能;水化机理;微观结构
中图分类号:TD853.34 **文献标识码:**A

文章编号:1005-2763(2024)06-0072-09

0 引言

随着人类对矿产资源需求的增加,废石、尾矿等多重固废的处理成为矿山企业健康发展的主要瓶颈^[1]。地表堆积如山的尾矿浆带来尾矿库溃坝等严重安全隐患,尾矿中浸出的重金属离子严重污染当地生态环境^[2-3]。地下采矿作业形成的采空区存在地表开裂、地面塌陷、滑坡、泥石流等地质灾害风险^[4-5]。近年来,实践证明将尾砂和废石作为粗骨料,掺入胶凝材料和水,混合制备成膏体状料浆,通过管道自流或加压泵送的形式回填至采空区^[6],能

够有效控制采空区顶板垮塌,限制矿区地压活动,同时将尾矿、废石资源化,可降低尾矿处理成本,具有“一废治多害”的前沿理念^[7-8]。

随着开采深度的不断增加,采场温度逐渐升高,温度波动范围在30~50℃不等,且深度越深,采场温度越高^[9]。然而,通常将实验室充填体标准恒温恒湿养护条件设置为温度(20±2)℃,湿度90%,这与井下采场温度存在较大差异。充填体力学性能、耐久性能不仅受充填工艺的影响,还受采场环境的作用^[10-11],许多科研工作者往往忽视了这方面的研究,造成胶结充填体假顶受井下环境的耦合作用,进而发生冒落、垮塌、失稳、开裂等工程地质灾害^[12]。因此,开展养护环境研究对充填体性能的宏微观影响研究具有重要意义。兰文涛^[13]研究了不拆模自然养护(模拟露天坑充填环境)、密封养护(模拟袋式充填方式)、标养养护、拆模自然养护等4种不同养护方式对半水磷石膏胶结充填体强度的影响。刘树龙等^[14]设计了恒温恒湿标养(SC)、套袋密封标养(BSC)、不拆模标养(DDSC)、35℃水浴湿养(WBC)、自然养护(NC)等5种养护条件,探究了不同养护条件下充填体早期力学性能及微观结构的影响机制。史迪等^[15]借助XRD、FT-IR、TG-DSC、MIP、SEM等微观分析手段,考察了恒温潮湿空气(MA)、自然密封空气(SA)、高温潮湿空气(HA)等3种养护条件下,硅钙渣基碱激发胶凝材料的性能、水化产物及微观结构的变化规律。徐翔波、张高展等^[16-17]围绕标准养护、高温养护、蒸汽养护、蒸压养护等多重组合养护制度,综述了养护制度对超高性能混凝土微观结构和力学性能的影响。韩松等^[18]采用压汞法和氮吸附法,揭示了复合胶凝材料孔结

* 收稿日期:2023-10-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52004152,51904178)。

作者简介:李公成(1990—),男,山东临沂人,博士,副教授,主要研究方向为膏体充填、高效绿色开采及支护技术,E-mail: ligongcheng888@126.com。

通信作者:刘国磊(1985—),男,山东淄博人,博士,教授,主要研究方向为矿山安全与绿色开采,E-mail: liuguolei2003@163.com。

构随养护制度和龄期的变化规律。阮波等^[19]探讨了 40 °C、60 °C、70 °C 三种高温养护条件和不同养护龄期对聚丙烯纤维水泥改良风积沙强度和孔径分布的影响规律,并建立了考虑养护温度和龄期的抗压强度多因素评估模型。因此,为揭示不同环境对水泥基固废胶结充填材料力学性能及微观结构的影响机制,设计了标准恒温恒湿养护(C1)、套袋恒温恒湿养护(C2)、自然空气养护(C3)、水中养护(C4)、30 °C 养护(C5)、40 °C 养护(C6)等 6 种消化环境,探究了充填体力学性能的变化规律,采用 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)分析充填材料水化产物作用机理。

1 试验

1.1 试验材料

尾砂采集于胶东半岛某金矿尾矿库,由于夏天气温较高,风干后的表层尾砂容易板结,经露天晾晒和室内烘干后,采用 FM-2 型制样粉碎机将烘干后的尾砂进行破碎处理,然后过 1 mm 方孔筛。借助 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪检测尾砂粒径分布,结果如图 1(a)所示。从图中可以看出,尾砂颗粒在 40~50 μm 范围内体积分数较高,通过计算,粒径特征参数 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{av} 分别为 33.31, 46.373, 57.676, 45.762 μm,其中, d_x 表示颗粒累计含量为 $x\%$ 时通过的筛孔直径。采用 S4 PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪分析尾砂的主要化

学成分,分析结果见表 1。由表 1 可以看出,尾砂的主要化学成分为 SiO_2 ,占总质量的 70% 以上,属于化学性质稳定的高硅型尾砂。

高炉矿渣经高速球磨至比表面积为 450 m^2/kg ,由化学组分中氧化物的比值计算矿渣活性,经计算,碱性系数 $M_0=1.23$,活性系数 $M_a=1.63$,质量系数 $K=2.13$,该矿渣属于高质量碱性矿渣微粉。

钢渣细度为 300 目,主要化学成分为 CaO 、 Fe_2O_3 和 SiO_2 。已有文献表明^[20],钢渣中含有大量安定性不良的 $f\text{-CaO}$ 和 $f\text{-MgO}$,这些成分遇水会导致复合材料体积膨胀、开裂,因此,钢渣掺量不宜过多。

脱硫石膏密度为 2.27 g/cm^3 ,化学成分多为二水石膏,粒径特征参数 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{av} 分别为 5.496, 11.72, 19.009, 12.056 μm,颗粒较细,在胶凝体系中发挥双重作用,不仅能为水化产物钙矾石的生成提供 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} ,还可以发挥微集料效应,改善结构颗粒级配,提高致密程度。

生石灰密度为 2.31 g/cm^3 ,比表面积为 565 m^2/kg ,主要化学成分 CaO 含量达 91.93%,钙源充足,属于优质生石灰。

水泥采用 P·O 42.5R 普通硅酸盐水泥。

外加剂采用市售水玻璃溶液,模数为 3.3,为透明黏稠状液体, Na_2O 含量为 8.3%, SiO_2 含量为 26.5%。采用国药试剂 NaOH 和去离子水将水玻璃模数调为 1.2,以更好地发挥水玻璃的强碱效应。

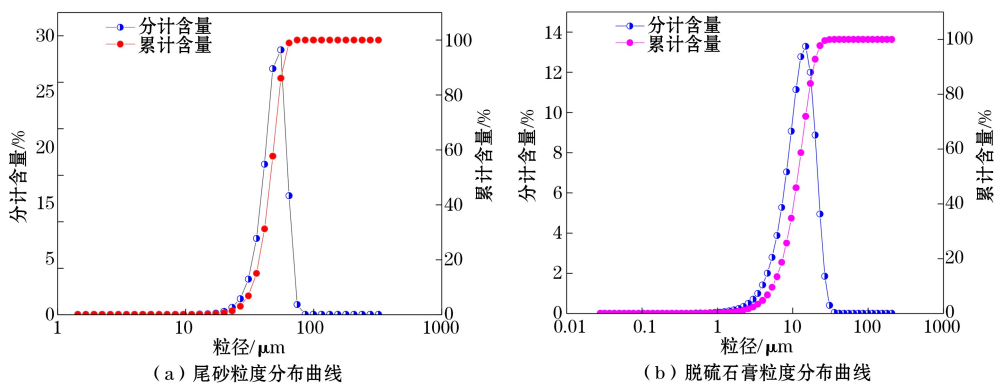


图 1 尾砂和脱硫石膏粒度分布曲线

Fig.1 Particle size distribution curves of tailings and desulfurization gypsum

表 1 试验材料主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of test materials

试验材料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MnO	SO_3	%
尾砂	72.15	8.36	7.92	1.65	1.08	0.85	0.62	0.36	0.21	
高炉矿渣	30.18	12.37	49.23	2.95	0.61	0.32	0.19	0.12	0.16	
钢渣	10.35	7.16	32.52	7.63	26.66	1.03	0.81	6.32	0.25	
脱硫石膏	1.93	1.16	41.36	1.02	0.27	0.15	0.16	0.11	49.61	
生石灰	1.95	1.62	91.93	0.67	0.52	0.25	0.18	0.11	0.07	

1.2 试验设计

为了探明不同环境对胶结充填体性能的影响规律,基于最优充填配比条件,开展净浆试块的制备试验。水泥基固废胶凝材料配比为料浆质量浓度 68%,灰砂比 1:6,高炉矿渣掺量 63.5%,钢渣掺量 12%,脱硫石膏掺量 12.5%,生石灰掺量 7%,水泥掺量 5%,水玻璃掺量 2.5%(占高炉矿渣掺量的百分比)。

净浆试块制备流程:根据试验配比方案,称取干燥的尾砂和胶凝材料倒入搅拌罐中,先低速干混 30

s,然后转高速搅拌 30 s,加入水和外加剂,低速湿拌 2 min。将搅拌均匀的料浆缓慢浇注至内壁涂有凡士林的尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm 的三联模具中,移至密实台振捣密实成型,然后将注满料浆的模具放至 YH-40B 型标准恒温恒湿养护箱中,设置养护条件为温度 20 ℃,湿度 90%。24 h 后脱模,然后根据不同养护环境对试块进行标记,如图 2 所示。C1、C2、C3、C4、C5、C6 分别表示标准恒温恒湿养护、套袋恒温恒湿养护、自然空气养护、水中养护、30 ℃养护、40 ℃养护。

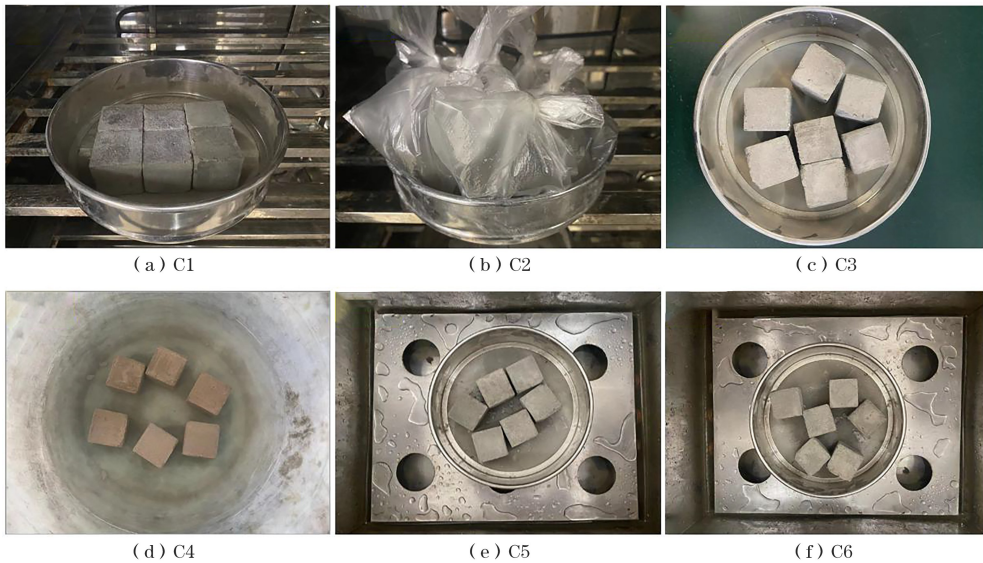


图 2 不同水化环境下的水泥基固废胶结充填试块

Fig.2 Cement-based solid waste cemented filling test blocks under different hydration environments

1.3 试验测试及仪器

对养护龄期为 3 d、7 d、28 d 的充填试块进行单轴抗压强度测试,测试仪器采用 WHY-200 型万能强度试验压力机,加载速率为 0.5 mm/min。收集破碎后的试块,用镊子在其中心部位取样,将样品在无水乙醇中浸泡 24 h 以终止其水化反应,然后在 40 ℃条件下烘干至恒重,取长约 3 mm 的平整断面作为 SEM 检测样品,对其表面喷金,观察其微观结构形貌。其余样品在玛瑙研钵中研磨成粉状,过 200 目方孔筛,用于物相组成分析和键合结构分析。XRD 分析采用 XPert Powder 型 X 射线衍射仪,扫描范围为 10°~70°,扫描速度为 2°/min。FT-IR 分析采用 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度分析

图 3 为不同水化环境对充填体抗压强度的影

响。从图 3 可以看出,水化环境是影响充填体强度发展的显著性因素,对于充填体早期强度而言,随着养护温度的增加,充填体抗压强度呈快速上升趋势,且温度越高,强度增长速率越快。在 C6 水化环境时,充填体养护龄期 3 d 和 7 d 抗压强度达到最大值 2.08 MPa 和 3.07 MPa。这是因为温度能够加快分子的热运动,提高矿渣中硅氧四面体和铝氧四面体的解聚-脱水-聚合反应的速率^[21-22],增加长链和三维网状 C-S-H 凝胶的产出量,使充填体早期强度较高。相较于 C6 水化环境而言,在 C4 水化环境下,充填体强度增长率最低,这是因为一方面,充填体与水直接接触,导致初期水化反应自由水含量过饱和,充填体内部形成较多连通孔隙,削减了充填体的早期强度;另一方面,在水化龄期 7 d 之前,充填体还未达到完全硬化状态,且整体被水覆盖,在一定程度上降低了充填料浆的浓度,因此,充填体 7 d 强度仅增加 0.2 MPa。

当养护龄期为 28 d 时,不同水化环境下充填体的抗压强度为 $C6 > C4 > C1 > C5 > C3 > C2$ 。可以看出,随着养护温度的升高,充填体抗压强度出现倒缩,这是因为过高的温度导致结晶度高的水化产物来不及向未水化胶凝颗粒的表面扩散,沉淀在未水化颗粒表面,阻隔了胶凝活性离子的溶出,进而使水化进程提前结束^[23-24]。同时,温度过高容易导致充填体受热不均匀,产生热应力和膨胀应力,导致基体结构松散,内部缺陷增多,充填体强度倒缩。C3 自然空气养护下,充填体后期强度出现倒缩的原因是:一方面,空气温度较高(约 35 °C)导致水化反应不彻底;另一方面,充填体与空气中的 CO_2 反应生成碳酸盐和碳酸氢盐,充填体表面出现泛碱现象,影响了硅铝酸盐单体的聚合反应。C1 标准恒温恒湿养护和 C4 水中养护后期充填体强度快速提升,而 C2 套袋恒温恒湿养护后期充填体强度增长缓慢,其原因在于胶凝材料水化反应需要消耗大量的自由水,且随着水化反应的进行,水分持续蒸发。在养护 7 d 之后,充填体强度能够继续增加主要依靠外界环境的湿度,然而 C2 水化环境属于密封隔绝环境,无法提供额外的水分子,因此,后期充填体强度增长缓慢。

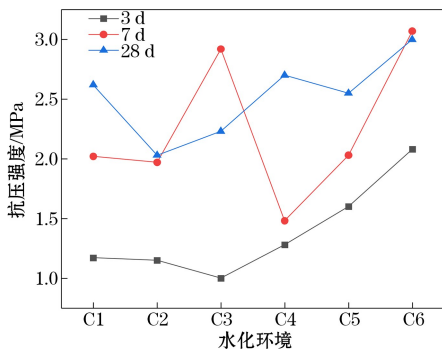


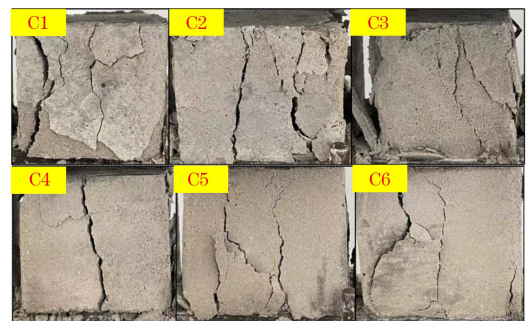
图 3 不同水化环境对充填体抗压强度的影响

Fig.3 The influence of different hydration environments on the compressive strength of filling body

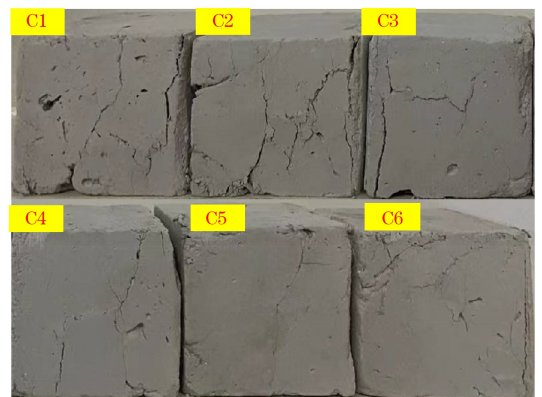
2.2 破坏形态分析

图 4 为不同养护龄期对充填体试块破坏形态的影响。从图 4 可以看出,不同养护龄期下的试块在受到纵向荷载时均表现为塑性破坏形态。当养护龄期为 3 d 时,C1、C2、C4 条件下的试块均出现宏观可见的贯穿性纵向主裂纹,试块内部界面过渡区逐渐向两侧扩展,裂纹走向与加载方向一致,同时包含多条微裂纹和斜向裂纹,试块表面多处出现脱落现象。C3 条件下的试块左侧出现纵向开裂,试块整体较完

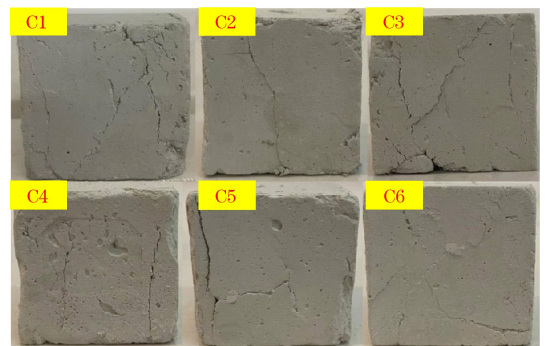
整,C5 和 C6 条件下的试块保持相对较好的完整性,试块中间部分出现外鼓现象,但没有小块脱落。当养护龄期为 7 d 时,试块均保持较好的完整性,C1、C2、C3 和 C4 条件下的试块均出现多条长裂纹,说明随着水化反应的不断进行,水化产物对骨料的黏结作用足以支撑裂纹的延展,因此试块宏观表现较为完整,试块表面未发现块体脱落。当养护龄期为 28 d 时,不同水化环境下的试块均保持良好的完整性,试块表面只有数条微小裂纹,说明水化反应彻底,水化产物发育形态良好,能够有效阻止裂纹延伸。



(a) 3 d



(b) 7 d



(c) 28 d

图 4 不同养护龄期下充填体试块的破坏形态

Fig.4 Failure forms of filling body test blocks under different curing ages

2.3 XRD 分析

图 5 为不同水化环境下养护龄期为 28 d 的充填体 XRD 图谱。从图 5 可以看出,不同水化环境下的胶结充填试块矿物组成基本一致,仅衍射峰强度存在差异,矿物组成以石英、类沸石、钙矾石和方解石为主。石英是尾砂颗粒中未反应的结晶相,钙矾石和类沸石对充填体强度的增长具有促进作用。C6 养护条件下,钙矾石衍射峰较强,说明水化体系生成了更多的钙矾石。在 C3 自然空气养护下,衍射角 $2\theta=20^\circ$ 附近有一处明显的方解石衍射峰,说明经自然空气养护下的充填体试块发生碳化反应,这与后期强度倒缩原因分析相吻合。由于水化 C-S-H 凝胶为无定型结构,因此在 XRD 图谱中未检测到其物相。

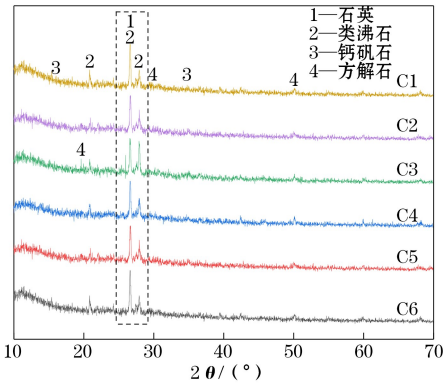


图 5 不同水化环境下养护龄期为 28 d 的充填体 XRD 图谱
Fig.5 XRD spectrums of filling body with curing age of 28 d under different hydration environments

2.4 FT-IR 分析

图 6 为不同水化环境下充填体养护龄期为 28 d 的 FT-IR 变化曲线。从图中可以看出,FT-IR 曲线变化趋势基本一致,仅有少处吸收带透过率和波数存在较小差异。3633 cm^{-1} 处的吸收带对应 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 O—H 的伸缩振动,3441 cm^{-1} 处的吸收带对应钙矾石结晶水中 O—H 的伸缩振动^[25],1635 cm^{-1} 处的吸收带对应水化 C-S-H 凝胶 H—O—H 的弯曲振动,在 C6 养护条件下,这两处吸收带宽且深,表明水化体系结合水数量增多,水化产物 C-S-H 凝胶量增加,使充填体具备较高的宏观力学性能^[26]。1433 cm^{-1} 处的吸收带对应 CO_3^{2-} 中 C—O 的非对称伸缩振动,在 C3 养护条件下,此吸收带透过率更低,表明碳化反应生成的碳酸盐数量增多^[27]。1007 cm^{-1} 处的吸收带对应水化 C-S-H 凝胶 Si—O—Si 的不对称伸缩振动,466 cm^{-1} 处的吸收带对应硅酸盐中 Si—O—Si 的弯曲振动^[28]。

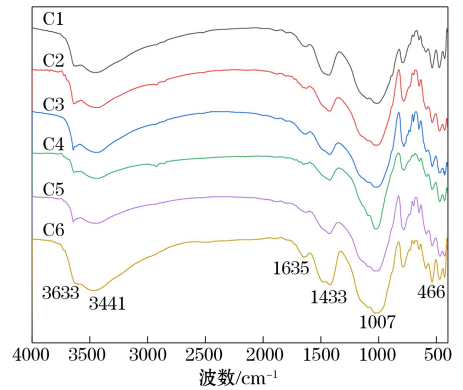


图 6 不同水化环境下养护龄期为 28 d 的充填体 FT-IR 变化曲线

Fig.6 FT-IR change curves of filling body with curing age of 28 d under different hydration environments

2.5 SEM 分析

图 7、图 8、图 9 分别为不同水化环境下养护龄期分别为 3 d、7 d 和 28 d 的充填体微观结构形貌。从图中可以看出,养护龄期为 3 d 时,胶凝材料已经开始部分水化,胶凝体系结构为由团絮状 C-S-H 凝胶和细针状钙矾石组成的三维网状结构。但在水化初始阶段,水化产物发育形态较差,水化产物交叉搭接形成的基体结构中存在大量孔洞和微裂缝,在图 7 中 C4 水中养护环境下表现的非常明显,因此,充填体早期强度不高。随着水化反应的持续进行,龄期为 7 d 时充填体微观结构形貌中长棒状钙矾石和块状 C-S-H 凝胶数量增多。从图 8 中 C3 自然空气养护和 C6 高温 40 $^\circ\text{C}$ 养护环境下的充填体微观结构形貌可以看出,产物交错黏结将骨料颗粒包裹、连接成整体,结构变得越来越密实,相较于其他养护环境,C3、C6 养护条件下的大孔洞数量明显减少,孔隙率低,充填体结构完整度高。

当养护龄期为 28 d 时,水化产物进一步成长,充填体由最初的三维网状结构发育为层状及堆叠状形态;水化 C-S-H 凝胶充满了整个胶凝体系,多呈不规则的块状和片状,相互之间紧密搭接,呈无序排列,将尾砂颗粒和其他胶凝产物交织成整体;尾砂与胶凝浆体界面过渡区发育紧密,改善了充填体水化体系孔径分布,使充填体具有较强的宏观力学性能。从图 9 中 C4 水中养护环境下的充填体微观结构形貌可以看出,结构中形成了大小不等的连通架空孔隙,大孔洞和有害孔数量增多,孔径粗化,界面过渡区性能变差,因此,在孔隙和裂纹的耦合作用下,养护 28 d 的充填体试件宏观强度降低。

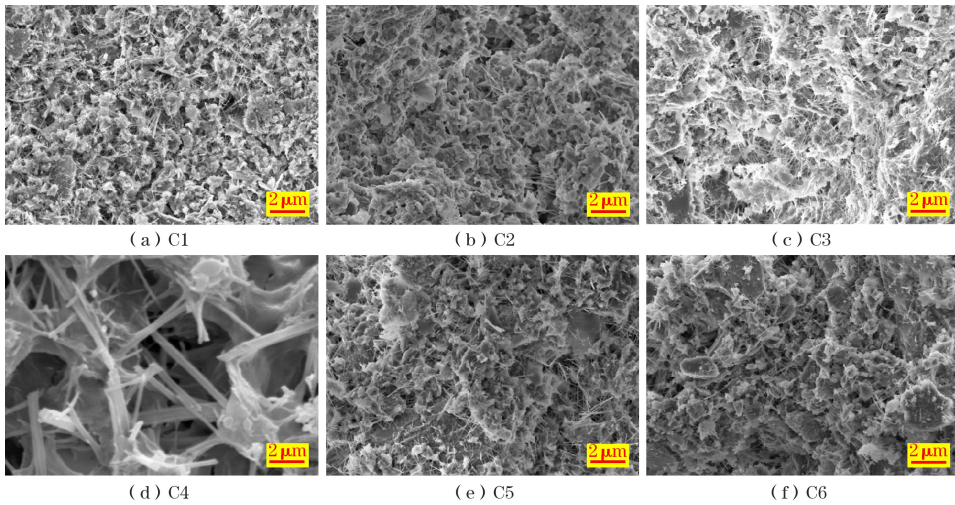


图 7 不同水化环境下养护龄期为 3 d 的充填体微观结构形貌

Fig.7 Microstructure morphology of filling body with curing age of 3 d under different hydration environments

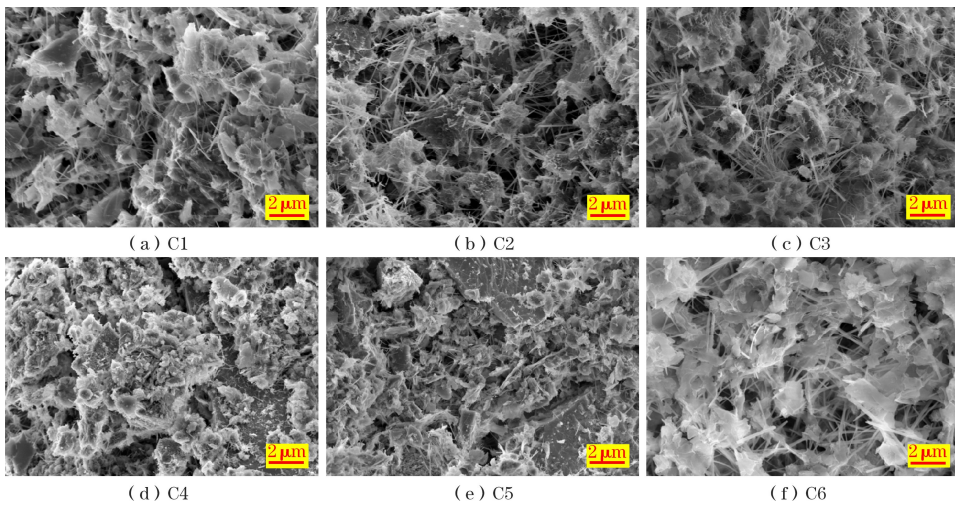


图 8 不同水化环境下养护龄期为 7 d 的充填体微观结构形貌

Fig.8 Microstructure morphology of filling body with curing age of 7 d under different hydration environments

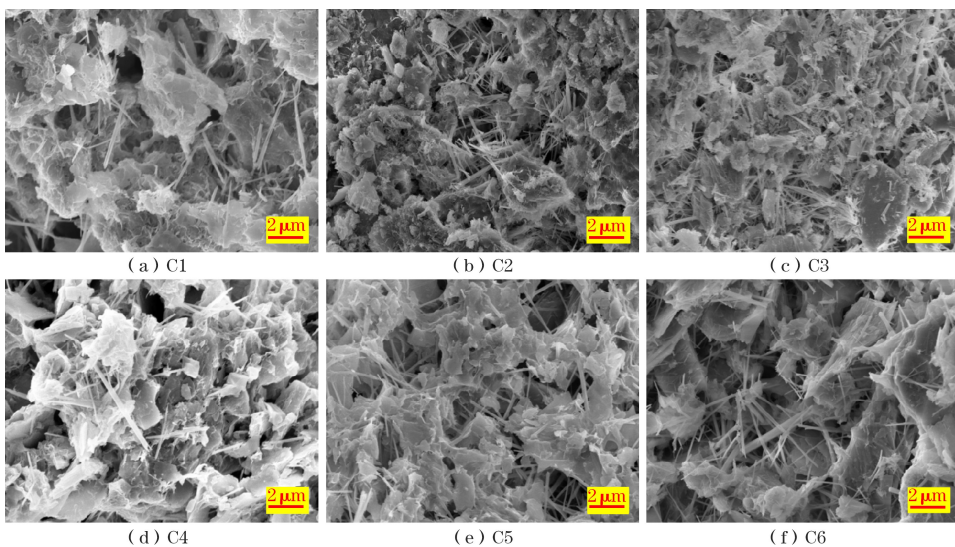


图 9 不同水化环境下养护龄期为 28 d 的充填体微观结构形貌

Fig.9 Microstructure morphology of filling body with curing age of 28 d under different hydration environments

3 结论

(1) 水化反应初期,温度是影响充填体强度增长的关键因素。温度越高,强度增长速率越快。在C6水化环境下,充填体3d和7d抗压强度达到最大值2.08 MPa和3.07 MPa;但温度过高使得水化产物没有充足的时间扩散,沉淀在未水化的活性颗粒表面,导致充填体强度无法进一步提升,甚至出现劣化。湿度决定了充填体后期强度的发展,当养护龄期为28d时,不同水化环境下充填体的抗压强度顺序为C6>C4>C1>C5>C3>C2。

(2) 不同养护环境下充填体水化产物均以钙矾石和水化C-S-H凝胶为主,仅少处衍射峰值强度存在差异,水化产物生成量不同是充填体强度存在差异的主要原因;随着水化反应的持续进行,钙矾石和C-S-H凝胶共同发育,二者交错搭接构筑成密实的层状堆叠结构,填充至骨料颗粒孔隙之间,细化了毛细孔,改善了孔径分布,提高了充填体致密度,使充填体具备较强的力学性能。

参考文献(References):

- [1] 吴爱祥,王勇,张敏哲,等.金属矿山地下开采关键技术新进展与展望[J].金属矿山,2021(1):1-13.
WU Aixiang, WANG Yong, ZHANG Minzhe, et al. New development and prospect of key technology in underground mining of metal mines[J]. Metal Mine,2021(1):1-13.
- [2] 尹升华,曹永,吴爱祥,等.玻璃纤维增强含硫尾砂胶结充填体的力学及流动性能研究[J].材料导报,2023,37(13):246-252.
YIN Shenghua, CAO Yong, WU Aixiang, et al. Study on mechanics and flow behavior of glass fiber reinforced cemented sulfur tailings backfill [J]. Materials Reports, 2023,37(13):246-252.
- [3] 杨春和,张超,李全明,等.大型高尾矿坝灾变机制与防控方法[J].岩土力学,2021,42(1):1-17.
YANG Chunhe, ZHANG Chao, LI Quanming, et al. Disaster mechanism and prevention methods of large-scale high tailings dam[J]. Rock and Soil Mechanics,2021,42(1):1-17.
- [4] 郑伯坤.基于响应面分析法的全尾砂絮凝沉降试验及参数优化研究[J].矿业研究与开发,2022,42(7):30-34.
ZHENG Bokun. Flocculation and sedimentation test of full tailings based on response surface methodology and parameter optimization[J]. Mining Research and Development, 2022,42(7):30-34.
- [5] 宋泽普,付有,林顺才,等.分级细尾砂充填试验研究[J].矿业研究与开发,2022,42(11):29-33.
SONG Zepu, FU You, LIN Shuncai, et al. Experimental study on classified fine tailings backfilling [J]. Mining Research and Development,2022,42(11):29-33.

- [6] 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.
CHEN Haiyong, WU Aixiang, WU Shunchuan, et al. Research status and development trend of solid waste backfill in metal mines[J]. Chinese Journal of Engineering, 2022,44(1):11-25.
- [7] 朱庚杰,朱万成,齐兆军,等.固废基充填胶凝材料配比优化及其水化胶结机理[J].工程科学学报,2023,45(8):1304-1315.
ZHU Gengjie, ZHU Wancheng, QI Zhaojun, et al. Step optimization of a solid waste-based binder for backfill and a study on hydration and cementation mechanism[J]. Chinese Journal of Engineering,2023,45(8):1304-1315.
- [8] 王勇,吴爱祥,杨军,等.深部金属矿开采关键技术进展与展望[J].工程科学学报,2023,45(8):1281-1292.
WANG Yong, WU Aixiang, YANG Jun, et al. Progress and prospective of the mining key technology for deep metal mines[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45 (8): 1281-1292.
- [9] 徐宇,李孜军,贾敏涛,等.深部矿井热害治理协同地热能开采构想及方法分析[J].中国有色金属学报,2022,32(5):1515-1527.
XU Yu, LI Zijun, JIA Mintao, et al. Conceptualization and method for synergetic mining of geothermal energy as solution to heat hazard control in deep mines [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32 (5): 1515-1527.
- [10] 郭奇峰,蔡美峰,吴星辉,等.面向2035年的金属矿深部多场智能开采发展战略[J].工程科学学报,2022,44(4):476-486.
GUO Qifeng, CAI Meifeng, WU Xinghui, et al. Technological strategies for intelligent mining subject to multifield couplings in deepmetal mines toward 2035 [J]. Chinese Journal of Engineering,2022,44(4):476-486.
- [11] 蔡美峰,马明辉,潘继良,等.矿产与地热资源共采模式研究现状及展望[J].工程科学学报,2022,44(10):1669-1681.
CAI Meifeng, MA Minghui, PAN Jiliang, et al. Co-mining of mineral and geothermal resources: a state-of-the-art review and future perspectives [J]. Chinese Journal of Engineering,2022,44(10):1669-1681.
- [12] 顾士坦,台连海,陈长鹏,等.深部巷道围岩稳定性影响因素显著性分析[J].矿业研究与开发,2020,40(9):71-74.
GU Shitan, TAI Lianhai, CHEN Changpeng, et al. Significance analysis on the factors affecting surrounding rock stability in deep roadway [J]. Mining Research and Development,2020,40(9):71-74.
- [13] 兰文涛.半水磷石膏基矿用复合充填材料及其管输特性研究[D].北京:北京科技大学,2019.
LAN Wentao. Study on hemihydrate phosphogypsum-based mining composite filling material and its pipeline transportation characteristics [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing,2019.

- [14] 刘树龙,刘国磊,李公成,等.养护条件对胶结充填体早期力学性能及微观结构的影响机制[J].有色金属工程,2021,11(8):83-92.
LIU Shulong, LIU Guolei, LI Gongcheng, et al. Effect of on the early mechanical properties and microstructure of cemented backfill[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2021, 11(8):83-92.
- [15] 史迪,张文生,叶家元,等.养护条件对硅钙渣基碱激发胶凝材料性能、反应产物及微观结构的影响[J].硅酸盐学报,2017,45(8):1080-1087.
SHI Di, ZHANG Wensheng, YE Jiayuan, et al. Effects of curing condition on properties, reaction products and microstructure of calcium silicate slag-based alkali-activated cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(8):1080-1087.
- [16] 徐翔波,于泳,金祖权,等.养护制度对超高性能混凝土微观结构和力学性能影响的研究综述[J].硅酸盐通报,2021,40(9):2856-2870.
XU Xiangbo, YU Yong, JIN Zuquan, et al. Review on effects of microstructure and mechanical properties of ultrahigh performance concrete by curing regimes[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(9):2856-2870.
- [17] 张高展,葛竟成,张春晓,等.养护制度对混凝土微结构形成机理的影响进展[J].材料导报,2021,35(15):15125-15133.
ZHANG Gaozhan, GE Jingcheng, ZHANG Chunxiao, et al. Review on the microstructure formation mechanism in concrete material under different curing regimes [J]. Materials Reports, 2021, 35(15):15125-15133.
- [18] 韩松,刘丹,张戈,等.超低水胶比复合胶凝材料孔结构随养护制度和龄期的变化机理[J].硅酸盐学报,2017,45(11):1594-1604.
HAN Song, LIU Dan, ZHANG Ge, et al. Mechanism of curing effect on pore structure of hardened cementitious composites with ultra-low water to binder ratio[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(11):1594-1604.
- [19] 阮波,袁忠正,张佳森,等.养护条件对纤维水泥改良风积沙强度及微观结构影响[J].铁道科学与工程学报,2022,19(6):1594-1604.
RUAN Bo, YUAN Zhongzheng, ZHANG Jiasen, et al. Effect of curing conditions on the unconfined compressive strength and microstructure of cemented aeolian sand reinforced with polypropylene fiber[J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2022, 19(6):1594-1604.
- [20] 何智海,张晓翔,詹培敏,等.钢渣粉及其对水泥基材料性能的影响研究进展[J].混凝土,2020(2):83-89+93.
HE Zhihai, ZHANG Xiaoxiang, ZHAN Peimin, et al. Research progress of steel slag powder and its effect on the properties of cement-based materials[J]. Concrete, 2020(2):83-89+93.
- [21] 阚黎黎,王飞,邬海江,等.不同养护条件下混杂钢纤维超高性能混凝土的早龄期力学性能及开裂特性[J].硅酸盐学报,2022,50(2):429-437.
KAN Lili, WANG Fei, WU Haijiang, et al. Mechanical properties and cracking characteristics of UHPC with hybrid steel fibers at early age under different curing conditions[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(2):429-437.
- [22] 沈燕,朱航宇,王培芳,等.不同养护条件下硫硅酸钙-硫铝酸钙水泥的性能研究[J].材料导报,2022,36(12):110-115.
SHEN Yan, ZHU Hangyu, WANG Peifang, et al. Study on the performance of ternesite-ye'elime cement at different curing conditions [J]. Materials Reports, 2022, 36(12):110-115.
- [23] 蒋睿.早期养护方式对超高性能混凝土性能的影响[J].硅酸盐学报,2020,48(10):1659-1668.
JIANG Rui. Influence of early curing methods on properties of ultrahigh-performance concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(10):1659-1668.
- [24] 王月华,蒋睿,刘子科,等.不同养护温度下超细矿物掺和料在水泥基体系中的强度贡献差异[J].铁道建筑,2021,61(8):144-149.
WANG Yuehua, JIANG Rui, LIU Zike, et al. Strength contribution difference of ultra-fine mineral admixtures in cement-based system under different curing temperature[J]. Railway Engineering, 2021, 61(8):144-149.
- [25] 高木杰,倪文,李克庆,等.用水淬二次镍渣制备矿山充填材料及其水化机理[J].硅酸盐学报,2013,41(5):612-619.
GAO Shujie, NI Wen, LI Keqing, et al. Preparation and hydrated mechanism of mine filling material of water-granulated secondary nickel slag[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5):612-619.
- [26] 刘树龙,刘国磊,李公成,等.生石灰调控碱激发胶结料早期水化作用的机理[J].矿业研究与开发,2021,41(6):48-52.
LIU Shulong, LIU Guolei, LI Gongcheng, et al. Mechanism of early hydration of alkali-activated cementitious materials controlled by quicklime[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(6):48-52.
- [27] 阎爱云,倪文,黄晓燕,等.膏体充填用矿渣-钢渣基胶结剂协同固化 Pb^{2+} [J].工程科学学报,2016,38(7):899-905.
YAN Aiyun, NI Wen, HUANG Xiaoyan, et al. Solidification/stabilization of Pb^{2+} within a blast furnace slag-steel slag based cementing agent for paste backfilling [J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(7):899-905.
- [28] 王雪,王全,张滨,等.钢渣作为钾盐矿充填料胶结剂的固化机理[J].工程科学学报,2018,40(10):1177-1186.
WANG Xue, WANG Quan, ZHANG Bin, et al. Hydration mechanism of using steel slag as binder for backfill materials in potash mines[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(10):1177-1186.

Study on the Performance of Cement-Based Solid Waste Filling Materials in Different Hydration Environments

LI Gongcheng¹, LIU Guolei¹, HE Guozhi¹, MA Qiufeng¹, MENG Shengshi², LIU Shulong³

- 1.School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China;
- 2.Guotun Mine, Shandong Energy Linyi Mining Group Heze Coal Power Co., Ltd., Heze, Shandong 274000, China;
- 3.School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to study the influence mechanism of different hydration environments on the mechanical properties and microstructure of cement-based solid waste filling materials, six kinds of hydration environments were designed, including curing at standard constant temperature and humidity (C1), bagging curing at constant temperature and humidity (C2), curing in natural air (C3), curing in water (C4), curing at 30 °C (C5), and curing at 40 °C (C6). The failure patterns of test blocks under different hydration environments were explored, and X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the mechanism of hydration products of filling materials. The results show that the curing temperature is a key factor affecting the rapid increase of early compressive strength of the filling body, which can accelerate the dissolution-reconstruction-condensation reaction of aluminosilicate raw materials, increase the output of hydration products ettringite and C-S-H gel, and the products grow rapidly and interweave to fill among the pores of the aggregate, forming a dense three-dimensional structure. Under the C6 hydration environment, the compressive strength of the filling body at 3 d and 7 d reaches the maximum value of 2.08 MPa and 3.07 MPa. However, too high temperature leads to uneven distribution of hydration products, which hinders the dissolution of cementitious active ions and affects the improvement of later strength. The humidity determines the development of the later strength of the filling body, which can provide water molecules for the hydration reaction. When the curing age is 28 d, the compressive strength of the filling body under different hydration environments is ranked as C6>C4>C1>C5>C3>C2.

Key words: Hydration environment, Filling materials, Mechanical property, Hydration mechanism, Microstructure