

复合外加剂对充填浆体固化前后性能的影响规律

李浩 王洪江

Influence law of compound admixture on the mechanical properties of filling slurry before and after curing

LI Hao, WANG Hongjiang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210902.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于响应面法的复合充填料浆配比优化及微观结构影响机制

Optimization of mixture ratio and microstructure influence mechanism of composite filling slurry based on response surface method

复合材料学报. 2021, 38(8): 2724–2736 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201013.001>

织物增强相对复合材料冲击压缩性质的影响

Effects of fabric reinforcement on impact compressive property of composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 122–132 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180502.003>

凝水膨胀充填复合材料的配比优化与形成机制

Formulation optimization and formation mechanism of condensate expansion and filling composites

复合材料学报. 2019, 36(6): 1536–1545 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180913.002>

硅酸钙-海藻酸钙复合水凝胶膜的制备及表征

Preparation and characterization of calcium silicate–calcium alginate composite hydrogel film

复合材料学报. 2017, 34(11): 2401–2406 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170302.006>

跨尺度模拟硬化水泥净浆力学性能:微观物相的影响

Modeling the mechanical properties of cement paste: Effect of different phases

复合材料学报. 2018, 35(5): 1339–1348 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170704.003>

增强体对复合材料接触性能的影响

Influence of reinforcements on the contact performance of composites

复合材料学报. 2017, 34(2): 389–399 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.001>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210902.003

复合外加剂对充填浆体固化前后性能的影响规律



分享本文

李浩^{1,2}, 王洪江^{*1,2}

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为了提高煤矿充填浆体固化前后的性能, 利用硫酸钠和聚羧酸减水剂复掺制备成复合外加剂, 通过宏观实验探究其对充填浆体固化前后工作性能和力学性能的影响, 并结合微观实验分析其影响机制。实验表明, 0.5wt% 硫酸钠与 0.2wt% 聚羧酸减水剂复掺的充填浆体, 其水泥用量可减少 2%, 塌落度可增加 4.1 cm, 初凝时间和终凝时间可缩短 20 min, 减水率可提高 7.7%, 3 天和 28 天单轴抗压强度最高可增加 22% 和 42%。分析表明, 硫酸钠的早强机制、聚羧酸减水剂的静电斥力作用和空间位阻作用及二者的互促作用是影响充填浆体固化前工作性能的主要原因, 而针状性产物钙矾石和白色纤维状物质水化硅酸钙是影响充填浆体固化后力学性能的主要物质, 二者的生成提高了充填膏体的单轴抗压强度。

关键词: 充填浆体; 复合外加剂; 钙矾石; 水化硅酸钙; 影响机制

中图分类号: TD853 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)08-3940-10

Influence law of compound admixture on the mechanical properties of filling slurry before and after curing

LI Hao^{1,2}, WANG Hongjiang^{*1,2}

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve the performance of coal mine filling slurry before and after solidification, sodium sulfate and polycarboxylic acid water reducing agent were used to prepare a composite admixture, and the effect on the working performance and mechanical properties of the filling slurry before and after solidification was explored through indoor macroscopic experiments. Its influence mechanism was analyzed in combination with indoor microscopic experiments. Experiments show that the cement consumption of 0.5wt% sodium sulfate and 0.2wt% polycarboxylic acid water-reducing agent mixed filling slurry can be reduced by 2%, the slump can be increased by 4.1 cm, the initial and final setting time can be shortened by 20 min, and the water reduction rate can be increased by 7.7%, the 3rd day and 28th day uniaxial compressive strength can increase up to 22% and 42%. The analysis shows that the early strength mechanism of sodium sulfate, the electrostatic repulsion and steric hindrance of polycarboxylic acid water-reducing agent, and the mutual promotion of the two are the main reasons that affect the working performance of the filling slurry before curing. The needle-like product ettringite and the white fibrous substance calcium silicate hydrate are the main substances that affect the mechanical properties of the filling paste after solidification, and the formation of the two improves the uniaxial compressive strength of the filling paste.

Keywords: filling slurry; compound admixture; ettringite; hydrated calcium silicate; influence mechanism

煤矿膏体充填开采技术可以有效利用粉煤灰和煤矸石等矿山废弃物作为充填材料进行矿山充填作业, 不仅可以降低固体废弃物堆积造成的环境污染, 而且可以代替部分水泥, 降低充填成本。

收稿日期: 2021-07-21; 修回日期: 2021-08-17; 录用日期: 2021-08-19; 网络首发时间: 2021-09-02 12:49:58
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210902.003>
基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0602903; 2018YFC0603705)
通信作者: 王洪江, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属矿高效开采尾矿绿色处置与综合利用等 E-mail: wanghj1988@126.com
引用格式: 李浩, 王洪江. 复合外加剂对充填浆体固化前后性能的影响规律 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 3940-3949.
LI Hao, WANG Hongjiang. Influence law of compound admixture on the mechanical properties of filling slurry before and after curing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(8): 3940-3949(in Chinese).

因此，煤矿膏体充填开采技术作为绿色开采技术在煤矿开采和采空区治理中被推广应用^[1-2]。煤矿充填膏体 (Cemented paste backfill, CPB) 是由胶凝材料(如水泥、粉煤灰等)，骨料(如煤矸石)加水混合而成。由于充填工程需要大量水泥的加入，成本较高，因此大部分煤矿公司试图通过减少水泥的量来降低充填成本。CPB 的强度取决于水泥的比例、骨料的粒径和矿物组成^[3]，若水泥含量较低，会直接影响 CPB 的各种性能。煤矿 CPB 是通过泵送或重力输送到采空区，需要加入大量水以保证 CPB 具备良好的流动性，以免造成堵管现象。因此，为了制备流动性好、用水量少、凝结时间快、抗压强度高等的 CPB，且不增加充填成本，需要加入适量外加剂。

目前应用较多的减水剂是聚羧酸减水剂 (Polycarboxylate superplasticizer, PCS)。Babak 等^[4]通过坍落度测量和单轴抗压强度测试，分析了 PCS 对以尾矿为主要材料的 CPB 的流动性、单轴抗压强度 (Uniaxial compressive strength, UCS) 的影响，试验结果表明 PCS 的加入不仅改善了 CPB 的流动性，而且增加了 CPB 的后期强度。吕生华等^[5]、孙小巍等^[6]将减水剂加入到水泥浆体中，结果表明减水剂对水泥浆体前期强度并无显著作用，且延长了水泥浆体的凝结时间，掺量过大，容易出现泌水现象，导致水泥浆体性能下降。以上研究表明，减水剂的加入对 CPB 的流动性、后期强度有增强作用，但对早期强度并无显著影响，且延长了 CPB 的凝结时间，降低了充填效率。Na₂SO₄ 在混凝土工程中一直被视为早强剂，可以增强混凝土的早期强度^[7]，且将早强剂与减水剂复配使用是一种研究热点^[8-9]。一般实现早强功能的技术途径有两种：一种是合成本身具有早强功能的减水剂^[10]，另一种是合成常规的减水剂与早强剂复配^[11-12]，通过复配解决减水剂的早强和缓凝等问题。由于后一种方法操作简便、成本低、见效快，更适宜在工程中应用，但早强剂和减水剂复配使用与水泥等材料的相容性问题一直备受

关注。Kazuo 等^[13]通过在水泥体系中加入硫酸盐和 PCS，研究硫酸根浓度对 PCS 在水泥体系中分散力的影响，结果发现随着水泥体系中硫酸盐含量的增加，PCS 的分散力下降，水泥体系流动性下降，导致早强剂与减水剂失去各自作用。煤矿充填材料与其他建筑领域所使用的材料存在差异，CPB 从材料组成来讲用粉煤灰代替部分水泥，煤矸石充当骨料，属于贫混凝土，但将早强剂和减水剂复掺使用，对 CPB 的各种性能研究和材料相容性问题目前鲜有报道。

基于此，本文将 Na₂SO₄ 与 PCS 复掺使用 (以下简称复合外加剂)，加入以水泥、粉煤灰、煤矸石为充填材料的 CPB 中，通过坍落度、减水率、凝结时间试验分析其对充填浆体固化前工作性能的影响，通过单轴抗压强度试验来分析其对充填浆体固化后 (充填膏体) 力学性能的影响，并结合理论分析、吸附量实验、红外光谱、扫描电镜、能谱、X 射线衍射来解释复合外加剂对充填浆体固化前后性能的影响机制。以寻求最佳掺量的复合外加剂，且该掺量下的复合外加剂在不增加充填成本的前提下，可以减少水泥和水的用量，缩短 CPB 凝结时间，提高 CPB 的流动性和单轴抗压强度。为复合外加剂在充填工程中的合理性应用提供一定的理论基础。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

水泥 (32.5 号)，山东山水水泥集团有限公司；粉煤灰，山东黄岛电厂；煤矸石，山东岱庄煤矿；外加剂包括 PCS 和 Na₂SO₄，均属于白色粉末状固体，山东新型建材科技有限公司。表 1 为充填材料化学成分。

1.2 CPB 的制备

CPB 配比以节省水泥、充分利用固体废弃物 (粉煤灰和煤矸石) 为原则，首先选择水泥：粉煤灰：煤矸石固体质量比为 1：4：5，加入复合外加剂和水直至混合物达到符合矿山需要的固体浓度，一般来讲，70%~80% 的固体浓度适合重力输送或

表 1 充填骨料化学成分 (wt%)

Table 1 Chemical composition of filling aggregate (wt%)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Others
Cement	21.38	4.23	3.58	66.49	2.50	1.07	0.74
Fly ash	53.94	30.91	2.38	6.53	0.92	1.02	4.29
Coal gangue	59.10	18.90	4.30	2.36	1.41	1.89	12.03

通过管道泵送^[14]；其次通过坍落度试验来确定复合外加剂适合矿山输送需求的最佳掺量，以此为基础进行凝结时间、减水率、吸附量试验及红外光谱试验研究；最后将制备的 CPB 试样装进立方体模具 (70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm)，放入恒温恒湿养护箱 (20℃、95% 湿度) 进行养护，以尽量模拟 CPB 在煤矿井下实际所处的环境，经过 3、7、28 天的养护时间进行 UCS 试验及 XRD、SEM、EDS 测试。

1.3 试验方法

FTIR 采用天津港东科技股份有限公司的 NEXUS-870 型傅里叶红外光谱分析仪进行测试。吸附量实验采用上海仪电分析仪器有限公司 TU-1901 型紫外-可见分光光度计测试。参照 GB/T 50080—2016^[15]、GB/T 8077—2008^[16]、GB/T 1346—2011^[17] 对充填浆体的坍落度、减水率、凝结时间进行测试，然后进行试块的浇筑，终凝 24 h 后拆模。将试块放置于养护箱进行养护 (温度 20℃，湿度 95%)，在养护龄期达到规定的 3 天和 28 天时参照 GB/T 50081—2002^[18] 采用济南海威尔仪器有限责任公司的 DY-2008DX 型全自动压力试验机加载测试其 UCS。取部分 UCS 后的破碎试样，进行 SEM、EDS 及 XRD 试验。

2 复合外加剂对充填料浆固化前工作性能的影响

2.1 充填浆体坍落度测试结果

在充填开采中，坍落度是衡量充填浆体流动性的重要指标之一，因此首先测试不同浓度外加剂的坍落度值。图 1 为 Na₂SO₄ 与 PCS 复掺时充填浆体的坍落度测试结果。可得，在 Na₂SO₄ 掺量较低时，充填浆体坍落度随着减水剂掺量的增加均增大；当 Na₂SO₄ 掺量大于 0.5wt% 时，充填浆体坍落度随着减水剂掺量的增加均减小。根据以上试验结果，且从矿山充填的可行性和充填成本的角度考虑，选取 Na₂SO₄ 掺量 0.5wt%、PCS 掺量 0.2wt%，此时坍落度值为 22.1 cm，符合矿山充填输送要求。以此为基础，作为研究对象。

2.2 充填浆体凝结时间测试结果

根据坍落度试验结果，将 0.5wt%Na₂SO₄ 与 0.2wt%PCS 进行复掺，与对照组进行凝结时间试验测试。图 2 为复合外加剂下充填浆体凝结时间测试结果。可得，未掺入 Na₂SO₄ 的减水剂，延缓了充填浆体的凝结时间，且缓凝程度较明显，与

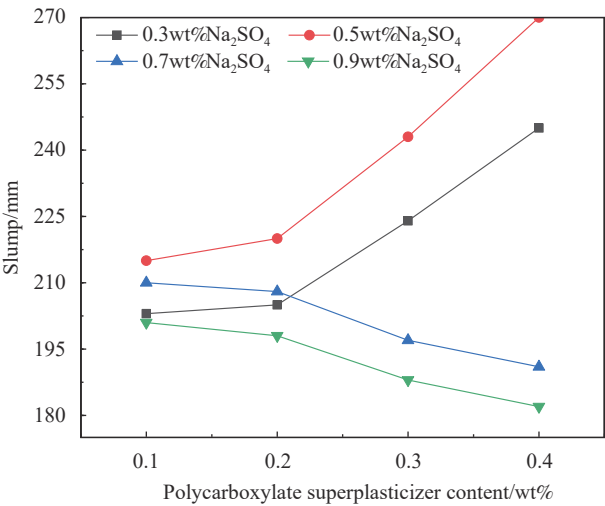


图 1 不同浓度 Na₂SO₄ 和聚羧酸减水剂 (PCS) 复掺下充填浆体的坍落度测试结果

Fig. 1 Slump test results of filling slurry mixed with different concentrations of Na₂SO₄ and polycarboxylate superplasticizer (PCS)

对照组相比，初凝时间和终凝时间分别延长了 150 min 和 200 min。而掺入 0.5wt%Na₂SO₄ 的减水剂，其初凝时间和终凝时间均缩短了 20 min。

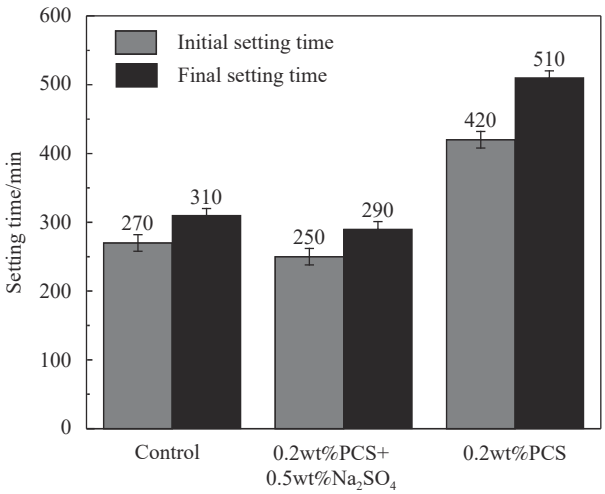


图 2 复合外加剂下充填浆体凝结时间测试结果

Fig. 2 Test results of setting time of filling slurry under compound admixture

2.3 充填浆体减水率测试结果

PCS 的减水效果可用减水率进行表征。表 2 为减水率测试结果。其中，G-0 代表未添加任何外加剂；G-S 代表仅添加 Na₂SO₄；G-PCS 代表仅添加 PCS；G-PCS-S 代表添加 Na₂SO₄ 和 PCS。可知，在控制充填浆体坍落度一致时，掺外加剂的组别均呈现不同程度的减水效果。在未掺入 PCS 的 G-0、G-S 两组中，由于 Na₂SO₄ 本身并无减水

表 2 充填浆体减水率测试结果

Table 2 Test results of water reduction rate of filling slurry

Group	Cement/kg	Fly ash/kg	Coal gangue/kg	PCS/kg	Na ₂ SO ₄ /kg	Water consumption/kg	Slump/mm	Water reduction rate/%
G-0	1	4	5	0	0	3.09	22	0
G-S				0	0.005	3.09	22	0
G-PCS				0.002	0	2.91	22	5.0
G-PCS-S				0.002	0.005	2.85	22	7.7

Notes: G-0—No adding Na₂SO₄ and PCS; G-PCS—Adding only PCS; G-S—Adding only Na₂SO₄; G-PCS-S—Adding PCS and Na₂SO₄ at the same time.

作用，因此减水率均为 0。在单掺 PCS 的 G-PCS 组中，减水率达到 5%，这源于 PCS 本身的减水作用。在复掺组 G-PCS-S 中，其减水率达到 7.7%，复掺减水效果显著，且比单掺组 G-PCS 减水率高了 2.7%。

2.4 充填浆体影响机制

复合外加剂由早强剂 Na₂SO₄ 与 PCS 组成。其影响充填浆体固化前工作性能的机制主要源于 Na₂SO₄ 的早强机制、PCS 的减水机制及二者之间的相互促进作用(以下简称“互促机制”)。因此，通过理论分析并结合水泥吸附量实验和 FTIR 实验来解释其作用机制。

2.4.1 PCS 的减水机制

PCS 的减水机制主要取决于其中的重要官能团，而复掺 Na₂SO₄ 后是否影响 PCS 的官能团，需要通过测试其 FTIR 图谱验证。图 3 为复掺 Na₂SO₄ 前后 PCS 的 FTIR 图谱。可以看出，在 PCS 及复掺后的 PCS 结构中，结果所显示的官能团波数基本一致，3 419.2 cm⁻¹ 是羟基(—OH)的伸缩振动峰；2 726.5 cm⁻¹ 是甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂)的伸缩振动峰；1 106.7 cm⁻¹、1 227.5 cm⁻¹ 是羧基(—COOH)的伸缩振动峰；965.9 cm⁻¹、900.5 cm⁻¹ 和 850.2 cm⁻¹ 是磺酸基(—SO₃)伸缩振动峰；波数 684.2 cm⁻¹ 处是醚键(—CH₂—O—CH₂—)强吸收特征峰，这证实了 PCS 长侧链上聚氧乙烯(—O—CH₂—CH₂—)_n 的存在^[19]。因此，复掺后并没有改变 PCS 的侧链聚氧乙烯(—O—CH₂—CH₂—)_n、羧基(—COOH)及磺酸基，同样有独特的梳型结构，如图 4 所示，两种外加剂相容性较好。

PCS 中的官能团会通过静电斥力作用^[20] 和空间位阻作用^[21] 来影响其减水机制，如图 5 所示。静电斥力作用是减水剂中的阴离子(如 —COO⁻、—SO₃⁻) 与水泥絮凝结构^[22] 附带的阳离子(Ca²⁺) 发生吸附，随着减水剂掺量增加，阴离子大量积聚在水泥颗粒表面产生静电斥力，使水泥颗粒相互

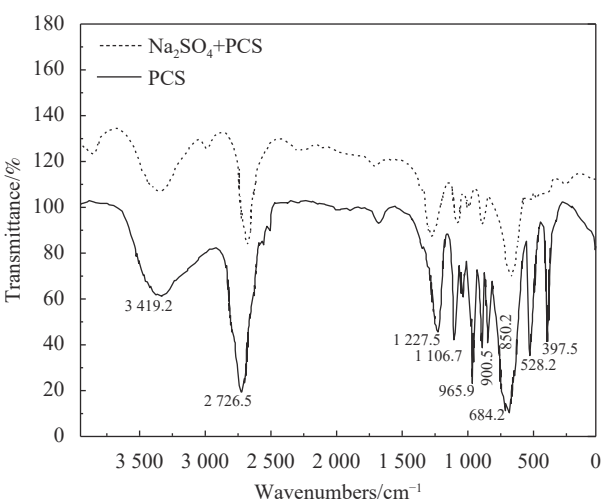


图 3 复掺 Na₂SO₄ 前后 PCS 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of PCS before and after mixed Na₂SO₄

排斥，破坏水泥絮凝结构，释放出自由水。空间位阻作用是具有一定长度的聚氧乙烯侧链的 PCS 吸附在水泥颗粒的表面形成一层聚合物分子吸附层，随着 PCS 掺量增加，吸附层交叉重叠逐渐变厚，阻碍水泥絮凝结构的形成。由于减水剂的静电斥力作用和空间位阻作用，使充填浆体的坍落度和减水率显著增加。

2.4.2 硫酸钠早强机制

水泥水化是较漫长的过程，水化产物的生成量取决于水化反应的速度。由凝结时间测试(图 2)可知，当单掺入 PCS(未掺入 Na₂SO₄) 时，延缓了充填浆体的凝结时间，主要原因如下：(1) 一部分减水剂在水泥颗粒表面形成一层不溶性物质，阻碍水泥颗粒与水的接触，延缓了水泥水化反应进程^[23]；(2) 减水剂中的亲水性基团能与水分子中氢原子形成氢键生成缔合分子，束缚了水分子的运动，使一定阶段内的水化反应速度降低；(3) 外加剂吸附在水泥水化产物 Ca(OH)₂ 晶核上^[24]，阻碍晶核的进一步生长，由于 Ca(OH)₂ 不能及时析出，从而抑制水泥的继续水化；(4) PCS 中的羧基易与

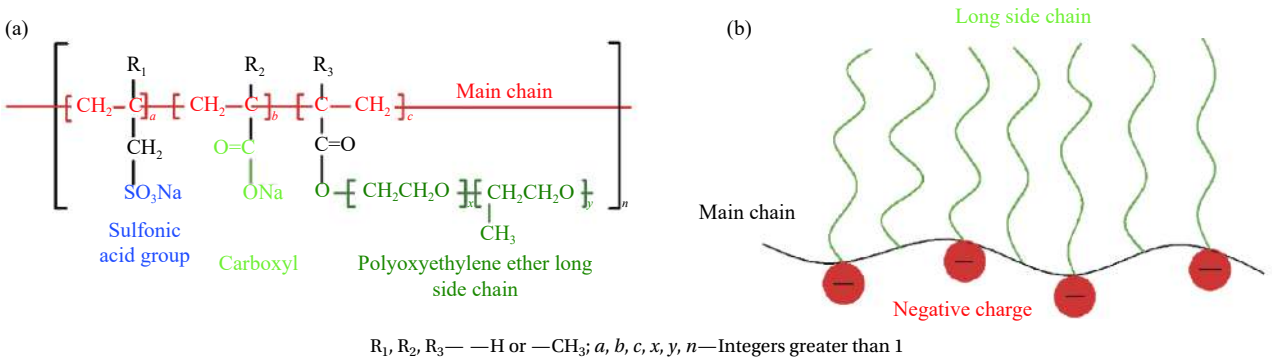


图 4 减水剂 PCS 的化学结构示意图 (a) 和结构模型 (b)

Fig. 4 Schematic diagram of water reducer PCS chemical structure (a) and structure model (b)

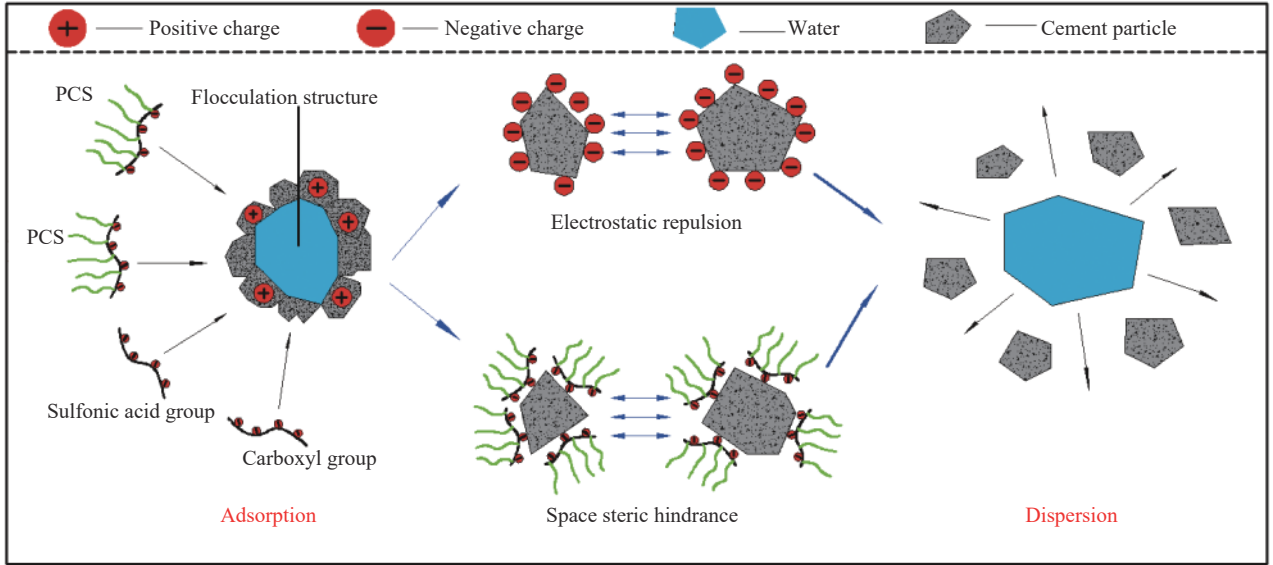


图 5 减水剂 PCS 的减水机制模型

Fig. 5 Water-reducing mechanism model of water-reducing agent PCS

Ca^{2+} 作用形成络合物^[25]，降低了水泥浆体中 Ca^{2+} 离子的浓度，减少水化硅酸钙凝胶 (CSH) 的形成，对水泥的初期水化产生抑制作用。但随着水化的不断进行，络合物会自行分解，不影响水泥的继续水化。以上原因共同作用导致出现缓凝现象。

当掺入 Na_2SO_4 时，首先 Na_2SO_4 会与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成石膏和 NaOH ，生成的石膏可与水泥中的铝酸三钙 (C_3A) 迅速发生反应生成钙矾石 (AFt)^[26]；其次， Na_2SO_4 的加入消耗了水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，加快了水泥水化反应，增加了水化产物的生成量，最终促进水泥浆体密实，如图 6 所示，缩短了充填浆体的凝结时间，同时也提高了充填膏体前期的强度。

2.4.3 互促机制

减水剂要达到分散水泥颗粒的目的，必须吸附于水泥颗粒表面，吸附动力来源于减水剂中的

活性基团与水泥颗粒表面的正电荷间的静电引力，然后依靠静电斥力或空间位阻达到分散的目的。分析 Na_2SO_4 与 PCS 的互促作用可用水泥吸附量实验进行分析，图 7 为复合外加剂的水泥吸附量测试结果。

对照组为未掺入外加剂，可以看出，复掺 Na_2SO_4 的水泥吸附量大于单掺组，且显著大于对照组。结果可解释为：当未掺入 Na_2SO_4 前，由于减水剂的缓凝作用可减缓 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量，使 pH 始终显示中性或者弱碱性，而 PCS 中的主要活性基团—羧基是弱酸性离子，只有在碱性环境下才能失去质子，增加电负性，因此单掺 0.2wt%PCS 时水泥吸附量并非极其显著。当掺入 0.5wt% Na_2SO_4 后，水泥吸附量极其显著，主要原因如下：(1) 负电荷密度更高的 SO_4^{2-} 可以与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应生成 CaSO_4 和 NaOH ，

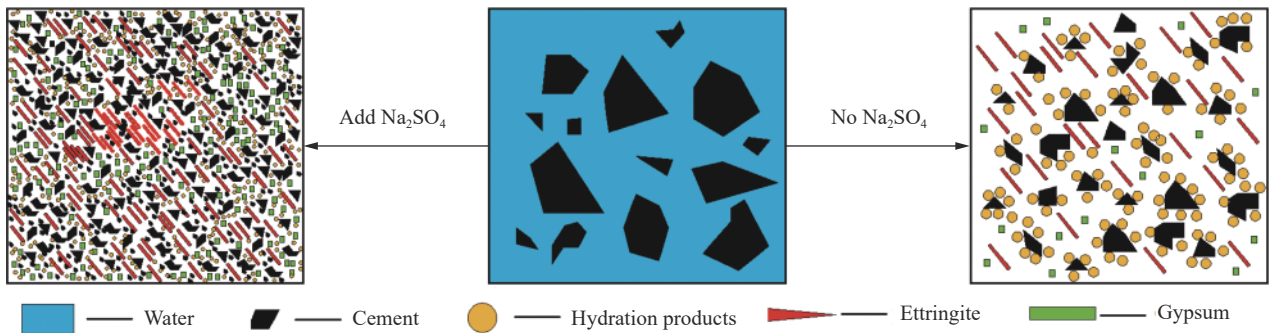


图 6 水泥水化模型

Fig. 6 Hydration model of cement

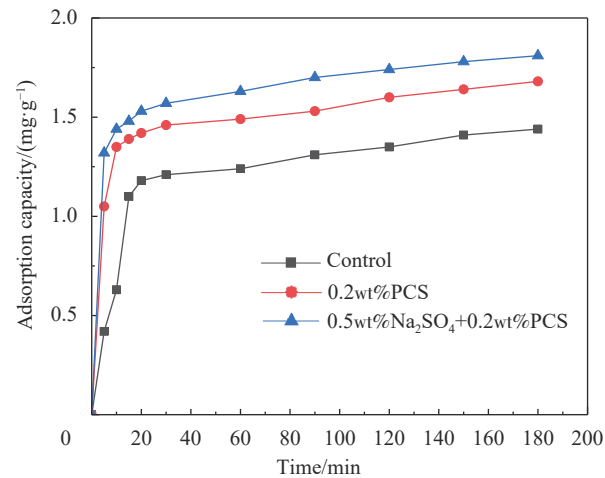


图 7 复合外加剂的水泥吸附量测试结果

Fig. 7 Test results of cement adsorption capacity of composite admixtures

减少了减水剂被水泥水化产物包裹所消耗的量，使这部分减水剂转移到水泥颗粒表面，因此复掺 0.5wt%Na₂SO₄ 的两种减水剂吸附量均增大；(2) NaOH 的增多使液相中 pH 值逐渐增大，PCS 中的羧基因失去质子电负性逐渐增强，导致吸附量增加；(3) 减水剂加入到充填浆体中，有一部分会被水泥水化产物包裹形成复合物层，阻碍水化反应进行，当掺入 Na₂SO₄ 后，负电荷密度更高的 Na₂SO₄ 更容易进入此复合物层，减少了减水剂的消耗^[27]，增加了减水剂吸附水泥的速度。因此，Na₂SO₄ 间接地增强 PCS 的静电斥力作用和空间位阻作用，而 PCS 的减水作用又加速了水泥水化反应的速度，从而间接增加了 Na₂SO₄ 的早强作用，最终提高充填浆体的坍落度和减水率，缩短充填浆体的凝结时间。

但外加剂掺量要谨慎选择，当 Na₂SO₄ 掺量大于 0.5wt% 时，CPB 坍落度下降，这是由于 SO₄²⁻ 的增多，在水泥颗粒表面会和 PCS 中的阴离子存

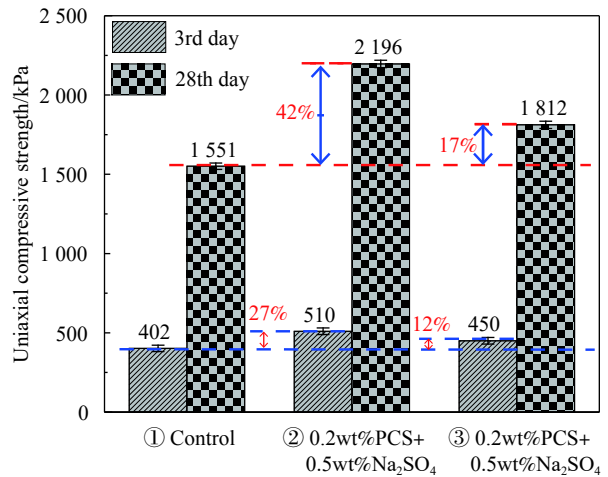
在竞争吸附^[28]，大幅度降低了 PCS 的静电斥力作用和空间位阻作用，最终会降低充填浆体的工作性能。

3 复合外加剂对充填膏体力学性能的影响

3.1 充填膏体单轴抗压强度测试结果

图 8 为充填浆体固化后 3 天和 28 天的单轴抗压强度测试结果。可知，复合外加剂的两组试验与对照组相比时，充填膏体的 UCS 在 3 天和 28 天均出现不同程度的增大。在 3 天时，复掺 PCS 的充填膏体的 UCS 分别增加了 27%。而在 28 天时复掺 PCS 的充填膏体的 UCS 的增加尤为明显，增加了 42%。

将水泥所占固体比例为 10wt% 减少至 8wt%，同时增加粉煤灰和煤矸石的比例，以保持总固体质量不变。分别加入 0.5wt%Na₂SO₄、0.2wt%PCS，对 CPB 在 3 天和 28 天的 UCS 进行测试。水泥含



①, ②—Cement content is 10wt%; ③—Cement content is 8wt%

图 8 煤矿充填膏体 (CPB) 的单轴抗压强度 (UCS) 变化

Fig. 8 Uniaxial compressive strength (UCS) change of cemented paste backfill (CPB)

量为 8wt% 的复合外加剂的充填膏体，其 UCS 与含有 10wt% 水泥的对照组相比均具有相似的 (3 天) 和更高的 (28 天) UCS 值。因此，复合外加剂不仅可以减少水泥的比例，节约成本，而且可以提高粉煤灰、煤矸石的利用率，保护矿山环境。无论从成本还是效果上，复合外加剂都起到积极作用。

3.2 充填膏体影响机制分析

为进一步分析影响充填膏体力学性能的主要物质和原因，对充填膏体进行微观试验测试，通过 SEM 和 EDS 实验进行物质定性分析，通过 XRD 实验进行物质半定量分析，以探究复合外加剂对充填膏体力学性能的作用机制。

(1) 充填膏体力学性能作用机制的物质定性分析

图 9 为前期 (3 天) CPB 的 SEM 图像。对照组中未加入复合外加剂 (图 9(a))，前期水化反应较慢，水化产物并不显著，且内部结构较疏松。而

复合外加剂加入后 (图 9(b))，导致大量针状型产物生成，并相互交织在一起形成网状结构，向孔隙延伸，使胶结充填膏体内部逐渐紧密。为分析此针状型产物 (图 9(b) 中圆圈标注)，进行 EDS 测试 (图 10(a))，结果表明 Ca、Al、S、O、Si 是该晶体的主要元素，可以推出该晶体可能是钙矾石 (AFt)，因此可以大概解释充填膏体前期强度的增加是由于针状 AFt 的生成。

图 11 为后期 (28 天) 充填膏体的 SEM 图像。未掺入复合外加剂的充填膏体在 28 天时也会有部分针状物质生成 (图 11(a))，这可解释为水泥水化是一个缓慢的过程，随着龄期的延长，水化产物必定增多。而掺入复合外加剂的充填膏体 (图 11(b)) 除针状型产物生成外，还有大量纤维状物质生成 (图 11(b) 中圆圈标注)，该物质主要集中在球形粉煤灰周围。由于该物质大量积聚，已无法识别球

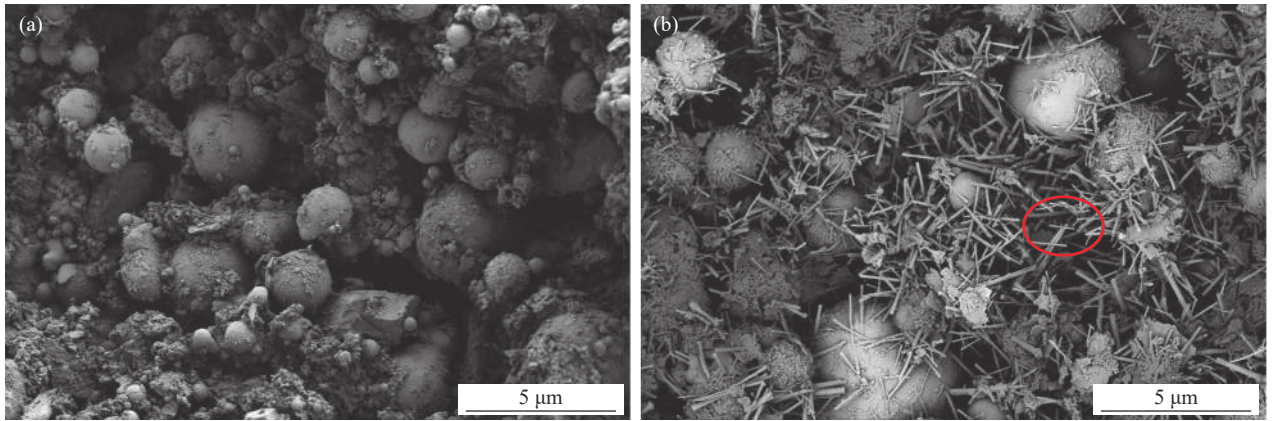


图 9 3 天时 CPB 的 SEM 图像: (a) 对照组; (b) 0.5wt%Na₂SO₄+0.2wt%PCS

Fig. 9 SEM images of CPB at the 3rd day: (a) Control; (b) 0.5wt%Na₂SO₄+0.2wt%PCS

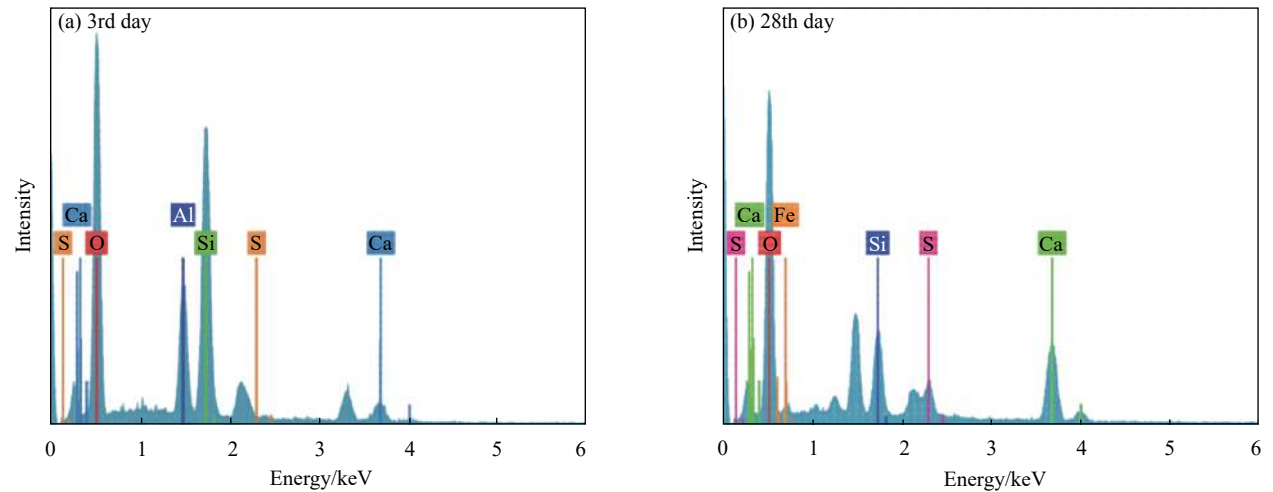


图 10 CPB 的 EDS 图谱

Fig. 10 EDS spectra of CPB

形粉煤灰。对该物质进行 EDS 测试 (图 10(b)), 主要包含 S、Ca、O、Si 四种元素, 可推断此白色纤维状物质可能是水化硅酸钙 (CSH)。由于后期粉煤灰的火山灰活性被激发, 大量 CSH 生成, 因此导致充填膏体的 UCS 进一步增强。

(2) 充填膏体力学性能作用机制的物质半定量分析

图 12 为前期 (3 天) 和后期 (28 天) 充填膏体的 XRD 图谱。表 3 为 CPB 的 XRD 图谱结果分析。可以看出, SiO_2 的强衍射峰来源于材料中的粉煤灰和煤矸石。在 3 天掺复合外加剂的充填膏体与对照组相比, AFt 的衍射峰强度在 3 天时显著增强, 硅酸三钙 (C_3S)、硅酸二钙 (C_2S)、氢化钙 (CH) 的衍射峰强度降低。归结原因如下: 水泥的水化反应正常进行会逐渐消耗 C_3S 、 C_2S , PCS 的静电斥

力作用和空间位阻作用会加速水化反应的进行, 生成较多水化产物, 在 XRD 图谱中显示为 C_3S 、 C_2S 的衍射峰强度降低; Na_2SO_4 与水泥水化产物 CH 反应生成二水硫酸钙和强碱性物质 NaOH, 其中二水硫酸钙能与水泥中的水化铝酸钙快速反应生成 AFt, 在 XRD 图谱中显示为 AFt 的衍射峰强度增强, CH 的衍射峰强度降低; Na_2SO_4 的掺入导致 pH 值增大, 使 PCS 中的羧基由于失去质子电负性逐渐增强, 导致吸附量增加, 间接地增强了 PCS 的静电斥力作用和空间位阻作用。以上原因共同作用, 提高了充填膏体 3 天的抗压强度。

在 28 天掺复合外加剂的充填膏体与对照组相比, C_3S 、 C_2S 的衍射峰强度显著降低, 甚至消失; CH 的衍射峰强度显著增加, SiO_2 的衍射峰强度降低。归结原因如下: PCS 的静电斥力作用和空

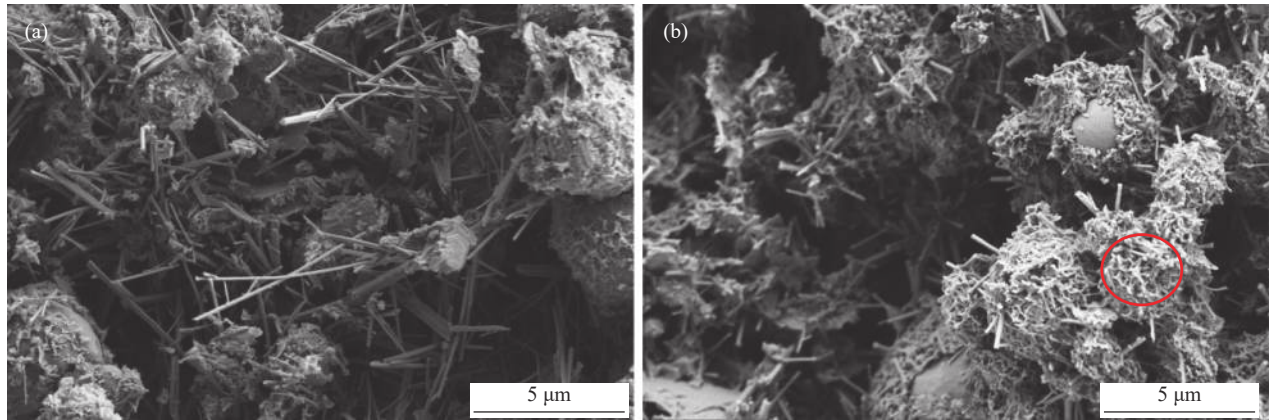


图 11 28 天时 CPB 的 SEM 图像: (a) 对照组; (b) 0.5wt% Na_2SO_4 +0.2wt%PCS

Fig. 11 SEM images of CPB at the 28th day: (a) Control; (b) 0.5wt% Na_2SO_4 +0.2wt%PCS

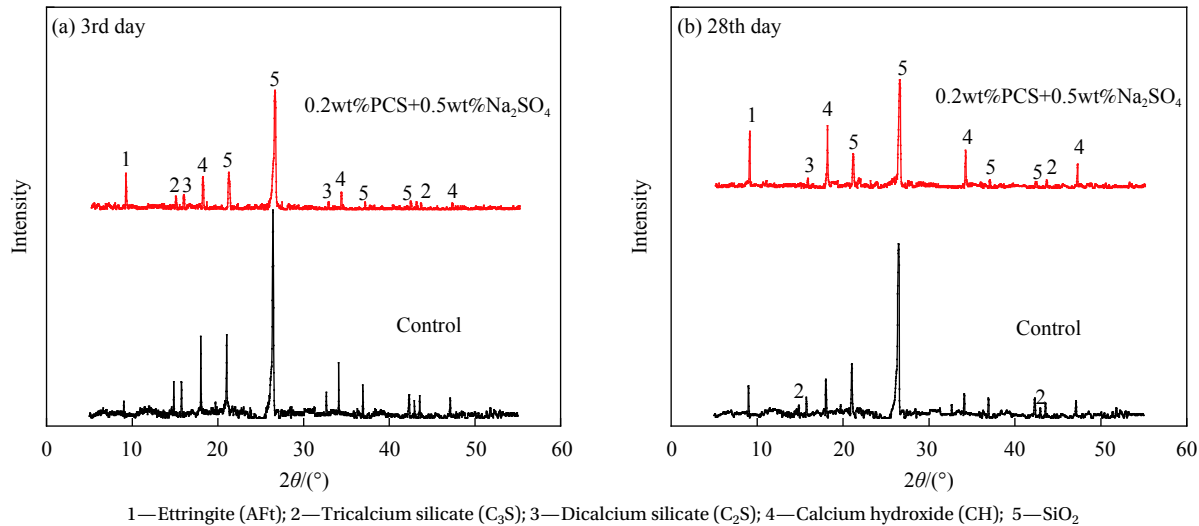


图 12 CPB 的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of CPB

表 3 CPB 的 XRD 图谱结果分析
Table 3 Analysis of XRD patterns results for CPB

2θ	Name	Chemical formula
8.98°	Ettringite	Ca ₆ (Al(OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ ·26H ₂ O
14.86°, 42.97°, 43.27°	Tricalcium silicate	C ₃ S
15.57°, 32.66°	Dicalcium silicate	C ₂ S
18.04°, 34.11°, 47.12°	Calcium hydroxide	Ca(OH) ₂
21.06°, 26.73°, 36.92°, 42.89°	Quartz	SiO ₂

间位阻作用及 Na₂SO₄ 的辅助作用会不断消耗 C₃S、C₂S，加速水泥的水化反应，生成较多的 CSH 等水化产物；pH 值增大，会激发粉煤灰中 SiO₂ 等氧化物的火山灰活性^[29-30]，生成更多的 CSH 和 CH 等水化产物，使充填膏体的结构更加紧密，提高了其抗压强度。

4 结论

(1) 复合外加剂与煤矿充填材料的相容性较好，可以显著改善充填浆体固化前的流动性，且 0.5wt%Na₂SO₄ 和 0.2wt% 聚羧酸减水剂 (Polycarboxylate superplasticizer, PCS) 复掺，充填浆体的坍落度从 18 cm 增加至 22.1 cm，初凝时间和终凝时间可缩短 20 min，减水率可提高 7.7%。

(2) 复合外加剂可以显著提高充填浆体固化后的力学性能，3 天和 28 天可分别提高 22% 和 42%。在充填材料总比例不变时，复合外加剂可减少水泥用量 2wt%，且可保证充填膏体抗压强度在 3 天和 28 天分别增加 12% 和 17%，降低充填成本。

(3) 理论分析、水泥吸附量实验及 FTIR 实验表明，硫酸钠的早强机制，聚羧酸减水剂的经典斥力作用和空间位阻作用及二者的互促机制是影响充填浆体固化前工作性能的主要原因。SEM、EDS 及 XRD 实验表明，在前期钙矾石 (AFt) 是增加充填膏体早强抗压强度的主要物质，水化硅酸钙 (CSH) 是增加充填膏体后期抗压强度的主要物质。复合外加剂具备高性能、低成本的优点，可显著提高矿山充填浆体固化前后的工作性能和力学性能。

参考文献：

[1] 钱鸣高, 许家林, 王家臣. 再论煤炭的科学开采[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 1-13.
QIAN Minggao, XU Jialin, WANG Jiachen. Further on the sustainable mining of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 1-13(in Chinese).

[2] 吴爱祥, 王勇, 王洪江. 膏体充填技术现状及趋势[J]. 金属矿

山, 2016(7): 1-9.
WU Aixiang, WANG Yong, WANG Hongjiang. Status and prospects of the paste backfill technology[J]. Journal of China Metal Mine, 2016(7): 1-9(in Chinese).

[3] 温震江, 高谦, 陈得信, 等. 混合骨料级配对充填料浆离析的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(9): 2264-2272.
WEN Zhenjiang, GAO Qian, CHEN Dexin, et al. The effect of mixed aggregate gradation on the separation of filler slurry[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2019, 50(9): 2264-2272(in Chinese).

[4] BABAK K, AHMAD K, DARBAN A, et al. A comparison between the influence of superplasticizer and organo-silanes on different properties of cemented paste backfill[J]. Construction and Building Materials, 2018, 173(10): 180-188.

[5] 吕生华, 丁怀东, 孙婷, 等. 萘系减水剂/氧化石墨烯复合材料对水泥石微观结构和性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(5): 42-47.
LV Shenghua, DING Huaidong, SUN Ting, et al. Effect of naphthalene superplasticizer/graphene oxide composite on microstructure and mechanical properties of hardened cement paste[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2014, 32(5): 42-47(in Chinese).

[6] 孙小巍, 李殿平, 礼航. 不同缓凝剂与萘系减水剂相容性研究[J]. 江苏建材, 2011(4): 31-33.
SUN Xiaowei, LI Dianping, LI Hang. Study on compatibility of different retarders and naphthalene water reducers[J]. Jiangsu Building Materials, 2011(4): 31-33(in Chinese).

[7] 丁斌, 欧阳利军, 房钰柯. 混凝土早强性能研究进展和展望[J]. 混凝土与水泥制品, 2020(9): 24-29.
DING Bin, OUYANG Lijun, FANG Yuke. Research progress and prospect of early strength performance of concrete[J]. Concrete and Cement Products, 2020(9): 24-29(in Chinese).

[8] ERZENGIN S G, KAYA K, SABRIYE P, et al. The properties of cement systems superplasticized with methacrylic ester-based polycarboxylates[J]. Construction and Building Materials, 2018, 166(30): 96-109.

[9] WU Y H, CHEN H, ZHANG P, et al. Effect of cationic monomer on early strength performance of polycarboxylate superplasticizer[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(2): 433-437.

[10] HOUST Y F, BOWEN P, PERCHE F, et al. Design and func-

- tion of novel superplasticizers for more durable high performance concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(10): 1197-1209.
- [11] LIU X, WANG Z M, ZHU J, et al. Synthesis, characterization and performance of a polycarboxylate superplasticizer with amide structure[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 448(4): 119-129.
- [12] KONG F R, PAN L S, WANG C M, et al. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 105: 545-553.
- [13] KAZUO Y, SHOICHI O, SHUNSUKE H. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(3): 375-383.
- [14] KOOHESTANI B, BELEM T, KOUBAA A, et al. Experimental investigation into the compressive strength development of cemented paste backfill containing nano-silica[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 72: 180-189.
- [15] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土拌合物性能试验方法标准: GB/T 50080—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of ordinary concrete mixture performance: GB/T 50080—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2017(in Chinese)
- [16] 国家质量技术监督局. 混凝土外加剂匀质性试验方法: GB/T8077—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- National Bureau of Quality and Technical Supervision. Test method for homogeneity of concrete admixtures: GB/T8077—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法: GB/T1346—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Cement standard consistency water consumption, setting time, and stability test method: GB/T1346—2011[S]. Beijing: China Standard Press, 2012(in Chinese).
- [18] 中华人民共和国建设部. 普通混凝土力学性能试验方法标准标准: GB/T 50081—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- Ministry of Construction of the People's Republic of China. Standards for test methods of ordinary concrete mechanical properties: GB/T 50081—2002[S]. Beijing: China Standards Press, 2003(in Chinese).
- [19] SHA S N, SHI C J, XIANG S C, et al. The state-of-the-art synthesis techniques of polycarboxylate superplasticizer (Review)[J]. *Cailiao Daobao/Materials Review*, 2019, 33(2): 558-568.
- [20] MA B G, YANG H, TAN H B, et al. Adsorption characteristics of different superplasticizers on cement and clay minerals[J]. *Journals of the Chinese Ceramic Society*, 2013(3): 328-333.
- [21] 倪琳. 聚羧酸减水剂的应用现状及存在的问题[J]. *辽宁化工*, 2020, 49(12): 1548-1549, 1554.
- NI Lin. The application status and existing problems of polycarboxylic acid water reducer[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2020, 49(12): 1548-1549, 1554(in Chinese).
- [22] 张艳荣. 水泥-化学外加剂-水分散体系早期微结构与流变性[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- ZHANG Yanrong. Early microstructure and rheology of cement-chemical admixture-water dispersion system[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014(in Chinese).
- [23] PUERTAS F, SANTOS H, PALACIOS M, et al. Polycarboxylate superplasticiser admixtures: Effect on hydration, microstructure and rheological behavior in cement pastes[J]. *Advances in Cement Research*, 2005, 17(2): 77-89.
- [24] SAKAI E, KASUGA T, SUGIYAMA T, et al. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006(36): 2049-2053.
- [25] 汪杰. 聚羧酸减水剂分子结构及缓凝组分对C₃A-石膏体系吸附行为及水化行为的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- WANG Jie. The influence of molecular structure and retarding components of polycarboxylic acid water reducer on the adsorption and hydration behavior of C₃A-gypsum system[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014(in Chinese).
- [26] LOTHEBACH B, WINNEFELD F. Thermodynamic modeling of the hydration of portland cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006(36): 209-226.
- [27] PLANK J, DAI Z M, HELENA K, et al. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C₃A hydrate phases and the role of sulfate present in cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(1): 45-57.
- [28] YAMADA K, TAKAHASHI T, HANEHARA S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(2): 197-207.
- [29] 高原, 许金余, 张国喜. 矿渣碱激发胶凝材料早期性能的响应曲面研究[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(2): 209-213.
- GAO Yuan, XU Jinyu, ZHANG Guoxi. Response surface study on early performance of slag alkali excited cementitious materials[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(2): 209-213(in Chinese).
- [30] SNELLINGS R, SCHERER G. Surface chemistry of calcium aluminosilicate glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(1): 303-314.