

改性低活性粉煤灰替代水泥胶结地下尾砂的研究

Substitution of Modified Low-activity Fly Ash for Ordinary Portland Cement in Underground Cementing Tailings

肖敏¹, 刘建¹, 朱泽文^{2,3}, 代力^{2,3}, 张恺², 江璐⁴, 刘运华⁵

(1. 江西省交通投资集团有限责任公司项目建设管理公司, 南昌 330200; 2. 江西省交通科学研究院有限公司, 南昌 330200; 3. 长大桥梁建设技术及装备交通运输行业研发中心, 南昌 330200; 4. 长江科学院, 武汉 430010; 5. 赣州交通投资集团有限公司, 赣州 341000)

摘要: 粉煤灰作为一种掺合料常被用于水泥或混凝土中, 但低钙粉煤灰因活性低而利用率不高。通过机械和化学联用方法改性低钙粉煤灰, 研究利用改性后的粉煤灰替代部分地下充填水泥后对其抗压强度的影响。结果表明: 当粉煤灰经活化处理后, 替代部分水泥可显著提高其抗压强度; 随着粉煤灰替代量从 21.5% 增至 46.3%, 改性低活性粉煤灰替代水泥胶结料试件的抗压强度逐渐提高, 替代量为 28.2% 时抗压强度最大; 当水泥替代量为 28.2%、胶砂比为 1:4 时, 抗压强度达 5.5 MPa, 是同等条件下水泥胶结尾砂抗压强度的 1.56 倍; 经计算成本可知, 粉煤灰替代 28.2% 的水泥用量, 可节约成本 28.7%, 具有良好的经济效益。

关键词: 低活性粉煤灰; 改性; 替代; 普通水泥; 地下胶结尾砂

中图分类号: TU521.4

文献标志码: A

文章编号: 1005-8249 (2025) 02-0006-05

DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2025.02.002

XIAO Min¹, LIU Jian¹, ZHU Zewen^{2,3}, DAI Li^{2,3}, ZHANG Kai², JIANG Lu⁴, LIU Yunhua⁵

(1. Project Construction Management Company, Jiangxi Communications Investment Group Co., Ltd., Nanchang 330200, China; 2. Jiangxi Transportation Research Institute Co., Ltd., Nanchang 330200, China; 3. Research and Development Center on Technologies and Equipment of Long-span Bridge Construction Ministry of Transport, Nanchang 330200, China; 4. Changjiang River Science Research Institute, Wuhan 430010, China; 5. Ganzhou Communications Investment Group Co., Ltd., Ganzhou 341000, China)

Abstract: Fly ash is often used as an admixture in cement or concrete, but low-calcium fly ash is underutilised due to its low activity. Low-calcium fly ash was modified by mechanical and chemical combination methods to study the effect on the compressive strength of the modified fly ash after replacing part of the underground filling cement. The results show that: when the fly ash is activated, replacing part of the cement can significantly improve its compressive strength; with the amount of fly ash substitution increased from 21.5% to 46.3%, the compressive strength of the specimens of the modified low activity fly ash substitution cement cementitious materials gradually increased, and the maximum compressive strength was achieved at the substitution of 28.2%; when the amount of cement substitution was 28.2%, and the ratio of glue and sand was 1:4, the

基金项目: 江西省交通运输厅科技项目 (2021C0008, 2022H0014, 2022C0007); 江西省自然科学基金资助项目 (20202BABL214043); 长江科学院中央级公益性科研院所基本科研业务费 (CKSF2019507/CL、CKSF2023317/CL)。

作者简介: 肖敏 (1985—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 高速公路项目建设管理。

收稿日期: 2023-07-20

compressive strength reached 5.5 MPa, which is the same as that of cement cementitious end sands under the same conditions. It is 1.56 times of the compressive strength of cement cemented sand under the same conditions. After calculating the cost, it can be seen that fly ash replaces 28.2% of the cement dosage and saves 28.7% of the cost, which has good economic benefits.

Key words: low – activity fly ash; modification; substitution; ordinary Portland cement; underground cementing tailings

0 引言

许多矿山使用水泥作为尾砂胶结充填的胶结剂，每年需消耗数以万吨的水泥。据统计，仅充填成本就占采矿成本的 1/3 左右，且充填成本中充填材料费用又占成本的 60%~80%，给矿山企业造成了巨大的经济压力^[1-3]，而且水泥胶结尾砂所需凝结时间较长，耐酸稳定性差^[4]，其水灰比要求较小，管道输送时易堵管，这些问题制约了矿山充填采矿技术的发展和应用。

目前，工业固废渣如高炉矿渣、钢渣、石膏渣、粉煤灰等被激发后全部或部分替代水泥，作为尾矿胶结固化材料使用^[5-6]。但是在这些固废渣利用过程中，还需考虑运输距离问题。为了降低成本，通常选择对矿石回采和清运环节进行优化，或是采取特定工艺技术将矿山周边的活性固废渣作为替代水泥的材料，实现废石和尾矿等材料的循环利用，资源转化率明显提升^[7]。

粉煤灰是燃煤电厂的一种主要工业副产品，是含有火山灰物质的硅铝相基材，其硅铝相物质在碱溶液环境下能被激发溶解，产生水化硅铝酸盐凝胶，形成地质聚合产物，常常作为水泥中的填充材料之一^[8-9]。根据粉煤灰中的 CaO 含量可分为高钙粉煤灰和低钙粉煤灰^[10-11]，其中高钙粉煤灰含有潜在活性物质而广泛用于水泥生产、建筑砂浆、墙体材料、混凝土等领域^[12]。Phummiphan 等^[13]用粒化高炉矿渣部分替代红黏土，并将高钙粉煤灰作为地质聚合物的前驱材料用于室温下的低碳路面基层材料；孙仁娟等^[14]基于粉煤灰、矿渣、脱硫石膏、普通硅酸盐水泥等制备了粉土固化剂，通过试验分析了粉煤灰、矿渣等固体废弃物用于黄泛区道路工程建设的可行性；Yaghoubi 等^[15]将粉煤灰和矿渣等地质聚合材料用于软土的深层搅拌，研究不同激发剂组合对软土工程化学特性的影响。与高钙粉煤灰相比，低钙粉煤灰活性较低，难以直接利用^[16-17]，极大地限

制了这类粉煤灰资源的开发利用。例如福建某铜矿山通常采用普通硅酸盐水泥作为胶结剂进行地下尾砂胶结充填，而矿山周边存在大量低钙粉煤灰，如对其进行活化处理后部分替代水泥，则可提高利用率，降低充填成本。

基于此，通过机械和化学协同处理活化低钙粉煤灰，并部分替代水泥，考察其对地下尾砂胶结体抗压强度的影响，筛选最佳工艺条件，为矿山地下充填降本增效提供技术支撑。

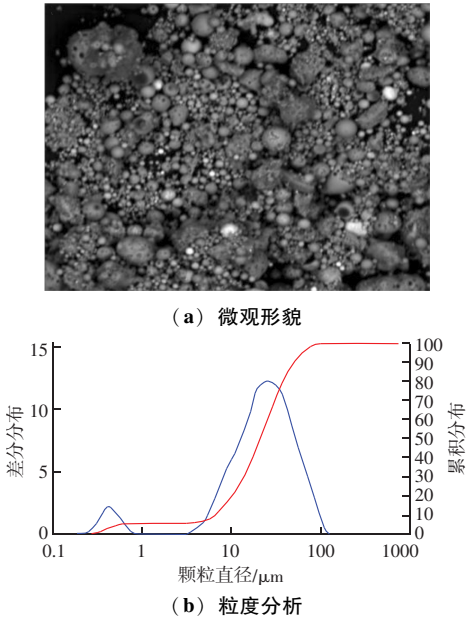
1 试验材料与方法

1.1 原材料

试验用低钙粉煤灰为福建省某火电厂产生的粉煤灰，化学成分见表 1，CaO 含量仅为 6.4%。粉煤灰颗粒以球状为主，颗粒平均粒度为 21 μm，其微观形貌、粒度分析、XRD 结果如图 1 所示，物相主要为石英相、莫来石相、硅酸钙相、玻璃相（占 51.2%）等。

表 1 低钙粉煤灰成分

Table 1 Composition of low – calcium fly ash									/%
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	
1.7	3.3	19.6	54.6	1.2	1.4	6.4	1.2	10.5	



材料科学

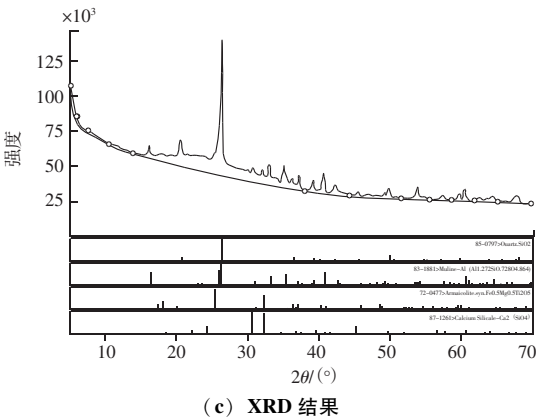


图1 低钙粉煤灰微观形貌、粒度及物相分析
Fig.1 Analysis of the micromorphology, particle size and phase composition of low-calcium fly ash

1.2 试验方法

先采用 FE77 型化验制样粉碎机对低钙粉煤灰进行机械和化学协同活化处理，处理过程中添加不同量的活化药剂（占粉煤灰的 3.1%~9.9%），球磨时间控制为 15 s，得到粉煤灰平均粒度为 10.8 μm。

根据国家标准 GB 1596—1991《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》规定，抗压强度可作为反映粉煤灰活性的一个重要指标，因此将活化处理后的低钙粉煤灰部分替代水泥，并测试试件的抗压强度以表征粉煤灰活性。充填试验的主要原料为铜尾矿、低钙粉煤灰、普通硅酸盐水泥（P·O 425），以铜尾矿为固结试验对象，低钙粉煤灰和水泥作为充填胶结料。将胶结料、充填尾砂分别按不同胶砂比（1:4、1:5、1:6、1:8、1:10）进行混合，添加一定量的水，控制充填浓度为 75%（充填固体物质占总矿浆（固体加水）的质量百分比）。用自动搅拌机搅拌均匀后，将料浆注入到 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 标准三联试模中，待 1~2 d 后脱模，将试样放入标准养护室内（温度 20℃，湿度 95%）养护。待到一定养护龄期后，采用 JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》中立方体试块抗压强度试验方法，进行抗压强度测试。

2 试验结果与分析

2.1 低钙粉煤灰活化前后对比

表 2 为未活化处理的低钙粉煤灰替代部分水泥的抗压结果。在相同胶砂比和浓度条件下，水泥与低钙粉煤灰替代部分水泥砂充填试件 7 和 28 d 抗压强

度相近，表明该粉煤灰的胶凝活性低，直接用于替代部分水泥时对抗压强度无明显提高。

表 2 未活化的粉煤灰充填抗压强度
Table 2 Compressive strength of unactivated fly ash filling

编号	胶结料/%		胶砂比	充填浓度 /%	抗压强度/MPa	
	水泥	未处理粉煤灰			7 d	28 d
A0	100		1:8	75	1.14	1.83
A1	76	24	1:8	75	1.20	1.88

在低钙粉煤灰活化过程中，添加不同量的改性药剂对粉煤灰进行机械和化学协同活化处理，用活化后的粉煤灰替代部分水泥，考察不同用量的改性药剂对粉煤灰的活性提高效果，试验结果见表 3。添加改性药剂对粉煤灰的活性提高明显，当改性药剂占粉煤灰的 5% 时，粉煤灰的活性最佳。

表 3 改性药剂对粉煤灰的活性影响试验
Table 3 Experimental of influence of modified agents on the activity of fly ash

编号	水泥/活化粉煤灰质量比	活化粉煤灰/%		胶砂比	充填浓度/%	28 d 抗压强度/MPa
		粉煤灰	改性药剂			
B0		100		1:5	75	3.7
B1		96.9	3.1	1:5	75	4.1
B2	67.7:32.3	95.1	4.9	1:5	75	4.8
B3		93.8	6.2	1:5	75	4.4
B4		90.1	9.9	1:5	75	4.2

2.2 粉煤灰不同替代量对抗压强度的影响

在相同胶砂比的条件下，将活化后的低钙粉煤灰替代不同量的水泥，经过 28 d 养护后，不同替代量的试件抗压强度结果见表 4。在相同胶砂比条件下，活化粉煤灰替代部分水泥的抗压强度明显高于纯水泥尾砂抗压强度，抗压强度可提高 21.9%~55.6%，其中活化粉煤灰替代水泥 28.2% 时抗压强度最大。

表 4 活化粉煤灰不同替代量的充填试验
Table 4 Filling experimental of different replacement amounts of activated fly ash

编号	胶结料/%			胶砂比	充填浓度 /%	28 d 抗压强度/MPa
	水泥	活化后粉煤灰	改性药剂			
C0	100.0			1:6	75	2.0
C1	76.9	21.5	1.6	1:6	75	2.9
C2	76.2	22.2	1.6	1:6	75	3.3
C3	70.2	28.2	1.6	1:6	75	3.9
C4	57.7	40.7	1.6	1:6	75	3.1
C5	52.1	46.3	1.6	1:6	75	2.8

注：粉煤灰活化处理时添加活性药剂占活化粉煤灰总量的 5%，下同。

不同胶砂比的粉煤灰替代部分水泥的充填和水

泥尾矿充填试验结果见表 5、表 6。图 2 为相同充填试验条件下，活化粉煤灰替代部分水泥与纯水泥的试块抗压强度对比结果。不同胶砂比条件下，活化粉煤灰替代部分水泥后，试件 28 d 抗压强度皆高于同等条件下的水泥尾砂试件抗压强度。根据矿山井下充填抗压强度的要求，充填试块的 28 d 抗压强度大于 2.5 MPa，采用水泥作为胶结料，胶砂比为 1:6 满足这一要求；若采用活化粉煤灰替代部分充填水泥，胶砂比为 1:7 即可满足。经计算，充填 1 m³ 的采空区，胶结材料的用量从原来的 214.3 kg 降低至 187.5 kg，节约充填材料 28.7%。

表 5 不同胶砂比的粉煤灰替代水泥充填试验
Table 5 Fly ash replacement cement filling test with different cement – sand ratio

编号	胶结料/%			胶砂比	充填浓度/%	28 d 抗压强度/MPa
	水泥	活化后粉煤灰	改性药剂			
D1	70.2	28.2	1.6	1:4	75	5.5
D2	70.2	28.2	1.6	1:5	75	4.8
D3	70.2	28.2	1.6	1:6	75	3.9
D4	70.2	28.2	1.6	1:7	75	2.8
D5	70.2	28.2	1.6	1:8	75	2.3
D6	70.2	28.2	1.6	1:10	75	2.0

表 6 不同胶砂比的水泥尾砂充填试验
Table 6 Cement tailings filling experiments with different cementity – sand ratios

编号	胶结料 (水泥) /MPa	胶砂比	充填浓度 /%	28 d 抗压 强度/MPa
E1	42.5	1:4	75	3.6
E2	42.5	1:6	75	2.8
E3	42.5	1:8	75	2.0
E4	42.5	1:10	75	1.6

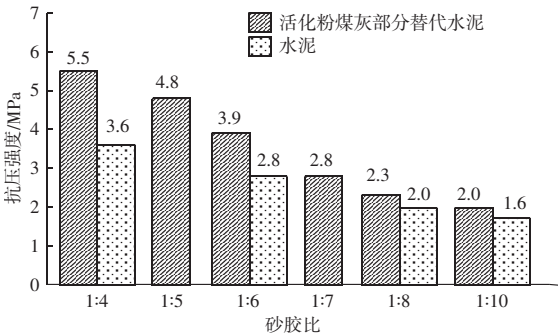


图 2 不同胶砂比条件下粉煤灰替代充填水泥和水泥尾砂充填 28 d 抗压强度
Fig. 2 28 – day compressive strength of cement – tailings backfill with fly ash replacement under different binder – to – sand ratios

2.3 活化粉煤灰充填胶结过程中的水化反应
对充填胶结试件进行 XRD 检测分析，并与尾砂

和低钙粉煤灰进行对比，结果如图 3 所示。试件除了尾砂和粉煤灰的 XRD 衍射峰之外，还出现了新物相的衍射峰（图 3 中三角形标注），新物相主要为钙矾石（AFt）、氢氧化钙、CaSO₄ · 2H₂O、水合硅酸钙（C-S-H）、水合硅铝酸钙（C-A-S-H）、水合硅酸铝（钠）（A-S-H）等。

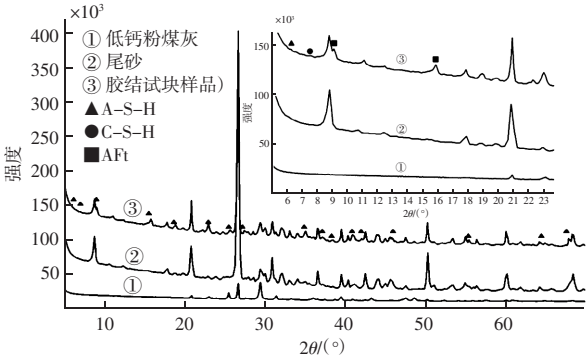


图 3 胶结试块与尾砂、低钙粉煤灰的 XRD 对比
Fig. 3 XRD comparison and of cemented test block with tailings and low – calcium fly ash

根据胶结产物和低钙粉煤灰物相组成分析，在低钙粉煤灰中约 51% 的玻璃相，玻璃体中含有大量可溶的 SiO₂、Al₂O₃。但是由于粉煤灰是在高温条件下快速形成，冷却后仍保持高温液态玻璃相，结构较为致密，中性条件下活性 SiO₂ 和 Al₂O₃ 难以溶出，不易断裂形成 [SiO₄]、[AlO₄] 等单体。当通过机械和化学活化作用，可破坏玻璃体表面结构，使内部 SiO₂ 和 Al₂O₃ 溶出，断键增多，比表面积增大，反应接触面增加，活化分子增加，粉煤灰的化学活性提升。在充填胶结中 Ca(OH)₂ 对粉煤灰的水化起到激发作用，使粉煤灰中的 [SiO₄]、[AlO₄] 四面体高聚合度网络解聚、瓦解，形成 [SiO₄]、[AlO₄] 单体或双聚体等活性物，与 Ca(OH)₂ 反应生成水合硅（铝）酸钙和水合硅酸铝等胶凝物质。

此外，由于胶结过程中含大量钙离子和硫酸根离子，可与粉煤灰中活性 Al₂O₃ 反应生成针状钙矾石（AFt），AFt 晶体在粉煤灰颗粒表面形成纤维状或网络状包裹层，与水化硅酸钙相互交织。随着 Ca²⁺ 不断扩散到粉煤灰颗粒内部，与内部活性 SiO₂ 和 Al₂O₃ 反应，从而使粉煤灰的活性持续发挥作用。而且 AFt 具有一定的膨胀作用，可填补水化空间的空隙，提高充填体的密实度，有利于提高充填体抗压强度。

材料科学

3 结论

针对低钙粉煤灰因活性低而利用率不高的问题,通过机械和化学联用方法改性低钙粉煤灰,部分替代地下充填水泥,对其抗压强度的影响进行研究,得到以下主要结论:

(1) 通过机械和化学联用方法改性低钙粉煤灰,改性后粉煤灰可有效替代地下尾砂胶结体中的部分水泥。

(2) 对低钙粉煤灰进行机械和化学活化处理,可提高其胶凝活性。改性药剂用量占粉煤灰的 5% 时,粉煤灰的活性最佳。活化后的粉煤灰替代部分水泥,可明显提高抗压强度。当粉煤灰替代水泥量 28.2%,抗压强度最大。

(3) 采用活化粉煤灰替代部分水泥,胶砂比为 1:7 即可满足矿山井下抗压强度要求 (28 d 抗压强度 ≥ 2.5 MPa),可节约充填材料 28.7%,具有良好的经济效益。

参 考 文 献

[1] 张璐,吕广忠. 金属矿山充填采矿法中充填材料的应用及展望 [J]. 现代矿业, 2010, 26 (1): 20-22.

[2] YANG X, GAO Q, YANG Z Q, et al. Activator proportion for a new filling cementitious material of full tailings in Jinchuan mine [J]. Electronic Journal of Geotechnical Engineering, 2015, 20 (8): 2098-2106.

[3] YIN S H, WU A X, HU K J, et al. The effect of solid components on the rheological and mechanical properties of cemented paste backfill [J]. Minerals Engineering, 2012, 35: 61-66.

[4] BENZAAZOUA M, OUELLET J, SERVANT S, et al. Cementitious backfill with high sulfur content physical, chemical, and

mineralogical characterization [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 719-725.

[5] 郭晓璐,施惠生. 高钙粉煤灰地聚合物固化/稳定重金属的试验研究 [J]. 土木建筑与环境工程, 2013, 35 (2): 124-128.

[6] 易龙生,王泽祥,齐莉娜. 高钙粉煤灰水泥的制备及其水化程度研究 [J]. 非金属矿, 2016, 39 (3): 43-46.

[7] 吕林奎. 现代化煤矿工艺技术在采矿工程中的应用 [J]. 矿业装备, 2023 (7): 19-21.

[8] ZHANG T S, GAO P, GAO P H, et al. Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious material - An overview [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2013, 74: 134-143.

[9] 杨晶,牛玺荣,杨煜,等. 粉煤灰基地聚物稳定土抗压强度影响因素研究 [J]. 公路, 2024, 69 (8): 366-373.

[10] 陈旭红,苏慕珍,殷大众,等. 粉煤灰分类与结构及活性特点 [J]. 水泥, 2007 (6): 8-12.

[11] 张广,贾廷耀,万山. 粉煤灰分类及其在混凝土中的应用 [J]. 国外建材科技, 2007 (2): 24-26.

[12] 何士成. 浅谈高钙粉煤灰在现代混凝土中的应用 [J]. 四川建材, 2020, 46 (11): 15-16.

[13] PHUMMIPHAN I, HORPIBULSUK S, RACHAN R, et al. Highcalcium fly ash geopolymer stabilized lateritic soil andgranulated blast furnace slag blends as a pavement basematerial [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 341: 257-267.

[14] 孙仁娟,方晨,高发亮,等. 基于固弃物的固化土路用性能及固化机理研究 [J]. 中国公路学报, 2021, 34 (10): 216-224.

[15] YAGHOUBI M, ARULRAJAH A, DISFANI M M, et al. Effects of industrial byproduct based geopolymers on the strength development of a soft soil [J]. Soils and Foundations, 2018, 58 (3): 716-728.

[16] 马艳龙. 低钙粉煤灰的地质性能和物理化学性能 [J]. 耐火与石灰, 2014, 39 (1): 52-58.

[17] 赵晖,孙伟,高波,等. 粉煤灰品质对混凝土性能影响研究 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2012, 20 (3): 484-491.