



生物质电厂灰制备胶凝材料及其充填材料应用

李科技 戚庭野 冯国瑞 王昊晨 王林飞 何俊杰 成思远 仇恬

引用本文:

李科技, 戚庭野, 冯国瑞, 等. 生物质电厂灰制备胶凝材料及其充填材料应用[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 263–276.

LI Keji, QI Tingye, FENG Guorui. Preparation of cementitious materials from biomass power plant ash and the application of cementitious materials in backfill material[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 263–276.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0463>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤泥基充填材料流动性与强度特性试验研究

Experimental research on low and strength characteristics of coal slime based cemented filling material

煤炭科学技术. 2024, 52(S1): 13–21 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1733>

富孔贫胶固废充填材料双组分破坏试验及强度模型

Failure test and strength model of high-porous low-cementitious waste backfilling material

煤炭科学技术. 2023, 51(9): 77–87 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0915>

沿空留巷巷旁复合充填体分层材料优选研究

Optimization analysis of layered materials of composite filling body beside gob-side entry retaining

煤炭科学技术. 2024, 52(10): 21–32 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0892>

粉煤灰基防渗注浆材料配比优选及其性能试验研究

Study on ratio optimization and performance test of fly ash-based impermeable grouting materials

煤炭科学技术. 2022, 50(9): 230–239 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/85097874-4e3c-434f-92df-acf35a50101a>

红土膏体充填材料及其物理特性试验研究

Experimental study on red clay paste backfilling material and its physical characteristics

煤炭科学技术. 2021, 49(2): 61–68 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.008>

矽石聚合物充填材料承载特性试验研究

Experimental research on load-bearing characteristics of gangue polymer backfilling material

煤炭科学技术. 2022, 50(9): 222–229 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/10a53fe9-48dc-4d2e-95bd-ed90de91795f>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李科技, 戚庭野, 冯国瑞, 等. 生物质电厂灰制备胶凝材料及其充填材料应用[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 263–276.

LI Keji, QI Tingye, FENG Guorui, *et al.* Preparation of cementitious materials from biomass power plant ash and the application of cementitious materials in backfill material[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 263–276.

生物质电厂灰制备胶凝材料及其充填材料应用

李科技^{1,2,3}, 戚庭野^{1,2,3,4}, 冯国瑞^{1,2,3,4}, 王昊晨^{1,2,3}, 王林飞^{1,2,3}, 何俊杰^{1,2,3}, 成思远^{1,2,3}, 仇恬^{1,2,3}

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 矿山岩层控制与灾害防控山西省重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 山西省煤基资源绿色高效开发工程中心, 山西 太原 030024; 4. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030032)

摘要: 膏体充填技术的充填材料具有流动性好和强度高等优点, 保障了远距离输送及承压能力, 促使其在煤矿业迅速发展。但因依赖高价水泥作为胶结剂, 限制了其广泛应用。为降低成本, 现探索利用廉价生物质电厂灰, 经水热合成与低温煅烧工艺, 制备新型胶凝材料, 替代水泥用于充填。对水热合成前驱体以及低温煅烧熟料进行 X 射线衍射和扫描电子显微镜分析, 研究水热合成和低温煅烧对新型胶凝材料物相发育以及微观结构的影响。通过正交试验设计, 系统研究了各种影响因素及其不同水平对胶凝材料性能的影响, 并分析选出水热合成–低温煅烧过程最佳因素水平组合。并对该最佳因素水平组合下的新型胶凝材料用于充填材料的可行性进行了研究。研究表明: 水热合成可以大大提高反应速率, 且水热合成得到的前驱体在低温煅烧下能更有效地转化为活性物质。当原材料钙硅比为 1.5, 水热合成温度为 90 ℃, 水热合成时长为 3 h 以及煅烧温度为 850 ℃ 时, 所得到的新型胶凝材料表现出最佳性能。以该因素水平组合下制备得到的新型胶凝材料按照煤矸石: 粉煤灰: 新型胶凝材料: 水的质量比为 5:3:2:2 进行充填料浆制备, 其抗压强度以及流动度可满足充填要求。基于以上研究, 生物质电厂灰水热合成–低温煅烧制备得到的新型胶凝材料可以替代水泥应用于充填材料, 并且可以大幅降低充填材料中用于胶结剂的成本, 有助于膏体充填开采技术的推广以及生物质电厂灰的固废资源化利用。

关键词: 生物质电厂灰; 胶凝材料; 正交试验; 充填材料; 抗压强度

中图分类号: TD713

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)06-0263-14

Preparation of cementitious materials from biomass power plant ash and the application of cementitious materials in backfill material

LI Keji^{1,2,3}, QI Tingye^{1,2,3,4}, FENG Guorui^{1,2,3,4}, WANG Haochen^{1,2,3}, WANG Linfei^{1,2,3},
HE Junjie^{1,2,3}, CHENG Siyuan^{1,2,3}, QIU Tian^{1,2,3}

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Mine Rock Strata Control and Disaster Prevention, Taiyuan 030024, China; 3. Shanxi Coal-based Resources Green-efficient Mining Engineering Research Center, Taiyuan 030024, China; 4. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030032, China)

Abstract: The backfill technology using paste-like materials boasts advantages of excellent fluidity and high strength, ensuring long-distance transportation and pressure-bearing capacity, thereby facilitating its rapid development in the coal mining industry. However, its widespread application is hindered by the reliance on costly cement as a binder. To reduce costs, current research explores the utilization of inexpensive biomass power plant ash, processed through hydrothermal synthesis and low-temperature calcination, to fabricate a novel cementitious material as a substitute for cement in backfilling. X-ray diffraction and scanning electron microscopy are employed to analyze

收稿日期: 2024-04-12

策划编辑: 朱恩光

责任编辑: 刘雅清

DOI: 10.12438/cst.2024-0463

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (51925402); 山西省科技重大专项资助项目 (20201102004); 山西浙大新材料与化工研究院研发资助项目 (2021SX-TD002)

作者简介: 李科技(1996—), 男, 河南周口人, 硕士研究生。E-mail: likejihse@163.com

通讯作者: 戚庭野(1984—), 男, 山西太原人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: qty198402@163.com

the hydrothermally synthesized precursors and the low-temperature calcined clinker, investigating the effects of hydrothermal synthesis and low-temperature calcination on the phase development and microstructure of the novel cementitious material. Orthogonal experimental design is adopted to systematically study the impact of various factors and their levels on the properties of the cementitious material, identifying the optimal combination of factors for the hydrothermal synthesis-low temperature calcination process. The feasibility of applying this optimally synthesized novel cementitious material in backfilling is further examined. The results indicate that hydrothermal synthesis significantly accelerates the reaction rate, and the precursor obtained via hydrothermal synthesis more effectively transforms into active substances under low-temperature calcination. Optimal performance is achieved when the Ca/Si molar ratio of raw materials is 1.5, the hydrothermal synthesis temperature is 90 °C, the duration of hydrothermal synthesis is 3 hours, and the calcination temperature is 850 °C. Backfill material prepared with a mass ratio of gangue : fly ash : novel cementitious material : water as 5 : 3 : 2 : 2, using the optimally synthesized cementitious material, meet the requirements for compressive strength and flowability. This study concludes that the novel cementitious material prepared from biomass power plant ash via hydrothermal synthesis and low-temperature calcination can replace cement in backfill materials, reducing the cost of binders in backfill materials. This not only promotes the adoption of paste-like backfill mining technology but also facilitates the utilization of biomass power plant fly ash as a solid waste resource.

Key words: biomass power plant ash; cementitious material; orthogonal experiment; backfill material; compressive strength

0 引言

我国作为人口和农业大国,对各类资源有极大的需求的同时,又会产生大量的农业和林业废弃物^[1]。据测算,我国每年将生产约 13 亿 t 各类农林残留物^[2],全国范围内约 22% 的秸秆被随意焚烧而未被充分利用^[3]。近年来,在碳达峰和碳中和目标提出后,生物质发电量逐年上涨,生物质发电已经成为我国电力行业低碳转型的措施之一^[4-5]。据 2020 年数据,我国生物质电厂年消耗生物质 6 亿 ~ 7 亿 t,产生生物质电厂灰渣约 4 000 万 t^[6]。生物质电厂灰渣的大量堆积会造成占用土地、导致扬尘以及污染地下水等危害。

在生物质电厂灰资源化利用的研究中,由于生物质电厂灰渣含有丰富的硅、铝、铁、钙等成分^[7],具备一定的火山灰活性,因此可以用做补充胶凝材料^[8-10]。对此,大量的国内外学者开展了相关研究,其中张雁茹等^[11]用生物质电厂灰渣替代部分水泥熟料来制备复合胶凝材料,并将其应用于水泥砂浆,结果显示 7 d 和 28 d 的强度均有提升。唐宁等^[12]对生物质电厂灰替代部分水泥用于混凝土时的性能进行了研究,研究发现生物质电厂灰的使用能提高混凝土抗渗性能,表明生物质电厂灰能增强混凝土的密实性。姜荣辉等^[13]对 400 ~ 700 °C 温度煅烧下的生物质电厂灰用于替代水泥制作水泥胶砂的性能进行了研究,发现 400 °C 煅烧的生物质电厂灰表现出良好的后期火山灰活性,能提升水泥砂浆的后期强度,不过会导致早期强度下降。许鹏等^[14]分析了生物质电厂灰作为混凝土掺合料的性能与可行性,得出其未处理时仅适用于普通强度混凝土,最优掺量为 5%;而应用于高性能混凝土则需经煅烧、研磨等处理。

SALVO 等^[15]对不同生物质电厂收集到的生物质电厂灰进行处理后用作补充胶凝材料的性能进行了研究,得出经过 1 500 °C 高温煅烧之后的生物质电厂灰具有更高的水化活性,使用煅烧后的生物质电厂灰替代 30% 水泥用于水泥胶砂制作,其 28 d 龄期强度高于纯水泥组砂浆。以上这些研究共同印证了生物质灰作为辅助胶凝剂替代部分水泥的实用性和潜力,但也揭示出以往研究普遍采用的是较低比例的生物质灰替代,尚未能充分利用生物质灰资源。

传统煤炭开采活动过程中产生了大量的煤基固废,如煤矸石和粉煤灰等,开采后留下的采空区会导致地表沉陷、地下岩石结构受损和水资源流失,严重影响生态环境和人民生活^[16-18]。面对严峻的生态问题以及大量的固废堆积,胶结充填开采技术作为煤矿绿色开采技术成为解决以上问题的最佳选择^[19-20]。胶结充填开采技术是通过利用煤矸石、粉煤灰、水泥以及水等原材料制备成胶结充填材料,通过管道输送到地下采空区,硬化后对顶板进行支撑,实现了对煤矿的绿色开采和固废的资源化利用^[21-22]。然而,由于水泥成本高昂,胶结充填开采技术的大规模推广应用受到制约。因此,急需研发新型、低成本的胶凝材料以替代水泥^[23],从而推动胶结充填开采技术的广泛应用与发展。

基于以上的研究背景,笔者以生物质电厂灰和石灰为原材料,通过活性激发的方式制备胶凝材料。值得注意的是,水热合成所形成的前驱体,在后续的低温煅烧过程中,更易于转化生成高活性的 C_2S 相^[24]。因此,研究采用水热合成与低温煅烧相结合的方式对生物质电厂灰的活性进行激发。主要研究了水热合成及低温煅烧过程对产物物相发育与微观形态演变的作用,并进行正交试验,系统研究了原材

料钙硅比、水热合成温度、水热合成时长以及低温煅烧温度对所得胶凝材料在水泥胶砂应用中的性能影响,从中分析得出最佳因素水平组合。此外,本研究还评估了该胶凝材料替代水泥用于胶结充填材料时的强度特性和流动性能,进一步拓展了其应用潜力。

1 试验方法

1.1 试验材料及其性质

试验阶段用到的材料共 7 种,包括生物质电厂灰、煤矸石、粉煤灰、水泥、氧化钙、石膏、标准砂。

其中生物质电厂灰为河北省石家庄市的某生物质发电厂发电过程中产生的,其样品为形状不规则的颗粒组成的灰色粉末。对生物质电厂灰进行粒度测试,其比表面积为 $730 \text{ m}^2/\text{kg}$,其粒径分布曲线如图 1 所示。图 2 为生物质电厂灰的 X 射线衍射 (XRD) 谱图,结合表 1 中 X 射线荧光光谱 (XRF) 的分析结果可知,生物质电厂灰中 SiO_2 质量分数最高,占比超过一半,达到了 50.64%,其次是 CaO 和 Al_2O_3 ,占比分别为 15.55% 和 11.13%。此外还在生物质电厂灰中发现钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 物相的存在。图 3 为生物质电厂灰颗粒的 SEM 图片,可以看到生物质电厂灰颗粒形状不规则,且表面存在大量的细小颗粒。

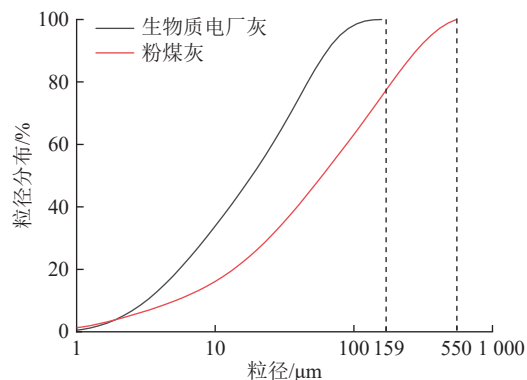


图 1 生物质电厂灰和粉煤灰粒径分布曲线

Fig.1 Particle size distribution curves of biomass power plant ash and fly ash

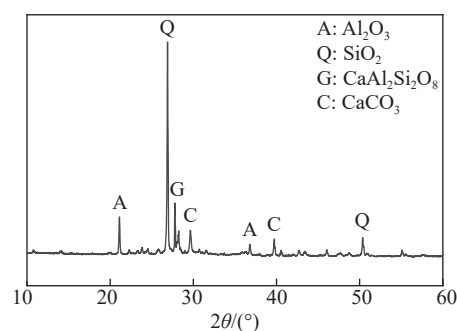


图 2 生物质电厂灰 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectrum of biomass power plant ash

表 1 生物质电厂灰化学成分

Table 1 Chemical composition table of ash from biomass power plants

原材料	质量分数/%								
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2
生物质电厂灰	50.64	15.55	11.13	7.05	4.88	4.06	1.59	1.24	0.91
煤矸石	55.56	2.21	31.00	4.94	1.64	0.90	0.31	0.12	0.85
粉煤灰	52.42	3.05	32.48	3.62	1.11	1.01	0.41	0.59	1.17
水泥	22.27	65.90	5.59	3.47	0.70	0.81	0.27	0.07	0.31

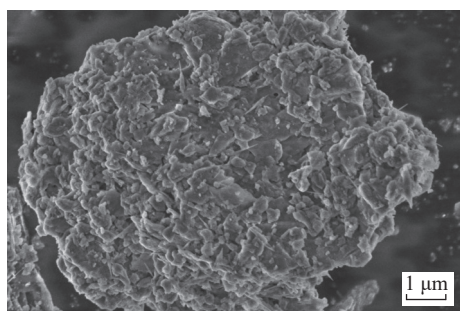


图 3 生物质电厂灰 SEM 图

Fig.3 SEM image of biomass power plant ash

煤矸石选自西山煤电屯兰煤矿,经破碎后筛分为 5 mm 以下的细骨料、5 ~ 10 mm 的中骨料以及

10 ~ 15 mm 的粗骨料 3 种粒径。粉煤灰为西山煤电发电厂的 II 级粉煤灰,其为偏绿色的粉状物,测得其比表面积为 $415 \text{ m}^2/\text{kg}$,其粒径分布如图 1 所示。水泥采用的是 P.O 42.5 普通硅酸盐水泥。表 1 中给出了煤矸石、粉煤灰以及水泥的 XRF 分析结果。

试验中用到的氧化钙为分析纯氧化钙,其氧化钙的纯度在煅烧后可达到 98% 以上;石膏为分析纯硫酸钙,其主要成分为二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分数在 99% 以上。水热合成阶段水热溶剂用水为蒸馏水,用于水泥砂浆以及充填材料的拌和用水为自来水。

1.2 试验方法

为了得出制备胶凝材料时的多个因素的最佳水平组合,本次试验采用了正交试验设计方法,大大减少了试验次数,提高了试验效率。通过五因素四水平正交试验表 $L_{16}(4^5)$ 进行试验条件组合设计,正交表第 5 列为空列,用于估算方差。4 个因素分别为原材料钙硅比^[25-26]、水热合成温度^[27-28]、水热合成时长^[27]以及煅烧温度^[29]4 个因素,各因素不同水平的设计值见表 2。其中水热合成时长设置 1、3、6 h 三个水平,空缺的第 4 个水平选择 6 h 作为代替。正交试验设计见表 3。

表 2 正交试验设计因素与水平

水平	各级水平数值			
	钙硅比	水热合成温度/℃	水热合成时长/h	煅烧温度/℃
1	1.0	30	1	550
2	1.5	60	3	700
3	2.0	90	6	850
4	2.5	120	6	1 000

表 3 正交试验设计

Table 3 Orthogonal experimental design table					
编号	钙硅比	水热温度/℃	水热时长/h	煅烧温度/℃	空白列
1	1.0	30	1	550	a
2	1.0	60	3	700	b
3	1.0	90	6	850	c
4	1.0	120	6	1 000	d
5	1.5	30	3	850	d
6	1.5	60	1	1 000	c
7	1.5	90	6	550	b
8	1.5	120	6	700	a
9	2.0	30	6	1 000	b
10	2.0	60	6	850	a
11	2.0	90	1	700	d
12	2.0	120	3	550	c
13	2.5	30	6	700	c
14	2.5	60	6	550	d
15	2.5	90	3	1 000	a
16	2.5	120	1	850	b

注: a、b、c、d 为空白列的 4 个不同水平。

通过水热合成-低温煅烧过程制备得到各组熟料后,向其中添加 20% 质量分数的石膏,并用球磨机研磨,得到生物质电厂灰基胶凝材料。参照《水泥胶

砂流动度测定方法》(GB/T8077—2012)和《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T17671—2021)将该胶凝材料用于水泥胶砂的浇筑,并进行水泥胶砂流动度测试以及不同龄期抗压强度测试,通过正交试验数据分析得出最佳试验条件。对最佳试验条件下生物质电厂灰基胶凝材料用于水泥胶砂的性能进行验证,验证通过后得出最佳试验条件。

然后参考《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》(GB/T50080—2016)和《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T50081—2002),将最优条件下制备得到的胶凝材料用于充填材料制备,并进行充填材料的流动度测试以及充填材料的抗压强度测试。分析生物质电厂灰水热合成-低温煅烧制备的胶凝材料用于充填材料的可行性。

1.3 试验流程

本试验的流程包括胶凝材料制备、水泥胶砂性能测试、充填材料流动性测试以及充填材料强度测试,其流程如图 4 所示。

1)胶凝材料制备。根据氧化钙和二氧化硅的相对分子质量以及生物质电厂灰和氧化钙中氧化钙和二氧化硅的含量占比,计算出不同钙硅比对应的原材料质量混合比,不同钙硅比对应的原材料混合质量配比见表 4。

将生物质电厂灰和氧化钙按照表 4 中的质量配比进行混合得到固体混合物,然后按照液固比 5 : 1 的比例将蒸馏水和固体混合物加入高压反应釜中,按照 8 ℃/min 的加热速度对反应釜进行加热,加热到设定的反应温度时进行水热合成,水热合成完成使反应釜冷却后打开反应釜,倒出混合液,采用沉淀、过滤的方式得到前驱体,并在烘箱中以 60 ℃ 的温度进行烘干,然后在制样机中研磨 40 s 得到前驱体粉末。将前驱体粉末置于坩埚之中,然后将坩埚放入马弗炉中以 5 ℃/min 的速率升温至预定的煅烧温度开始计时,维持恒温状态 1 h 后停止加热,炉膛内温度降至安全范围后,取出煅烧完成的坩埚,让其中的熟料在空气中冷却至室温。然后在熟料中添加熟料质量 20% 的石膏在球磨机中研磨得到胶凝材料。

2)水泥胶砂性能测试。根据《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T8077—2012)对水泥胶砂流动度进行测试。参照《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T17671—2021)中的试件制备方法进行水泥胶砂试块浇筑,并在 7 d 和 28 d 两个养护龄期进行抗折、抗压强度测试。采用极差、方差分析方法对正交试验流动度、抗压强度测试结果进行分析,选出水热合成-低温煅烧

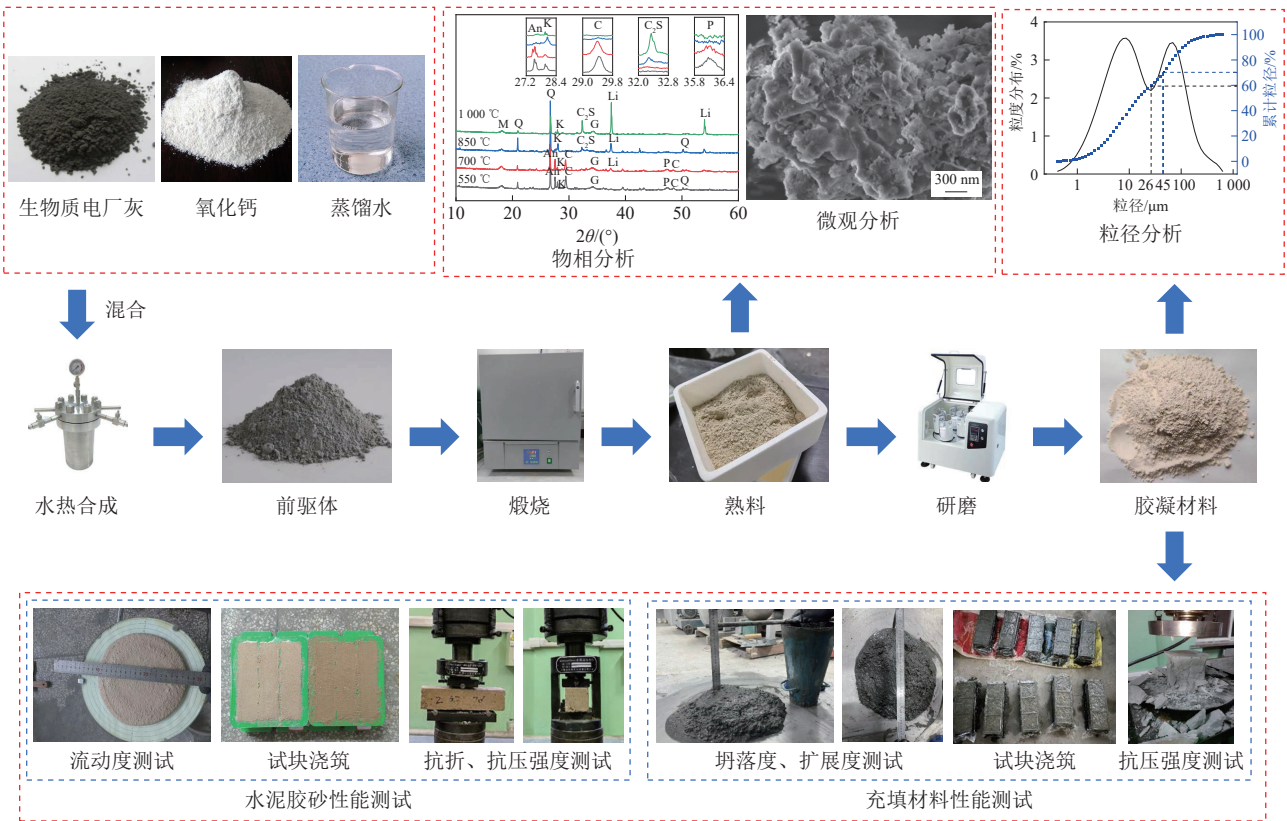


图 4 试验流程
Fig.4 Experimental flow chart

表 4 原材料混合质量配比
Table 4 Mixing quality ratio of raw materials

钙硅比	原材料/%	氧化钙/%	生物质电厂灰/%
1.0	100	24.4	75.6
1.5	100	36.1	63.9
2.0	100	44.6	55.4
2.5	100	51.2	48.8

制备胶凝材料的最佳试验因素水平组合,并对该试验因素水平组合下制备得到的胶凝材料性能进行验证。

3)充填材料性能测试。本次试验中的充填材料的基础质量配比为煤矸石：粉煤灰：水泥：水=5：4：1：2,使用最佳试验因素水平组合制备得到的胶凝材料替代水泥并对替代之后的充填材料的流动性和抗压强度进行测试。

2 胶凝材料制备

2.1 前驱体相关分析

图 5 为各正交试验组水热合成得到前驱体的 XRD 谱图。通过对物相进行定量分析,发现随着原材料钙硅比的增加,前驱体中 SiO₂ 的相对质量分数

占比从 36.85% 逐渐减少至 27.62%, Ca(OH)₂ 的相对占比从 34.76% 逐渐增加至 48.90%。在不同组的前驱体中柱硅钙石 (Ca₃Si₂O₆(OH)₂(H₂O)₂) 占比在 2.87% ~ 8.66%, 其含量与水热时长呈现正相关性; 托贝莫来石 (Ca_{2.25}(Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5})(H₂O)) 占比在 4.06% ~ 5.79%;

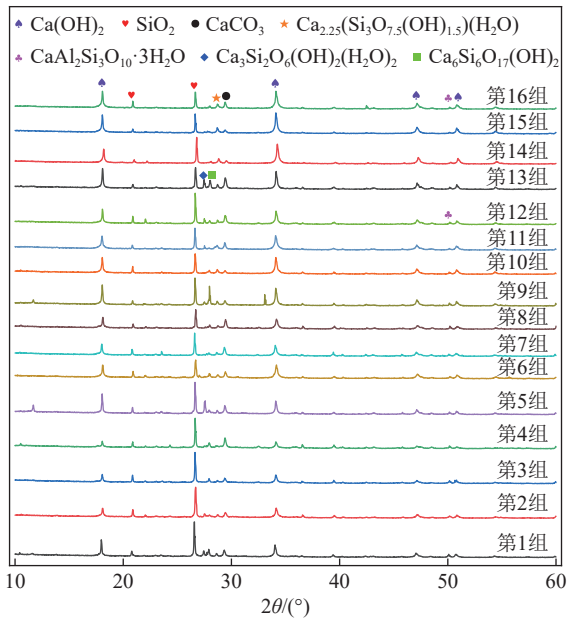
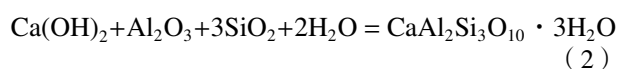
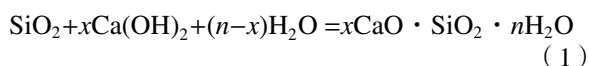


图 5 各组前驱体 XRD 谱图
Fig.5 XRD spectra of various precursor groups

硬硅钙石 ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) 占比在 3.86% ~ 16.17%, 其中占比较高的组对应的水热合成温度为 30 ℃, 这说明较低的水热合成温度更利于硬硅钙石的生成; 钙沸石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 相对占比在 2.85% ~ 3.40%。其中柱硅钙石、托贝莫来石以及硬硅钙石物相的生成是水热反应体系中的活性二氧化硅与过量的氢氧化钙发生反应^[30], 反应如式 (1) 所示, 钙沸石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 物相是碱性水热反应体系中氧化铝、二氧化硅以及氢氧化钙发生反应生成的, 反应如式 (2) 所示。



前驱体的 SEM 图像如图 6 所示, 其颗粒表面被网状水化硅酸钙 (C-S-H) 覆盖, 且附着有细小颗粒以及六边形的氢氧化钙 (CH)。与图 2 生物质电厂灰颗粒相比, 前驱体颗粒表面覆盖了 C-S-H, 因此反应物之间的接触面积远超固相反应。

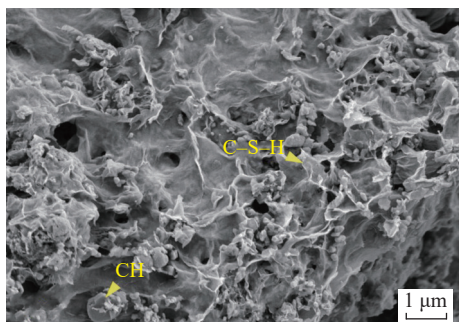


图 6 前驱体 SEM 图

Fig.6 SEM image of precursor

2.2 熟料相关分析

图 7 为各组正交试验水热合成-低温煅烧得到熟料的 XRD 谱图。通过对物相进行定量分析, 发现随着原材料钙硅比增加 SiO_2 的占比从 37.75% 逐渐减少至 25.44%, 在煅烧温度为 550、700 ℃ 的熟料中发现了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CaCO_3 物相, CaO 物相则在 700 ℃ 及以上煅烧温度的熟料中存在, 且生成量随着煅烧温度和与材料钙硅比的增加而增加, 其中原材料钙硅比为 2.5, 煅烧温度为 1 000 ℃ 的第 15 组熟料中, CaO 的占比为 36.39%。在不同组熟料中钙硅石 ($(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$; C_{12}A_7) 的占比在 4.96% ~ 9.73%; 蓝晶石 (Al_2SiO_5) 的占比在 4.01% ~ 7.83%。硅酸二钙 (Ca_2SiO_4 ; C_2S) 物相仅在煅烧温度为 850 ℃ 和 1 000 ℃ 的熟料中发现, 且在 1 000 ℃ 煅烧得到的熟料中含量更多, 其中第 15 组熟料中 C_2S 占比为

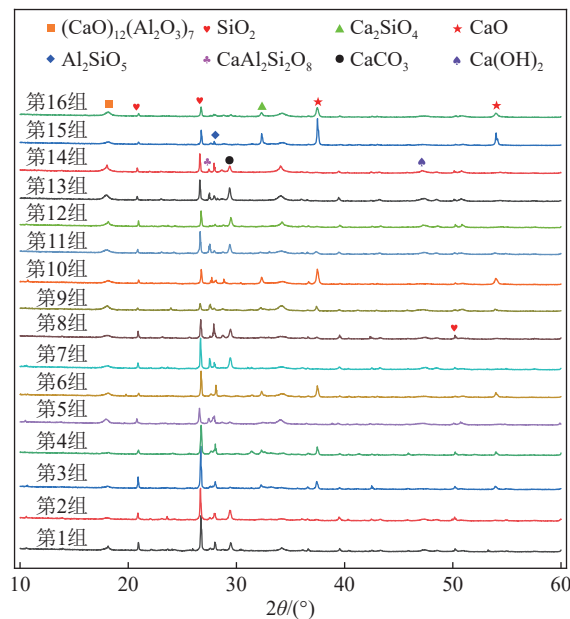


图 7 各组熟料 XRD 谱图

Fig.7 XRD spectra of each group of clinker

11.15%。 C_{12}A_7 、 C_2S 以及 Al_2SiO_5 遇水能够发生水化反应, 因此这些物相的生成情况对熟料的水化过程具有重要影响。

图 8 是煅烧完成未经过研磨的熟料 SEM 图像, 从图中可以看出熟料颗粒呈现出规则形状, 颗粒整体呈现疏松状态且表面覆盖有层状以及块状颗粒。这是由于生物质电厂灰颗粒在水热过程中表面及内部孔隙附着、填充了大量的片状 CH、纤维状 C-S-H 等物质, 因此在煅烧过程中发生化学反应, 生成了 C_{12}A_7 、 C_2S 以及 Al_2SiO_5 以及 CaO 等产物。

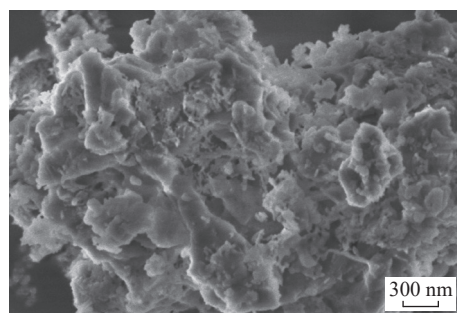


图 8 熟料 SEM 图

Fig.8 SEM image of clinker

2.3 胶凝材料细度分析

对低温煅烧得到的熟料掺加石膏后不同球磨时长的粒径进行了研究, 分别对未球磨、球磨 3 min 以及球磨 6 min 的胶凝材料进行了粒度分析, 得到比表面积分别为 562、944、1 230 m^2/kg , 其粒径分布及累计粒径分布图如图 9 所示。根据 GB/T 175—2007 《普通硅酸盐水泥》规范中对细度要求中, 火山灰质

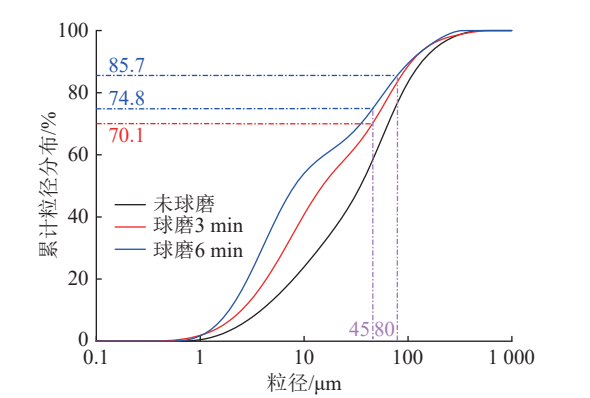


图 9 胶凝材料粒径分布及累计粒径分布曲线

Fig.9 Particle size distribution and cumulative particle size distribution curves of cementitious materials

硅酸盐水泥的细度要用筛余表示, 要求 80 μm 方孔筛筛余不大于 10% 或 45 μm 方孔筛筛余不大于 30%。

根据图 9 可知, 未球磨、球磨 3 min 以及球磨 6 min 的胶凝材料中 80 μm 以下的颗粒占比分别为

76.9%、83.6% 以及 85.7%, 通过 80 μm 方孔筛筛余均不能保证小于 10%; 而未球磨、球磨 3 min 以及球磨 6 min 的胶凝材料中 45 μm 以下的颗粒占比分别为 58.3%、70.1% 以及 74.8%, 其中未进行球磨的胶凝材料不满足 45 μm 方孔筛筛余不大于 30% 的要求, 而球磨 3 min 和球磨 6 min 的胶凝材料均满足 45 μm 方孔筛筛余不大于 30% 的要求。结合球磨时长为 6 min 时胶凝材料会在球磨罐内壁黏结的情况, 以及考虑到工业生产中球磨过程的能耗, 选择球磨时长 3 min 作为最佳球磨时长。

3 水泥胶砂性能

3.1 试验结果

在水泥胶砂试块养护龄期分别为 7 d 和 28 d 两个龄期时, 对水泥胶砂试块的抗折强度、抗压强度进行测试, 测试结果见表 5。

表 5 水泥胶砂性能测试试验结果
Table 5 Performance test results of cement mortar

试验编号	7 d抗折强度/MPa	28 d抗折强度/MPa	7 d抗压强度/MPa	28 d抗压强度/MPa	流动度/mm
对照组	5.87	8.26	33.55	47.20	182
BPPA	0.01	0.03	0.09	0.21	—
1	0.10	0.59	0.61	3.39	203
2	0.36	1.62	2.09	9.24	195
3	0.66	1.75	3.96	10.13	174
4	0.12	1.65	0.66	9.48	157
5	0.59	1.60	3.59	9.47	163
6	0.27	1.68	1.63	9.61	149
7	0.27	1.07	1.54	6.26	192
8	0.49	1.49	2.78	8.49	187
9	0.23	1.66	1.38	9.56	127
10	0.32	1.26	1.97	7.18	146
11	0.29	0.75	1.70	4.28	171
12	0.22	0.58	1.38	3.39	184
13	0.14	0.27	0.86	1.59	157
14	0.24	0.60	1.35	3.37	177
15	0.29	1.37	1.68	7.84	115
16	0.35	1.05	2.11	6.16	135

其中对照组是以普通硅酸盐水泥为胶凝材料制作的试块, BPPA 组是以研磨后未进行水热合成-低温煅烧处理的生物质电厂灰完全替代水泥制作的试块。根据表中数据可以看到, 所有试验组的抗折、抗

压强度均低于对照组抗折、抗压强度。可以看到 BPPA 组试块在 7 d 和 28 d 龄期的抗压强度仅为 0.09 和 0.21, 因此证明未进行水热合成-低温煅烧的生物质电厂灰本身的活性有限, 不足以用作胶凝材

料。除此之外还看到所有试验组中 3 号试验组强度最高, 7 d 龄期强度为 3.96 MPa, 28 d 龄期时强度达到 10.13 MPa。同时 3 号试验组的流动度相对于对照组相差不大, 具有较好的流动性。

3.2 极差分析

采用极差分析对水泥砂浆试块 7、28 d 龄期的抗折强度、抗压强度以及流动度进行统计分析, 分析

结果见表 6。由表 6 可知, 7 d 和 28 d 龄期的抗折强度和抗压强度的影响因素按照显著性排序为煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成时长≥水热合成温度, 说明本试验设置的 4 个影响因素中, 对强度影响最大的因素是熟料的煅烧温度。流动度极差分析得出各影响因素按照影响显著性排序为煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成温度>水热合成时长。

表 6 极差分析结果
Table 6 Range analysis results

因素		原材料钙硅比	水热合成温度	水热合成时长	煅烧温度
7 d 抗折强度	k_1	0.310 0	0.265 0	0.252 5	0.207 5
	k_2	0.405 0 ^a	0.297 5	0.365 0 ^a	0.320 0
	k_3	0.265 0	0.377 5 ^a	0.308 8	0.480 0 ^a
	k_4	0.255 0	0.295 0	—	0.227 5
	R	0.150 0	0.112 5	0.112 5	0.272 5
	显著性排序	煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成温度>水热合成时长			
28 d 抗折强度	k_1	1.402 5	1.030 0	1.017 5	0.710 0
	k_2	1.460 0 ^a	1.290 0 ^a	1.292 5 ^a	1.032 5
	k_3	1.062 50	1.235 00	1.218 75	1.415 00
	k_4	0.822 5	1.192 5	—	1.590 0 ^a
	R	0.637 5	0.260 0	0.275 0	0.880 0
	显著性排序	煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成时长>水热合成温度			
7 d 抗压强度	k_1	1.830 0	1.610 0	1.512 5	1.220 0
	k_2	2.385 0 ^a	1.760 0	2.185 0 ^a	1.857 5
	k_3	1.607 5	2.220 0 ^a	1.812 5	2.907 5 ^a
	k_4	1.500 0	1.732 5	—	1.337 5
	R	0.885 0	0.610 0	0.672 5	1.687 5
	显著性排序	煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成时长>水热合成温度			
28 d 抗压强度	k_1	8.060 0	6.002 5	5.860 0	4.102 5
	k_2	8.457 5 ^a	7.350 0 ^a	7.485 0 ^a	5.900 0
	k_3	6.102 5	7.127 5	7.007 5	8.235 0
	k_4	4.740 0	6.880 0	—	9.122 5 ^a
	R	3.717 5	1.347 5	1.625 0	5.020 0
	显著性排序	煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成时长>水热合成温度			
流动度	k_1	182.25 ^a	162.50	164.50	189.00 ^a
	k_2	172.75	166.75 ^a	164.25	177.50
	k_3	157.00	163.00	164.63 ^a	154.50
	k_4	146.00	165.75	—	137.00
	R	36.25	4.25	0.38	52.00
	显著性排序	煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成温度>水热合成时长			

注: ^a表示该因素最佳水平。

对极差分析中的各因素最佳水平进行分析可以

看出, 7 d 抗折强度和 7 d 抗压强度极差分析得出的

最佳水平组合均为：原材料钙硅比 1.5, 水热合成温度 90 ℃, 水热合成时长 3 h, 煅烧温度 850 ℃; 28 d 抗折强度和 28 d 抗压强度极差分析得出的最佳水平组合均为：原材料钙硅比 1.5, 水热合成温度 60 ℃, 水热合成时长 3 h, 煅烧温度 1 000 ℃。

3.3 方差分析

在极差分析的基础上, 对水泥胶砂的强度和流动度进行方差分析, 通过方差分析对各因素的显著性与否进行进一步检验, 方差分析的结果见表 7。

由表 7 可知, 方差分析结果中 7 d 抗折强度和

7 d 抗压强度的影响因素显著性排序为煅烧温度>水热合成时长>原材料钙硅比>水热合成温度, 4 个影响因素显著性均为非常显著; 28 d 抗折强度、28 d 抗压强度以及流动度的影响显著性排序与极差分析结果一致, 均为煅烧温度>原材料钙硅比>水热合成时长>水热合成温度, 其中煅烧温度和原材料钙硅比显著性为非常显著。水热合成时长对 28 d 抗折强度和 28 d 抗压强度有一定影响, 对流动度影响较小。水热合成温度对 28 d 抗折强度、28 d 抗压强度以及流动度均影响较小。

表 7 方差分析结果
Table 7 Analysis of variance results

分析对象	差异来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	临界值	显著性排序
7 d 抗折强度	原材料钙硅比	0.056 3	3	0.018 8	45.938 8	$F_{0.1}=2.49$	煅烧温度**>水热合成时长**>原材料钙硅比**>水热合成温度**
	水热合成温度	0.027 8	3	0.009 3	22.714 3	$F_{0.05}=3.29$	
	水热合成时长	0.099 4	2	0.049 7	124.250 0	$F_{0.01}=5.42$	
	煅烧温度	0.185 2	3	0.061 7	151.204 1	—	
	误差	0.001 2	3	0.000 4	—	—	
28 d 抗折强度	原材料钙硅比	1.077 3	3	0.359 1	6.456 1	$F_{0.1}=2.49$	煅烧温度**>原材料钙硅比**>水热合成时长>水热合成温度
	水热合成温度	0.150 4	3	0.050 1	0.901 1	$F_{0.05}=3.29$	
	水热合成时长	0.362 8	2	0.181 4	3.262 6	$F_{0.01}=5.42$	
	煅烧温度	1.863 2	3	0.621 1	11.165 5	—	
	误差	0.166 9	3	0.055 6	—	—	
7 d 抗压强度	原材料钙硅比	1.865 7	3	0.621 9	19.697 5	$F_{0.1}=2.49$	煅烧温度**>水热合成时长**>原材料钙硅比**>水热合成温度**
	水热合成温度	0.859 6	3	0.286 5	9.075 5	$F_{0.05}=3.29$	
	水热合成时长	3.374 0	2	1.687 0	53.386 1	$F_{0.01}=5.42$	
	煅烧温度	7.105 7	3	2.368 6	75.018 6	—	
	误差	0.094 7	3	0.031 6	—	—	
28 d 抗压强度	原材料钙硅比	36.234 5	3	12.078 2	6.396 6	$F_{0.1}=2.49$	煅烧温度**>原材料钙硅比**>水热合成时长>水热合成温度
	水热合成温度	4.183 1	3	1.394 4	0.738 5	$F_{0.05}=3.29$	
	水热合成时长	11.925 4	2	5.962 7	3.157 9	$F_{0.01}=5.42$	
	煅烧温度	62.133 4	3	20.711 1	10.968 7	—	
	误差	5.664 6	3	1.888 2	—	—	
流动度	原材料钙硅比	3 126.5	3	1 042.17	47.015 0	$F_{0.1}=2.49$	煅烧温度**>原材料钙硅比**>水热合成温度>水热合成时长
	水热合成温度	51.5	3	17.166 7	0.774 4	$F_{0.05}=3.29$	
	水热合成时长	21.5	2	10.750 0	0.485 0	$F_{0.01}=5.42$	
	煅烧温度	6 502.0	3	2 167.33	97.774 4	—	
	误差	66.5	3	22.166 7	—	—	

注： $F_{0.01}(3,15)=5.42$, $F_{0.05}(3,15)=3.29$, $F_{0.10}(3,15)=2.49$; 当 $F>F_{0.01}(3,15)$ 时, 影响特别显著, 记为“**”; 当 $F_{0.01}(3,15)>F>F_{0.05}(3,15)$ 时, 影响显著, 记为“*”; 当 $F_{0.05}(3,15)>F>F_{0.10}(3,15)$ 时, 有一定影响; 当 $F_{0.10}(3,15)>F$ 时, 影响较小, 效果不显著。

3.4 最佳试验条件确定

根据极差分析和方差分析的结果可知, 煅烧温度对试验结果影响最大, 其中 7 d 强度最佳煅烧温度

为 850 ℃, 而 28 d 强度最佳煅烧温度为 1 000 ℃, 且 850 ℃ 时 7 d 强度显著高于 1 000 ℃, 而 1 000 ℃ 时 28 d 强度相较于 850 ℃ 增幅仅为 10.8% ~ 12.37%。

在对流动度研究中发现流动度随煅烧温度升高而降低。综上,平衡强度和流动度,推荐煅烧温度为 850 ℃。

分析显示,无论 7 d 还是 28 d 的抗折、抗压强度,最佳钙硅比均为 1.5。流动度方面,钙硅比小则流动度大,且 1.5 与 1.0 的流动度差异有限,故钙硅比仍选 1.5。方差分析指出,水热时间和温度对流动度影响不大,水热温度对 28 d 强度影响也不显著。因此,水热时间和温度主要依据强度需求确定,水热温度设定以优化 7 d 强度为主。最终,建议水热合成温度为 90 ℃,时长为 3 h。

因此,新型胶凝材料制备的最佳因素水平组合为:原材料钙硅比 1.5、水热合成温度 90 ℃、水热合成时长 3 h 以及煅烧温度 850 ℃。按照该组合重新制备胶凝材料,并对其在水泥胶砂中的应用性能进行了新一轮测试,具体结果见表 8。对比正交试验中强度表现最佳的第 3 组数据,最佳组合下制备得到的胶凝材料具有更高的强度,但是流动度有所下降。

表 8 水泥胶砂性能测试结果
Table 8 Performance test results of cement mortar

抗折强度/MPa		抗压强度/MPa		流动度/mm
7 d	28 d	7 d	28 d	
0.78	2.25	4.15	11.46	165

4 充填材料应用性能

4.1 充填材料原材料配比

本次试验是在原材料质量配合比为煤矸石:粉煤灰:水泥:水=5:4:1:2 的胶结充填材料基础上,使用最佳因素水平组合下水热合成—低温煅烧制备得到的新型胶凝材料替代水泥用于充填材料。由于新型胶凝材料性能相比于水泥较差,因此本试验在保证充填材料中胶凝材料和粉煤灰总质量占比不变的情况下,调整粉煤灰和新型胶凝材料的配比,提高新型胶凝材料的用量以满足充填材料性能的要求,

表 9 充填材料原材料配合比
Table 9 Backfill material raw material mix ratio

编号	煤矸石/g	粉煤灰/g	水泥/g	胶凝材料/g	生物质电厂灰/g	水/g
1	1 380	1 104	276	0	0	552
2	1 380	1 104	0	0	276	552
3	1 380	1 104	0	276	0	552
4	1 380	828	0	552	0	552
5	1 380	552	0	828	0	552

并研究不同掺量新型胶凝材料对充填材料性能的影响。具体原材料配比见表 9,其中 1 号试验组为以水泥为胶凝材料的对照试验组,2 号试验组为以生物质电厂灰替代水泥用作胶凝材料的对照试验组。

4.2 充填材料抗压强度测试

在对充填体试块进行力学性能测试的过程中发现,以生物质电厂灰替代水泥用作胶凝材料的 2 号对照组在 7 d 龄期时尚未凝结,其在 7 d 龄期脱模时的图片如图 10 所示。



图 10 生物质电厂灰用作胶凝材料时充填体试块
Fig.10 Filling test blocks when using biomass power plant ash as cementitious material

这表示仅以生物质电厂灰和粉煤灰作为胶凝材料,不能使充填料浆凝结,因此证明生物质电厂灰以及粉煤灰本身的火山灰活性很弱,不足以直接用作胶凝材料。

图 11 是各组充填材料在 7 d 龄期和 28 d 龄期时的应力应变曲线。从图中可以看出,在 7 d 和 28 d 时所有替代了普通硅酸盐水泥的试验组强度均小于 1 号对照组的强度。但是相比于 2 号对照组的试块状态,使用了水热合成—低温煅烧制备的胶凝材料的试验组均具有一定的强度,证明使用水热合成—低温煅烧处理后的胶凝材料用于充填材料具有可行性。并且试验组充填体的强度,随着新型胶凝材料使用量的提高而逐渐升高。邵春瑞等^[31]对荆宝煤业 3 号煤层工况的研究得出该煤层空巷充填体理论强度至少为 2.35 MPa,王保勤^[32]对古城煤矿充填开采工况下的充填体强度进行了计算和修正,得出古城煤矿充填体早期强度需要达到 0.305 MPa,后期强度需要达到 2.112 MPa。观察到第 4 组和第 5 组充填体试块强度均达到以上工况充填所需强度,因此使用新型胶凝材料制备得到的充填材料用于矿井充填具有可行性。

同时我们还观察到,在达到应力峰值之前,相同应变的条件下第 4 组、第 5 组对应的应力高于第 1 组,这表示第 4 组、第 5 组 2 个试验充填体试块内部的微观孔隙相比对照组更少,这是因为水热合成—低温煅烧工艺制备的胶凝材料中较小粒径的颗粒相

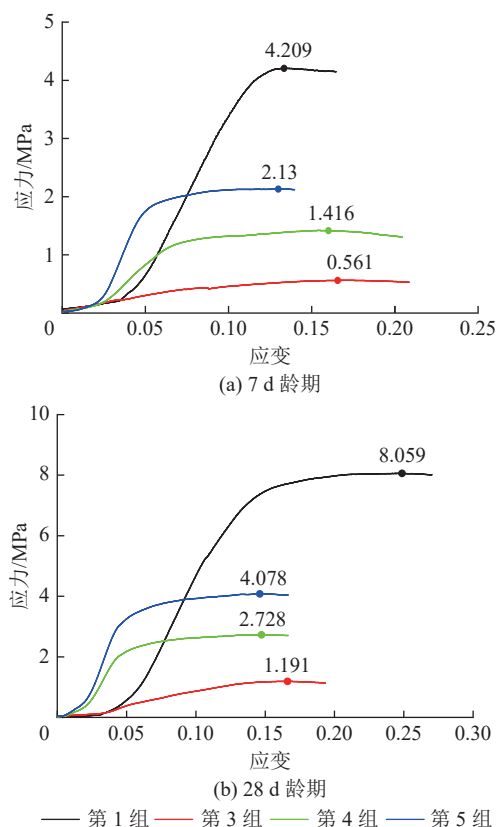


图 11 充填体试块应力应变曲线

Fig.11 Stress-strain curves of backfill material

较于普通硅酸盐水泥更多,这使得该胶凝材料在填充充填体试块内部孔隙时展现出更高的填充效率和紧密性,导致在相同的受压条件下产生的形变量较小。由图中可以看出,7 d 和 28 d 龄期时第 5 组的峰值应力均高于第 4 组,且达到峰值应力前,当应变相同时,第 5 组的应力均大于第 4 组,这表示新型胶凝材料使用量更多的第 5 组具有更高的密实度。

4.3 充填材料流动性能测试

不同分组的胶结充填材料浆体的坍落度和扩展度测试结果如图 12 所示。由生物质电厂灰替代水

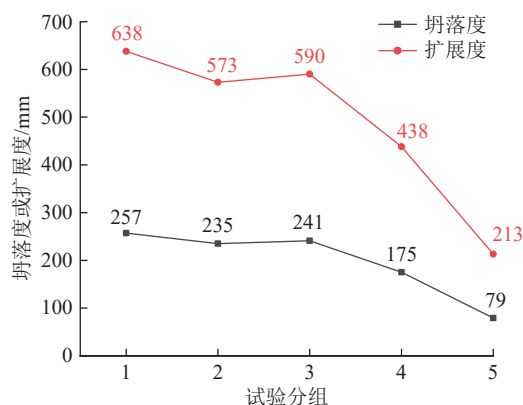


图 12 充填材料坍落度与扩展度

Fig.12 Slump and expansion of filling materials

泥的第 2 组相比于第 1 组坍落度下降 8.56%,扩展度下降 10.19%,这是因为生物质电厂灰颗粒形状不规则且表面具有较多的孔隙,可以吸收一部分水分并且会使得浆体颗粒之间的摩擦力增大,进而导致浆体的流动性下降^[33]。

第 3 组、第 4 组、第 5 组 3 个试验组为添加新型胶凝材料的试验组,随着新型胶凝材料用量的逐渐增加,其流动性逐渐减弱。第 3 组中新型胶凝材料占新型胶凝材料和粉煤灰总质量的 20%,相比于第 1 组其坍落度减少 6.23%,扩展度下降 7.52%。这是因为胶凝材料相比于水泥具有更大的比表面积,因此会导致粉体颗粒表面的水膜厚度降低,进而降低充填料浆的流动性^[34]。第 4 组中新型胶凝材料占新型胶凝材料和粉煤灰总质量的 40%,相比于第 3 组其坍落度减少 27.39%,扩展度下降 25.76%。第 5 组中新型胶凝材料占新型胶凝材料和粉煤灰总质量的 60%,相比于第 3 组其坍落度减少 63.9%,扩展度下降 67.22%。造成从第 3 组到第 4 组与第 5 组的流动度快速下降的原因,除了使用比表面积更大的新型胶凝材料替代粉煤灰使粉体颗粒表面水膜厚度减小之外,还因为粉煤灰中含有大量的球形颗粒,这些颗粒的存在会降低粉体颗粒之间的摩擦力^[35]。

第 4 组的坍落度为 175 mm,而第 5 组的坍落度仅为 79 mm。坍落度为 175 mm 时,基本可以满足矿井泵送流动度要求,而坍落度为 79 mm 时,在泵送过程中极易发生管道堵塞,因此第 5 组充填材料配比不满足充填料浆流动度要求。

4.4 充填材料试块微观特征

图 13 展示了在养护龄期为 3 d 时,采用不同材料配比的充填材料浆体的微观结构。对比分析可见,第 3 组、第 4 组以及第 5 组相较于第 1 组充填材料呈现出更为致密的微观构造,这与应力应变分析结果中得出的结果相对应。值得注意的是,使用新型胶凝材料的第 3 组、第 4 组以及第 5 组与第 1 组相比,钙矾石 (AFt) 的生成总量有所增加,但 AFt 晶体长度却明显缩短;同时,水化硅酸钙 (C-S-H) 的生成量显著减少。而由于较长的钙矾石晶体能在试块内部更有效地分散应力,故其长度的缩减会直接导致试块强度的下降;另一方面,水化硅酸钙在充填体内部能促使粉煤灰颗粒和煤矸石紧密连接,从而增强充填体的整体强度。因此,第 1 组充填体试块强度高于其余 3 组。

第 4 组与第 5 组充填材料的 SEM 图片对比可以看出,第 4 组试块内部的孔隙多余第 5 组,且第 5 组试块内部生成的 C-S-H 更多,在胶结剂颗粒和水

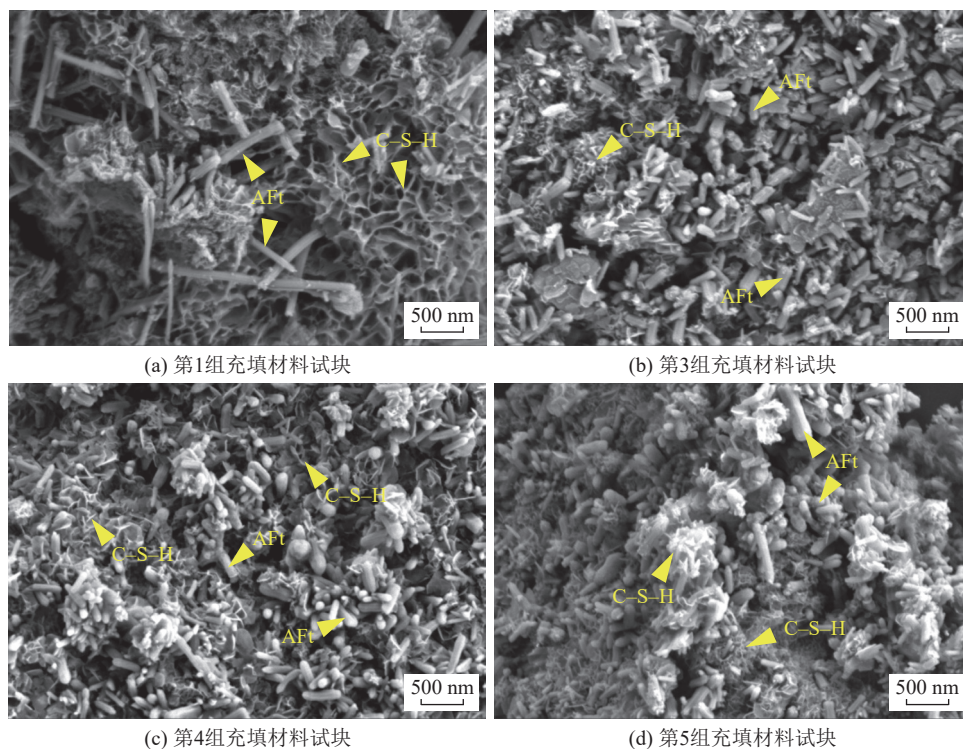


图 13 各组充填体试块 3 d 龄期 SEM 图像

Fig.13 SEM images of 3-day age test blocks for each group of backfill material

化产物之间形成紧密连接,因此第 5 组强度高于第 4 组。

5 结 论

1) 水热合成方法可以使原材料在溶液中充分分散混合,极大提高了原材料之间的接触面积;反应体系的加热可以使溶于水的分子和活性离子在分子层面快速发生反应,有助于产物的形成。

2) 通过水热合成的前驱体在低温煅烧下,可以生成 $C_{12}A_7$ 、 C_2S 、 Al_2SiO_5 等活性物质,并避免了熟料的烧结情况,因此低温煅烧得到的熟料本身就具有较大的比表面积,且具有良好的可磨性。

3) 通过对新型胶凝材料用于水泥胶砂时的强度以及流动度的测试结果进行极差分析、方差分析,综合强度以及流动度分析结果得出胶凝材料制备最佳因素水平组合为:原材料钙硅比 1.5,水热合成温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,水热合成时长 3 h 以及煅烧温度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4) 最佳因素水平组合制备得到的新型胶凝材料用于充填材料时,充填材料强度随着新型胶凝材料用量的增加而增加,流动性随着新型胶凝材料用量的增加减小。当原材料中煤矸石:粉煤灰:新型胶凝材料:水的质量配比为 5:3:2:2 时,其 7 d、28 d 龄期抗压强度分别达到 1.42、2.65 MPa,充填料浆的坍落度为 175 mm,扩展度为 438 mm。

参考文献(References):

- [1] 周彦名,王娇月,王诗云,等.我国生物质资源能源开发利用潜力评估[J].生态学报,2024,43(9):2702-2713.
ZHOU Yanming, WANG Jiaoyue, WANG Shiyun, et al. Assessment of biomass resources for energy use potential in China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2024, 43(9): 2702-2713.
- [2] NIE Y Y, CHANG S Y, CAI W J, et al. Spatial distribution of usable biomass feedstock and technical bioenergy potential in China[J]. GCB Bioenergy, 2020, 12(1): 54-70.
- [3] FU T C, KE J H, ZHOU S K, et al. Estimation of the quantity and availability of forestry residue for bioenergy production in China[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 162: 104993.
- [4] 马隆隆,唐志华,汪丛伟,等.生物质能研究现状及未来发展策略[J].中国科学院院刊,2019,34(4):434-442.
MA Longlong, TANG Zhihua, WANG Congwei, et al. Research status and future development strategy of biomass energy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 434-442.
- [5] 李晋,蔡闻佳,王灿,等.碳中和愿景下中国电力部门的生物质能源技术部署战略研究[J].中国环境管理,2021,13(1):59-64.
LI Jin, CAI Wenjia, WANG Can, et al. The deployment strategy of bioenergy technology in China's power sector under the vision of carbon neutrality[J]. Chinese Journal of Environmental Management, 2021, 13(1): 59-64.
- [6] 赵开兴.生物质焚烧灰渣资源化技术分析与应用[J].节能与环保,2023(4):62-64.
ZHAO Kaixing. Analysis and application of biomass incineration ash recycling technology[J]. Energy Conservation & Environ-

- mental Protection, 2023(4): 62–64.
- [7] 梁星星, 张永旺, 王斌, 等. 生物质电厂废弃物草木灰成分分析及成形[J]. 化工进展, 2020, 39(6): 2487–2494.
LIANG Xingxing, ZHANG Yongwang, WANG Bin, et al. Component analysis and forming of waste-plant ash from biomass power plant[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(6): 2487–2494.
- [8] 赵保峰, 谢洪璋, 任常在, 等. 生物质电厂灰渣建材化应用[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(17): 6802–6811.
ZHAO Baofeng, XIE Hongzhang, REN Changzai, et al. Application of biomass power plant ash as building materials[J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(17): 6802–6811.
- [9] WANG H C, QI T Y, FENG G R, et al. Effect of partial substitution of corn straw fly ash for fly ash as supplementary cementitious material on the mechanical properties of cemented coal gangue backfill[J]. Construction and Building Materials, 2021, 280: 122553.
- [10] FENG G R, QI T Y, GUO Y X, et al. Physical and chemical characterization of the ash of fallen Chinese willow leaves: Effects of calcination temperature and aqueous solution[J]. Combustion Science and Technology, 2020, 192(5): 871–884.
- [11] 张雁茹, 任常在, 宋占龙, 等. 生物质电厂灰渣替代水泥掺合料的性能研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(10): 128–135.
ZHANG Yanru, REN Changzai, SONG Zhanlong, et al. Study on performance of biomass power plant ash as alternative to cement clinker in blended cements[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(10): 128–135.
- [12] 唐宁, 王正君, 贾明霖, 等. 生物质电厂灰混凝土抗渗性能研究[J]. 广东建材, 2024, 40(1): 18–20.
TANG Ning, WANG Zhengjun, JIA Minglin, et al. Study on the impermeability performance of biomass power plant ash concrete[J]. Guangdong Building Materials, 2024, 40(1): 18–20.
- [13] 姜荣辉, 王正君, 许鹏, 等. 温度处理对生物质电厂灰作水泥胶砂掺合料的影响分析[J]. 混凝土, 2021(11): 93–97, 103.
JIANG Ronghui, WANG Zhengjun, XU Peng, et al. Analysis of the influence of temperature treatment on biomass power plant ash used as cement mortar admixture[J]. Concrete, 2021(11): 93–97, 103.
- [14] 许鹏, 王正君, 宫滢. 生物质电厂飞灰作混凝土掺合料的分析与评价[J]. 森林工程, 2018, 34(6): 87–92.
XU Peng, WANG Zhengjun, GONG Ying. Analysis and evaluation of biomass ash from biomass power plant used as concrete admixture[J]. Forest Engineering, 2018, 34(6): 87–92.
- [15] SALVO M, RIZZO S, CALDIROLA M, et al. Biomass ash as supplementary cementitious material (SCM)[J]. Advances in Applied Ceramics, 2015, 114(sup1): S3–S10.
- [16] 张吉雄, 张强, 周楠, 等. 煤基固废充填开采技术研究进展与展望[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4167–4181.
ZHANG Jixiong, ZHANG Qiang, ZHOU Nan, et al. Research progress and prospect of coal based solid waste backfilling mining technology[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4167–4181.
- [17] LIU H B, LIU Z L. Recycling utilization patterns of coal mining waste in China[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54(12): 1331–1340.
- [18] 周林邦, 孙星海, 刘泽, 等. 大掺量粉煤灰基矿井充填材料的制备、工作性能与微观结构的研究[J]. 煤炭学报, 2023, 48(12): 4536–4548.
ZHOU Linbang, SUN Xinghai, LIU Ze, et al. Study on preparation, working performance and microstructure of coal mine filling material with large amount of fly ash[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(12): 4536–4548.
- [19] 钱鸣高, 许家林, 缪协兴. 煤矿绿色开采技术[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(4): 343–348.
QIAN Minggao, XU Jialin, MIAO Xiexing. Green technique in coal mining[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(4): 343–348.
- [20] 朱梦博, 刘浪, 王双明, 等. 短-长壁工作面充填无煤柱开采方法研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2022, 39(6): 1116–1124.
ZHU Mengbo, LIU Lang, WANG Shuangming, et al. Short-and long-walls backfilling pillarless coal mining method[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2022, 39(6): 1116–1124.
- [21] 胡炳南. 我国煤矿充填开采技术及其发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(11): 1–5, 18.
HU Bingnan. Backfill mining technology and development tendency in China coal mine[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(11): 1–5, 18.
- [22] 孙希奎. 矿山绿色充填开采发展现状及展望[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(9): 48–55.
SUN Xikui. Present situation and prospect of green backfill mining in mines[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(9): 48–55.
- [23] 杨科, 赵新元, 何祥, 等. 多源煤基固废绿色充填基础理论与技术体系[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4201–4216.
YANG Ke, ZHAO Xinyuan, HE Xiang, et al. Basic theory and key technology of multi-source coal-based solid waste for green backfilling[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4201–4216.
- [24] GONG Y F, FANG Y H. Preparation of belite cement from stockpiled high-carbon fly ash using granule-hydrothermal synthesis method[J]. Construction and Building Materials, 2016, 111: 175–181.
- [25] YANG Z J, KANG D, ZHANG D, et al. Crystal transformation of calcium silicate minerals synthesized by calcium silicate slag and silica fume with increase of C/S molar ratio[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 4185–4192.
- [26] 林伟辉, 付甲, 王志华, 等. 不同钙硅比水化硅酸钙力学性能的分子动力学模拟[J]. 材料导报, 2017, 31(20): 158–163, 169.
LIN Weihui, FU Jia, WANG Zhihua, et al. Molecular dynamics simulations of mechanical properties of C-S-H structures with varying calcium-to-silicon ratios[J]. Materials Review, 2017, 31(20): 158–163, 169.
- [27] WANG S P, PENG X Q, TANG L P, et al. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the formation of calcium silicate hydrates: From amorphous to crystalline phases[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2018, 33(5):

- 1150–1158.
- [28] YANG Z J, ZHANG D, JIAO Y, et al. Crystal evolution of calcium silicate minerals synthesized by calcium silicon slag and silica fume with increase of hydrothermal synthesis temperature[J]. *Materials*, 2022, 15(4): 1620.
- [29] 郭伟, 王春, 俞平胜, 等. 水热合成-低温煅烧硫铝酸钙水泥熟料矿物的形成过程[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 206–211.
- GUO Wei, WANG Chun, YU Pingsheng, et al. Mineral formation mechanism of calcium sulphoaluminate cement clinker in hydrothermal-low temperature sintering process[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(2): 206–211.
- [30] 杨世达. 生物质与煤混燃灰地聚物充填体研发及强度形成机理研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2022.
- YANG Shida. Research and development of ash geopolymer filling body mixed with biomass and coal and study on strength formation mechanism[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2022.
- [31] 邵春瑞, 李俊清, 赵宝友. 综放工作面过密集空巷群高水充填技术研究及应用[J]. *煤炭工程*, 2022, 54(6): 57–63.
- SHAO Chunrui, LI Junqing, ZHAO Baoyou. High water filling technology for fully mechanized top-coal caving face crossing close-set abandoned roadway groups[J]. *Coal Engineering*, 2022, 54(6): 57–63.
- [32] 王保勤. 古城煤矿膏体充填材料影响因素分析及配比优化[J]. *当代化工研究*, 2022(15): 132–134.
- WANG Baoqin. Analysis of influencing factors and ratio optimization of paste backfill material in Gucheng coal mine[J]. *Modern Chemical Research*, 2022(15): 132–134.
- [33] QI T Y, GAO X Y, FENG G R, et al. Effect of biomass power plant ash on fresh properties of cemented coal gangue backfill[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 340: 127853.
- [34] QIU J P, GUO Z B, YANG L, et al. Effects of packing density and water film thickness on the fluidity behaviour of cemented paste backfill[J]. *Powder Technology*, 2020, 359: 27–35.
- [35] 元强, 邓德华, 张文恩, 等. 粉煤灰掺量、水胶比对砂浆流动度和强度的影响[J]. *粉煤灰*, 2005, 17(1): 7–9.
- YUAN Qiang, DENG Dehua, ZHANG Wenen, et al. Effect of fly ash mixture, water/cementitious materials ratio on flowability and strength of mortar[J]. *Coal Ash China*, 2005, 17(1): 7–9.