

# 膏体充填材料配比试验与水化反应机理研究

张若江<sup>1</sup>, 张新国<sup>2</sup>, 白继文<sup>2</sup>, 李秀山<sup>3</sup>

(1. 淄博矿业集团 生产技术处, 山东 淄博 255200;

2. 山东科技大学 矿山灾害预防控制教育部重点实验室, 山东 青岛 266590;

3. 淄博矿业集团 岱庄煤矿, 山东 济宁 272175)

**摘要:**针对目前我国建筑物下、铁路下、水体下压煤现状,结合煤矿固体废弃物煤矸石和电厂粉煤灰造成的环境污染情况,从淄博矿业集团岱庄煤矿的生产实际出发,对膏体充填材料进行了优化配比试验及水化反应机理研究。结果表明:配比 P10 可作为最优配比试验结果,即胶结料:粉煤灰:煤矸石为 1 : 4 : 6,质量浓度为 74%;膏体材料不同龄期的 XRD 衍射图谱表明水化产物主要是 CH(氢氧化钙)、AFt(钙矾石)和 C-S-H(硅酸钙)凝胶,不同龄期水化产物中各物质相对含量不一样;扫描电镜表明膏体材料水化 8 h 已经生成了一定量的钙矾石,1 d 可见片状物质的 C-S-H 凝胶,水化 7 d 后局部生成大块的棱柱状凝胶。

**关键词:**矸石膏体;均匀设计;配比试验;水化反应

中图分类号:TD853.34

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)06-0062-07

## Research on Proportion Test and Hydration Mechanism of Paste Filling Material

ZHANG Ruojiang<sup>1</sup>, ZHANG Xinguo<sup>2</sup>, BAI Jiwen<sup>2</sup>, LI Xiushan<sup>3</sup>

(1. The Office of Production & Technique, Zibo Mining Group Co. Ltd, Zibo, Shandong 255200, China;

2. Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control, Ministry of Education, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

3. Daizhuang Coal Mine, Zibo Mining Group Co. Ltd, Jining, Shandong 272175, China)

**Abstract:** According to the situation of coal under building, railway, water and the environmental pollution of coal gangue and fly ash, the optimization proportion test and hydration mechanism about paste filling material are analyzed based on the actual situation of gangue paste backfilling in Zibo Mining Group Co. Ltd. The research results show that the most optimized proportion experiment result is P10, that is, the ratio is 1 : 4 : 6 of cementing material, fly ash and coal gangue, and the mass concentration is 74%; the XRD (X-ray diffraction) map of paste material in different ages shows that the main hydrous materials are CH, AFt and C-S-H, whose comparative proportion is different; the scanning electron microscope (SEM) graphs show that the right amount of AFt has been produced in 8 hours; pieces of C-S-H can be seen in 1 day and large of cylindrical C-S-H can be found in seven days.

**Key words:** gangue paste; uniform design; proportion test; hydration reaction

随着我国煤炭资源的日益减少,建筑物下、铁路下、水体下和承压水上压煤开采成为目前我国煤炭行业面临的主要技术难题。长期以来,我国压煤开采主要采用条带法开采、村庄搬迁等方式,采出率仅为 40%~60%,资源浪费严重<sup>[1-3]</sup>。煤矿矸石山占用大量耕地,电厂粉煤灰严重影响空气质量。膏体充填开采作为“绿色开采”体系的重要组成部分,既解决“三下一上”压煤开采,又解决了环境污染问题。矸石膏体充填开采体

收稿日期:2012-08-26

基金项目:国家自然科学基金项目(50874070);山东省自然科学基金项目(Y2008F01);山东省高等学校科技计划项目(J11LE14);山东科技大学“群星”计划项目(2010AZZ023)

作者简介:张若江(1962—),男,山东滨州人,工程师,主要从事煤矿生产及管理工作。E-mail:zrj-096@126.com

系主要由三部分组成,即充填材料、充填工艺与设备、采动岩层控制理论,其中充填材料是膏体充填开采体系的核心,目前对于充填工艺与设备、采动岩层控制理论已有较深入的研究<sup>[4-5]</sup>,但对于充填材料配比试验与水化反应机理研究较少<sup>[6]</sup>,充填材料合理的级配对充填质量的优劣、充填成本的高低及控制地表沉陷的效果起着决定性作用<sup>[7-8]</sup>。

## 1 试验材料选择

### 1.1 煤矸石

试验所用的煤矸石选自岱庄煤矿矸石山,经过二级破碎,矸石骨料最大粒径 $\leq 25$  mm,对其进行了筛分试验,矸石粒度分布如图 1 所示。

在膏体充填材料中,细骨料的比例对充填管道输送性能影响非常大,如果缺少一定量的细骨料或超细骨料,料浆在输送过程中很容易产生离析、沉淀。由粒度分布图知,经破碎的矸石绝大部分粒径为 0.1~13.2 mm,个别粒度达到 20~25 mm,5~25 mm 占 37.94%,小于 5 mm 部分占 61.02%,根据充填材料制备的要求:最大粒度小于 25 mm,小于 5 mm 的比例要达到 40%,二级破碎石基本符合要求。在组成膏体物料中,必须有足够的细粒级含量和超细粒级含量。细粒级含量是用来填满粗颗粒之间的空隙,而超细粒级的比表面积大,有足够的饱水性,它们与水分子结合后分布于粗颗粒之间,从而保证了膏体充填材料的和易性和结构面上固体颗粒之间的稳定性,使得膏体充填材料在静止时有足够的塑性保持其三维结构。

### 1.2 粉煤灰

粉煤灰采自岱庄煤矿矸石电厂。在管道输送中加入粉煤灰,一个作用是增加料浆细料的含量,易于料浆颗粒均匀分布,另一个原因是利用粉煤灰的润滑作用。试验所用激光粒度分析仪为 Mastersizer 3000,扫描角度  $0.015^\circ \sim 144^\circ$ ,数据采集速率 10 kHz,采用自动对光 Mie 与 Fraunhofer 分析方法;扫描式电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)为日立 S-4800 电子显微镜,加速电压为 0.5~30 kV,电子枪为冷场发射电子源,放大倍率为 30~800 000 倍。激光粒度分析如图 2 所示,扫描电镜分析如图 3 所示。激光粒度分析仪和扫描电镜分析得知,使用粉煤灰颗粒较粗,含炭量较高,球状玻璃微珠量少,蜂窝状或块状颗粒较多,对管道润滑作用一般。

### 1.3 胶结料

胶结料选用普通 32.5# 硅酸盐水泥,主要成分硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸钙、铁铝酸钙和石膏。硅酸三钙含量 50% 左右,有时甚至高达 60%;硅酸二钙含量一般为 20%;其他成分有石灰、氧化铁及氧化铝等,是制造水泥时煅烧的主要熔剂,对水泥强度不产生影响。

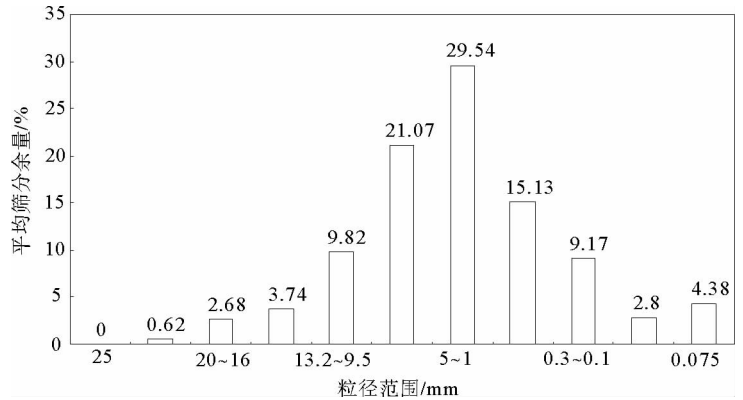


图 1 矸石粒径分布柱状图

Fig. 1 Histogram distribution of coal gangue particle size

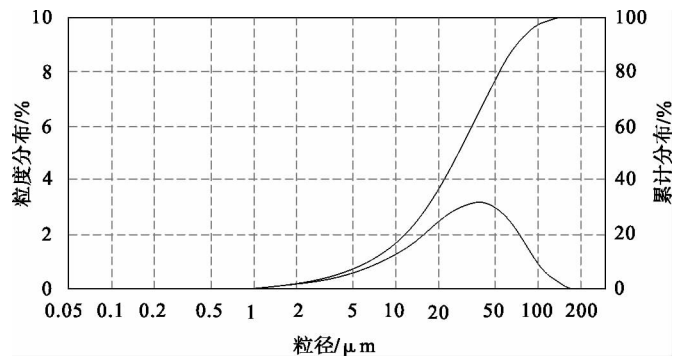


图 2 电厂粉煤灰激光粒度分析图

Fig. 2 Laser particle size analysis diagram of fly ash

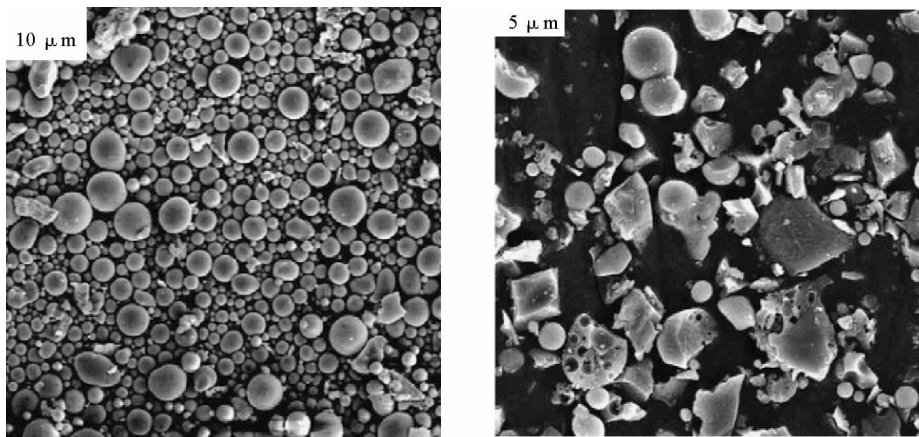


图 3 电厂粉煤灰扫描电镜图

Fig. 3 SEM diagram of power plant fly ash

## 2 试验方案设计

### 2.1 试验方法选择

试验采用均匀设计法,试验配制膏体所用的充填材料为煤矸石、粉煤灰和胶结材料,它们的含量是影响膏体性能的首要因素。除这三因素外,膏体充填材料的质量浓度也会对膏体性能产生影响。因此本次试验选择这四个参数作为影响膏体性能的因素。

胶结材料、粉煤灰和煤矸石含量的大小可用其质量之比来表示,把胶结材料作为基数 1,则粉煤灰和煤矸石可用相应的比值数来表示,这样在均匀设计时可不对胶结材料进行水平的设置,使均匀设计因素数减少一个。根据以往配比经验,粉煤灰与胶结材料质量之比取 2~8,煤矸石与胶结材料质量之比取 4~10,质量浓度取 72%~78%。试验采用混合水平进行设计,煤矸石与胶结材料的比值取 7 个水平,粉煤灰与胶结材料比值取 7 个水平,质量浓度取 4 个水平,共做 28 次试验<sup>[9]</sup>。

### 2.2 试验方案建立

在上述因素、水平的基础上,应用均匀设计软件(Uniform Design Version 3.0)混合水平设计,建立了相应试验方案如表 1 所示,均匀设计偏差  $D=0.2455$ 。

## 3 试验结果分析

试验测定了膏体塌落度、分层度、泌水率、凝结时间和各龄期的单轴抗压强度<sup>[10-11]</sup>,试验结果如表 2 所示。从表 2 分析可知,为保证膏体良好的输送性能,塌落度应当不小于 20 cm,可以发现 p03, p04, p07, p08, p11, p12, p20, p28 不符合要求;理论上膏体的分层度为 0,但是实际中要求膏体的分层度小于 2 cm,发现 p01, p02, p05, p06, p09, p13, p14, p21 不符合要求。根据充填采矿生产要求,膏体需要一定的早期强度,一般为 0.1 MPa,则 p15, p16, p17, p18, p19, p20, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28 均达不到要求。从上面三因素综合分析可知,配比 p10 符合要求,即胶结料:粉煤灰:煤矸石为 1:4:6,质量浓度为 74%。

## 4 膏体水化机理分析

充填材料加水拌合后即发生一系列的物理化学反应,形成具有一定强度的硬化体,硬化体的力学性能与水化产物、微结构有密切关系,水化产物和微结构随水化过程的进行不断变化<sup>[12-14]</sup>。因此,研究膏体水化硬化过程,可从胶结材料水化产物和微观结构两个方面进行。选取 p10 号样品,按标准稠度制成胶结材料净浆试件,试件在标准养护箱中养护 8 h, 1 d, 3 d 和 7 d,将制作好的净浆试块在规定的龄期内进行水化产物和微观结构分析。

表 1 膏体配比设计方案

Tab.1 Proportioning uniform design of paste

试验号	影响因素			试验号	影响因素		
	粉煤灰:胶结材料	煤矸石:胶结材料	质量浓度/%		粉煤灰:胶结材料	煤矸石:胶结材料	质量浓度/%
p01	2.0	4.0	72.0	p15	5.0	4.0	76.0
p02	2.0	5.0	74.0	p16	5.0	5.0	78.0
p03	2.0	6.0	76.0	p17	6.0	6.0	72.0
p04	2.0	7.0	78.0	p18	6.0	7.0	74.0
p05	3.0	8.0	72.0	p19	6.0	8.0	76.0
p06	3.0	9.0	74.0	p20	6.0	9.0	78.0
p07	3.0	10.0	76.0	p21	7.0	10.0	72.0
p08	3.0	4.0	78.0	p22	7.0	4.0	74.0
p09	4.0	5.0	72.0	p23	7.0	5.0	76.0
p10	4.0	6.0	74.0	p24	7.0	6.0	78.0
p11	4.0	7.0	76.0	p25	8.0	7.0	72.0
p12	4.0	8.0	78.0	p26	8.0	8.0	74.0
p13	5.0	9.0	72.0	p27	8.0	9.0	76.0
p14	5.0	10.0	74.0	p28	8.0	10.0	78.0

表 2 膏体基本性能试验结果

Tab.2 Test result of paste basic property

试验号	塌落度/cm	分层度/cm	泌水率/%	凝结时间/h		各龄期单轴抗压强度/MPa				
				初凝	终凝	8 h	1 d	3 d	7 d	28 d
p01	21.4	3.4	2.27	6.8	8.3	0.15	0.33	1.17	4.07	4.89
p02	19.2	2.3	2.21	8.7	10.6	0.13	0.30	1.04	3.87	4.19
p03	14.0	1.5	2.18	7.0	8.8	0.20	0.28	0.90	3.33	3.79
p04	9.0	1.2	2.07	7.3	9.1	0.15	0.25	0.76	2.79	3.61
p05	21.3	3.6	3.15	10.4	12.6	0.07	0.10	0.30	1.77	3.45
p06	18.7	2.7	2.55	11.0	13.3	0.06	0.09	0.30	1.53	3.14
p07	12.0	2.0	2.57	10.6	13.1	0.05	0.09	0.27	1.47	3.09
p08	13.7	0.9	1.09	6.7	8.6	0.13	0.28	0.90	3.14	3.69
p09	23.3	2.5	1.89	7.2	9.1	0.11	0.19	0.58	2.90	3.47
p10	21.0	1.3	1.77	9.0	10.8	0.17	0.23	0.68	2.10	3.30
p11	14.5	1.4	1.58	9.0	10.8	0.11	0.15	0.46	1.92	3.38
p12	9.0	1.0	1.63	9.6	11.6	0.11	0.15	0.46	1.75	3.13
p13	23.0	3.2	2.31	12.0	14.6	0.09	0.11	0.38	1.46	3.09
p14	19.8	2.2	2.27	11.0	13.1	0.09	0.12	0.38	1.10	2.91
p15	23.8	1.1	1.04	7.5	9.1	0.11	0.14	0.44	2.38	3.49
p16	18.1	0.4	1.07	8.5	10.4	0.10	0.14	0.43	2.77	3.67
p17	26.4	1.5	1.79	11.5	13.6	0.09	0.13	0.42	1.43	2.70
p18	21.5	0.7	1.60	10.7	13.1	0.09	0.12	0.38	1.47	2.94
p19	18.3	1.3	1.36	11.0	13.2	0.08	0.11	0.37	1.28	2.45
p20	13.9	0.7	1.38	10.0	12.1	0.06	0.11	0.33	1.16	2.07
p21	23.1	3.1	2.15	14.0	15.6	0.07	0.11	0.32	0.99	1.98
p22	26.3	0.1	1.13	10.0	11.8	0.08	0.12	0.38	1.17	2.34
p23	25.1	0.7	1.01	9.5	11.3	0.06	0.09	0.28	0.97	2.18
p24	23.0	0.3	0.91	9.7	11.5	0.05	0.09	0.29	1.22	2.40
p25	27.8	0.7	1.76	12.0	13.8	0.01	0.07	0.21	0.88	2.33
p26	26.0	0.3	1.58	13.1	15.1	0.02	0.08	0.24	0.97	2.51
p27	19.3	1.2	1.30	12.2	14.1	0.03	0.09	0.27	0.96	2.43
P28	15.1	0.6	1.17	11.7	13.6	0.05	0.09	0.33	1.03	2.87

#### 4.1 X 射线衍射分析

矽石膏体材料的水化产物采用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)进行测试;选用荷兰帕纳科公司制造的 X'Pert PRO MPD 衍射仪,测试条件为 Cu 靶,  $K\alpha$  辐射,扫描角度为  $5^\circ \sim 75^\circ$ ,不同龄期的 XRD 图谱如图 4 所示。

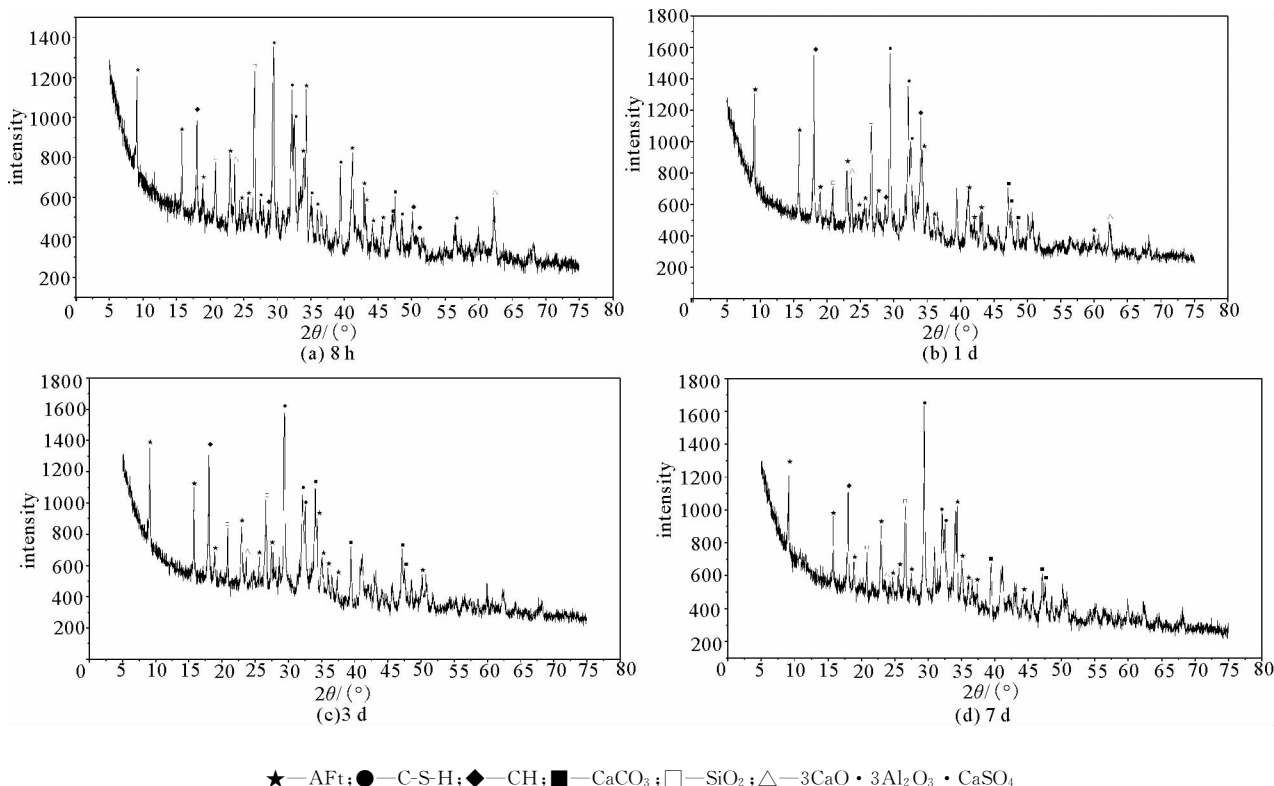


图 4 矽石膏体材料不同龄期的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD map of paste material in different age

由图谱分析可知:不同龄期膏体材料的水化产物主要是 CH(氢氧化钙)、AFt(钙矾石)和 C-S-H(硅酸钙)凝胶,并且从其相应的衍射峰强度看出,不同龄期水化产物中各物质相对含量不一样,膏体材料水化 8 h 就生成了较多的 AFt,这也是矽石膏体材料早期强度高的主要原因。在水化产物中发现 CaCO<sub>3</sub>,主要因为试样在养护过程中与 CO<sub>2</sub> 接触,造成 AFt 在一定程度上的风化分解产生。膏体材料中熟料矿物 SiO<sub>2</sub>, 3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub> 等的衍射峰都呈现出逐渐减弱的趋势,说明随水化龄期的延长膏体材料中熟料矿物逐渐减少;在衍射图谱上没有发现 CaSO<sub>4</sub> 衍射峰,可认为水化龄期 8 h 时 CaSO<sub>4</sub> 已经完全发生水化反应,生成了相应的水化产物 AFt。

#### 4.2 扫描电镜 SEM 分析

试验采用的是 SEM 型号为日立 S-4800 电子显微镜,不同龄期的 SEM 如图 5 所示。

由扫描电镜分析可知:膏体材料水化 8 h,已经存在细小的分散针状物质,呈交叉和放射状生长,密度较大。膏体材料水化 1 d,水化产物中针棒状的钙矾石的尺寸明显加大,并且棒状的钙矾石“簇”状分布,并且逐渐可见片状物质的 C-S-H 凝胶。膏体材料水化 3 d,水化产物中的片状物质和棱柱状物质逐渐增多,硅酸盐水泥的水化加快。矽石膏体材料水化 7 d,水化产物基体呈“云朵”状分布,针棒状物质逐渐减少,局部生成大块的棱柱状凝胶。从水化物生成的微观结构来看,各种水化物交织生长、相互耦合,共同促进了硬化体的增长,并没有因为不同原材料水化产物生成的早晚而相互影响和破坏。

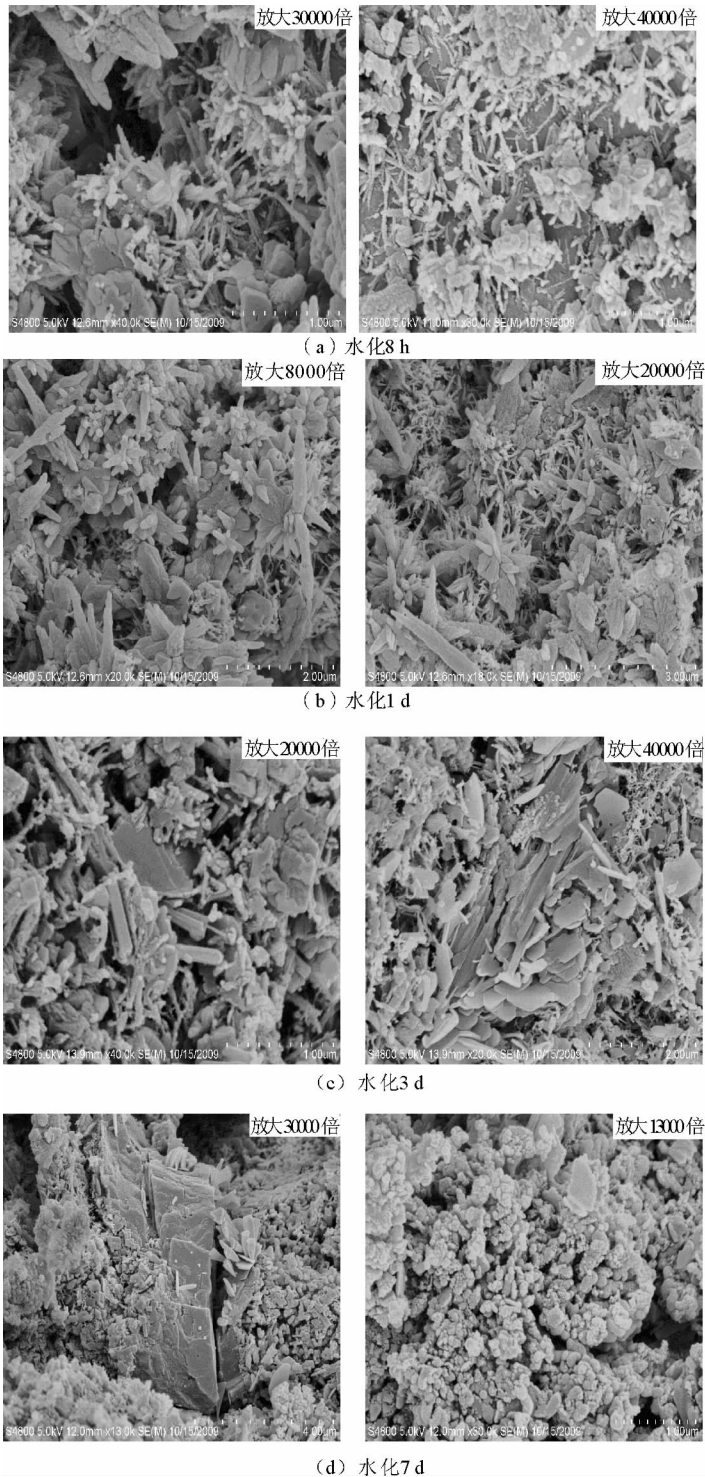


图5 研石膏体材料不同龄期的 SEM 图

Fig. 5 SEM graph of paste material in different age

## 5 结论

1) 配比 p10 能满足塌落度、分层度和抗压强度要求,可作为试验的优化配比结果。

2) 不同龄期膏体材料 XRD 衍射分析水化产物主要是 CH、AFt 和 C-S-H 凝胶,并且从其相应的衍射峰强度看,不同龄期水化产物中各物质相对含量不同。

3) 由扫描电镜分析矸石膏体材料水化 8 h 已经生成了一定量的钙矾石, 1 d 后逐渐可见片状物质的 C-S-H 凝胶, 3 d 后 C-S-H 凝胶和 CH 凝胶的含量逐渐增加, 水化 7 d 后局部生成大块的棱柱状凝胶。

#### 参考文献:

- [1] 缪协兴, 钱鸣高. 中国煤炭资源绿色开采研究现状与展望[J]. 采矿与安全工程学报, 2009, 26(1): 1-14.  
MIAO Xiexing, QIAN Minggao. Research on green mining of coal resources in China: current status and future prospects [J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2009, 26(1): 1-14.
- [2] 李白英, 郭惟嘉. 开采损害与环境保护[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2004: 1-12
- [3] 刘同有, 蔡嗣经. 国内外膏体充填技术的应用与研究现状[J]. 中国矿业, 1998, 7(5): 1-4.  
LIU Tongyou, CAI Sijing. Status quo of application and research of paste fill technology in China and abroad [J]. China Mining, 1998, 7(5): 1-4.
- [4] 崔增娣, 孙恒虎. 煤矸石凝石似膏体充填材料的制备及其性能[J]. 煤炭学报, 2010, 35(6): 896-899.  
CUI Zengdi, SUN Henghu. The preparation and properties of coal gangue based sialite paste-like backfill material [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(6): 896-899.
- [5] 陈绍杰, 郭惟嘉, 周辉, 等. 条带煤柱膏体充填开采覆岩结构模型及运动规律[J]. 煤炭学报, 2011, 36(7): 1081-1086.  
CHEN Shaohjie, GUO Weijia, ZHOU Hui, et al. Structure model and movement law of overburden during strip pillar mining backfill with cream-body [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(7): 1081-1086.
- [6] 张新国, 王华玲, 李杨杨, 等. 膏体充填材料性能影响因素试验研究[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2012, 31(3): 53-58.  
ZHANG Xinguo, WANG Hualing, LI Yangyang, et al. Experimental research for influencing factors on properties of paste filling materials [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science, 2012, 31(3): 53-58.
- [7] 周华强, 侯朝炯, 孙希奎, 等. 固体废物膏体充填不迁村采煤[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(2): 154-158.  
ZHOU Huaqiang, HOU Chaojiong, SUN Xikui, et al. Solid waste paste filling for none-village-relocation coal mining [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2004, 33(2): 154-158.
- [8] 黄玉诚, 孙恒虎, 时召兵, 等. 似膏体充填建筑物下采煤可行性探讨[J]. 煤炭科学与技术, 2003, 31(10): 51-53.  
HUANG Yucheng, SUN Henghu, SHI Zhaobing, et al. Discussion on feasibility of coal mining under building structures with like gypsum material back filling [J]. Coal Science and Technology, 2003, 31(10): 51-53.
- [9] 赵才智, 周华强, 瞿群迪, 等. 膏体充填材料力学性能的初步实验[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(2): 159-161.  
ZHAO Caizhi, ZHOU Huaqiang, QU Qundi, et al. Preliminary test on mechanical properties of paste filling material [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2004, 33(2): 159-161.
- [10] 胡家国, 古德生. 铜山铜矿尾砂胶结充填试验研究[J]. 有色金属, 2003, 55(4): 127-130.  
HU Jiaguo, GU Desheng. Experiment of cemented filling with tailings in tongshan copper mine [J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(4): 127-130.
- [11] 何荣军, 周华强, 郑保才. 煤矸石膏体巷旁充填材料的研究[J]. 能源技术与管理, 2006(4): 51-53.  
HE Rongjun, ZHOU Huaqiang, ZHENG Baochai. Study on filling materials along gangue paste lane [J]. Energy Technology and Management, 2006(4): 51-53.
- [12] 赵才智, 周华强, 瞿群迪, 等. 膏体充填料浆流变性能的实验研究[J]. 煤炭科学技术, 2006, 34(8): 54-56.  
ZHAO Caizhi, ZHOU Huaqiang, QU Qundi, et al. Experimental study on rheology performances of paste backfilling slurry [J]. Coal Science and Technology, 2006, 34(8): 54-56.
- [13] 赵才智, 周华强, 柏建彪, 等. 膏体充填材料强度影响因素分析[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版, 2006, 25(6): 904-907.  
ZHAO Caizhi, ZHOU Huaqiang, BAI Jianbiao, et al. Influence factor analysis of paste filling material strength [J]. Journal of Liaoning Technical University: Natural Science, 2006, 25(6): 904-907.
- [14] 郑保才, 周华强, 何荣军. 煤矸石膏体充填材料的试验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2006, 23(4): 464-468.  
ZHENG Baochai, ZHOU Huaqiang, HE Rongjun. Experimental research on coal gangue paste filling material [J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2006, 23(4): 464-468.