

基于工业固废进行矿山胶结充填的应用研究进展

万小梅^{1,2}, 李辉¹, 朱亚光¹, 崔允铮¹, 陈娅¹

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 青岛理工大学蓝色经济区工程建设与安全山东省协同创新中心, 山东 青岛 266033)

摘要: 本文对当前国内基于工业固体废弃物进行矿山胶结充填的应用与研究进行了综述分析。从工业固废在矿山充填的应用角度出发, 将工业固废胶结充填料分为矿渣基胶结充填材料、粉煤灰基胶结充填材料、煤矸石基胶结充填材料、赤泥基胶结充填材料, 从活化机理、力学性能与工作性能三个方面对工业固废胶结充填料的研究进展进行分析。指出因地制宜开发固体废弃物资源制备充填材料以及开发全固废充填材料是今后矿山胶结充填料研究的重要发展方向。

关键词: 矿山充填技术; 工业固废; 充填胶结料; 活化机理

doi:10.12476/kczhly.202210080636

中图分类号: TD853 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0118-10

引用格式: 万小梅, 李辉, 朱亚光, 等. 基于工业固废进行矿山胶结充填的应用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 118-127.

WAN Xiaomei, LI Hui, ZHU Yaguang, et al. Application and research progress of cementitious filling with industrial solid wastes in mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 118-127.

随着胶结充填技术的发展, 新型矿山用胶凝材料已成为国内外矿业工程领域关注和研究的热点^[1]。传统的矿山充填胶凝材料是以水泥为主, 但由于水泥成本较高, 且在其生产过程中二氧化碳排放量巨大。同时, 矿山开采过程中产生的固体废物也为生存环境带来较为严重的影响。随着绿色矿山的发展和当前“碳达峰、碳中和”政策的相继出台, 利用工业固体废弃物部分或者完全替代水泥制备新型胶凝材料进行胶结充填, 既能充分利用固废、降低其对环境的污染程度, 又能够有效地降低充填成本, 提高充填效益。利用工业固废制备的胶结充填料可分为四类: 矿渣基胶结充填材料、粉煤灰基胶结充填材料、煤矸石基胶结充填材料、赤泥基胶结充填材料。目前, 国内在工业固废胶结充填料的激发方式、力学性能、工作性能以及配比研究和经济、环境效益等方面取

得大量研究成果。本文综述了国内当前利用固废进行矿山胶结充填的研究进展, 将为全面实现利用固体废弃物资源进行矿山胶结充填提供借鉴。

1 矿山固体废弃物处理及其在矿山充填中的应用

1.1 矿山固体废弃物的处理

近年来, 我国矿山开采量不断上升, 但矿山的整体品位不断下降, 矿山固体废弃物排放量呈持续上升的趋势, 如不及时对固体废弃物进行处置, 不但会导致资源的浪费, 还对环境造成威胁、诱发地质灾害和工程事故^[2]。

国内外对矿山开采产生的固体废弃物处理途径一般分为再回收和用于工业原料两大类(图1)。其中, 从尾矿和废石中回收有价金属和矿物进行资源化利用, 是矿山固体废物资源化利用的重要

收稿日期: 2023-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(51878365); 国家自然科学基金(52478259); 山东省自然科学基金(ZR2023ME030)

作者简介: 万小梅(1974-), 教授, 博士生导师, 主要从事高性能混凝土及混凝土的耐久性, 新型胶凝材料混凝土, 混凝土中国废资源化利用的研究与教学工作。

途径，而利用固废作为工业原料的途径主要有建材、农业生产、化工原料、矿山充填等^[3]。

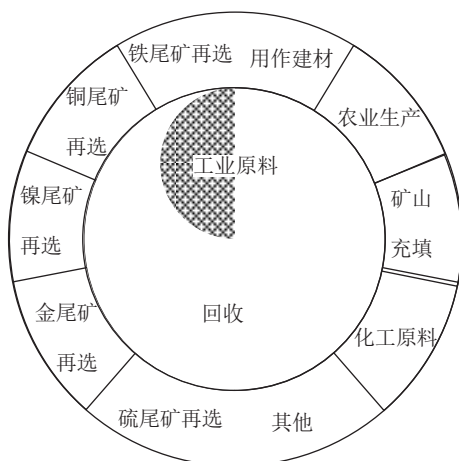


图1 矿山固废处理途径
Fig.1 Ways of mine solid waste treatment

1.2 利用工业固废进行矿山胶结充填

对利用工业固废进行矿山充填料的研究已成为我国矿山开采中重要的部分，目前已有大量成熟的结果：贾学强等^[4]将废弃混凝土细骨料替代细矸石制备矿山充填膏体；兰立信等^[5]将矸石和粉煤灰、矸石和黄土以及风积沙和黄土3种混合材料用于制备不同配比的充填材料；薛改利等^[6]将钒钛渣进行激发实验研究以将其作为工程应用。炼镁过程中会产生大量冶炼镁渣，镁渣活性极低，通过一般的激发方式仍无法将其活性激发，刘浪等^[7]使用化学稳定剂将镁渣改性，发现其硬度高且性质稳定，富含 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ，具有良好的水化活性，将其作为胶凝剂替代水泥制备新型充填材料具有良好的流动、力学性能和稳定的环境性能，满足充填的基本要求。

固废胶结充填材料是将具有火山灰性质的工业固废通过激发其潜在性质后具有良好的胶结性能的材料，目前国内对基于火山灰质活性材料开发胶结充填材料已有丰富研究成果。当前研究热点多集中在研究固废基胶结充填的水化产物和水化机理，保证其力学性能以满足充填料的强度要求，研究其工作性能满足充填料的充填灌注要求。

2 工业固废的活化

2.1 活化方式

为提高矿渣、粉煤灰、煤矸石、赤泥等工业

固废的胶结性能，需要激发其活性。目前激发工业固废活性的方式主要有物理活化、化学活化、热活化和复合活化。

物理活化又称为机械活化，主要是以机械作用将固废料磨细，增加其比表面积，有利于水化的快速进行。机械活化会促使矿渣玻璃体解聚，使其结构均化，极性分子或离子更容易进入其内部空穴中，从而促进矿渣的分解和溶解^[8]。粉煤灰的物理活化主要有磨细和磁选两种手段。粉煤灰含有比较高的铁，也可以用磁选的方式将含铁比较高的粉煤灰颗粒分离出来，而磁选后的非磁性粉煤灰颗粒玻璃体含量升高，通常具有比较高的火山灰活性。

化学活化是通过添加激发材料、外加剂的方式提供固废水化所需的成分或者改变固废原有的化学结构使其更利于水化反应。对于矿渣而言，激发剂提供水化所需的 Ca^{2+} 、 OH^- 以及 SO_4^{2-} ，对矿渣的网络结构进行解体并与水结合，最终生成以水化硅酸钙和水化铝酸钙为主要成分的水化产物。水化产物聚合导致物料凝结硬化，最终形成强度；对于粉煤灰而言，以化学外加剂激发粉煤灰活性的原理主要有三种：一是使粉煤灰中的Si-O-Si键、Al-O-Al键、Si-O-Al键等发生断裂，破坏其原有稳定的网络结构；二是在粉煤灰中添加Ca元素物质，增大其中Ca元素与Si元素的比例；三是添加某些化学元素与粉煤灰中潜在的活性物质发生水化作用，生成新的水化产物。通常情况下粉煤灰的化学活化方法有碱激发、硫酸盐激发和氯盐激发三种：碱激发是通过 OH^- 使得粉煤灰表面 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 发生解聚，破坏表面结构，释放玻璃体内的活性物质；硫酸盐激发和氯盐激发是在碱性条件下， Cl^- 和 SO_4^{2-} 与粉煤灰中的活性物质反应生成胶凝性物质，加速粉煤灰中活性物质的释放^[9]。对于激发剂种类的选取，由于硅酸钠、氢氧化钠等碱溶液黏性大、腐蚀性高，操作危险，成本较高，难以在充填工程中推广应用，所以在工业生产中常用钢渣、电石渣、碱渣等一些具有碱性的废渣作为激发材料。化学激发是利用固废开发胶凝材料的必不可少手段，选择激发剂种类及配比应综合考虑成本与性能。

热活化是通过高温加热的方式以达到增加固废中的活性物质的目的。粉煤灰经过高温处理

后, 部分物质熔融重新结晶, 增加粉煤灰中的玻璃体, 增强它的火山灰活性。特别是在复合使用碱性激发的条件下, 热处理粉煤灰活性发挥更加迅速, 增加了粉煤灰净浆的凝结性能^[10]。煤矸石主要矿物组成有石英和粘土矿物类的高岭石、绿泥石和白云母, 及少量钙长石等, 与普通黏土矿物具有一定相似性, 利用此特性对煤矸石进行高温煅烧, 生成新的能促使水化的产物从而达到热活化的目的。

复合活化是考虑激发效果、实验需求以及经济原因将固废通过物理活化、化学活化、热活化的方式进行活性激发。对于复合活化的激发效果, 孙启明^[11]采用机械-化学复合激发煤矸石的方式支座替代部分水泥的充填胶凝材料, 经过胶砂强度对比, 复合活化方式的强度大于单独机械活化、化学活化的强度。

2.2 活化机理

2.2.1 矿渣基胶结充填料活化机理

矿渣的成分以 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 为主。通常矿渣的反应活性随着 CaO 和 Al_2O_3 成分含量的提高而增加, 而 SiO_2 会阻碍有用矿物质的结晶和水化。激发矿渣活性主要方式主要有机械活化、化学活化等^[12]。

李云云等^[13]研究了钢渣尾泥-矿渣-脱硫石膏三元体系水硬化特性, 在水化反应过程中, 钢渣尾泥为体系提供碱性环境, 脱硫石膏为体系提供大量的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 这些离子与体系中的凝胶反应生成 AFt 。黄笃学等^[14]用生石灰、脱硫石膏及熟料作为激发剂激发矿渣, 采用正交实验确定矿渣基胶凝材料优化配比为生石灰 6%、脱硫石膏 2%、熟料 4% 和矿渣微粉 88%。王珂等^[15]以城市垃圾焚烧飞灰、矿渣及脱硫石膏作为胶凝材料, 以尾矿砂为骨料制取高性能胶结充填材料。高英力等^[16]用电石渣和脱硫石膏复合激发矿渣, 其中电石渣内的氢氧化钙提供碱性环境, 脱硫石膏提供硫酸根离子, 两者对矿渣内的硅铝质原料复合激发, 生成以钙矾石和 C-A-S-H 凝胶为主的水化产物。

2.2.2 粉煤灰基胶结充填料活化机理

粉煤灰是燃煤电厂的主要固体废弃物, 其活性成分主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 。在煤粉燃烧时, CaO 可与 SiO_2 、 Al_2O_3 形成可水化硬化

的硅酸钙和铝酸钙, 增强粉煤灰活性, 所以 CaO 含量的高低在一定程度上决定了粉煤灰潜在活性的大小^[17]。就其物理性质而言, 不同粉煤灰是由球形颗粒、不规则熔融颗粒和多孔碳粒 3 种颗粒按不同比例组成, 球形玻璃体颗粒的活性最高, 不规则熔融颗粒次之, 而多孔碳属于活性有害成分^[18]。就细度而言, 通常认为粉煤灰的细度越细, 活性越高。激发粉煤灰活性方法包括物理活化, 化学活化和热活化。

刘音等^[19]研究了机械研磨时间对粗粉煤灰基充填胶凝材料性能的影响, 研磨 20 min 时粗粉煤灰胶结剂的强度增长幅度较高, 达到 50%, 继续研磨强度增长速率明显下降。虽然机械研磨提高了粉煤灰的活性, 但不能从根本上激发粗粉煤灰的活性, 因此提高粗粉煤灰胶凝性需多方面综合考虑, 选取较经济的颗粒细度和研磨时间。赵群^[20]在对废弃粉煤灰水泥在泵送混凝土中的胶凝性能研究中, 通过磨细的物理方法对废弃粉煤灰的活性进行激发, 通过改变研磨时间、粉煤灰的筛余量、烧失量和比表面积。结果证明经磨细后的粉煤灰各方面性能均有较大程度提高。

2.2.3 煤矸石基胶结充填料活化机理

煤矸石的成分主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 其次是 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 和 SO_3 。与普通硅酸盐水泥相比, 煤矸石的胶凝特性极低, 若将未活化的煤矸石替代水泥用作充填胶凝材料将极大降低充填体的力学性能与工作性能, 因此需要激发其活性。国内外目前激发煤矸石的方式主要有机械活化、化学活化、热活化和复合活化。众多研究表明, 复合活化的方式比单一活化方式效果较明显^[11]。

煤矸石粉的微观结构主要由椭球体、球体和不规则的块状颗粒组成^[21], 王川等^[22]发现粉磨过程中煤矸石颗粒形状逐渐由椭圆状向球状过渡。当粉磨时间由 20 min 延长至 30 min 时, 煤矸石颗粒显著减小; 当粉磨时间由 30 min 延长至 40 min 时, 煤矸石颗粒变化较小; 当粉磨时间超过 40 min 时, 随粉磨时间的延长, 煤矸石粒径变化范围不大。Zhang 等^[23]发现机械研磨与热活化方式下煤矸石的活化效果和微观结构变化不同: 随着研磨时间的增加, 煤矸石中的高岭石晶体结构减少直至完全消失。热活化是去除高岭石结构中

的羟基,形成煤矸石中的活性偏高岭石结构。但当活化温度过高(900℃)时^[24],煤矸石中新的结构被破坏,阻碍了煤矸石活性的进一步提高。王海霞等^[25]分析了煤矸石热活化过程中矿物的变化,由于石英、长石类矿物化学性质稳定,700℃下不易被活化,因此,利用煤矸石在700℃下制备胶凝材料,实际是激发粘土类矿物的活性。高岭石和绿泥石都是层状结构的硅酸盐矿物,受热易分解。高岭石在450~550℃发生分解,伴随着结构水OH⁻的脱出,高岭石结构产生破坏,转变成非晶质的偏高岭石,进一步升温,偏高岭石分解为无定形的SiO₂和Al₂O₃;绿泥石在700℃左右脱羟基;白云母需800℃以上才分解。王莹莹等^[26]对煤矸石煅烧,通过热重与差热分析得出煤矸石活性的区域温度为800℃,此时粘土类矿物基本脱水分解,形成了非晶态的活性氧化铝和氧化硅,随着温度不断升高,活性氧化铝和氧化硅生成了稳定的新物质—莫来石,活性降低,较佳的煅烧时间参数确定是2h。另外对煤矸石进行复合热蚀变,确定了较佳粉磨时间为30min,水热蚀变的较佳温度为80℃,较佳时间为6h,并以此为基础制作煤矸石蚀变物料。

2.2.4 赤泥基胶结充填料活化机理

赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的固体废弃物,主要化学成分为Al₂O₃、SiO₂、CaO、Na₂O和Fe₂O₃,因为与黏土成分相似,所以将其用来代替黏土生产硅酸盐水泥的技术较为成熟。另外,赤泥中含有大量的碱,可以用赤泥制备碱激发水泥,这种碱激发水泥的强度、抗腐蚀性能良好^[27]。赤泥的微观形貌呈现形状不规则的层片状结构。由于矿山充填时充填料均以浆状输送至井下,含有一定水分的赤泥可满足技术要求,可省去热耗大、成本高的烘干过程。针对赤泥的潜在活性特点及物理特性,可采用热活化、化学活化、机械活化^[28]等方法激发赤泥的活性。其中,化学活化可使赤泥中原存在的自由水转变为结晶水、胶凝水,最终使赤泥凝结硬化^[29]。

黄迪等^[27]以赤泥、矿渣为主要原料,分别掺入脱硫石膏、天然石膏和石灰3种激发剂,发现脱硫石膏对体系的激发效果最明显,能显著提高充填料试块的前期强度。在此基础上,高术杰等^[30]研究了脱硫石膏与纯石膏对赤泥-矿渣胶结充

填料强度性能的影响,发现脱硫石膏掺量对充填料试块强度有很大影响:当脱硫石膏相对掺量(质量分数)逐渐增加时,充填料试块强度增加,当掺量为19%时,充填料试块强度较大,再增加掺量则强度下降。王旭东^[31]认为强度下降的原因是石膏的添加量继续增加时,会导致材料中引入的硫酸根离子过多,过量的硫酸根离子会引起二次钙矾石的产生,使得材料在硬化后容易产生裂缝,从而导致材料各龄期抗压强度开始表现为下降的趋势。

3 工业固废胶结充填料工作性能的研究

矿山胶结充填料工作性能指标主要有流动度(或坍落度、扩展度)、凝结时间、泌水率等。其中流动度(或坍落度、扩展度)是充填料工作性能最重要的指标,特别是膏体/似膏体泵送充填过程中,充填料容易因为流动性能差、粘度高而粘管道内壁造成管道堵塞。充填料的料浆浓度与胶砂比是影响料浆流动性能的重要影响因素:流动度往往随着料浆浓度的降低而增加,随胶砂比的增大而增大。刘音等^[32]发现降低料浆浓度会降低粘度,提高坍落度,但泌水率也会增加。充填材料中胶结料占比是影响充填料浆凝结时间的主要因素。

与传统的水泥基胶结充填料相比,粉煤灰基胶结充填料的流动度能明显增加,原因是粉煤灰中含有大量球形玻璃体,起滚珠轴承的作用,能润滑并减小膏体拌合物集料间及膏体拌合物与泵送管道间的摩擦力,从而改善膏体的流动性能。杨春保等^[33]通过实验发现粉煤灰基胶结剂全尾砂比水泥全尾砂扩展度高约30%,同时由于粉煤灰微集料效应,分散水泥颗粒,使滞留于水泥颗粒之间的部分拌合水释放出来,增加了膏体拌合物的和易性,改善了膏体拌合物的坍落度与扩展度^[34]。

对于煤矸石基胶结充填料,王川等^[22]、韩宇峰等^[35]发现,充填料的初、终凝时间随煤矸石掺量增大而延长,这是因为煤矸石的活性低,粒度大,随着比重增大,在相同时间内体系的Si/Al浸出量降低,生成的水化产物减少,凝结时间延长。邱继生等^[21]将粒径5~20mm以内的煤矸石

用作粗骨料, 0.75~5 mm 之间的煤矸石用作细骨料, 水泥和破碎至 0.025 mm 的煤矸石粉用作胶凝材料, 研究了煤矸石粉掺量对矸石基胶结充填体工作性能的影响规律。充填料浆的坍落度和扩展度随着煤矸石粉掺量的增加, 呈先增大后减小的变化趋势, 这是因为较大的煤矸石粉掺量造成充填材料中的细粉比例增加, 细粉颗粒的比表面积相对增大, 充填材料在拌合过程中对水的需求量加大, 导致充填料浆黏稠性增强, 使充填料浆的坍落度和扩展度减小; 充填料浆的泌水率随着煤矸石粉用量的增大呈现递减规律, 这是因为随着煤矸石粉比表面积的增大, 充填料浆的保水性增强随之泌水率降低; 其次, 煤矸石粉可以改善充填料浆的和易性, 使其黏聚性也随之提升, 有效改善了充填料浆的离析和分层情况。

为研究不同粒径的煤矸石粉做充填胶凝材料对工作性能的影响, 张庆松等^[36]将 0.053~0.250 mm 区间内不同粒径的煤矸石粉用作胶凝材料, 发现煤矸石颗粒粒径变化对充填料的流动度和泌水率的影响都很大, 煤矸石颗粒越粗, 浆液流动度和泌水率就越大, 可能因为浆液初始流动能力主要取决于重力作用, 粗颗粒含量越多, 重力作用越明显, 导致流动度增大。泌水率增大的原因可能是在重力作用下, 颗粒沉淀动力仅为自身重力, 阻力仅为浮力和摩擦力, 而水流动渠道弯曲程度的影响随着煤矸石粒径的增大而增大。

4 工业固废胶结充填料力学性能的研究

矿山充填工程对固化体的强度要求较低, 因此仅以抗压强度来评价固化后充填体的力学性能。

4.1 矿渣基胶结充填材料

选择矿渣作为基础材料, 以碱性固废为激发剂, 加之合理的机械活化方式, 是开发矿渣基全固废充填胶凝材料的主要手段。结合材料成本等因素, 对充填早期强度要求较高的矿山, 应选择活性较高的矿渣作为主要材料, 或者添加熟料、水泥等物质, 使材料早期较快水化, 为充填体提供强度; 仅对后期强度要求的矿山, 也可适当的复掺其他的固废材料, 比如粉煤灰、赤泥等, 虽早期强度有所降低, 但中长期强度不会降低。

彭欣等^[37]以石膏复合水泥熟料或者石灰激发矿渣, 发现矿渣基胶凝材料充填体强度比水泥基胶凝材料充填体强度高出 35 倍, 且达到同等强度指标时, 所需灰砂比更小。杜聚强等^[38]采用石灰和石膏作为复合激发剂加入到矿渣中制备充填胶结材料, 采用正交实验对新型胶凝材料进行影响因素研究, 发现石灰对于提高充填体的早期强度十分重要。

陈友治等^[10]以石灰部分取代水泥熟料激发矿渣基胶凝材料, 发现当石灰含量从 0 增加到 2% 时, 即由单一水泥熟料激发变成水泥熟料加石灰复合激发时, 砂浆试样抗压强度明显提高, 但当石灰掺量超过 3% 后, 其强度呈下降趋势。由此可见, 对于矿渣基胶凝材料存在一个适宜的碱激发范围, 在该范围内, 随碱激发剂的增加, 胶凝材料的抗压强度增加, 超过该碱度范围强度不再增加, 甚至下降。

4.2 粉煤灰基胶结充填材料

为了提高粉煤灰利用率和充填采矿效益, 李茂辉等^[39]开展了粉煤灰替代水泥和矿渣微粉的复合胶凝材料的水化机理研究与充填体强度实验, 结果显示: 掺入粉煤灰的复合胶凝材料的水化产物主要是斜方钙沸石晶体、钙矾石晶体和 C-S-H 凝胶。当粉煤灰替代 20% 的水泥掺量时, 充填体 3、7 和 28 d 的强度分别降低 26.9%, 29.9% 和 20.3%; 当粉煤灰替代 15% 的矿渣微粉, 3 d 和 7 d 的强度分别降低 23.5% 和 20.1%, 但 28 d 强度却提高了 7.6%。刘文生等^[34]将粉煤灰、水泥作胶凝材料, 煤矸石做骨料制备了一种膏体充填料, 随粉煤灰掺量的增加, 立方体抗压强度整体呈缓慢上升趋势, 且对膏体早期强度影响不明显, 但会提高后期强度。原因是随着粉煤灰与水泥比值的提高, 降低了水化产物的结晶度, 减少了充填体初期的水化产物, 导致充填体的早期强度下降; 随着充填体养护龄期的增加, 水化产物逐渐生长, 内部结构越来越致密, 有利于充填体后期强度的增加^[39]。王炳文等^[40]发现单独的机械活化粉煤灰, 试块 28 d 强度可增长 20% 左右, 单独的化学活化粉煤灰, 强度可增长 10% 左右, 而复合激发粉煤灰, 强度可增长 40% 左右。刘音等^[32]以粉煤灰作主要胶材, 水泥、矿渣、石灰为辅助材料, 采用正交实验方法进行粉煤灰充填材料优化

配比实验。发现充填材料中胶结料占比及胶结料中水泥占比是影响充填体强度性能的主要因素，而大掺量粉煤灰有助于充填体后期强度的提升。杨春保等^[33]以粉煤灰为主要原料，外加脱硫石膏、石灰石渣、矿渣等工业废弃物和少量水泥熟料、专用激发剂制备一种粉煤灰基复合胶结剂。在相同的灰砂比、充填浓度时，粉煤灰基胶结剂充填强度比同标号的水泥高2~3倍。

4.3 煤矸石基胶结充填材料

邱继生等^[21]发现在水泥用量、细矸率和质量浓度一定的条件下，随着煤矸石粉掺量的增加，充填体的抗压强度呈现先增大后减小的趋势。这是因为其水化速度与胶凝材料水泥中的CaO有很大关系。煤矸石粉的掺量逐渐增大，导致水泥与其比值减小，此时的水泥用量是定值，CaO总量不能充分满足煤矸石粉中SiO₂和Al₂O₃玻璃体活性物质化学反应生成水化硅酸钙和水化铝酸钙胶凝体的需要，当其掺量过高时，充填体的抗压强度整体出现迅速下降的趋势。韩宇峰等^[35]发现水泥-煤矸石充填浆体的抗压强度随着煤矸石粉末替代水泥量的增加而降低。张庆松等^[36]也研究了不同粒径组合对煤矸石基充填材料性能的影响，发现掺加中粗粒级煤矸石（0.075~0.250 mm）的结石体强度均明显高于掺加细粒级煤矸石（<0.075 mm）的结石体，可能是由于水泥熟料早期水化生成的硅酸钙凝胶与未水化浆体颗粒之间存在着较大较多的空隙，此时粗颗粒煤矸石更致密地填充在空隙中，达到较大的充填密度，同时起到微骨料效应，提高了结石体强度。刘恒凤^[41]发现随着粒径的增大，矸石基胶结充填材料的抗压强度呈先升高后降低的趋势。这是因为煤矸石的水化产物主要是钙矾石和C-S-H凝胶等，随着骨料粒径的增加，AFt和C-S-H凝胶的生成呈现出先加快后降低的趋势，故可以得出矸石粒径的大小会影响水化反应的快慢，进而对材料抗压强度造成影响。

4.4 赤泥基胶结充填材料

祝丽萍等^[42]用赤泥、矿渣、脱硫石膏和全尾砂制备出一种新型的膏体和似膏体全尾砂胶结充填材料，可根据调节充填料质量浓度来制备膏体或似膏体充填材料，满足不同矿山充填输送技术的要求。陈蛟龙等^[43]以赤泥、煤矸石等工业固废

为主要原料制备赤泥基似膏体充填材料，发现赤泥基似膏体充填材料不同龄期的水化产物主要为斜方钙沸石和钙矾石，随着水化反应的进行，水化产物的数量明显增多，且钙矾石由水化初期的针状逐渐转变为棒状，有助于充填体强度的发展。

5 工业固废在矿山胶结充填中的应用

由于固废材料物化性质的差异，应结合当地矿山充填的要求进行就地取材研发胶结充填料。王旭东等^[31]开发出的可用于煤矿井下充填工艺的新型赤泥基充填材料，其流动性好，凝结时间大于6 h；材料中的赤泥添加量可调控（质量分数在0%~50%）；成型材料早强快，初凝时间仅为25 min，抗压强度1 d可达8.4 MPa，3 d可达10.3 MPa。朱承宝等^[44]研制了矿渣微粉、生石灰以及活化剂构成的高效新型胶凝剂，矿渣微粉与生石灰的较佳配比为9:1；质量浓度64%~68%的料浆坍落度较大、流动性较好。使用新型胶凝剂制作的试块各龄期的强度均大于使用水泥制作的试块强度，表明该新型胶凝剂与尾砂的结合性比水泥更好。高玉倩等^[45]研发的充填胶凝材料1:7胶砂比胶结强度是同胶砂比42.5 R水泥的3倍，其价格比普通硅酸盐水泥降低了60%~70%。杨春保等^[33]以粉煤灰外加脱硫石膏、石灰石渣、矿渣和少量水泥熟料、专用激发剂生产粉煤灰基复合胶结剂，并在安徽金安矿业有限公司草楼铁矿建设了1条100万t/a的粉煤灰基胶结剂生产线。所生产的产品已全部用于草楼铁矿及周边的铁矿山地下充填工程。经过1年的生产应用，显现了良好的社会效益。

为降低成本，矿山充填料的激发材料一般选取电石渣、钢渣、碱渣、熟料等作为碱激发剂，脱硫石膏、工业副产石膏等作为盐激发剂。高英力等^[16]采用电石渣和脱硫石膏复合激发矿渣制备胶结充填材料，结果表明：充填体7、28 d抗压强度可达4.6、7.9 MPa，综合考虑其工作性能的力学性能得出较佳配比范围为：电石渣掺量范围6%~9%，脱硫石膏掺量范围2%~6%，胶砂比1:6，料浆浓度70%。黄笃学等^[14]利用当地固废资源对充填料浆配比进行优化。采用正交实验和基础分析确定矿渣基胶凝材料优化配比为生石灰

6%、脱硫石膏 2%、熟料 4% 和矿渣微粉 88%；最后得出满足充填强度及料浆工作特性要求的最低成本方案，即胶砂比为 1:8、料浆浓度为 70%，充填材料成本为 112 元/m³，并进行验证实验，均满足矿山要求。于跃^[46]将煤矸石作为骨料，以水泥、石灰和脱硫石膏作为激发剂激发粉煤灰，最终得出较优配比为水泥：石灰：脱硫石膏：粉煤灰=20%：1.8%：9%：69.2%，该胶凝材料的成本为 127.7 元/t。

由于原材料与矿山充填需求的差异，国内有不少学者采用复掺的方式进行固废胶结充填料的研究。刘娟红等^[47]研发的赤泥-粉煤灰基胶结充填料 28 d 抗压强度 3.35 MPa，且初始及 60 min 流动度均在 200 mm 以上。该充填体系不使用水泥等胶凝材料，无水玻璃等强碱激发剂，固体废弃物的利用率达到 92%。陈蛟龙等^[43]以赤泥、煤矸石等工业固废为主要原料制备似膏体充填材料，固相的质量分数为 70%，28 d 单轴抗压强度为 5.49 MPa。刘音等^[48]以粉煤灰作主要材料，水泥、矿渣、石灰为辅助材料进行充填料优化配比实验，结果表明，当水泥：矿渣：粉煤灰=6：4：90，石灰掺量为 2%，质量浓度为 62% 时，充填料各项性能指标均达到较优。张庆松等^[35]制备了矸石-粉煤灰基充填材料，较优配比为水泥熟料 30%、煤矸石 40%、粉煤灰 20%、脱硫石膏 10%，此时早期强度发展较快，3 d 强度达到 0.83 MPa，28 d 强度达到 9.92 MPa。

6 结 论

目前国内矿山充填所用的胶凝材料大部分仍为硅酸盐水泥或者矿渣水泥，由于矿山充填料的整体强度要求不高，这会导致资源浪费和增加成本，因此将工业固废用作充填材料不但可以解决上述问题，还有益于环境保护。针对利用固废进行矿山胶结充填的发展方向可概括为以下两个方面。

(1) 因地制宜开发合适的地材和固废资源制备充填材料是今后矿山充填料研究的重点。工业固废受材料来源、生产设备工业的不同的影响，其性质也会有所差异，不同的工业固废在同样的激发条件下可能有很大的不同，单一的研究成果很难有大面积的覆盖性，这对实际工程应用带来

很大难题。在矿山开采中应就地取材、以废治废，有针对性地开展研究与应用。

(2) 充填成本是制约充填技术推广的主要因素。利用碱性激发材料（工业废石膏等）激发潜在活性工业固废（矿渣、赤泥、粉煤灰、煤矸石等）的活性，用作胶凝材料，将煤矸石、尾砂等矿山固废用作充填骨料等全固废充填材料的研发，既降低了充填采矿成本，又能实现固废资源化、无害化、规模化处理，是提高充填采矿经济效益和环保效益的重要发展方向。

参考文献：

- [1] 付翔, 李香兰, 郭慧, 等. 硅藻土对水泥铜尾矿粉胶凝材料性能的影响[J]. *矿产综合利用*, 2022(3):27-31.
- FU X, LI X L, GUO H, et al. Effect of diatomite on properties of cement- copper tailing powder cementitious materials[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(3):27-31.
- [2] 刘淑鹏, 张小伟, 魏芳. 金属矿山固体废弃物危害及资源再利用[J]. *现代矿业*, 2017, 33(2):122-125.
- LIU S P, ZHANG X W, WEI F. Solid waste hazard and resource reuse in metal mines[J]. *Modern Mining*, 2017, 33(2):122-125.
- [3] 梁晓杰, 常钧, 吴昊泽. 钢渣粉粒度对复合胶凝材料水化性能的影响[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):180-186.
- LIANG X J, CHANG J, WU H Z. Effect of particle size of steel slag powder on hydration performance of composite cementitious material[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):180-186.
- [4] 贾学强, 冯国瑞. 废弃混凝土细骨料对矿山充填膏体性能的影响[J]. *矿业研究与开发*, 2015, 35(11):37-40.
- JIA X Q, FENG G R. Influence of fine aggregate from waste concrete on the performances of backfill paste[J]. *Mining Research and Development*, 2015, 35(11):37-40.
- [5] 兰立信, 李猛, 张强, 等. 典型矿区固体混合充填材料力学特性试验研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2019, 36(3):593-600+608.
- LAN L X, LI M, ZHANG Q, et al. Experimental study on mechanical properties of solid mixed filling materials in typical mining areas[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2019, 36(3):593-600+608.
- [6] 薛改利, 杨志强, 高谦. 利用钒钛渣开发矿山充填胶凝材料试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2015, 35(2):21-24.
- XUE G L, YANG Z Q, GAO Q. Experimental research of developing cementing filling material with vanadium-titanium slag in mines[J]. *Mining Research and Development*, 2015,

35(2):21-24.

[7] 刘浪, 阮仕山, 方治余, 等. 镁渣的改性及其在矿山充填领域的应用探索[J]. 煤炭学报, 2021, 46(12):3833-3845.

LIU L, RUAN S S, FANG Z Y, et al. Modification of magnesium slag and its application in the field of mine filling[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(12):3833-3845.

[8] 史采星, 郭利杰, 李文臣, 等. 铅锌冶炼渣充填胶凝材料研究及应用[J]. 黄金科学技术, 2018, 26(2):160-169.

SHI C X, GUO L J, LI W C, et al. Study on filling cementitious materials based on lead-zinc smelting slag and its application[J]. Gold Science and Technology, 2018, 26(2):160-169.

[9] 马鹏传, 李兴, 温振宇, 等. 粉煤灰的活性激发与机理研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(10):28-35

MA P C, LI X, WEN Z Y, et al. Research progress on activation and mechanism of fly ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(10):28-35.

[10] 陈友治, 李国刚, 毕春梅, 等. 利用矿渣、脱硫渣及炉渣制备胶凝材料试验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(14):6-10.

CHEN Y Z, LI G G, BI C M, et al. Research on the preparation of cementitious material using slag, desulfuration residue and cinder[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(14):6-10.

[11] 孙启明. 煤矸石-建筑固废混合膏体宏微观特性及应用研究[D]. 成都: 西华大学, 2021.

SUN Q M. Study on macro and micro properties and application of gangue-building solid waste mixture paste [D]. Chengdu: Xihua University, 2021.

[12] 宫大辉, 陈阳, 张妍. 高炉矿渣纤维对胶结砂强度与变形特性的影响[J]. 矿产综合利用, 2023(3):82-87.

GONG D H, CHEN Y, ZHANG Y. Effect of furnace slag fiber on strength and deformation characteristics of cemental sand[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(3):82-87.

[13] 李云云, 梁文特, 倪文, 等. 钢渣尾泥-矿渣-脱硫石膏三元体系水化硬化特性[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2):536-544.

LI Y Y, LIANG W T, NI W, et al. Characteristics of hydration and hardening of steel slag mud-blast furnace slag-desulphurization gypsum system[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(2):536-544.

[14] 黄笃学, 温震江, 高谦, 等. 矿渣基充填胶凝材料开发及料浆配比优化研究[J]. 金属矿山, 2020(2):163-168.

HUNAG D X, WEN Z J, GAO Q, et al. Development of slag-based cementitious filling material and the proportioning optimization of slurry[J]. Metal Mine, 2020(2):163-168.

[15] 王珂, 倪文, 张思奇, 等. 垃圾焚烧飞灰-矿渣基胶凝体系及固镉研究[J]. 有色金属工程, 2018, 8(5):119-123.

WANG K, NI W, ZHANG S Q, et al. MSWI fly ash-slag cementing system and cadmium solidification[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(5):119-123.

[16] 高英力, 孟浩, 冷政, 等. 电石渣-脱硫石膏复合激发充填材料性能及微观结构[J/OL]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021-8-9 网络首发.

GAO Y L, MENG H, LENG Z, et al. Properties and microstructure of backfilling material activated by carbide slag and desulfurized gypsum [J/OL]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021-8-9 network first publishing.

[17] 卓庆奉, 巴蕾, 王奇峰. 掺粉煤灰的混合充填骨料配比优化实验[J]. 矿产综合利用, 2021(3):187-192.

ZHUO Q F, BA L, WANG Q F. Optimum experiment of aggregate proportion for mixed filling with fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):187-192.

[18] WANG Y, ACARTURK B C, BURRIS L, et al. Physicochemical characterization of unconventional fly ashes[J]. Fuel, 2022, 316:123318.

[19] 刘音, 刘洋, 周煜明, 等. 机械研磨时间对粗粉煤灰基充填胶凝材料性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(6):221-225.

LIU Y, LIU Y, ZHOU Y M, et al. Mechanical grinding time affected to performances of reject fly ash-based backfill binding material Coal[J]. Science and Technology, 2017, 45(6):221-225.

[20] 赵群. 废弃粉煤灰配制泵送混凝土的试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2012.

ZHAO Q. Experimental study on pumping concrete with waste fly ash [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2012.

[21] 邱继生, 程坤, 张如意, 等. 煤矸石粉对矸石基绿色胶结充填体性能的影响[J]. 矿业研究与开发, 2022, 42(3):60-65.

QIU J S, CHENG K, ZHANG R Y, et al. Influence of coal gangue powder on properties of gangue-based green cemented backfill[J]. Mining Research and Development, 2022, 42(3):60-65.

[22] 王川, 刘超, 裴文晶, 等. 活化煤矸石制备路基充填材料的探讨[J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40(1):97-103.

WANG C, LIU C, PEI W J, et al. Discussion on the preparation of roadbed filling material with activated coal gangue[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2022, 40(1):97-103.

[23] ZHANG W, DONG C, HUANG P, et al. Experimental study on the characteristics of activated coal gangue and coal

gange-based geopolymers[J]. *Energies*, 2020, 13(10):2504.

[24] XU B, LIU Q, Ai B, et al. Thermal decomposition of selected coal gangue[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(2):1413-1422.

[25] 王海霞, 倪文, 黄屹. 用活化煤矸石制备新型胶凝材料[J]. *金属矿山*, 2011(3):165-168.

WANG H X, NI W, HUANG Y. Study on the preparation of new-type cementitious materials by using the activated coal gangue[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2011(3):165-168.

[26] 王莹莹, 谢光天, 李泽荃. 煤矸石质似膏体充填胶结料的研制及水化机理研究[J]. *煤炭工程*, 2017, 49(12):141-144.

WANG Y Y, XIE G T, LI Z Q. Research on coal gangue paste-like filling materials and its hydration mechanism[J]. *Coal Engineering*, 2017, 49(12):141-144.

[27] 黄迪, 倪文, 祝丽萍, 等. 激发剂对赤泥-矿渣胶结充填材料性能影响研究[J]. *矿业研究与开发*, 2011, 31(4): 13-16+51.

HUANG D, NI W, ZHU L P, et al. Research on influence of activator on performance of red mud-slag cemented backfilling materials [J]. *Mining Research and Development*, 2021, 50(3): 523-531

[28] LI Y, MIN X, KE Y, et al. Preparation of red mud-based geopolymers materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation[J]. *Waste Management*, 2019, 83:202-208.

[29] 王丽红, 鲍爱华, 罗园园. 中国充填技术应用与展望[J]. *矿业研究与开发*, 2017, 37(3):1-7.

WANG L H, BAO A H, LUO Y Y. Development and outlook on the filling method in China[J]. *Mining Research and Development*, 2017, 37(3):1-7.

[30] 高术杰, 倪文, 祝丽萍, 等. 脱硫石膏对赤泥-矿渣胶结充填料强度性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(6):2259-2266.

GAO S J, NI W, ZHU L P, et al. Effect of gypsum on strength performance of cemented backfilling materials of red mud-slag system[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2013, 44(6):2259-2266.

[31] 王旭东, 李伟斌, 赵君, 等. 新型赤泥基充填材料的制备与性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(4):1280-1285+1295.

WANG X D, LI W B, ZHAO J, et al. Preparation and properties of new packing material contained red mud[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(4):1280-1285+1295.

[32] 刘音, 王昊宇, 郭皓, 等. 大掺量粉煤灰充填材料优化配比及性能研究[J]. *矿业研究与开发*, 2020, 40(3): 56-61.

LIU Y, WANG H Y, GUO H, et al. Proportion optimization and performance of filling materials with large-content of fly ash [J]. *Mining Research and Development* 2020, 40(3): 56-61.

[33] 杨春保, 朱春启, 陈贤树. 粉煤灰基多元复合胶结剂在全尾砂充填中的应用[J]. *金属矿山*, 2011(10):166-168.

YANG C B, ZHU C Q, CHEN X S. Application of fly ash-based compound cementation materials in total-tailing filling[J]. *Metal Mine*, 2011(10):166-168.

[34] 刘文生, 张燕凤, 张贺然. 膏体充填材料的工作特性及强度特性研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(4):1116-1120.

LIU W S, ZHANG Y F, ZHANG H R. Study on the working and strength characteristics of paste filling material[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(4):1116-1120.

[35] 韩宇峰, 殷志祥, 郭保立. 水泥-煤矸石充填浆体的性能及其充填过程[J]. *煤炭技术*, 2017, 36(11):26-28.

HAN Y F, YIN Z X, GUO B L. Performance and filling process of cement-gangue cemented paste backfill[J]. *Coal Technology*, 2017, 36(11):26-28.

[36] 张庆松, 李恒天, 李召峰, 等. 不同粒径组合对煤矸石基充填材料性能的影响[J]. *金属矿山*, 2020(1):73-80.

ZHANG Q S, LI H T, LI Z F, et al. Influence of different grain size combination on gangue-based filling material[J]. *Metal Mine*, 2020(1):73-80.

[37] 彭欣, 王成, 周英烈. 高强度新型胶凝材料在全尾砂胶结充填中的应用研究[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(10):51-54.

PENG X, WANG C, ZHOU Y L. Application of a new high-strength cementitious materials in cemented backfill with full tailings[J]. *Mining Research and Development*, 2021, 41(10):51-54.

[38] 杜聚强, 高谦, 南世卿, 等. 一种全尾砂充填新型胶凝材料的研制[J]. *金属矿山*, 2012(5):152-155.

DU J Q, GAO Q, NAN S Q, et al. Develop on a new cementing material of full tailings backfilling first[J]. *Metal Mine*, 2012(5):152-155.

[39] 李茂辉, 杨志强, 王有团, 等. 粉煤灰复合胶凝材料充填体强度与水化机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2015, 44(4):650-655+695.

LI M H, YANG Z Q, WANG Y T, et al. Experiment study of compressive strength and mechanical property of filling body for fly ash composite cementitious materials[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2015, 44(4):650-655+695.

[40] 王炳文, 张磊, 赵军, 等. 大掺量粉煤灰充填料的激活试验研究[J]. *煤炭工程*, 2014, 46(10):192-195.

WANG B W, ZHANG L, ZHAO J, et al. Activation experiment study on high volume fly ash filling material[J].

Coal Engineering, 2014, 46(10):192-195.

[41] 刘恒凤, 张吉雄, 周楠, 等. 矽石基胶结充填材料重金属浸出及其固化机制[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(3):523-531.

LIU H F, ZHANG J X, ZHOU N, et al. Study of the leaching and solidification mechanism of heavy metals from gangue-based cemented paste backfilling materials[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2021, 50(3):523-531.

[42] 祝丽萍, 倪文, 黄迪, 等. 赤泥膏体和似膏体全尾砂胶结充填料研究[J]. 矿业研究与开发, 2011, 31(4):17-21.

ZHU L P, NI W, HUANG D, et al. Research on whole-tailings paste and paste-like backfilling material with red mud[J]. Mining Research and Development, 2011, 31(4):17-21.

[43] 陈蛟龙, 张娜, 李恒, 等. 赤泥基似膏体充填材料水化特性研究[J]. 工程科学学报, 2017, 39(11):1640-1646.

CHEN J L, ZHANG N, LI H, et al. Hydration characteristics of red-mud based paste-like backfill material[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(11):1640-1646.

[44] 朱承宝, 祝鑫, 彭亮, 等. 矿渣微粉胶凝材料在全尾砂膏体充填中的应用研究[J]. 采矿技术, 2022, 22(2):126-129.

ZHU C B, ZHU X, PENG L, et al. Study on application of slag powder cementitious material in full tailings paste filling[J]. Mining Technology, 2022, 22(2):126-129.

[45] 高玉倩, 韩瑞亮, 胡亚军, 等. 深井矿山低成本尾矿充填胶凝材料开发实验[J]. 现代矿业, 2020, 36(7):70-72.

GAO Y J, HAN R L, HU Y J, et al. Development test of low-cost tailings filling cementitious materials in deep well mine[J]. Modern Mining, 2020, 36(7):70-72.

[46] 于跃. 煤矿新型胶结充填材料研发及其性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2017.

YU Y. Development for the new backfilling cementing materials and research on its properties in coal mine[D]. Beijing: China University of Mining & Technology(Beijing), 2017.

[47] 刘娟红, 周在波, 吴爱祥, 等. 低浓度拜耳赤泥充填材料制备及水化机理[J]. 工程科学学报, 2020, 42(11):1457-1464.

LIU J H, ZHOU Z B, WU A X, et al. Preparation and hydration mechanism of low concentration bayer red mud filling materials[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(11):1457-1464.

[48] 刘音, 王昊宇, 郭皓, 等. 大掺量粉煤灰充填材料优化配比及性能研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(3):56-61.

LIU Y, WANG H Y, GUO H, et al. Proportion optimization and performance of filling materials with large-content of fly ash[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(3):56-61.

Application and Research Progress of Cementitious Filling with Industrial Solid Wastes in Mine

WAN Xiaomei^{1,2}, LI Hui¹, ZHU Yaguang¹, CUI Yunzheng¹, CHEN Ya¹

(1.School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao, Shandong 266033, China;

2.Collaborative Innovation Center of Engineering Construction and Safety in Shandong Blue Economic Zone, Qingdao, Shandong 266033, China)

Abstract: The application and research of cementitious filling with industrial solid waste in mines in China are summarized and analyzed in this paper. The industrial solid waste based cementitious filling materials are divided into slag based cementitious filling materials, fly ash based cementitious filling materials, coal gangue based cementitious filling materials and red mud based cementitious filling materials. The industrial solid waste based cementitious filling materials are analyzed from three aspects of activation mechanism, mechanical properties and working performance. It is pointed out that the development of solid waste resources to prepare mine filling materials according to local conditions and the development of full solid waste filling materials are the important development directions of mine cementitious filling research in the future.

Keywords: mine filling technology; industrial solid waste; filling cementitious material; activation mechanism