



高寒地区尾砂胶结充填体 固结特性试验研究

王炳文¹, 甘 肃¹, 董平波¹, 王瑞中¹, 李乾龙¹, 高利晶²

(1. 中国矿业大学(北京) 能源与矿业学院, 北京 100083;

2. 华能煤炭技术研究有限公司, 北京 100070)

摘要: 将充填技术引入高寒地区可有效减少采矿对环境的破坏。针对低温下尾砂胶结充填体力学性能和固结机理研究的不足, 开展5℃养护下充填体试块的单轴抗压、XRD分析、热分析和SEM观测试验研究, 根据定性和定量分析结果探讨低温下尾砂胶结充填体的强度演化规律与固结机制。结果表明: 低温对尾砂胶结充填体早期强度影响较大, 其中各主要因素的影响程度由大到小依次为灰砂比、养护龄期、质量浓度; 低温下的水泥净浆的AFt、C-S-H主特征峰均低于常温下的水泥净浆, 7d龄期无外加剂的水泥净浆未出现AFt衍射特征主峰, 而7d龄期掺外加剂的水泥净浆出现了AFt衍射特征主峰, 有利于早期充填体强度的提高; 无论低温下的水泥净浆是否掺外加剂, 两者的TG-DSC、DTG曲线类似, 存在5个吸热峰和4个失重峰; 7d龄期掺外加剂的水泥净浆的TG曲线位于无外加剂水泥净浆的TG曲线下方, 其失重峰也高于无外加剂水泥净浆, 有利于早期充填体生成更多水化产物; 低温环境下, 添加Na₂CO₃、NaOH可明显提高充填体早期强度, 但不利于中后期强度增长。

关键词: 胶结充填体; 高寒地区; 固结; 水化产物; 外加剂

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2446-12

中图分类号: TD853

文献标志码: A

引文格式: 王炳文, 甘 肃, 董平波, 等. 高寒地区尾砂胶结充填体固结特性试验研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2446-2457. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42041

WANG Bing-wen, GAN Su, DONG Ping-bo, et al. Experimental study on consolidation characteristics of tailings cemented backfill in alpine regions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2446-2457. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42041

充填采矿法因其矿石回收率高、回采安全和保护环境等诸多优点而广泛应用于金属、非金属地下矿山开采^[1-3]。近年来, 地球浅埋矿产资源被大量开采而日趋枯竭, 资源开发由浅部转向深部, 由平原转向高寒、冻土区域的发展方向将更受关注^[4-5]。我国的常年冻土约占国土面积的20%, 加拿大的约占50%, 而俄罗斯的高达63%。这些地区的地面气温一般处于零度以下^[6-7], 其特殊的气候条件和人

类活动导致生态环境脆弱、自我修复困难^[8-9]。为充分回收资源、防止地表塌陷和地表尾矿堆存, 充填采矿法在高寒地区地下矿山的应用比例将会得到极大提高。在胶结充填采矿技术应用于高寒地区的资源开发过程中, 由于环境温度较低造成管输困难、充填体强度降低, 导致堵管、围岩冒落、塌方及充填体垮塌等现象^[10], 如吉林省埃尔拉多某金矿井下曾发生多起充填体大规模垮塌^[5], 新疆伽师铜

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC0808403)

收稿日期: 2021-07-14; 修订日期: 2021-09-09

通信作者: 王炳文, 教授, 博士; 电话: 13693006633; E-mail: wbw@cumtb.edu.cn

矿冬季膏体早期强度发展缓慢^[11]等。

国内外部分学者从物料配比、胶凝材料、养护时间等多个方面考虑,针对不同温度下胶结充填体的固结特性进行了研究。FALL等^[12]在不同养护时间和温度下对不同类型的充填体试样进行力学性能、微观结构试验,发现低温环境会延缓无水熟料相的溶解进而降低水泥水化反应程度。JIANG等^[13]采用柱状实验装置研究了不同温度下膏体的物理性能,结果表明:低温下已固化的膏体试块存在未水化水泥熟料和较少的水化产物。赵国彦等^[14-15]采用灰色关联分析法和中心复合试验研究了低温高寒环境下灰砂比、料浆质量浓度及养护时间对充填体强度和料浆流动性的影响,发现强度随着灰砂比、养护时间及质量浓度的增大而增大,在一定范围内,充填体的整体满意度随温度的增加而增加。关士良等^[16]利用甲玛矿尾砂在5℃和20℃养护温度下开展充填体试块抗压强度与电子扫描对比试验,发现低温下强度降幅在5%~30%内,试块内部结构致密性较差,从而解释了宏观强度折减的原因。

充填成本和充填体的力学性能是影响胶结充填采矿技术应用的主要因素,降低充填成本和充填体尽早达到强度要求对提高矿山企业生产效率具有重要意义^[17-18]。早强剂在混凝土领域中的广泛应用引起了部分矿山充填工艺学者的关注,用以提高充填体的早期强度^[19]。张丰等^[20]采用CaBr₂、LiBr和TIPA(三异丙醇胺)三组分制备低温早强剂,在5℃养护温度下,外掺早强剂净浆试件较未掺早强剂净浆试件在1d、3d、7d、28d龄期的抗压强度分别提高291%、78%、62%和40%。郑娟荣^[21]以5%:5%复掺比例将无机早强剂Na₂SO₄和NaOH外掺到胶结膏体充填料中,所得充填体试块较未掺对比组充填体试块在3d、7d、28d龄期的抗压强度分别提高173.5%、63%和25.7%。李雪珍^[22]在外掺甲酸钙早强剂的全尾砂胶结充填体的动态力学实验中,

发现充填体除峰值应变外,动载强度、弹性模量和单位体积吸收能均随早强剂外掺量的增加而增大。

目前,在尾砂胶结充填体固结机理的研究中,缺乏对低温下水化产物定性和定量的研究;在充填体强度增长机制方面的研究更多的是针对常温下质量浓度、灰砂比、养护龄期等影响因素,缺乏对低温下外掺低成本胶凝材料外加剂的充填体强度演化及充填体固结机理的研究。

为此,本文将针对5℃养护温度下正方体试块进行单轴抗压、XRD分析、热分析和SEM观测及料浆中掺外加剂等试验,研究低温下尾砂胶结充填体强度特性演化规律、固结特性及内在机理,为高寒地区尾砂胶结充填体固结机制和强度控制提供理论基础和技术参考。

1 实验

1.1 原材料

本试验所用充填骨料取自北京密云首云矿山股份有限公司尾矿库堆排全尾砂,胶凝材料为河北唐山冀龙水泥厂金鱼牌P.O 42.5普通硅酸盐水泥,实验用水为城市自来水。表1所列为全尾砂、普通硅酸盐水泥的主要化学成分,图1所示为全尾砂的粒径分布。

由表1和图1可知,尾砂主要成分为SiO₂、Fe₂O₃、CaO、Al₂O₃,其中MgO、S含量较低,对充填体强度影响较小,化学成分稳定,不含有毒有害物质,可回收金属含量较低。尾砂粒级组成主要分布在50~280 μm,不均匀系数C_u=2.85<5,曲率系数C_c=1.19,级配不良,呈酸性。硅酸盐水泥熟料主要成分为CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃,按适当比例磨成细粉烧至部分熔融状态,所得产物是以硅酸钙为主要矿物成分的水硬性胶凝物质。该普通硅酸盐水泥的主要矿物为硅酸三钙(60.22%)、硅酸二

表1 全尾砂、普通硅酸盐水泥的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of tailings and portland cement

Material	Mass fraction/%							
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O
Unclassified tailings	65.93	9.21	7.16	6.47	3.83	2.71	0.583	0.464
Portland cement	22.86	2.65	65.89	4.61	1.76	-	-	-

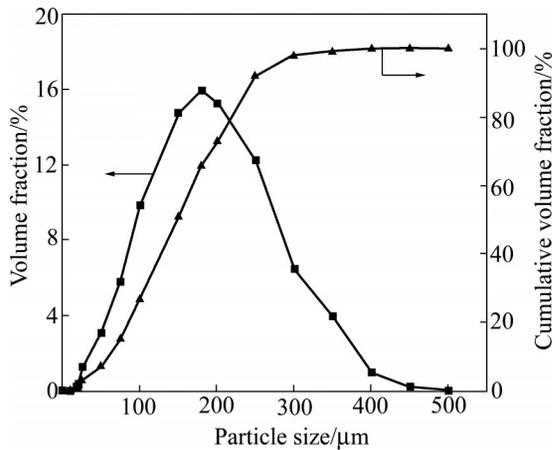


图1 全尾砂的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of unclassified tailings

钙(17.33%)、铝酸三钙(7.63%)和铁铝酸四钙(8.52%)。

1.2 试验设计

共分为两组试验：第一组为不同养护温度下未掺外加剂的全尾砂胶结充填体试块的单轴抗压、XRD分析、热分析和SEM观测试验；第二组为低温养护下掺外加剂的充填体试块单轴抗压、XRD分析、热分析和SEM观测试验。试验所用充填物料配比、状态及养护条件见表2。

试验按照设计灰砂比、质量浓度，采用电子天平称取适量尾砂、水泥、水和外加剂。有学者研究后指出，常温条件下 Na_2CO_3 、 NaOH 作为改性外加剂可提高充填体强度，其掺量分别以胶凝材料的0.1%、0.5%为宜^[23-24]，本试验外掺量参考上述文献设定。将称量好的各物料组分倒入NJ-160型搅拌机中充分搅拌至均一状态。根据试验组数要求，将料浆立即注入两层70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm标

准三联试模中，待自然静置2 h，轻轻拿掉上层试模，用刮刀刮平充填体试块。所有试块在常温环境下静置22 h，拆模放入YH-40B型标准恒温恒湿养护箱和海尔冷柜中进行养护，养护温度分别为20℃和5℃，养护湿度为90%(冷柜中添置加湿器控制湿度)^[14]。

研究充填体水化产物生长状态对于把握其强度变化内在机理具有重要意义^[25]，采用中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室的JSM-7001F型热场发射扫描电子显微镜观测充填体微观结构。考虑到尾砂中 SiO_2 含量高达65.93%，结晶程度高，而水化产物含量少且结晶度低，为避免在XRD谱中观察不到水化产物，结合试验设计，配置质量浓度为70%的水泥净浆试样分别于5℃和20℃下养护7 d、14 d和28 d；养护结束后破碎制样，分别测定充填体水化产物的物相组成及定量对比不同条件下的生成量；所用测试仪器为中国科学院过程工程研究所的AXIOS型X射线衍射仪和中国矿业大学(北京)充填实验室的STA449F3型同步热分析仪。STA449F3型同步热分析仪照片见图2。



图2 STA449F3型同步热分析仪照片

Fig. 2 Photo of STA449F3 type comprehensive thermal analyzer

表2 试验方案

Table 2 Test plan

Testing group	Testing No.	Mass concentration/%	Cement-tailings ratio	Sample condition	Curing age/d	Curing temperature/°C
First group	①	65, 70, 75	1:4, 1:6, 1:10	Testing block, purified pulp	7, 14, 28	5
	②	65, 70, 75	1:4, 1:6, 1:10	Testing block, purified pulp	7, 14, 28	20
Second group	③	70	1:4	Adding Na_2CO_3 , testing block, purified pulp	7, 14, 28	5
	④	70	1:4	Adding NaOH , testing block, purified pulp	7, 14, 28	5

2 结果与分析

2.1 充填体力学特征

尾砂胶结充填体试块分别在恒温恒湿养护箱和海尔冷柜中养护 7 d、14 d 和 28 d 后, 用 TYE-300D 型水泥胶砂抗折抗压试验机以 0.01 kN/s 的加载速率测量其单轴抗压强度, 试验结果见表 3。表 3 中, 强度为 0 表示在强度试验机上未检测到强度, 即强度 < 0.1 MPa。

由单轴抗压试验结果可知, 在确定尾砂、胶凝材料、水和养护条件的基础上, 一定范围内的灰砂比、质量浓度和养护龄期成为影响充填体强度的主要因素。采用灰色关联分析法, 结合不同条件下充填体试块单轴抗压强度表, 获取低温环境下充填体强度与各主要影响因素的关联程度, 判定各因素间关系强弱、大小和次序。

由表 3 可知, 低温养护下充填体试块强度均小于常温养护条件下充填体试块强度; 在一定强度范围内, 试块强度随着灰砂比、质量浓度、养护龄期的增大而增大。灰砂比为 1:4、1:6、1:10 时, 低温下 7 d 龄期充填体试块单轴抗压强度分别为常温下的 29.6%~37.6%、28.5%~44%、26.5%~52.8%; 14 d 龄期低温养护下充填体试块强度较常温养护下充填体试块强度增值高, 增值差分别为 0.53~0.62 MPa、0.17~0.37 MPa、0.1~0.12 MPa; 28 d 龄期内, 除灰砂比 1:4、质量浓度 75%、常温养护试块的强度增值为 0.08 MPa, 低温养护试块的强度增值

为 0.02 MPa 外, 其余相同条件下低温养护试块的强度增值均大于常温养护试块的强度增值。水泥熟料矿物与水发生水化反应生成水化产物, 其与尾砂形成致密网状结构支撑了充填体强度。由于温度会影响水化反应的速率与平衡, 因此低温养护试块较常温养护试块的早期强度差别悬殊; 而随着养护时间的延长, 水化反应逐渐向平衡移动, 反应速率逐渐减小, 低温下充填体试块内会产生大量水化产物, 导致充填体试块强度明显增大。

2.2 低温下充填体强度对各控制因素关联分析

采用灰色关联分析法寻求系统中各影响因素间的主要关系, 确定子序列对母序列的贡献程度, 提取系统主要影响因素。首先利用灰色关联度描述各影响因素, 其次对各灰色关联度排序, 最后得出对研究对象影响最大的因素。具体步骤如下:

1) 构建强度灰色关联模型

选定充填体试块单轴抗压强度为母序列, 记为 X_0 , 记第 i 个时刻的值为 $X_0^{(0)}(i)$, ($i=1, 2, \dots, n$)。则参考序列 X_0 可表示为:

$$X_0 = (X_0^{(0)}(1), X_0^{(0)}(2), \dots, X_0^{(0)}(n)) \quad (1)$$

灰砂比、质量浓度、养护龄期为子序列, 分别记为 X_1 、 X_2 、 X_3 , 记第 t 个子序列的第 i 个时刻的值为 $X_t^{(0)}(i)$, ($t=1, 2, \dots, m; i=1, 2, \dots, n$)。则参考序列 X_t 可表示为:

$$X_t = (X_t^{(0)}(1), X_t^{(0)}(2), \dots, X_t^{(0)}(n)) \quad (2)$$

由上述两组序列组成的原始序列矩阵为:

表 3 不同条件下充填体试块的单轴抗压强度

Table 3 Uniaxial compressive strength of filling body test blocks under different conditions

Cement-tailings ratio	Mass concentration/%	Strength(7 d)/MPa		Strength(14 d)/MPa		Strength(28 d)/MPa	
		20 °C	5 °C	20 °C	5 °C	20 °C	5 °C
1:4	65	1.20	0.41	1.43	1.17	1.68	1.50
	70	1.41	0.53	1.85	1.59	1.85	1.65
	75	2.09	0.62	2.49	1.4	2.71	2.55
1:6	65	0.64	0	0.7	0.51	0.84	0.81
	70	0.91	0.26	0.94	0.73	1.02	0.75
	75	1.18	0.52	1.32	0.72	1.61	1.15
1:10	65	0.31	0	0.33	0	0.37	0.29
	70	0.40	0.25	0.44	0.35	0.47	0.44
	75	0.53	0.28	0.53	0.44	0.62	0.50

$$X = \begin{bmatrix} X_0^{(0)}(1) & X_0^{(0)}(2) & \cdots & X_0^{(0)}(n) \\ X_1^{(0)}(1) & X_1^{(0)}(2) & \cdots & X_1^{(0)}(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_m^{(0)}(1) & X_m^{(0)}(2) & \cdots & X_m^{(0)}(n) \end{bmatrix} \quad (3)$$

式中： $X_t^{(0)}(i)$ 为第*t*个序列中进行第*i*时刻观测值。其中*t*(*t*=0, 1, 2, ..., *m*)为母因素(*t*=0)及子因素的编号；*i*(*i*=1, 2, ..., *n*)为观测点号；上角标(0)表示该矩阵是原始数据，未经任何变换。

为消除各因素量纲对计算结果的影响，对原始矩阵进行均值化处理：

$$X_t^{(1)}(i) = \frac{X_t^{(0)}(i)}{X_t^{(0)}(i)} \quad (4)$$

式中： $\overline{x_t^{(0)}(i)}$ 为数据列($x_t^{(0)}(1), x_t^{(0)}(2), \dots, x_t^{(0)}(n)$)均值，其中*t*(*t*=0, 1, ..., *m*)。

令 $\Delta_t(i) = |x_t^{(1)}(i) - x_0^{(1)}(i)|$ ，则有：

$$\Delta_{\max} = \max_i \left\{ \max_i |x_t^{(1)}(i) - x_0^{(1)}(i)| \right\} \quad (5)$$

$$\Delta_{\min} = \min_i \left\{ \min_i |x_t^{(1)}(i) - x_0^{(1)}(i)| \right\} \quad (6)$$

式中：*t*=1, 2, ..., *m*。

各子因素与母因素之间的关联系数为：

$$r_{t,i} = \frac{\Delta_{\min} + \Delta_{\max}}{\Delta_t(i) + \rho \Delta_{\max}} \quad (7)$$

子序列对母序列的关联度为：

$$r_t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{t,i} \quad (8)$$

式中：*t*=1, 2, ..., *m*；*i*=1, 2, ..., *n*； ρ 为分辨率系数，取值范围为(0, 1)，本文选取0.5^[5]。

2) 模型计算结果

根据各因素初始值，运用Excel软件计算出各

子因素与母因素间的关联系数，计算结果见表4。则充填体试块单轴抗压强度与灰砂比、质量浓度、养护龄期的灰色关联度分别为 $r_1=0.7758$ 、 $r_2=0.7105$ 、 $r_3=0.7399$ ，即低温下影响胶结充填体强度的最主要因素为灰砂比，其次为养护龄期，再次为料浆质量浓度。

由以上实验可知，寒区低温环境下充填体的早期强度往往仅能达到常温环境下充填体强度的30%~40%，严重制约采矿效率的提高。为了让充填料浆快速固结硬化，提高早期强度，考虑向料浆中掺外加剂。兼顾环保、经济等因素，本文选择碱性外加剂(Na_2CO_3 、 NaOH)作为水泥外加剂，以期提高充填体的早期强度。含不同外加剂，养护龄期为7 d、14 d、28 d的充填体的单轴抗压强度如图3所示。

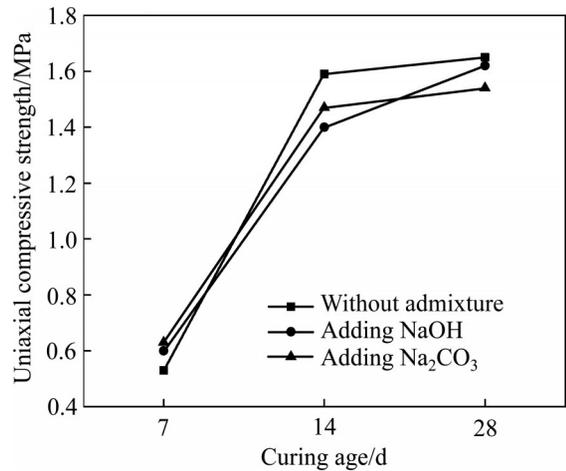


图3 掺不同外加剂的胶结充填体试块强度演变
Fig. 3 Strength evolution of cemented filling body test blocks with different admixtures

表4 各子因素与母因素之间的关联系数

Table 4 Correlation coefficients between sub-factors and maternal factors

Subsequence	Correlation coefficient								
r_{1j} (<i>j</i> =1-27)	0.557	0.602	0.6407	0.618	0.752	0.960	0.670	0.823	0.846
	0.975	0.670	0.7803	0.950	0.856	0.864	0.670	0.906	0.996
	0.718	0.641	0.3908	0.796	0.840	0.612	0.854	0.996	0.963
r_{2j} (<i>j</i> =1-27)	0.785	0.835	0.8655	0.578	0.668	0.790	0.578	0.663	0.652
	0.647	0.512	0.5928	0.860	1.000	0.958	0.578	0.715	0.738
	0.523	0.49	0.3374	0.873	0.978	0.710	0.710	0.770	0.776
r_{3j} (<i>j</i> =1-27)	0.908	0.8102	0.750	0.752	0.960	0.818	0.752	0.950	0.981
	0.624	0.4833	0.538	0.904	0.898	0.907	0.598	0.779	0.845
	0.779	0.6891	0.408	0.686	0.656	0.926	0.491	0.535	0.555

由图 3 可知, 与不掺外加剂相比, 低温下掺 Na_2CO_3 的 7 d 龄期充填体试块单轴抗压强度为 0.6 MPa, 强度提高约 13.2%; 掺加 NaOH 的充填体试块 7 d 龄期时单轴抗压强度为 0.63 MPa, 强度提高约 18.9%; 但掺入这两种外加剂之后, 两种试块 14 d 和 28 d 龄期时单轴抗压强度均有所降低。

2.3 水化产物分析

1) XRD 分析

对上述水泥净浆进行 XRD 测试得到 XRD 谱。借助 MDI Jade 6.0 软件导出 XRD 谱的寻峰报告, 通过《无机非金属材料图谱手册》等相关实验资料分析物相。图 4(a)、(b) 所示分别为 20 °C、5 °C 下未掺外加剂 7 d 龄期水泥净浆试样的 XRD 谱, 图 4(c)、(d) 所示分别为 5 °C 下掺 Na_2CO_3 、NaOH 外加剂 7 d

龄期水泥净浆试样的 XRD 谱。

由 XRD 谱可知: 水泥净浆的主要物相有钙矾石(Aft)、羟钙石($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 CH)、石英(SiO_2)、水化硅酸钙(C-S-H)、方解石(CaCO_3)和白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)等。衍射峰强度最强的物相为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 其次为 SiO_2 , 两种物相均为水泥干料中固有的成分; Aft、CH、 CaCO_3 和 C-S-H 来自水泥水化反应。结合寻峰报告和 XRD 谱中可以看出, 低温养护条件下, 龄期为 7 d 时, 没有出现 Aft 衍射主峰, 在 $d=0.308 \text{ nm}(29.3^\circ)$ 处出现了 C-S-H 衍射特征主峰, 峰强为 3.5%; 在龄期为 14 d、28 d 时, 低温养护的试样的 XRD 谱中也出现了 Aft 的一些衍射特征峰, 但均没有出现衍射主峰; C-S-H 衍射特征峰的强度分别为 4.9%、5.3%。而常温养护条件下, 龄期为 7 d 时, 在 $d=0.972 \text{ nm}(9.1^\circ)$ 和 $d=0.387 \text{ nm}(22.9^\circ)$ 处出现了 Aft 衍射特征峰, C-S-H 衍射特征

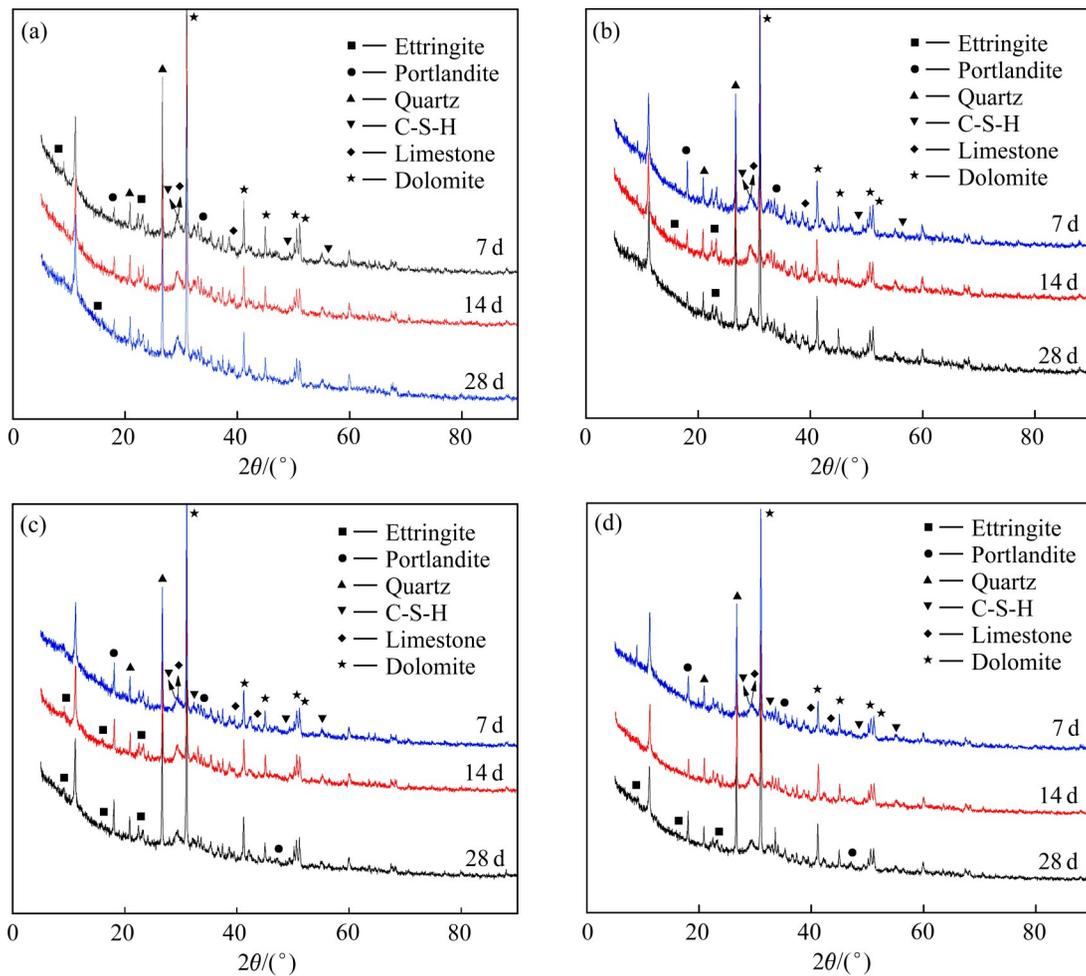


图 4 养护龄期为 7 d 时水泥净浆试样的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of cement paste samples at curing age of 7 d: (a) At 20 °C without admixture; (b) At 5 °C with no admixture; (c) At 5 °C with Na_2CO_3 ; (d) At 5 °C with NaOH

主峰强度为5.0%；在龄期为14 d、28 d时，C-S-H衍射特征主峰强度分别为5.2%、5.8%。与常温养护的试样相比，低温养护的试样中只生成了少量的AFt和C-S-H，AFt对其早期强度有主要影响，宏观下表现为低温环境下充填体不能快速地固结硬化，强度较低。

低温养护条件下，在掺外加剂的水泥净浆试样的XRD谱中，AFt、C-S-H凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 等水化产物的衍射峰比较明显。由图4(c)、(d)可知，掺外加剂后养护7 d的水泥净浆试样的XRD谱中出现了AFt的衍射特征主峰，表明掺外加剂的水泥净浆中生成了更多的钙矾石，进而提高了充填体的早期强度；但AFt的衍射特征主峰在中后期逐渐消失，这是由于中后期产生了包含多种少量杂质离子的固溶体而导致AFt结晶度下降。

2) 热分析

实验所用仪器为中国矿业大学(北京)充填实验

室的STA449F3型同步热分析仪，采用高纯氮气为保护气，设置开始温度为50℃，结束温度为900℃，恒定升温速率为10 K/min，每次热分析实验的试样质量为 (10 ± 1) mg。对含不同外加剂的水泥净浆试样进行热分析实验，得到试样在热分析过程中的热分析特性曲线。图5(a)所示为5℃下掺不同外加剂的水泥净浆7 d龄期试样的TG-DSC曲线，图5(b)、(c)、(d)所示分别为7 d、14 d、28 d龄期试样在热分析过程中的TG-DTG曲线。

由图5(a)可知，掺外加剂水泥净浆试样的失重过程与无外加剂水泥净浆试样类似，其TG-DSC曲线均存在5个吸热峰，第一、第二吸热峰对应试样中的水泥水化产物AFt和C-S-H受热脱去结合水，第三吸热峰对应Friedel盐或钙矾石转变为的低硫型水化产物脱水，第四吸热峰对应水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱去结构水，第五吸热峰对应试样中的白云石和水

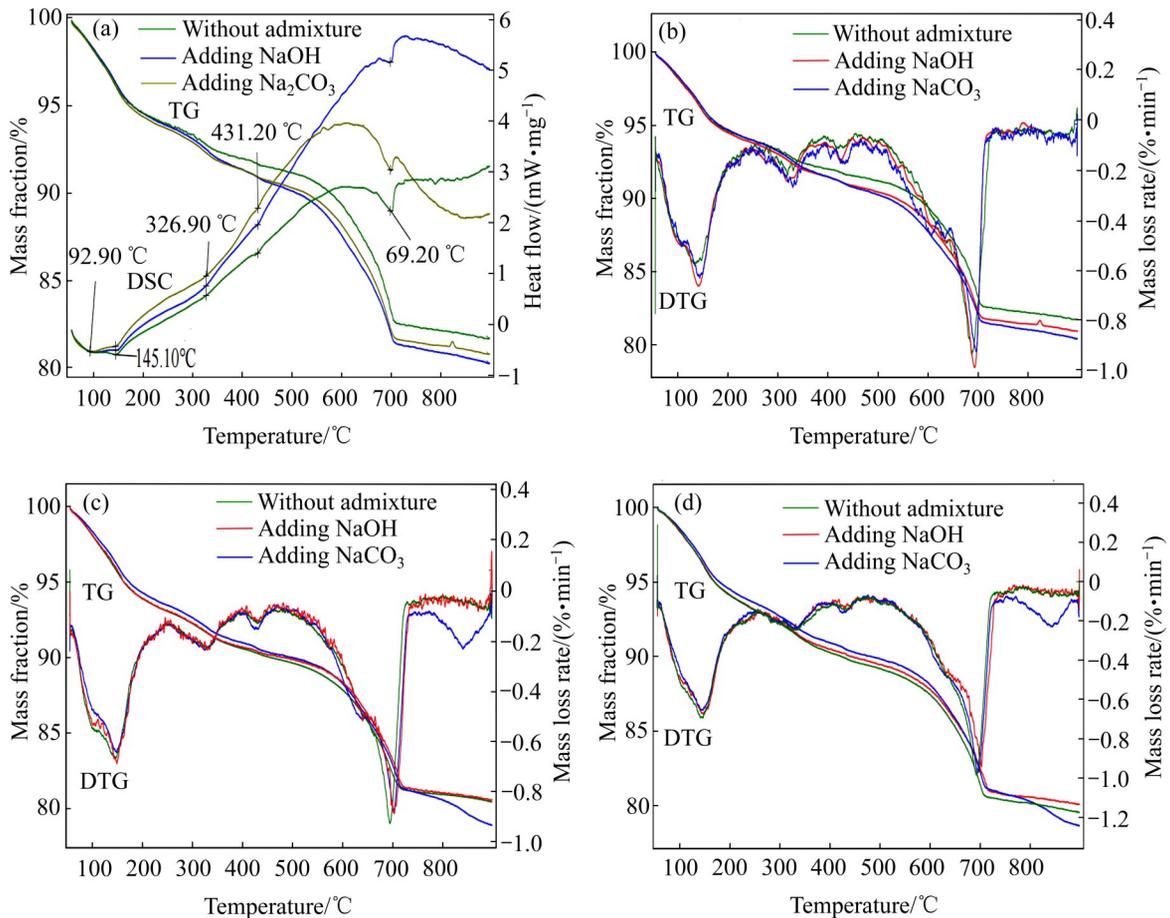


图5 掺不同外加剂的水泥净浆试样在不同养护龄期的TG-DSC和TG-DTG曲线

Fig. 5 TG-DSC and TG-DTG curves of cement paste samples mixed with different admixtures at 5 °C and different curing ages: (a) TG-DSC curves at curing age of 7 d; (b) TG-DTG curves at curing age of 7 d; (c) TG-DTG curves at curing age of 14 d; (d) TG-DTG curves at curing age of 28 d

化产物碳化生产的 CaCO_3 受热分解。

由图5(b)可知, 掺外加剂7 d龄期水泥净浆试样的DTG曲线共存在4个明显的失重峰, 与无外加剂7 d龄期水泥净浆试样类似, 第一失重阶段对应试样中的化学结合水受热失水、水泥水化产物AFt和C-S-H受热脱去结合水, 第二失重阶段对应Friedel盐或钙矾石转变为的低硫型水化产物脱水, 第三失重阶段对应水化产物CH脱去结构水, 第四失重阶段对应试样中白云石和水化产物碳化生产的 CaCO_3 受热分解, 该阶段质量损失最大。掺外加剂试样TG曲线位于无外加剂试样TG曲线的下方, 且前者失重峰大于后者, 表明掺外加剂后7 d龄期水泥净浆试样中生成了更多的水化产物。

由图5(c)和(d)可知, 14 d和28 d龄期时, 掺 Na_2CO_3 试样会在800~900 °C时出现一个新的失重峰, 可能对应某种水化产物受热分解, 但具体是哪种水化产物, 还有待进一步研究。随着龄期延长, 14 d和28 d龄期时掺外加剂试样TG曲线逐渐移位至无外加剂试样TG曲线的上方, 且掺外加剂试样失重峰小于无外加剂试样, 表明掺外加剂后对中后期的水化反应不利。这两种外加剂对水泥水化影响的解释将结合SEM观测结果进行。

3) SEM观测分析

实验所用仪器为中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室的JSM-7001F热场发射扫描电子显微镜(湿法), 扫描电镜分辨率为2 nm (30 kV)/3.0 nm(1 kV), 加速电压为0.5~30 kV。对不同质量浓度、灰砂比、养护龄期的充填体进行SEM观测实验, 分析尾砂充填体SEM像中各种水化产物的种类、形貌及分布状况。由于篇幅有限, 本文只展示质量浓度为70%、灰砂比1:4、龄期为7 d的充填体SEM像。图6~8所示分别为不掺外加剂的充填体SEM像、掺 Na_2CO_3 的充填体SEM像和掺NaOH的充填体SEM像。

对充填体进行SEM观测分析, 结果表明充填体微观结构主要存在尾砂颗粒、水化产物C-S-H凝胶、钙矾石和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等。低温环境下充填体在固结过程中, 主要变化是水化产物的含量及水化产物与水化产物之间、水化产物与尾砂颗粒之间形成的微观结构变化。这种微观结构的变化导致了充填体宏观强度的差异。

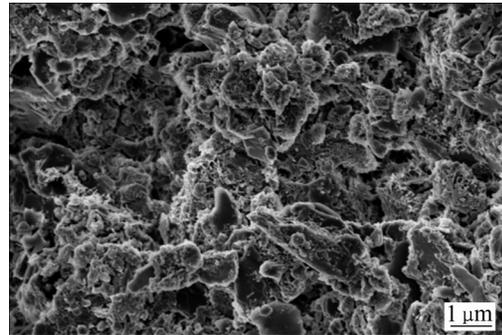


图6 不掺外加剂的充填体SEM像

Fig. 6 SEM image of filling body without admixture

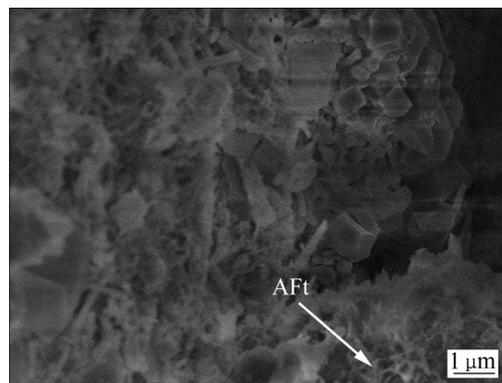


图7 掺 Na_2CO_3 的充填体SEM像

Fig. 7 SEM image of filling body dropped with Na_2CO_3

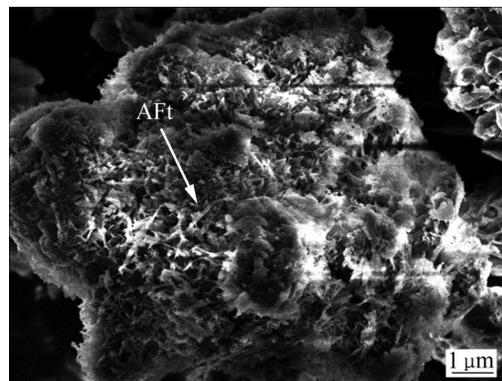


图8 掺NaOH的充填体SEM像

Fig. 8 SEM image of filling body dropped with NaOH

4) 低温下尾砂胶结充填体固结过程分析

本文在充填体SEM扫描试验结果基础上, 根据胶凝材料水化反应的不同时期, 将低温下尾砂胶结充填体固结过程划分为三个阶段, 分别如图9(a)、(b)、(c)所示, 以反映固结过程中水化产物含量变化及水化产物与尾砂颗粒之间的相互关系, 进一步在微观层面解释充填体的强度变化。

第一阶段对应水化反应早期(0~7 d), 该阶段充

充填体中分布有分散的尾砂颗粒和水泥颗粒；水泥颗粒水化开始生成钙矾石，生成量小，XRD谱中没有发现钙矾石衍射主峰；钙矾石触角向尾砂颗粒方向生长，与尾砂颗粒开始搭接，分散小团絮状的C-S-H凝胶逐步从孔隙水溶液中结晶析出。第二阶段为水化中期(7~14 d)，水泥继续水化；钙矾石和C-S-H凝胶进一步生成，尾砂颗粒与钙矾石明显搭接，钙矾石的触角也相互搭接，同时C-S-H凝胶生成量增加，水化产物之间初步形成结构，使颗粒不易错动。第三阶段对应水化反应后期(14~28 d)，钙矾石基本生成完毕，C-S-H凝胶大量增加，缠绕包裹了一定长度的钙矾石，覆盖在尾砂颗粒表面或充填内部孔隙(见图9(c))。

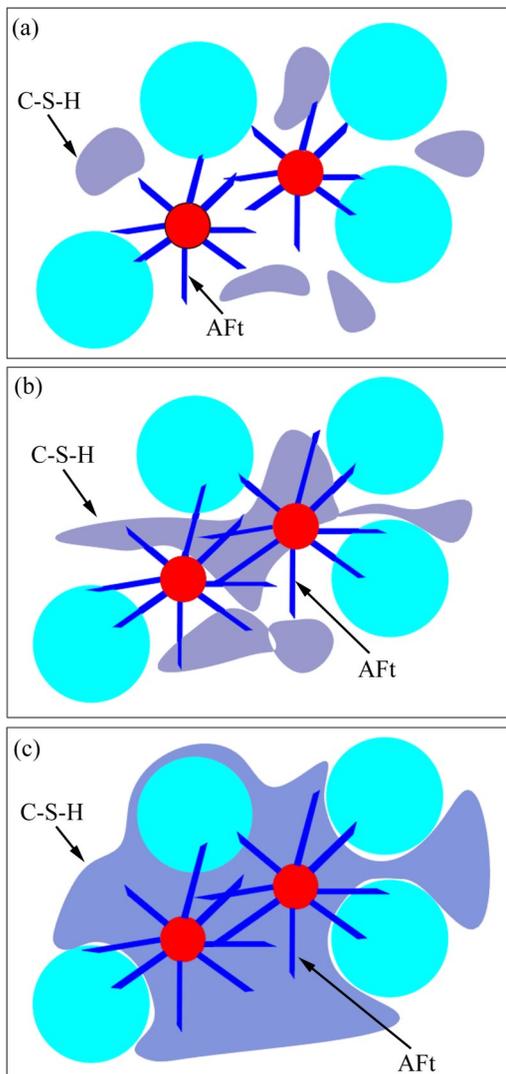


图9 低温下尾砂胶结充填体固结过程

Fig. 9 Consolidation process of CTB at low temperature: (a) Curing age of 0-7 d; (b) Curing age of 7-14 d; (c) Curing age of 14-28 d

与无外加剂的充填体相比，掺 Na_2CO_3 的充填体试块在7 d龄期时尾砂颗粒表面覆盖了较多的水化产物，这是由于 Na_2CO_3 易和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应生成难溶于水的 CaCO_3 沉淀，加速水泥水化作用。另外，料浆中 Na^+ 和 OH^- 显著增加，相当于在水溶液中加入了解度高的 NaOH ，强碱速溶于混凝土液相中，降低了 Ca^{2+} 浓度，水泥中的熟料矿物水化加快；但早期水化产物过多过快地生成，使水化产物分布不均，彼此间镶嵌不良，易造成较多局部大孔，并且早期生成这些较多的水化产物包裹了未水化水泥颗粒，妨碍了后期水化所必需的离子迁移和扩散，使中后期水化进程变缓。同时，早期水化形成较多的局部大孔得不到足量中后期水化产物的填充，因此掺 Na_2CO_3 对充填体中后期的强度增长不利。

掺 NaOH 的充填体试块，在7 d龄期时生成了大量的水化产物AFt覆盖尾砂颗粒表面；掺 NaOH 除了可以降低 Ca^{2+} 浓度，加快水泥中的熟料矿物水化外，还能使料浆中 Al^{3+} 浓度大大增加，且提供大量的 OH^- 离子，对钙矾石结构单元的形成十分有利，因此其早期强度较高；但是高碱度环境会使水化产物C-S-H凝胶变得不稳定且被破坏，还会降低C-S-H凝胶的硅钙比、聚合度及结构组成，因此掺 NaOH 对充填体中后期的强度增长不利。

3 结论

1) 相比常温下养护的尾砂胶结充填体试块，低温下养护的尾砂胶结充填体试块的强度偏低，其中早期强度的降幅最大；采用灰色关联模型计算低温下试块强度与各主要因素的关联程度，发现灰砂比的影响最大，其次为养护龄期，最后是质量浓度。

2) 低温下无外加剂的7 d龄期水泥净浆试样XRD谱中没有出现AFt的衍射特征主峰，C-S-H的主特征峰均低于同龄期常温养护试样的主特征峰；低温下掺外加剂的7 d龄期水泥净浆试样XRD谱中出现AFt衍射特征主峰，有利于充填体试件强度提高。

3) 掺外加剂的水泥净浆试样的失重过程与无外加剂试样类似，其TG-DSC曲线存在5个吸热峰，DTG曲线存在4个明显的失重峰；低温下7 d龄期

时,掺外加剂试样的TG曲线位于无外加剂试样的TG曲线下方,且失重峰大于无外加剂试样,表明掺外加剂试样生成了更多水化产物。

4)将低温下尾砂胶结充填体固结过程划分为三个阶段;与不掺外加剂的充填体相比,掺 Na_2CO_3 、 NaOH 的7d龄期充填体尾砂颗粒表面生成了大量水化产物,极大提高了充填体试块早期强度,但不利于中后期强度增长。

REFERENCES

- [1] 赵康,黄明,严雅静,等.不同灰砂比尾砂胶结充填材料组合体力学特性及协同变形研究[J].岩石力学与工程学报,2021,40(S1):2781-2789.
- ZHAO Kang, HUANG Ming, YAN Ya-jing, et al. Mechanical properties and synergistic deformation characteristics of tailings cemented filling assembled material body with different cement-tailings ratios[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2021, 40(S1): 2781-2789.
- [2] 张金,马聪,金爱兵,等.胶结充填体强度特性试验研究[J].矿业研究与开发,2021,41(2):124-129.
- ZHANG Jin, MA Cong, JIN Ai-bing, et al. Experimental study on strength properties of cemented backfill[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(2): 124-129.
- [3] 姜立春,苏勇.胶结充填体矿柱失稳的临界爆破速率理论模型及应用[J].中国有色金属学报,2019,29(11):2663-2670.
- JIANG Li-chun, SU Yong. Theoretical model and application of critical blasting vibration velocity for instability of cemented backfill pillar[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(11): 2663-2670.
- [4] 刘志强,宋朝阳,纪洪广,等.深部矿产资源开采矿井建设模式及其关键技术[J].煤炭学报,2021,46(3):826-845.
- LIU Zhi-qiang, SONG Zhao-yang, JI Hong-guang, et al. Construction mode and key technology of mining shaft engineering for deep mineral resources[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 826-845.
- [5] 刘超,韩斌,孙伟,等.高寒地区废石破碎胶结充填体强度特性试验研究与工业应用[J].岩石力学与工程学报,2015,34(1):139-147.
- LIU Chao, HAN Bin, SUN Wei, et al. Experimental study of strength of backfillings of cemented rock debris and its application under low temperature condition[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(1): 139-147.
- [6] RAN Y, LI X, CHENG G, et al. Distribution of permafrost in China: An overview of existing permafrost maps[J]. Permafrost and Periglacial Processes, 2012, 23(4): 322-333.
- [7] HARRIS S A. Permafrost[EB/OL]. [2016-02-20]. <http://www.thecanadianencyclopedia.ca/en/article/permafrost/>.
- [8] 吴晓燕,平措.西藏高原草地生态系统及其生态修复研究[J].环境保护科学,2021,47(1):109-114.
- WU Xiao-yan, PING Cuo. Study on grassland ecosystem and its ecological restoration in Tibetan Plateau[J]. Environmental Protection Science, 2021, 47(1): 109-114.
- [9] 杜昊霖,王莺,王劲松,等.青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评估[J].环境科学,2021,42(9):4422-4431.
- DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of soil heavy metals in typical watersheds of the Qinghai-Tibet plateau[J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4422-4431.
- [10] 姜海强.低温环境下膏体材料流动与力学特性实验研究[D].徐州:中国矿业大学,2016.
- JIANG Hai-qiang. Flowability and mechanical properties of cemented paste backfill in sub-zero environments[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016.
- [11] 王勇,吴爱祥,王洪江,等.低温对某铜矿膏体充填早期强度影响及工程建议[J].工程科学学报,2018,40(8):925-930.
- WANG Yong, WU Ai-xiang, WANG Hong-jiang, et al. Effect of low temperature on early strength of cemented paste backfill from a copper mine and engineering recommendations[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(8): 925-930.
- [12] FALL M, CÉLESTIN J C, POKHAREL M, et al. A contribution to understanding the effects of curing temperature on the mechanical properties of mine cemented tailings backfill[J]. Engineering Geology, 2010, 114(3/4): 397-413.
- [13] JIANG H, FALL M, CUI L. Freezing behaviour of cemented paste backfill material in column experiments[J]. Construction and Building Materials, 2017, 147: 837-846.
- [14] 赵国彦,马举,彭康,等.基于响应面法的高寒矿山充填配比优化[J].北京科技大学学报,2013,35(5):559-565.
- ZHAO Guo-yan, MA Ju, PENG Kang, et al. Mix ratio optimization of alpine mine backfill based on the response surface method[J]. Journal of University of Science and

- Technology Beijing, 2013, 35(5): 559–565.
- [15] 赵国彦, 周礼, 马举, 等. 低温高寒环境下尾砂胶结充填体强度特性研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(3): 24–26, 30.
ZHAO Guo-yan, ZHOU Li, MA Ju, et al. Study on strength properties of cemented tailings backfill under low temperature condition[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(3): 24–26, 30.
- [16] 关士良, 李宗楠, 许文远, 等. 甲玛铜矿胶结充填体低温水化特征及其强度规律[J]. 中国矿业, 2019, 28(8): 135–140.
GUAN Shi-liang, LI Zong-nan, XU Wen-yuan, et al. Hydration characteristics and strength rules of low temperature cemented backfill in Jiama copper mine[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(8): 135–140.
- [17] 李洪宝, 甘德清, 鄂鑫雨, 等. 尾砂粒度对充填体早期强度影响的试验研究[J]. 金属矿山, 2021(3): 34–39.
LI Hong-bao, GAN De-qing, E Xin-yu, et al. Experimental study on the effect of tailings particle size on early strength of cement paste backfill[J]. Metal Mine, 2021(3): 34–39.
- [18] 张光存, 杨志强, 高谦, 等. 利用磷石膏开发替代水泥的早强充填胶凝材料[J]. 金属矿山, 2015(3): 194–198.
ZHANG Guang-cun, YANG Zhi-qiang, GAO Qian, et al. Development of early strength filling cementing material with phosphogypsum as substitute of traditional cement[J]. Metal Mine, 2015(3): 194–198.
- [19] 杨晓炳, 高谦, 王永定, 等. 早强剂对固结粉胶凝材料混合骨料充填体强度的影响[J]. 金属矿山, 2020(9): 48–53.
YANG Xiao-bing, GAO Qian, WANG Yong-ding, et al. Effects of early strength accelerators on the strength of filling body comprised of consolidated powder and mixed aggregate[J]. Metal Mine, 2020(9): 48–53.
- [20] 张丰, 白银, 蔡跃波, 等. 5 °C时掺低温早强剂水泥的早期水化及微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 211–221.
ZHANG Feng, BAI Yin, CAI Yue-bo, et al. Early hydration and microstructure of cement pastes mixed with low-temperature early strength accelerator at 5 °C [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(2): 211–221.
- [21] 郑娟荣, 孙恒虎. 矿山充填胶凝材料的研究现状及发展趋势[J]. 有色金属(矿山部分), 2000, 52(6): 12–15.
ZHENG Juan-rong, SUN Heng-hu. Research situation and development trend of filling cementing materials in mines[J]. Nonferrous Metals (Mining), 2000, 52(6): 12–15.
- [22] 李雪珍. 掺早强剂全尾砂胶结充填体的动静态力学特性试验[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
LI Xue-zhen. Experimental on the static and dynamic properties of the early strength agent doped full tailings cemented backfill[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [23] 侯运炳, 魏书祥, 王炳文. 尾砂固结排放技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016.
HOU Yun-bing, WEI Shu-xiang, WANG Bing-wen. Tailings consolidation and discharge technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016.
- [24] 刘文永, 陈芹芹, 李振伟, 等. 复合激发剂对矿渣水泥强度影响的研究[J]. 中国建材科技, 2008, 17(5): 93–95.
LIU Wen-yong, CHEN Qin-qin, LI Zhen-wei, et al. Study on alkalinization-sodium and basic-salt sodium's adding multi-component activator Influence to slag cement's strength[J]. China Building Materials Science & Technology, 2008, 17(5): 93–95.
- [25] 刘树龙, 王发刚, 李公成, 等. 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[J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2724–2736.
LIU Shu-long, WANG Fa-gang, LI Gong-cheng, et al. Optimization of mixture ratio and microstructure influence mechanism of composite filling slurry based on response surface method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2724–2736.

Experimental study on consolidation characteristics of tailings cemented backfill in alpine regions

WANG Bing-wen¹, GAN Su¹, DONG Ping-bo¹, WANG Rui-zhong¹, LI Qian-long¹, GAO Li-jing²

(1. School of Energy and Mining Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Huaneng Coal Technology Research Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: The introduction of filling technology into alpine regions can effectively reduce mining damage to the environment. Aiming at the lack of research on the mechanical properties and consolidation mechanism of the tailings cemented backfill at low temperature, the experiments of uniaxial compression, XRD analysis, thermal analysis and SEM observation were carried out to study the filling body specimens under curing at 5 °C, the strength evolution law and consolidation mechanism of cemented filling body in low temperature environment were analyzed and discussed from characterization and quantification. The results show that low temperature has a greater impact on the early strength of tailings cemented filling body, among which the main factors are in descending order: cement-tailings ratio, curing age, mass concentration. The main diffraction characteristic peaks of AFt and CSH of cement paste at low temperature are lower than those at room temperature. There is no main diffraction characteristic peak of AFt for cement paste without admixtures at 7 d age, the diffraction characteristic main peak of AFt for cement paste with admixtures at 7 d age appears, which is conducive to the improvement of the early strength of the filling body. At low temperature, the TG-DSC and DTG curves of cement paste with or without admixtures are similar, with 5 endothermic peaks and 4 weight loss peaks. At 7 d age, the TG curve of cement paste with admixtures is below the TG curve of cement paste without admixtures. The weight loss peaks of cement paste with admixtures are also greater than those of the cement paste without admixtures, which is conducive to the early generation of more hydration products in the filling body. In a low temperature environment, the additions of Na₂CO₃ and NaOH can significantly increase the early strength of the filling body, but it is not conducive to the mid-to-late strength growth.

Key words: cemented filling body; alpine regions; consolidation; hydration product; admixture

Foundation item: Project(2018YFC0808403) supported by the National Key Research Development Program of China

Received date: 2021-07-14; **Accepted date:** 2021-09-09

Corresponding author: WANG Bing-wen; Tel: +86-13693006633; E-mail: wbw@cumtb.edu.cn

(编辑 何学锋)