



移动扫码阅读

王雨利, 路会娟, 杨宇杰. 氟石膏对高水充填材料性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 42-51.
WANG Yuli, LU Huijuan, YANG Yujie. The effect of fluorogypsum on the properties of high-water filling materials[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 42-51.

氟石膏对高水充填材料性能的影响

王雨利, 路会娟, 杨宇杰

(河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要: 充填开采是实现矿山绿色开发的重要途径, 其中高水充填材料由于凝结时间短等优点, 得到了广泛应用。该材料中 40% 的原料是天然硬石膏, 主要组成是无水硫酸钙(CaSO_4)。氟石膏是生产氢氟酸产生的工业固废, 其主要组成是 II 型 CaSO_4 , 为探究氟石膏(F1, 石灰掺量 3%; F2, 石灰掺量 5%)对高水充填材料性能的影响, 研究在不同试验水温下水胶比(质量比)为 3 : 1 时, 氟石膏掺量对高水充填材料凝结时间及 1、7 和 28 d 抗压强度的影响, 同时通过 XRD、SEM 和 TG-DTA 研究其水化机理。结果表明在不同试验水温下, 随着氟石膏掺量的增加, 高水充填材料的凝结时间逐渐增加。随着 F1 掺量的增加, 低掺量对高水充填材料不同龄期的抗压强度影响较小, 其掺量高于 20% 时, 高水充填材料 1、7 和 28 d 的抗压强度是逐渐减小的; 随着 F2 掺量的增加, 高水充填材料 1、7 和 28 d 的抗压强度是逐渐增加的, 在不同龄期, 与空白组相比, F2 掺量 80%, 其抗压强度最大增长率为 29.7%。微观分析得出高水充填材料的水化产物主要有 AFt, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{gel})$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 水化 1 d 后, F2 组(F2 掺量 80%)的水化速率快、AFt 生成量最大, 空白组水化速率最小, AFt 生成量最小; 水化 28 d 后, 3 组的 AFt 生成量相当。同时, 基于高水充填材料的水化动力学, 分析了氟石膏对高水充填材料水化过程的影响, 得出氟石膏可以取代高水充填材料体系中的天然硬石膏, 应用于高水充填材料体系。

关键词: 硫铝酸盐水泥; 高水充填材料; 氟石膏; 水化机理

中图分类号: TD353 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)06-0042-10

The effect of fluorogypsum on the properties of high-water filling materials

WANG Yuli, LU Huijuan, YANG Yujie

(School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Filling mining is an important way to realize the green development of mines. High-water filling materials have been widely used because of their short setting time. In this material, 40% of the raw material is natural anhydrite, and the main component is anhydrous calcium sulfate (CaSO_4). Fluorogypsum is an industrial solid waste produced in the production of hydrofluoric acid. Its main composition is type II CaSO_4 . In order to explore the influence of fluorogypsum (F1, lime content of 3%; F2, lime content of 5%) on the performance of high water filling materials, the influence of fluorogypsum content on the setting time and 1, 7 and 28 d compressive strength of high-water filling materials at different experimental water temperatures and water binder ratio of 3 : 1 was studied. At the same time, the hydration mechanism was studied by XRD, SEM, and TG-DTA. The results show that the setting time of high-water filling material increases gradually with the increase of fluorogypsum content at different experimental water temperatures. With the increase of F1 content, the low content has little effect on the compressive strength of high-water filling materials at different ages. When its content is higher than 20%, the compressive strength of high-water filling materials at 1, 7, and 28 days decrease gradually; with the increase of F2 content, the compressive strength of the high water filling material increases gradually at 1, 7, and 28 d. At different ages, compared with the blank group, the F2 content is 80%, and the maximum growth rate of its compressive strength is 29.7%. Microscopic analysis shows that the hy-

收稿日期: 2022-03-27 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0248

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51678220)

作者简介: 王雨利 (1975—), 男, 山东青岛人, 教授, 博士。E-mail: wangyuli@hpu.edu.cn

通讯作者: 路会娟 (1995—), 女, 甘肃庆阳人, 硕士研究生。E-mail: 3290384565@qq.com

dration products of high-water filling materials mainly include AFt, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gel), and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. After hydration for 1 d, the hydration rate of the F2 group (80% of F2) is fast and the amount of AFt is the largest, while the hydration rate of the blank group is the smallest and the amount of AFt is the smallest; After 28 d of hydration, the amount of aft produced in the three groups was the same. At the same time, based on the hydration kinetics of high-water filling material, the influence of fluorogypsum on the hydration process of high-water filling material is analyzed. It is concluded that fluorogypsum can replace natural anhydrite in high-water filling material systems and be applied to high-water filling material systems.

Key words: sulfoaluminate cement; high-water filling material; fluorogypsum; hydration mechanism

0 引言

高水充填材料是一种主要用于采矿工程巷道支护、采矿区充填、道路紧急抢修、珊瑚岛礁及海防工程维修加固的胶凝材料^[1]。高水充填材料以硫铝酸盐水泥熟料或含氧化铝较高的特种水泥加入外加剂(悬浮剂、缓凝剂等)为A料,以生石灰、石膏、外加剂(悬浮剂、速凝早强剂等)为B料,形成的二组分混合物^[2-3]。B料中石膏一般为无水石膏或者二水石膏。氟石膏是生产氢氟酸产生的工业固废,其主要矿物组成是II型无水硫酸钙^[4-5],如果氟石膏能成功应用于高水充填材料体系中,不仅可以降低高水充填材料的成本,减小我国石膏矿的利用;还可以提升氟石膏的利用率,降低企业工业固废的处理压力。

氟石膏是生产氢氟酸后产生的工业副产石膏,生产1t氢氟酸,会产生约3.6t的氟石膏,年产量超过200万t^[6]。刚生成的氟石膏中残留一部分浓硫酸,酸性较强,pH在2左右,不能直接堆放。我国一般采用2种方式,一种是石灰中和法,另一种是铝土矿中和法^[7]。氟石膏无氢氟酸存在,因为其极易挥发,氟石膏中的氟离子一般以 CaF_2 形式存在,查阅国内外文献发现,自2000年之后,许多学者研究应用的氟石膏中 CaF_2 含量远低于2%^[8-9]。但氟石膏也存在一些可溶性氟离子,中国建材研究院等的测试结果表明氟石膏的放射性符合国家放射性核素限量标准。

目前,氟石膏被用作水泥生产过程中的缓凝剂,也被用作制备氟石膏基胶凝材料,主要以氟石膏、矿物掺合料(矿粉、粉煤灰)和脱硫石膏等为主料,掺加少量水泥提高胶凝体系的耐水性^[9-11],掺加一定量激发剂^[12]提高胶凝体系的凝结时间和力学强度等。YAN等^[13-15]以粉煤灰-氟石膏-硅酸盐水泥为研究体系,其掺量分别为53:31:16,其水化产物主要有二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、水化硅酸钙(C-S-H)和钙矾石(AFt)。生成的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与C-S-H和AFt胶凝在一起,形成致密的浆体硬化体结构。Escalante等^[16]研究在不同养护条件下氟石膏-硅酸盐水泥-粉煤灰体系力学性能及水化速率的变化时得到:材料的基

本配比为氟石膏50%~80%,硅酸盐水泥15%~50%,粉煤灰0~15%,其180d强度可达32MPa以上。掺入粉煤灰有利于体系后期强度的提高,主要是消耗氢氧化钙和石膏形成C-S-H和AFt。

一些学者也对高水充填材料进行了改性研究,一方面是研究赤泥^[17]、钢渣^[18]、粉煤灰^[19-20]和重质碳酸钙^[21]等在高水充填材料体系的应用,主要是降低原材料的成本,增加工业固废的利用率;另一方面是研究 Li_2CO_3 ^[22]、纳米 CaCO_3 ^[23]、AFt晶种^[24]等外加剂对高水充填材料性能的影响,主要提高浆体的凝结时间及硬化体的强度。

与以上所述的对高水充填材料的改性相比,氟石膏改性主要从高水充填材料的原材料方面出发,对高水充填材料的性能影响较小;另外,在硫铝酸盐水泥体系中,在同等掺量下,与二水石膏相比,掺有无水石膏的硫铝酸盐水泥体系强度最高^[25]。在工业副产石膏中,氟石膏的主要组成是无水石膏,脱硫石膏、钛石膏和磷石膏等主要组成为二水石膏,与其他工业副产石膏相比,其处理成本更低。因此,探究氟石膏在高水充填材料中的应用具有很重要的工业价值。

主要研究在25℃、15℃和5℃的试验水温、水胶比3:1时,不同掺量的氟石膏对高水充填材料凝结时间、抗压强度的影响,同时通过X射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)和热重-差热分析(TG-DTA)进行水化机理分析。

1 原料和试验方法

1.1 原材料

硫铝酸盐水泥熟料(CSA)来自山西,其化学组成和矿物组成见表1和表2,其XRD如图1所示,从XRD分析得出,硫铝酸盐水泥矿物组成主要为无水硫酸钙($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$)和硅酸二钙(C_2S)。

天然硬石膏来自郑州,其化学组成见表3, CaSO_4 含量为85.4%,其XRD如图2所示,可得其主要矿物组成为II型 CaSO_4 。从SEM图(图3)中可以发现,其不规则的颗粒是由片状物质堆积形成的。

氟石膏来自焦作,试验所用的氟石膏是同一家

表1 CSA的化学组成

Table 1 Chemical composition of CSA

化学组成	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
质量分数/%	44.18	9.69	9.35	28.35	4.37	0.73

注：烧失量为0.22%。

表2 CSA的矿物组成

Table 2 Mineral composition of CSA

矿物组成	C ₄ A ₃ S̄	β-C ₂ S	C ₄ AF	f-SO ₃	f-CaO
质量分数/%	71.53	19.25	3.74	0.73	2.16

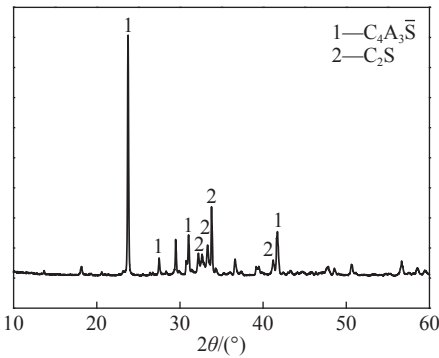


图1 CSA的XRD图

Fig.1 XRD image of CSA

表3 天然硬石膏的矿物组成

Table 3 Mineral composition of natural anhydrite

矿物组成	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	F ⁻
质量分数/%	41.83	50.25	0.72	0.11	0.04	2.05	0.23

注：烧失量为0.55%。

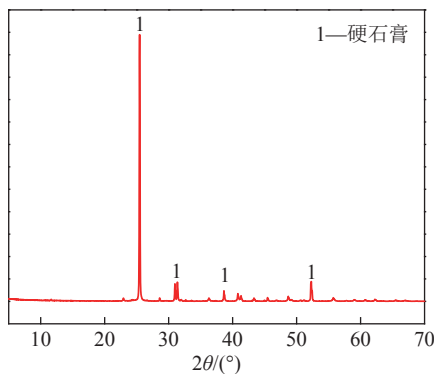


图2 天然硬石膏的XRD

Fig.2 XRD image of natural anhydrite

公司不同批次的工业固废，记为F1和F2，F1和F2中生石灰掺量分别为3%和5%，利用pH计测试F1和F2的pH，分别为9.0和12.7，其氧化物组成见表4，其CaSO₄质量分数为86.8%和84.8%，从氟石膏的氧化物组成看，F2的CaO含量比F1高，这主要是由

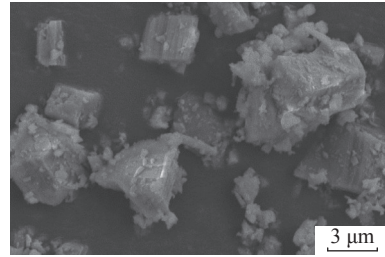


图3 天然硬石膏的SEM

Fig.3 SEM image of natural anhydrite

于中和时加的石灰较多引起的，同时F2中F元素的含量比F1中的多，另外，F1中Fe₂O₃的含量比F2高很多，其XRD如图4所示，从XRD图中可以看出，F1和F2的矿物组成相同，但F1中石膏衍射峰要比F2强很多。从F1和F2的SEM图(图5)中可以发现，F1的粒径略大一些，颗粒不规则，和天然硬石膏形貌相似，而F2中氟石膏颗粒为规则多面体。

表4 氟石膏的化学组成

Table 4 Chemical composition of fluorogypsum

编号	各化学组成含量/%							烧失量/%
	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	F ⁻	
F1	40.54	51.08	1.42	0.50	5.52	0.20	0.15	0.76
F2	44.49	49.93	0.66	0.56	0.68	0.31	0.71	0.38

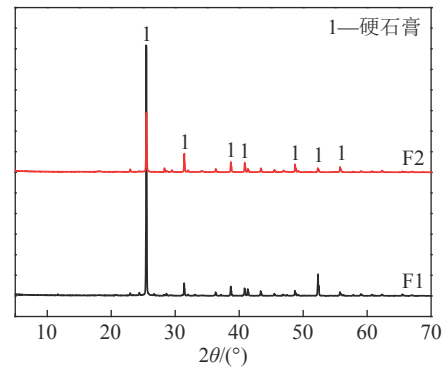


图4 氟石膏的XRD

Fig.4 XRD image of fluorogypsum

生石灰：来源于新乡，其CaO质量分数为71.5%。
高水充填材料外加剂：试验室自制。

1.2 试验方法

凝结时间：高水充填材料失流时间参照MT/T420—1995《高水充填材料》，也有研究者以此标准为其终凝时间，本次试验从A、B料拌合后开始到浇筑成型的硬化体具有承载力时为终点，记为高水充填材料的终凝时间。

氟石膏pH测定：参照GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》标准测试，氟石膏与水质

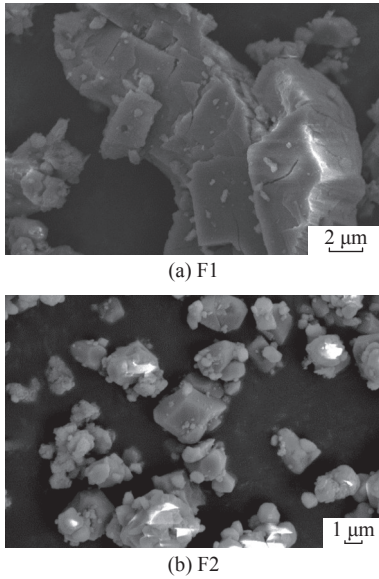


图 5 氟石膏的 SEM

Fig.5 SEM image of fluorogypsum

量比为 1 : 100, 氟石膏加水搅拌充分后, 先用校正液校正 pH 计, 然后测试, 待数据稳定后再等 1 min, 记录数据, 酸度计的读数即为氟石膏的 pH。

抗压强度: 根据配合比, 将 A、B 料分别加水, 各搅拌 2 min, 然后混合, 搅拌 3 min。成型于 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的模具中。放置在标准养护室中, 养护 1 d 后拆模。拆模后的试块用保鲜膜包裹起来, 防止高水充填材料试块风化, 然后放入恒温养护室 (25 °C) 养护至测试龄期, 龄期分别为 1、7 和 28 d。

抗压强度测试使用 YAW-150 型微机控制电液伺服压力试验机 (图 6), 开机运行测试程序时, 先设置样品尺寸和加载速率, 试件加载过程中, 加载速率为 0.3 kN/s, 每个龄期每组试块测试 3 个, 抗压强度取平均值。



图 6 YAW-150 型微机控制电液伺服压力试验机

Fig.6 YAW-150 Microcomputer controlled electro-hydraulic servo pressure testing machine

测试结束后, 取试块中心样, 放入瓶中, 无水乙醇浸泡 48 h, 终止高水充填材料水化, 然后取出样品, 放入真空干燥箱, 40 °C 干燥 48 h。干燥后的样品, 取表面较平整、直径约 5 mm 的样品用于扫描电镜

(SEM)测试; 剩余样品用研钵磨细, 过 75 μm 的筛, 用于 X 射线衍射分析 (XRD) 和热重-差热分析 (TG-DTA) 测试。

SEM: 扫描电镜所用仪器是 Carl Zeiss NTS GmbH 品牌 Merlin Compact 型号场发射扫描电子显微镜 (图 7)。首先, 取直径约 5 mm、表面较平整的样品, 制备测试样品; 然后放入离子溅射仪, 样品表面镀导电层; 最后将样品放入扫描电镜中, 抽真空、加压, 调整升降台, 观察高水充填材料硬化体的形貌, 测试电压 10 kV, 放大倍数 5 000。

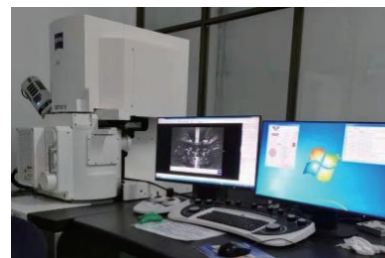


图 7 Merlin Compact 型场发射扫描电子显微镜

Fig.7 Merlin Compact field emission scanning electron microscope

XRD: XRD 测试仪器是 Smart-Lab 型号 X 射线衍射仪, 仪器工作参数: Cu 靶, Kα 射线, 测试条件: 测试范围 5° ~ 70°, 测试速率 10(°)/min。

TG-DTA: TG-DTA 试验仪器是微差热天平, 测试条件: 测试样品质量在 14 ~ 17 mg, 升温范围 40 ~ 900 °C, 升温速率 10 °C/min。

1.3 试验配比设计

试验主要研究 2 种氟石膏 (F1 和 F2) 在高水充填材料 B 料中的掺量及试验水温 (25、15 和 5 °C) 对高水充填材料力学性能及水化速率的影响。

试验流程如图 8 所示, 首先是粉料的配制, 具体比例见表 5, 然后 A、B 料分别加水搅拌后混合, 测试凝结时间, 剩余混合浆液倒入模具成型, 脱模后养护

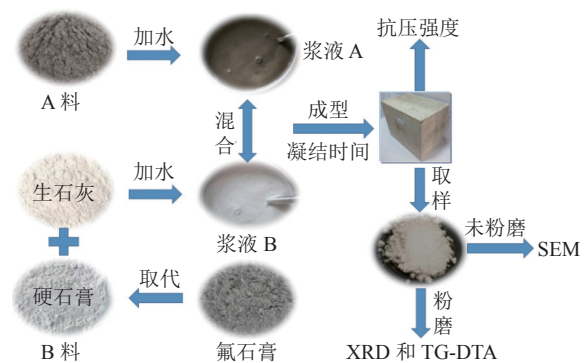


图 8 试验流程

Fig.8 Experimental flow

表5 试验配比设计

Table 5 Experimental proportioning design %

编号	A料中各材料质量占比		B料中各材料质量占比			
	熟料	外加剂掺量	硬石膏	氟石膏	生石灰	外加剂掺量
Control	100	2.5	80	0	20	0.2
F1/20	100	2.5	60	20	20	0.2
F1/40	100	2.5	40	40	20	0.2
F1/60	100	2.5	20	60	20	0.2
F1/80	100	2.5	0	80	20	0.2
F2/20	100	2.5	60	20	20	0.2
F2/40	100	2.5	40	40	20	0.2
F2/60	100	2.5	20	60	20	0.2
F2/80	100	2.5	0	80	20	0.2

注：外加剂掺量适用于实验水温25℃和15℃；F1/20中，20为氟石膏取代量，%；Control为空白组。

到测试龄期，测试抗压强度，然后取样用于SEM和XRD等测试。

试验的配比设计见表5，水胶比为3:1，A料和B料在25℃和15℃的试验水温下外加剂掺量分别为2.5%和0.2%，5℃水温下分别为4%和0.2%。

2 试验结果及分析

2.1 凝结时间

1) F1掺量对高水充填材料凝结时间的影响如图9所示(IST为初凝时间，FST为终凝时间)。随着F1掺量的逐渐增加，高水充填材料体系的凝结时间逐渐增大。

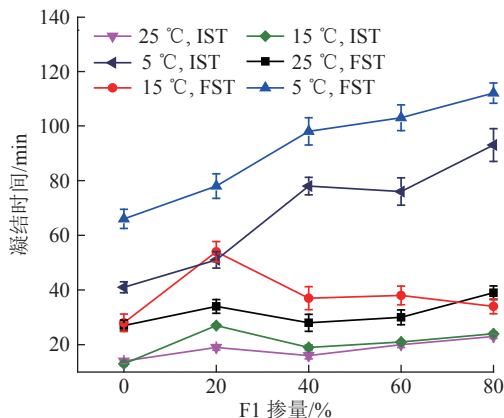


图9 F1掺量对高水充填材料凝结时间的影响

Fig.9 The influence of F1 content on the setting time of high water filling materials

试验水温25℃时，当F1的掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时，初凝时间分别为14、19、16、

20和23 min，终凝时间分别为27、34、28、30和39 min。与空白组相比，F1掺量为80%时，高水充填材料体系初凝和终凝时间延长了64%和44%。

试验水温为15℃时，当F1掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时，高水充填材料的初凝时间分别为13、27、19、21和24 min，终凝时间分别为28、54、37、38和34 min。与空白组相比，F1掺量为80%时，初凝和终凝时间延长了85%和21.4%。

试验水温为5℃时，当F1掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时，高水充填材料的初凝时间分别为41、51、78、76和93 min，终凝时间分别为66、78、98、103和112 min。与空白组相比，F1掺量为80%时，其初凝和终凝时间延长了126.8%和69.7%。

2) F2掺量对高水充填材料凝结时间的影响如图10所示。随着F2掺量的逐渐增加，高水充填材料体系的终凝时间在逐渐增大。

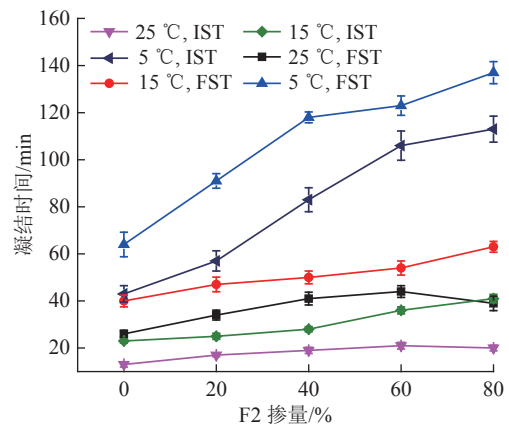


图10 F2掺量对高水充填材料凝结时间的影响

Fig.10 The influence of F1 content on the setting time of high water filling materials

试验水温25℃时，当F2的掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时，高水充填材料的初凝时间分别为13、17、19、21和20 min，终凝时间分别为26、34、41、44和39 min。与空白组相比，F2掺量为80%时，高水充填材料体系的初凝和终凝时间延长了53.8%和50%。

试验水温为15℃时，当F2掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时，高水充填材料的初凝时间分别为23、25、28、36和41 min，终凝时间分别为40、47、50、54和63 min。与空白组相比，F2掺量为80%时，其初凝和终凝时间延长了78.3%和57.5%。

试验水温为5℃时，当F2掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时，高水充填材料初凝时间分别为43、57、83、106和113 min，终凝时间分别为64、91、118、123和137 min。与空白组相比，F2掺量为

80%时,其初凝和终凝时间延长了163%和114%。

从以上数据可以发现,在高水充填材料体系中,随着氟石膏掺量的增加,高水充填材料的凝结时间不断增加。试验水温为25℃和15℃时,与空白组相比,氟石膏掺量为80%时,高水充填材料的初凝时间增加量为7~18 min,终凝时间的增加量为6~23 min;试验水温为5℃时,与空白组相比,氟石膏掺量为80%时,高水充填材料的初凝时间的增加量为52~70 min,终凝时间的增加量为46~73 min。因此,从凝结时间可以得出:除在低温条件外,氟石膏有可能在高水充填材料中应用。

2.2 抗压强度

1) F1掺量对高水充填材料抗压强度的影响如图11所示。

试验水温为25℃时,当F1的掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时,高水充填材料的1 d抗压强度分别为1.9、1.9、1.66、1.67和1.65 MPa,7 d抗压强度分别为2.54、2.25、2.24、1.97和1.95 MPa,28 d抗压强度分别为2.63、2.63、2.44、2.50和2.48 MPa。F1掺量为20%时,对高水充填材料的抗压强度影响最小,当F1掺量为80%时,与空白组相比,其1、7和28 d的抗压强度分别降低了13.2%、22.4%和5.7%。

试验水温为15℃时,当F1掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时,高水充填材料1 d抗压强度分别为1.66、1.46、1.58、1.6和1.34 MPa,7 d抗压强度分别为2.12、2.23、2.24、2.12和2.05 MPa,28 d抗压强度分别为3.01、2.63、2.58、2.25和2.10 MPa。与空白组相比,F1掺量为80%时,其1、7和28 d抗压强度分别降低了19.3%、3.3%和30.2%。

试验水温为5℃时,当F1掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时,高水充填材料1 d抗压强度分别为1.55、1.85、1.75、1.58和1.45 MPa,7 d抗压强度分别为2.36、2.39、2.33、2.14和2.07 MPa,28 d抗压强度分别为2.9、2.62、2.81、2.56和2.40 MPa。与空白组相比,F1掺量80%时,其1、7和28 d抗压强度分别降低了6.5%、12.3%和17.2%。

从F1对高水充填材料1、7和28 d的抗压强度数据可以发现,在不同试验水温下,F1掺量为20%和40%时,对高水充填材料的抗压强度影响较小。与空白组相比,F1掺量为20%和40%时,其不同龄期的抗压强度增长率或损失率较小。但F1掺量为80%时,在不同试验水温下,与空白组相比,其在不同龄期的抗压强度是减小的,其整体抗压强度的减

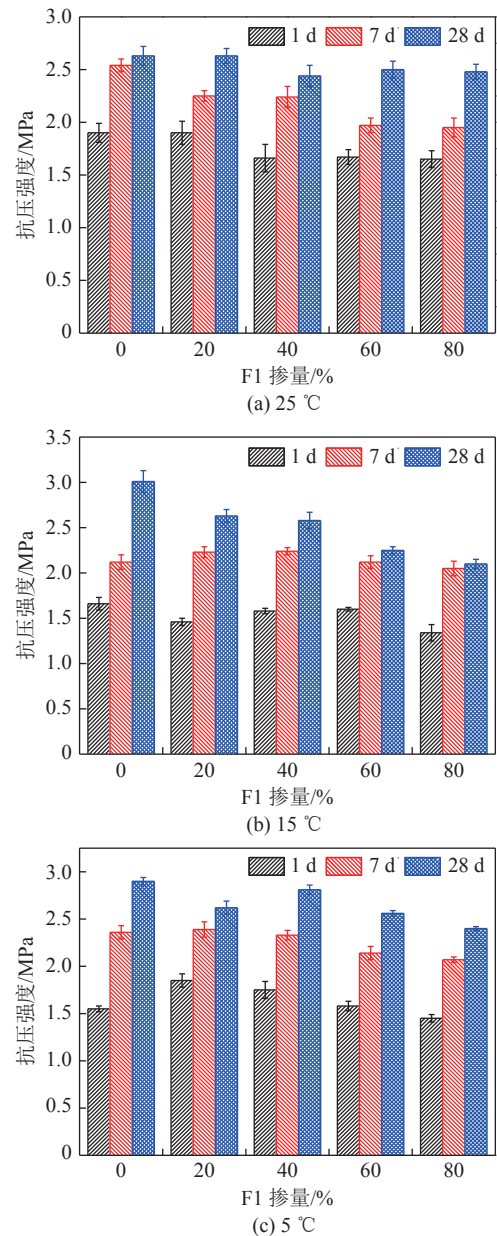


图11 F1掺量对高水充填材料抗压强度的影响

Fig.11 The influence of F1 content on the compressive strength of high water filling materials

少量在3.3%~30.2%。

2) F2掺量对高水充填材料抗压强度的影响如图12所示。

试验水温25℃时,可以得出,当F2的掺量分别为0、20%、40%、60%和80%时,高水充填材料的1 d抗压强度分别为1.96、1.99、2.28、2.5和2.79 MPa,7 d抗压强度分别为2.37、2.62、2.41、3.05和3.06 MPa,28 d的抗压强度分别为2.57、2.47、2.6、2.68和2.86 MPa。当F2掺量为80%时,与空白组相比,其1、7和28 d的抗压强度分别增加了29.7%、29.1%和11.3%。

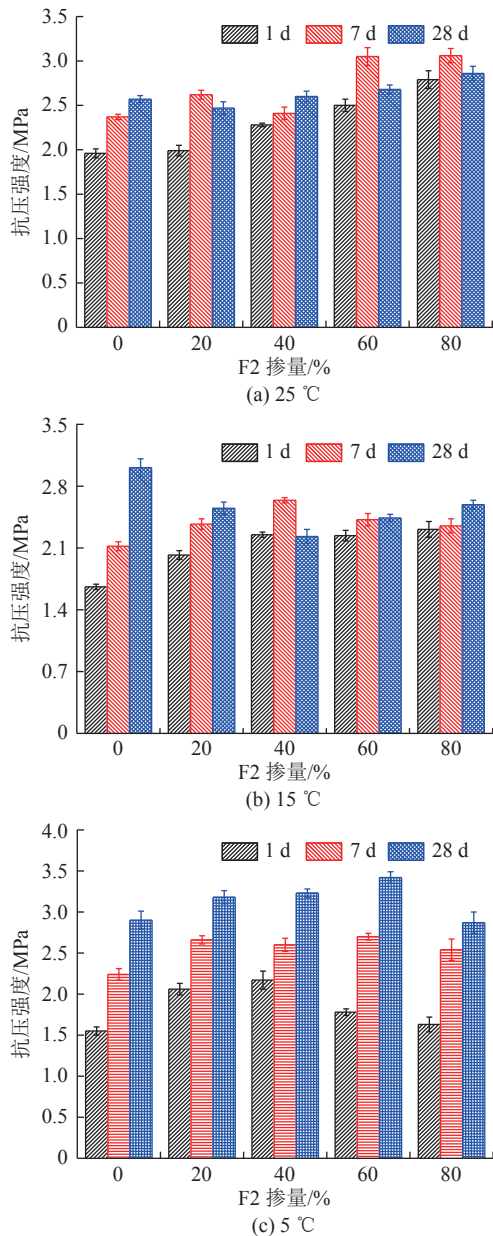


图12 F2对高水充填材料抗压强度的影响

Fig.12 The influence of F2 content on the compressive strength of high water filling materials

试验水温为 15 °C 时,当 F2 掺量分别为 0、20%、40%、60% 和 80% 时,高水充填材料 1 d 抗压强度分别为 1.66、2.02、2.25、2.24 和 2.31 MPa,7 d 抗压强度分别为 2.12、2.37、2.64、2.42 和 2.35 MPa,28 d 抗压强度分别为 3.01、2.55、2.23、2.44 和 2.59 MPa。与空白组相比,F2 掺量为 80% 时,其 1 d 和 7 d 分别增加了 39.2% 和 10.8%,28 d 抗压强度降低了 14%。

试验水温为 5 °C 时,当 F2 掺量分别为 0、20%、40%、60% 和 80% 时,高水充填材料 1 d 抗压强度分别为 1.55、2.06、2.17、1.78 和 1.63 MPa,7 d 抗压强度分别为 2.24、2.66、2.60、2.70 和 2.54 MPa,28 d 抗

压强度分别为 2.90、3.18、3.23、3.42 和 2.87 MPa。与空白组相比,F2 掺量为 80% 时,其 1 d 和 7 d 分别增加了 5.2% 和 13.4%,28 d 抗压强度降低了 1%。

从 F2 对高水充填材料 1、7 和 28 d 的抗压强度数据可以发现,在不同试验水温下,随着 F2 掺量的增加,高水充填材料在不同龄期的抗压强度逐渐增加。F2 掺量为 80% 时,在不同试验水温下,与空白组相比,其整体抗压强度的增加量在 5.2% ~ 29.7%。但是在试验水温 15 °C 和 5 °C,F2 掺量为 80% 时,与空白组相比,其 28 d 抗压强度分别降低了 14% 和 1%。

综合以上的凝结时间和抗压强度结果可以得出:氟石膏延长了高水充填材料的凝结时间,F1 掺量超过 20%,会影响其早期的抗压强度,但低掺量的 F1 不会影响其早期强度,F2 有利于其早期强度的发展。

2.3 XRD

高水充填材料的 XRD 图如图 13 所示,从图 13 中可以看出,高水充填材料的水化产物主要有 AFt、Al(OH)₃(gel)和 CaSO₄·2H₂O。

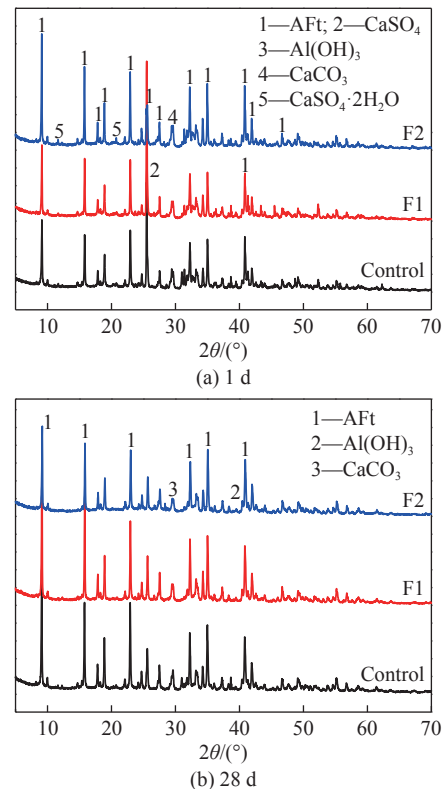


图13 高水充填材料的XRD图

Fig.13 XRD image of high water filling materials

材料水化 1 d 后,在高水充填材料中检测到 CaSO₄·2H₂O 和未水化的无水石膏。F1 组和 F2 组 AFt 衍射峰强度高于空白组,F2 组 AFt 的衍射峰强

度高于 F1 组。在 F2 组中,未检测到无水石膏衍射峰,有明显的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰,这反映 F2 组水化速度比空白组和 F1 组快,宏观上表现为抗压强度高,这与抗压强度的测试结果一致。

材料水化 28 d 后, F1 组中的 AFt 衍射峰明显高于空白组和 F2 组, F2 组 AFt 衍射峰强度是最低的。高水充填材料水化 28 d 后,未检测到明显的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰。

2.4 SEM

高水充填材料的 SEM 如图 14 和图 15 所示,从 SEM 图中可以发现,高水充填材料的水化产物主要有针状和柱状的 AFt, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{gel})$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

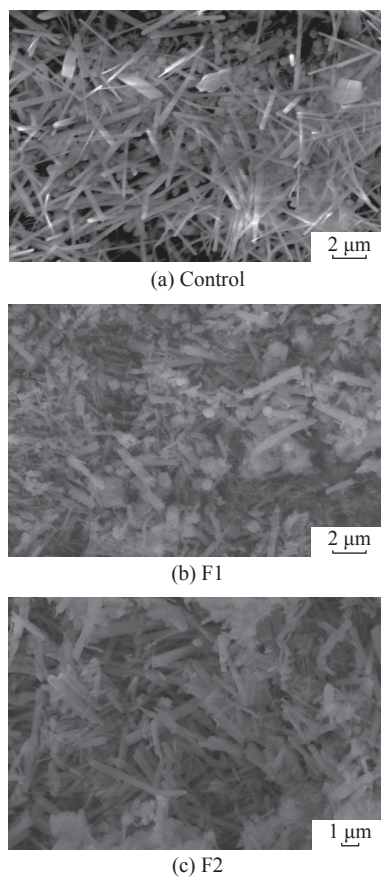


图 14 高水充填材料 1d SEM

Fig.14 1 d SEM image of high water filling materials

高水充填材料水化 1 d 后,空白组水化生成的 AFt 主要是针状的,高水充填材料硬化体中的孔隙较大; F1 组生成的短柱状 AFt 长度比 F2 组短,同时其表面比较粗糙,从 SEM 图中发现 F1 组还有很多未水化的颗粒状无水石膏; F2 组中形成的短柱状 AFt 长度和直径相差较少,同时其表面比较光滑、平整,说明 F2 组中形成的 AFt 结晶度更高,从而反映出其宏观强度更高。

高水充填材料水化 28 d 后,空白组生成的还是

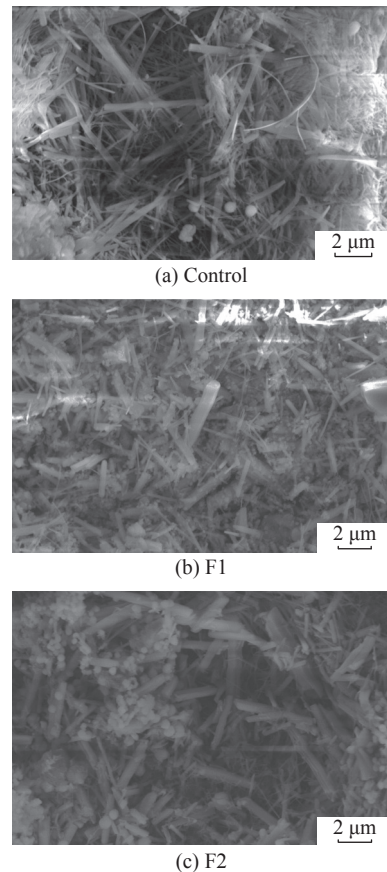


图 15 高水充填材料 28 d SEM

Fig.15 28 d SEM image of high water filling materials

针状 AFt,其表面的孔隙率与 1 d 样品相比,减小比较明显。F1 组中生成的 AFt 表面粗糙度与 1 d 样品相比,有所减小,在生成的 AFt 表面附着了许多的二水石膏小颗粒。另外,在样品中生成了一些尺寸小于 $0.3 \mu\text{m}$ 高度约为 $4 \mu\text{m}$ 的柱状二水石膏,表面平整; F2 组生成了许多针状的 AFt,也生成了大量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

在掺有 F1 的高水充填材料中形成了一些尺寸较大的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可能是造成其宏观强度降低的主要原因。因此在使用氟石膏时,要控制其用量。

2.5 TG-DTA

高水充填材料的 TG-DTG 曲线如图 16 所示,其 DTG 有 4 个峰值,温度分别为 115、140、250 和 700°C ,分别对应 AFt 脱去晶格水、半碳型水化碳铝酸钙和单硫型水化硫铝酸钙脱去晶格水、铝胶的脱羟基作用及碳酸钙分解所形成的。材料水化 1 d 后,从 TG-DTG 曲线(图 16a)中也可以看出,与空白组相比, F1 组和 F2 组 AFt 的 DTG 曲线峰面积较大,说明生成的 AFt 较多,从而反映水化速率较快。在这 3 组中, F2 组失重量最大,这也与前文的抗压强度测试结果相一致。

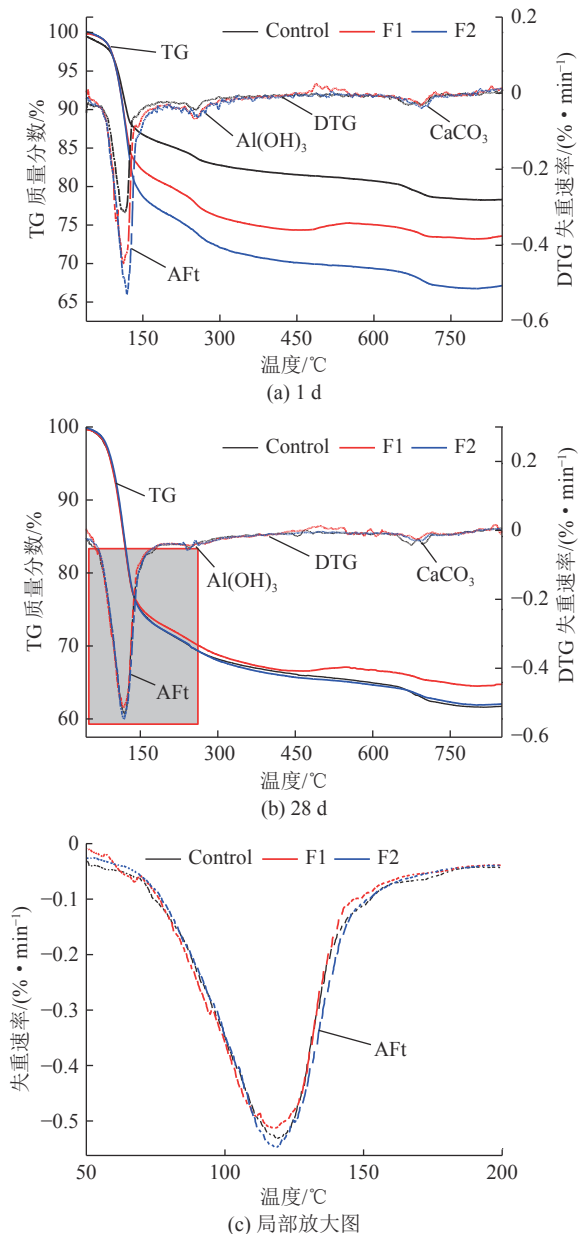


图 16 高水充填材料的 TG-DTG 图

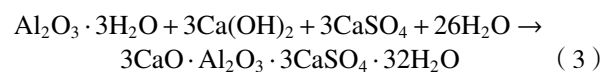
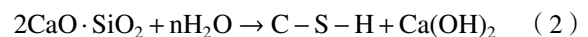
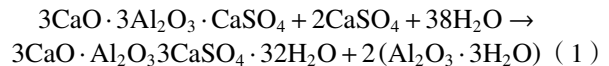
Fig.16 TG-DTG image of high water filling materials

材料水化 28 d 后,从图 16b 可以看出,各组之间差别很小,图 16c 是图 16b 中 AFt 的 DTG 局部放大图,从中可以看出,其峰面积差别不大,计算得空白组、F1 组和 F2 组的峰面积分别为 25.97、26.19 和 26.27(%·°C)/min。

从 TG-DTG 数据中可以看出,与空白组相比,氟石膏主要影响高水充填材料的早期水化速率,对后期水化速率影响较小。

从 XRD、SEM 和 TG-DTG 结果中分析得出,其主要水化产物为 AFt、Al(OH)₃(gel) 和 CaSO₄·2H₂O,其反应方程式见式(1)、式(2)和式(3)。在高水充填材料体系中,石膏不足的情况下形成的 AFt 会转化形成 AFm,该反应过程会对体系的强度产生影响。

试验中石膏掺量充足,同时外加剂含有少量 AFt 晶型稳定剂,从 XRD 和 TG-DTG 数据中也可得出高水充填材料水化后期,未形成 AFm,这可反映出高水充填材料强度的稳定性。氟石膏与天然硬石膏有相同的化学组成,其对高水充填材料的水化产物类型无影响,能增加其水化速率的原因可能有:其颗粒粒径较小;F2 中生石灰掺量较多,能促进 AFt 的生成速率;工业副产石膏中含有较多种类的杂质离子,能促进非均匀成核速率,从而促进其水化速率。



3 结 论

1)从凝结时间得出:在不同的试验水温下,随着氟石膏掺量的增加,高水充填材料的凝结时间在不断增加。试验水温为 25 °C 和 15 °C 时,与空白组相比,氟石膏掺量为 80% 时,高水充填材料的凝结时间的增加量为 6 ~ 23 min;试验水温为 5 °C 时,与空白组相比,氟石膏掺量为 80% 时,高水充填材料的凝结时间的增加量为 46 ~ 73 min。

2)从 1、7 和 28 d 的抗压强度可以得出:在不同试验水温下,随着 F1 掺量的增加,高水充填材料硬化体的强度是逐渐减小的,但 F1 掺量为 20% 和 40% 时,对高水充填材料的抗压强度影响较小,当 F1 掺量为 80% 时,与空白组相比,在不同龄期,其整体抗压强度的减小量在 3.3% ~ 30.2%。在不同试验水温下,随着 F2 掺量的增加,高水充填材料的强度在逐渐增加,当 F2 掺量为 80% 时,与空白组相比,在不同龄期,其整体抗压强度的增加量在 5.2% ~ 29.7%。

3)通过 SEM、XRD 和 TG-DTG 分析发现:高水充填材料的水化产物主要有 AFt、CaSO₄·2H₂O 和 Al(OH)₃(gel)。高水充填材料水化 1 d 后,F2 组的水化速率明显高于 F1 组和空白组;高水充填材料水化 28 d 后,从 XRD 和 TG-DTG 数据中可以发现,F1 组、F2 组和空白组在水化产物类型及水化产物生成量差别很小。但从 SEM 中可以发现,F1 组中出现了尺寸较大的二水石膏相,造成硬化体孔隙率增加,从而影响后期强度发展。

参考文献(References):

- [1] ZUO J, HONG Z, XIONG Z, *et al.* Influence of different W/C on the performances and hydration progress of dual liquid high water

- backfilling material[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 190(30): 910–917.
- [2] 张文生, 李北星, 周明凯, 等. 高水充填材料的胶凝、浆体结构和稳定性[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(2): 185–188.
- [3] 胡炳南, 刘鹏亮, 崔 锋, 等. 我国充填采煤技术回顾及发展现状[J]. *煤炭科学技术*, 2020, 48(9): 39–47.
HU Bingnan, LIU Pengliang, CUI Feng, *et al.* Review and development status of backfill coal mining technology in China[J]. *Coal Science and Technology*, 2020, 48(9): 39–47.
- [4] 郭泰民. 工业副产石膏应用技术[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2010.
- [5] 马正先, 郭 浩, 杭鑫坤, 等. 应用改性的氟石膏制备专用砌筑材料[J]. *矿产综合利用*, 2016(6): 55–60.
MA Zhengxian, GUO Hao, HANG Xinkun, *et al.* Research on preparing special masonry materials by using modified fluorogypsum[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(6): 55–60.
- [6] 谢建海, 亢虎宁, 向仁科, 等. 氟石膏复合胶凝材料的性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(4): 772–775.
XIE Jianhai, KANG Huning, XIANG Renke, *et al.* Study on performance of fluorogypsum composite cementitious material[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(4): 772–775.
- [7] 李明卫. 氟石膏资源化应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
LI Mingwei. Research on the application of fluorogypsum resource [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009
- [8] WANG Y, YU J, WANG J, *et al.* Effects of aluminum sulfate and quicklime/fluorogypsum ratio on the properties of calcium sulfoaluminate (CSA) cement-based double liquid grouting materials[J]. *Materials*, 2019, 12(8): 1222.
- [9] HUANG X, JIANG M, ZHAO X, *et al.* Mechanical properties and hydration mechanisms of high-strength fluorogypsum-blast furnace slag-based hydraulic cementitious binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 127: 137–143.
- [10] BIGDELI Y, BARBATO M, GUTIERREZ-WING M T, *et al.* Development of new pH-adjusted fluorogypsum-cement-fly ash blends: Preliminary investigation of strength and durability properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 182: 646–656.
- [11] GARG M, PUNDIR A. Investigation of properties of fluorogypsum-slag composite binders-Hydration, strength and microstructure[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 45: 227–233.
- [12] 王 丽, 陈红霞, 赵金平, 等. 氟石膏胶凝材料激发试验研究[J]. *新型建筑材料*, 2012, 39(11): 68–70.
WANG Li, CHEN Hongxia, ZHAO Jinping, *et al.* Experimental research on fluorogypsum cementitious material by activation[J]. *New Building Materials*, 2012, 39(11): 68–70.
- [13] 阎培渝, 游 轶. 在不同条件养护的氟石膏粉煤灰胶结材的水硬化化性能[J]. *硅酸盐学报*, 1998(6): 8–13.
YAN Peiyu, YOU Yi. Hydraulic properties of the binder consisting of fluorogypsum and fly ash under different curing conditions[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1998(6): 8–13.
- [14] YAN P, YANG W, Qin X, *et al.* Microstructure and properties of the binder of fly ash-fluorogypsum-Portland cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(3): 349–354.
- [15] YAN P, YANG W. The cementitious binder derived with fluorogypsum and low quality of fly ash[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(2): 275–280.
- [16] ESCALANTE-GARCIA J I, RIOS-ESCOBAR M, GOROKHOVSKY A, *et al.* Fluorogypsum binders with OPC and PFA additions, strength and reactivity as a function of component proportioning and temperature[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(2): 88–96.
- [17] 马成龙. 赤泥-硫铝酸盐水泥高水充填材料性能及对环境的影响[J]. *新型建筑材料*, 2020, 47(4): 60–64.
MA Chenglong. Properties of red mud-sulfoaluminate cement high water filling material and its impact on the environment [J]. *New Building Materials*, 2020, 47(4): 60–64.
- [18] 董 越, 杨志强, 谦 高. 钢渣对矿渣基高水充填材料性能的影响及强度预测[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(11): 3841–3847.
DONG Yue, YANG Zhiqiang, GAO Qian. Influence of steel slag content on portland based high-water backfilling materials and strength forecasting[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(11): 3841–3847.
- [19] 冯 波, 刘长武, 谢 辉, 等. 粉煤灰改性高水材料力学性能试验研究及机理分析[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(10): 1187–1195.
FENG Bo, LIU Changwu, XIE Hui, *et al.* Experimental study and analysis of the mechanical properties of high-water-content materials modified with fly ash[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(10): 1187–1195.
- [20] 孙道胜, 胡梅梅, 王爱国, 等. 大掺量粉煤灰高水充填材料的研制[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(4): 1074–1079.
SUN Daosheng, HU Meimei, WANG Aiguo, *et al.* Research and preparation of high water filling material with high dosage of fly ash[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(4): 1074–1079.
- [21] 王 成, 洪紫杰, 熊祖强, 等. 重质碳酸钙对新型高水充填材料的影响[J]. *煤矿安全*, 2015, 46(12): 31–34.
WANG Cheng, HONG Zijie, XIONG Zuqing, *et al.* Influence of heavy calcium carbonate on new type of high water filling material[J]. *Safety in Coal Mines*, 2015, 46(12): 31–34.
- [22] ZHANG Y, WANG Y, LI T, *et al.* Effects of lithium carbonate on performances of sulfoaluminate cement-based dual liquid high water material and its mechanisms[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 161: 374–380.
- [23] CUI K, LAU D, ZHANG Y, *et al.* Mechanical properties and mechanism of nano-CaCO₃ enhanced sulfoaluminate cement-based reactive powder concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 309(9): 125099.
- [24] YU J, QIAN J, TANG J, *et al.* Effect of ettringite seed crystals on the properties of calcium sulfoaluminate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 207: 249–257.
- [25] GARCIA-MATE M, DE LA TORREA A G, LEON-REINA L, *et al.* Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 55: 53–61.