



甲酸改性煤气化灰渣充填材料的水化机理与碳足迹

郭强 张吉雄 霍彬彬 李猛 周楠 刘思旭

引用本文:

郭强, 张吉雄, 霍彬彬, 等. 甲酸改性煤气化灰渣充填材料的水化机理与碳足迹[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 224–235.
GUO Qiang, ZHANG Jixiong, HUO Binbin. Hydration mechanism and carbon footprint of formic acid modified coal gasification slag-based backfill material[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 224–235.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2025-0158>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤矿充填固碳理论基础与技术构想

Theoretical basis and technical conception of backfill carbon fixation in coal mine
煤炭科学技术. 2024, 52(2): 292–308 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1485>

煤气化渣资源化利用综述

Review on resource utilization of coal gasification slag
煤炭科学技术. 2024, 52(8): 192–208 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1147>

氟石膏对高水充填材料性能的影响

The effect of fluorogypsum on the properties of high-water filling materials
煤炭科学技术. 2023, 51(6): 42–51 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0248>

煤气化渣特性分析及综合利用研究进展

Research progress characteristics analysis and comprehensive utilization of coal gasification slag
煤炭科学技术. 2022, 50(11): 251–257 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/2a495359-0e29-4312-ab2f-8a48f369ec17>

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>

煤气化渣理化特性及其所含重金属迁移规律综述

Review of physical and chemical characteristics and heavy metal migration rules of coal gasification slag
煤炭科学技术. 2025, 53(2): 426–443 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0475>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

郭强, 张吉雄, 霍彬彬, 等. 甲酸改性煤气化灰渣充填材料的水化机理与碳足迹[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 224–235.

GUO Qiang, ZHANG Jixiong, HUO Binbin, *et al.* Hydration mechanism and carbon footprint of formic acid modified coal gasification slag-based backfill material[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 224–235.

甲酸改性煤气化灰渣充填材料的水化机理与碳足迹

郭强¹, 张吉雄^{1,2}, 霍彬彬^{1,3}, 李猛^{1,3}, 周楠¹, 刘思旭¹

(1. 中国矿业大学 深部煤炭资源开采教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 深地工程智能建造与健康运维全国重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 中国矿业大学 煤炭精细勘探与智能开发全国重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘要: 煤气化灰渣(CGS)由于水化活性较低, 制备胶凝材料替代水泥时性能不足, 阻碍了其在充填材料领域中的应用。研究采用甲酸对CGS表面进行改性以改善CGS的活性, 并研究了改性后CGS基充填材料(FCM)的力学性能、水化机理和碳足迹。结果表明, 经甲酸改性后, CGS中的部分碳酸钙、钙长石等与甲酸发生反应生成了甲酸钙, 该反应在CGS颗粒表面产生了原位孔隙。甲酸的最佳掺量为CGS的4%, 在此掺量下, CGS颗粒的比表面积由 $6.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $9.35 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔隙体积由 $0.0342 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.0401 \text{ cm}^3/\text{g}$, 此时, FCM的3 d和7 d的抗压强度提高了近一倍, 72 h累计水化热达到最大值 81.08 J/g 。然而, 进一步增加甲酸时, FCM水化活性降低, 力学性能下降, 主要是因为改性后增加的反应产物覆盖在CGS颗粒表面, 导致CGS颗粒桥接结块, 使得FCM中的水分子不容易渗透到颗粒内部。此外, 碳足迹分析发现, 使用4%的甲酸改性CGS替代水泥后, FCM的碳排放总量相比未替代水泥时减少了 376.16 kg/t , 显著降低了碳排放量, 达到碳减排的目标。

关键词: 煤气化灰渣; 充填材料; 水化机理; 改性; 碳足迹

中图分类号: TD822

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)06-0224-12

Hydration mechanism and carbon footprint of formic acid modified coal gasification slag-based backfill material

GUO Qiang¹, ZHANG Jixiong^{1,2}, HUO Binbin^{1,3}, LI Meng^{1,3}, ZHOU Nan¹, LIU Sixu¹

(1. Key Laboratory of Deep Coal Resource Mining of Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. State Key Laboratory for Fine Exploration and Intelligent Development of Coal Resources, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. State Key Laboratory of Intelligent Construction and Healthy Operation and Maintenance of Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The application of coal gasification slag (CGS) as backfill materials is hindered owing to its low hydration reactivity which results in insufficient strength performance of cementitious materials. This investigation applied formic acid to modify the surface of CGS in order to enhance the reactivity of CGS, and the mechanical properties, hydration mechanisms and carbon footprint of the formic acid modified CGS-based backfill material (FCM) were further investigated. The results show that after formic acid modification, part of the calcium carbonate and anorthite in CGS react with formic acid to form calcium formate, producing in-situ pores on the surface of CGS particles. The optimal formic acid dosage is 4% of CGS. At this dosage, the specific surface area of CGS particles increases from $6.32 \text{ m}^2/\text{g}$ to $9.35 \text{ m}^2/\text{g}$, and the total pore volume increases from $0.0342 \text{ cm}^3/\text{g}$ to $0.0401 \text{ cm}^3/\text{g}$. Consequently, the 3 d and 7 d compressive strengths of FCM are nearly doubled, and the cumulative hydration heat at 72 h reaches a maximum value of 81.08 J/g . However, further increasing formic acid dosage decreases the hydration activity of CGS and mechanical properties of FCM, owing to the additional reaction products covering the CGS particle surfaces, resulting in the bridging and agglomeration of CGS particles, which hindered water molecules in FCM from penetrating the particles. Additionally, the carbon life cycle assessment revealed that substituting cement with 4%

收稿日期: 2025-02-07

策划编辑: 常琛

责任编辑: 王晓珍

DOI: 10.12438/cst.2025-0158

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3904304); 国家自然科学基金资助项目(52304160); 高等学校学科创新引智计划资助项目(B21016)

作者简介: 郭强(2000—), 男, 河南驻马店人, 博士研究生。E-mail: stu-gq@cumt.edu.cn

通讯作者: 霍彬彬(1991—), 男, 江苏连云港人, 副教授, 硕士生导师, 博士。E-mail: huobinbin@cumt.edu.cn

formic acid modified CGS reduced the total CO₂ emissions of FCM by 376.16 kg/t compared to that of the reference group, significantly lowering the carbon emissions and achieving carbon reduction targets.

Key words: coal gasification slag; backfill material; hydration mechanism; modification; carbon footprint

0 引 言

为缓解我国“富煤、贫油、少气”的能源结构困扰,近年来煤化工产业发展迅速^[1-2],2023 年已实现 3.3 亿 t 标准煤的转化,气化产物可用于生产芳烃、煤基甲醇、合成氨等一系列化工产品^[3-5]。但煤气化过程中会产生大量煤气化灰渣(CGS),年排放量超 7 000 万 t,并以每年 480~529 万 t 的速度增加^[6-7],由于 CGS 反应活性较低、毒害组分复杂、含水率高等导致其综合利用率较低,堆存和填埋仍然是 CGS 的主要处置方式,导致地下水资源污染和生态环境破坏,已成为制约我国煤化工行业可持续发展的主要问题之一^[8-11]。

CGS 可以分为粗渣和细渣^[12]。粗渣通常含碳量远低于细渣,且含有较多的火山灰活性物质^[13-14]。因此,CGS 可充当辅助胶凝材料替代水泥用于矿山充填^[15-17]。然而,相关研究和应用表明^[18-19],在充填材料中使用 CGS 作为辅助胶凝材料替代水泥时,由于其活性较低,导致充填材料力学性能变差,显著削弱了充填材料在岩层控制、减少地表沉陷方面的作用。因此,充分利用 CGS 来制备充填材料的前提是激发其火山灰活性。

目前,国内外学者对 CGS 潜在火山灰活性的激发进行了大量的研究,主要集中在物理激发、化学激发等提高 CGS 的活性^[20-21]。对于物理激发,采用机械研磨来降低 CGS 颗粒的粒度,打破内部化学键,提高其水化反应活性^[22-23]。然而,仅通过物理活化难以充分激发 CGS 潜在的火山灰活性。因此,物理和化学联合激发的方法最为常用,此激发方式使 CGS 活性较高,可以替代水泥,碳含量低,对环境是十分友好的^[24-26]。目前常用的 CGS 化学活化剂主要包括氢氧化钠、氢氧化钙、氯化钙等碱性活化剂;XIE 等^[27]研究了采用氯化钙作为激发剂,结合机械球磨来联合激发 CGS 潜在的火山灰活性,发现适量氯化钙的加入促进了煤气化灰渣基胶凝材料的早期

和中期强度的发展,使得 3 d 的抗压强度相比对照组提高了 65.8%;XIANG 等^[28]以赤泥、电石渣和磷石膏作为碱性活化剂对 CGS 进行协同活化,结果表明,在整个水化过程中,碱性活化剂溶解在水中释放的 OH⁻形成了有利于水化反应的碱性条件,促进了强度的发展。然而,与上述方法不同的是,霍彬彬等^[29]采用冰乙酸干法化学改性钢渣,研究发现钢渣粉改性后,比表面积由 3.071 m²/g 上升至 3.714 m²/g,其浆体 72 h 水化热提高了 74%,这种改性方法使钢渣粉的水化活性得到显著提升,具有广阔的应用前景。

基于此,研究采用甲酸作为改性剂对 CGS 的表面特性进行干法化学改性,旨在提高 CGS 的活性,改善煤气化灰渣基充填材料(FCM)的力学性能。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜和能量散射光谱仪(SEM-EDS)等多种测试手段对甲酸改性 CGS 的矿物组成和表面形貌进行表征。采用无侧限抗压强度研究了 FCM 力学性能的变化,并进一步表征了不同甲酸掺量下 FCM 的早期水化热演化过程、水化产物、孔隙变化及微观形貌特征,全面揭示了 FCM 的水化反应机理。本研究为提高 CGS 的水化活性提供了一种新方法,并为 FCM 在充填材料中的实际应用提供了理论指导。

1 材料和方法

1.1 原材料

选用煤气化灰渣(CGS)作为辅助胶凝材料,P.O 42.5 水泥(PC)作为胶凝材料,5~10 mm 的煤矸石(CG)作为骨料来制备充填材料。CGS 取自陕西神木泰和煤化工有限责任公司,PC 来自于江苏无锡建材有限公司,CG 由陕西未来能源金鸡滩煤矿提供。采用激光粒度分析仪测试了 CGS 和 PC 的粒度分布;采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析了原材料的化学成分;采用 X 射线衍射仪(XRD)测试了原材料的矿物组成(表 1 和图 1)。甲酸采用分析纯,质量分数≥99.5%,国药集团生产。

表 1 CGS、CG 和 PC 的化学组成
Table 1 Chemical composition of CGS, CG and PC

化学组成	$\omega(\text{SiO}_2)$	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{CaO})$	$\omega(\text{K}_2\text{O})$	$\omega(\text{MgO})$	$\omega(\text{Na}_2\text{O})$	$\omega(\text{TiO}_2)$	$\omega(\text{SO}_3)$	LOI
CGS	57.31	23.43	3.04	2.81	3.52	0.85	1.86	1.69	0.35	5.23
CG	56.26	25.35	3.08	4.45	5.69	1.08	1.91	1.73	0.45	—
PC	28.71	8.45	2.36	50.87	0.74	2.05	0.74	0.69	1.35	4.08

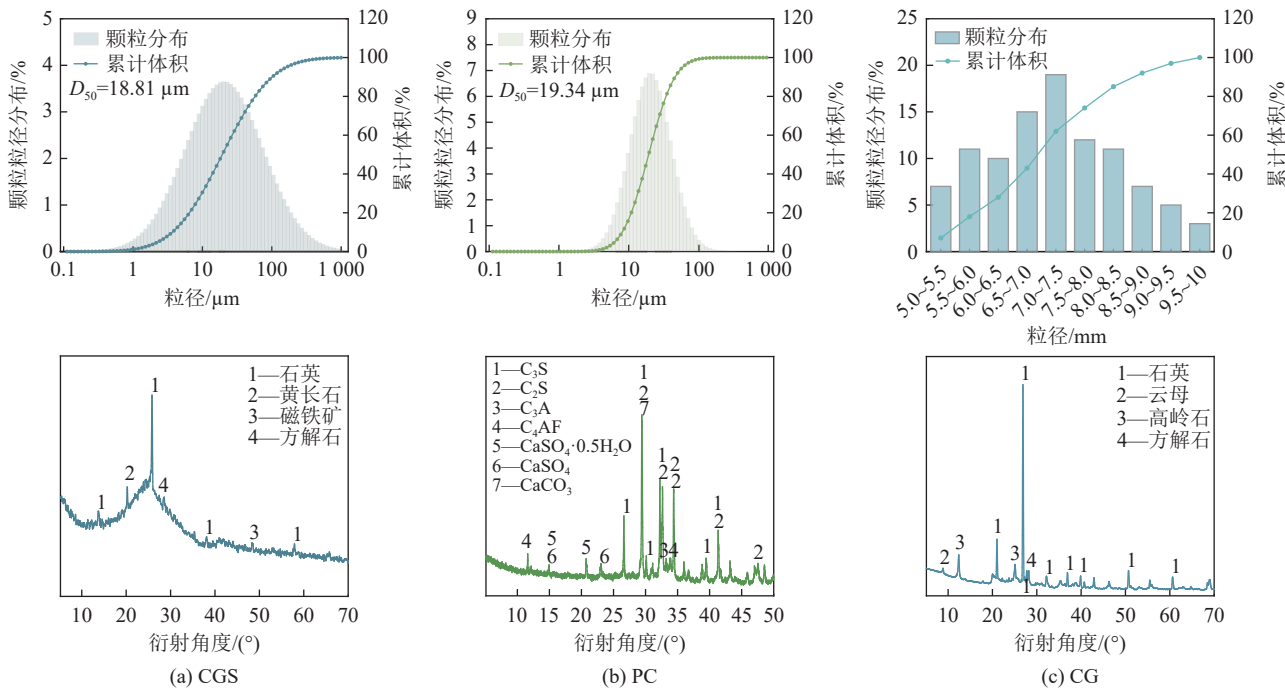


图 1 CGS、PC 和 CG 的粒度分布和 XRD 图谱

Fig.1 Particle size distribution and XRD patterns of CGS, PC and CG

1.2 试样制备

图 2 展示了试样制备过程,可以概括为 3 个阶段:

1)化学改性: 首先将 CGS 放到 105 ℃ 的真空干燥箱内干燥 8 h, 并使用 0.075 mm 的筛子进行筛分, 然后按照甲酸掺量分别为 CGS 质量分数的 0、2%、4%、6%、8% 和 10% 与 CGS 混合, 并以 360 r/min 的速率搅拌 30 min 以减少 CGS 的团聚现象^[29]。

2)球磨: 将掺入甲酸的 CGS 放在球磨机(PULVERISETTE 7 premium line, 德国飞驰)中, 以 520 r/min

球磨 30 min, 最终得到改性后的 CGS(MC), 按照甲酸掺量分别记为 MC0、MC2、MC4、MC6、MC8、MC10。

3)充填材料制备: 充填材料混合比见表 2。用 MC、PC 和水配置净浆, 水胶比为 0.6, 放到搅拌机中搅拌均匀后, 倒入 30 mm×30 mm×30 mm 的净浆模具中, 用于后续微观性能的测试; 然后加入 CG, 搅拌均匀后倒入 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的模具中用于抗压强度测试, 测试标准参考 GB/T 17671—2021^[30]。

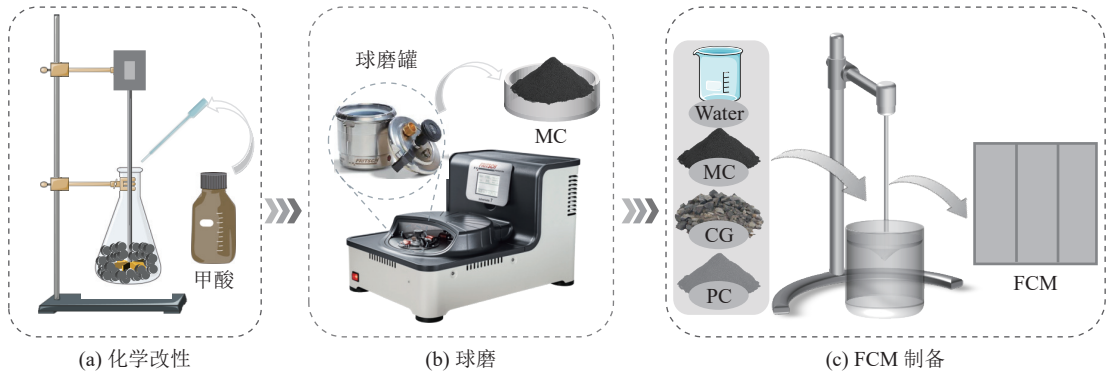


图 2 试验流程

Fig.2 Flow chart of the experiment

1.3 表征方法

采用 WAW-1000D 型伺服液压万能试验机, 按照国家标准 GB/T 17671—2021 进行试件单轴抗压

强度测试^[30]。试验机最大试验力为 1 000 kN, 恒定加载速度为 1 mm/min, 为了减少试验中产生的误差, 每组试验测试 3 个试件, 取平均值作为单轴抗压强

表 2 充填材料混合比
Table 2 Mix proportions of backfill materials

组号	甲酸掺量/%	质量/g			水胶比
		MC	PC	CG	
FCM(R)	0	0	100	500	0.6
FCM0	0	60	40	500	0.6
FCM2	2	60	40	500	0.6
FCM4	4	60	40	500	0.6
FCM6	6	60	40	500	0.6
FCM8	8	60	40	500	0.6
FCM10	10	60	40	500	0.6

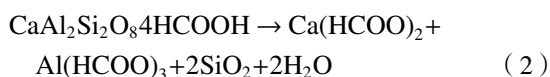
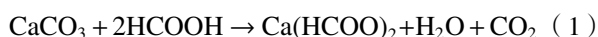
度(UCS)的最终结果。取固化 3 d 后的试样放在无水乙醇中浸泡 24 h, 放在真空干燥箱内 45 ℃ 干燥 24 h, 将其破碎到 0.075 mm 以下, 采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE, 日本)测试样品的矿物组成, 扫描速度为 2 (°)/min。采用傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet Nexus 470, 美国)对样品中官能团进行表征, 扫描范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹。采用基于氮气吸附技术的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法(ASAP 2460)测量试样的比表面积和孔容。采用瑞典 TAM air 水化量热仪测量样品的放热速率和总放热量, 水胶比为 0.6, 将新鲜料浆混合 30 s 后倒入测试仪中, 水化温度为 20 ℃, 测试时间为 72 h。采用扫描电子显微镜和能量散射光谱仪(SEM-EDS, ZEISS Sigma 360, 德国)对微观形貌及元素分布进行分析。采用差热分析仪(TG-DTG, TA Q500, 美国)对样品进行热重分析, 测试气体氛围为氮气, 测试温度范围为 30 ~ 1 000 ℃, 升温速率 10 ℃/min。

2 试验结果与分析

2.1 甲酸改性对 CGS 矿物组成与微观形貌的影响

2.1.1 物相组成

不同甲酸掺量改性 CGS 的 XRD 图谱如图 3 所示。可以看出, 经过甲酸改性后, CGS 的物相发生改变, 碳酸钙(2θ≈29.5°)及钙长石(2θ≈21.3°)的衍射峰呈现逐渐减弱的趋势, 产生了新的衍射峰甲酸钙(2θ≈16.5°), 且衍射峰强度随着甲酸掺量的增加而增加, 而石英的衍射峰几乎未发生变化, 说明甲酸与碳酸钙和钙长石发生了化学反应生成了甲酸钙, 反应见式(1)和式(2)。



为了进一步分析甲酸改性 CGS 的相变, 采用 FT-

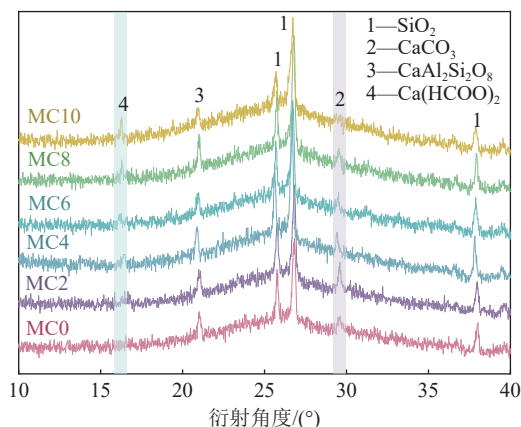


图 3 不同甲酸掺量下 CGS 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of CGS modified with different formic acid dosage

IR 分别研究了 C-O、Si-O-T(Al Si)和 Ca-H-O 的谱带, 分别对应于方解石、硅酸钙和甲酸钙^[26]。不同甲酸掺量改性 CGS 的 FTIR 图谱如图 4 所示。可以观察到, 在 1 428 cm⁻¹ 的 CO₃²⁻ 的吸收峰强度随着甲酸掺量的增加逐渐降低, 同时在 1 500 ~ 1 700 cm⁻¹ 出现属于甲酸钙的 HCOO⁻ 的特征峰, 这说明碳酸钙与甲酸发生反应。此外, 出现在 1 100 cm⁻¹ 左右的 Si-O-T(Al Si)的振动峰在甲酸≤8% 时变化不大, 表明 CGS 中活性硅铝酸盐矿物受甲酸的影响较小, 但甲酸>8% 时, Si-O-T(Al Si)的峰显著减弱, 表明 MC10 发生了水化作用, 说明甲酸掺量过多会导致 CGS 腐蚀或过度水化^[29]。这与 XRD 结果吻合较好。

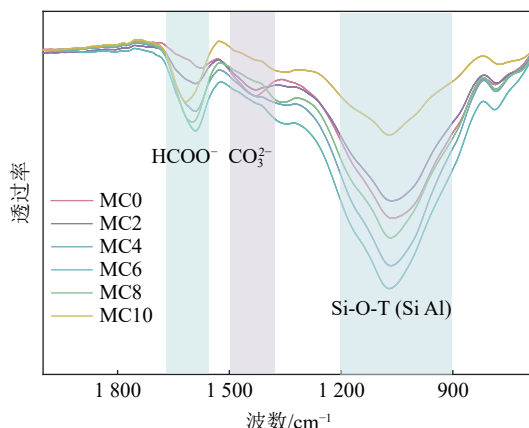


图 4 不同甲酸掺量下 CGS 的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR patterns of CGS modified with different formic acid dosage

2.1.2 微观形貌

甲酸改性 CGS 前后的 SEM-EDS 如图 5 所示。从拍摄的 SEM 显微照片中采用 Image J 软件计算了 100 个表面轮廓清晰的颗粒粒径, 如图 5 所示。未改性时, CGS 颗粒的最大粒径大于 20 μm, 其中含有较

大比例的大颗粒,改性后,颗粒粒径明显减小,小颗粒(0~10 μm)数量增加。其中,MC4 中 0~10 μm 的颗粒数量相比 MC0 增加了 79%。由图 5a 可知,未改性 CGS 表面较为光滑致密,而甲酸改性后其颗粒表面变得较为粗糙,并出现裂缝和孔隙(图 5b、c),通过 EDS 分析结果可知,颗粒表面孔隙中 C 元素含

量随着甲酸增加而变大,这主要是因为甲酸中含有 C 元素,同时说明甲酸与 CGS 颗粒表面的矿物发生反应,使得 CGS 颗粒中的矿物被消耗从而产生了原位孔隙和裂缝,这与 2.1.1 节的结果一致。当甲酸掺量大于 4% 时,颗粒粒径逐渐变大,这是因为产生的反应产物,导致部分颗粒相互桥接结块^[29]。

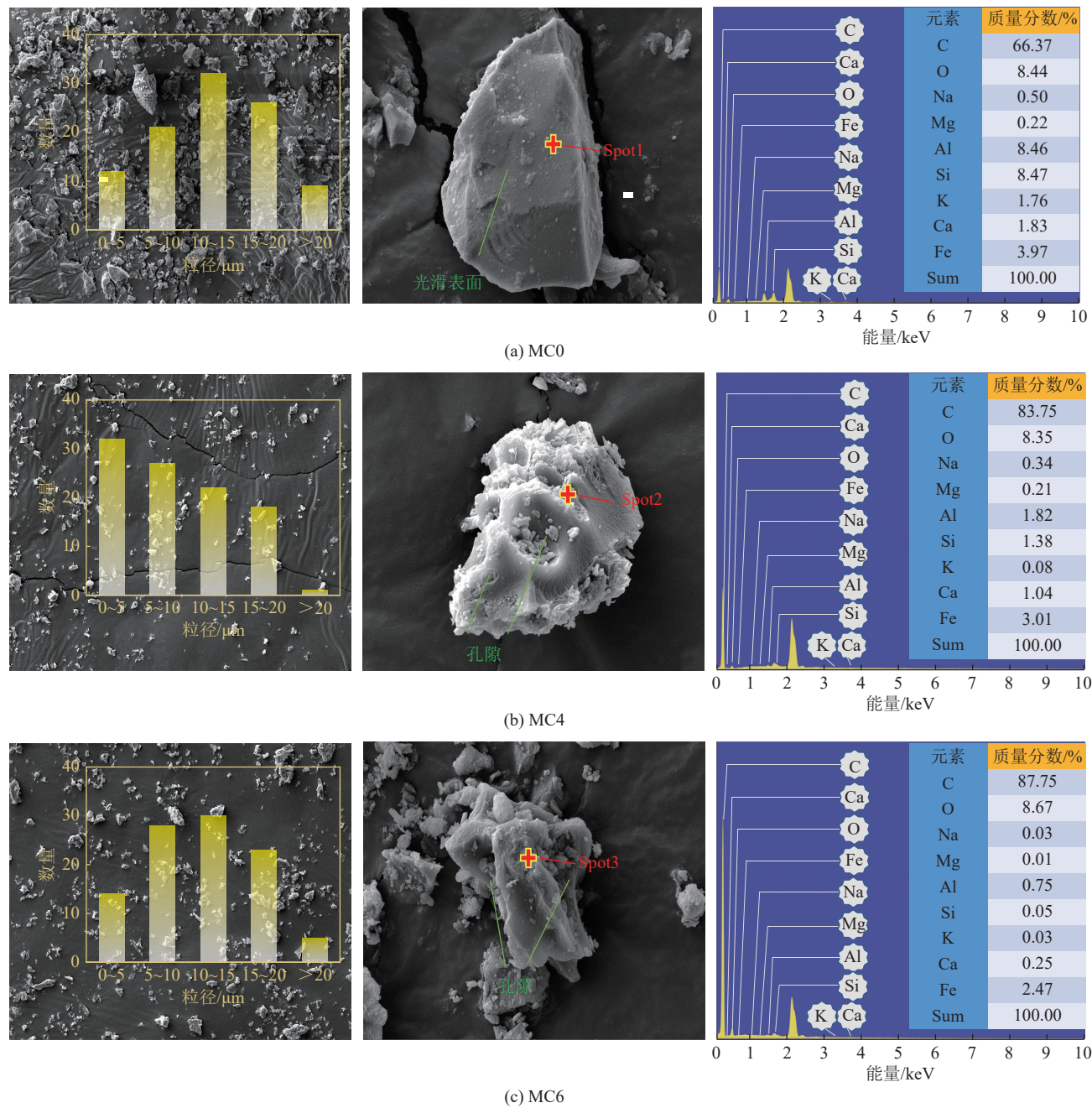


图 5 MC0, MC4 和 MC6 的 SEM-EDS
Fig.5 SEM-EDS of MC0, MC4 and MC6

2.1.3 比表面积

图 6 为不同甲酸改性 CGS 比表面积变化。由图 6 可以明显看出,随着甲酸掺量的增加,CGS 的比表面积和总孔容先增加后减小。当甲酸掺量为

4% 时,比表面积达到最大值 9.35 m²/g,比 MC0 增加了 47.95%。总孔隙容由 0.034 2 cm³/g 增至 0.040 1 cm³/g。甲酸改性后,CGS 表面产生了一些孔隙,主要原因可以从以下 2 个方面来解释:① CGS 中含有

CaCO_3 、 Fe_2O_3 等能与甲酸发生反应生成新的物质, 反应后在颗粒表面产生一些原位孔隙(图 5); ② 新的产物分散在 CGS 表面也有助于增加比表面积。霍彬彬等^[29] 也证实了用冰乙酸对钢渣进行改性, 经过改性处理后钢渣的比表面积增加。

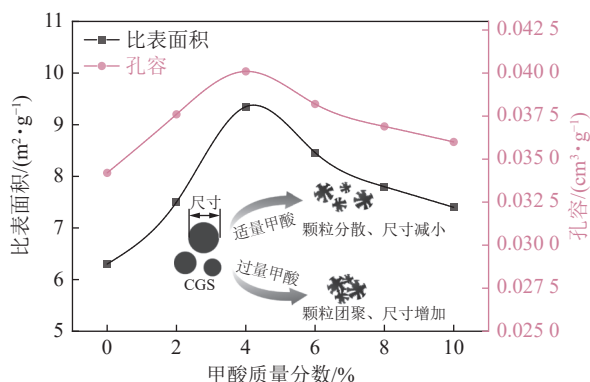


图 6 CGS 的 BET 随甲酸掺量变化

Fig.6 Variation of BET of CGS with formic acid dosage

2.2 UCS

图 7 为 FCM 试样在不同甲酸添加量和不同龄期下的抗压强度变化。由图 7 可以看出, 采用煤气化灰渣等质量替代 60% 水泥后, FCM 试样的强度显著下降, 3 d 与 7 d 强度分别下降了 44% 和 40%。这一现象主要归因于胶凝体系中硅酸三钙(C_3S)和硅酸二钙(C_2S)等活性组分的含量大幅降低, 导致水化产物(如 C-S-H 凝胶)生成量不足, 从而显著削弱了 FCM 的力学性能^[6]。

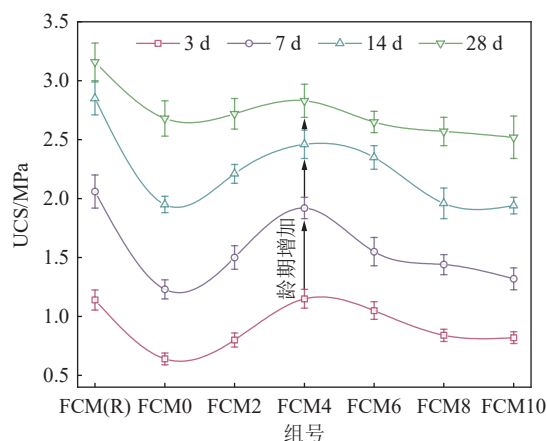


图 7 FCM 的 UCS 随甲酸掺量和养护时间的变化

Fig.7 Variation in UCS of FCM with formic acid dosages and curing age

由图 7 可知, 甲酸添加量和养护龄期对 FCM 的 UCS 有显著影响。在任意龄期下, 随着甲酸掺量的增加, UCS 呈现出先增加后减小的趋势, 在甲酸掺量为 4% 时达到最大值, 与 FCM0 相比, 在 3、7、14、

28 d 时分别增长了 79%、56%、26%、6%, 这表明, 适量的甲酸不仅可以作为早强剂提高 FCM 早期强度, 而且在中后期对样品的强度提高也具有一定的促进作用。甲酸掺量大于 4% 时, 试样强度有所降低, 一方面是由于过量的甲酸改性后, 产生了更多的反应产物如甲酸钙等, 导致颗粒桥接成块, 抑制了 FCM 水化反应的进行。另一方面可能是由于甲酸的过量加入降低了 FCM 中水化环境的碱度, 而碱度降低不利于 MC 火山灰反应的发生^[31], 从而降低了甲酸对 FCM 强度的增强作用。

FCM 的 UCS 随着龄期的增加而逐渐增大, 且这种变化不受甲酸掺量的影响。这主要是由于 MC-CPB 的强度硬化过程, 随着养护龄期的增加, 大量的水化产物和火山灰反应产物(如: 水化硅酸钙、氢氧化钙、钙矾石等)逐渐析出, 这些胶凝沉淀物凝结在颗粒表面, 并逐渐在固体颗粒之间建立紧密的结合, 形成承载骨料框架, 促进了强度的发展^[32]。此外, 水化产物填充大颗粒之间的孔隙, 可提高 FCM 的强度。值得注意的是, 龄期增加到 28 d 时, 强度增加的幅度减小, 这可能是由于 HCOO^- 限制了后期水泥中部分 C_3S 的水化有关^[29], 但这并不会显著影响 FCM 28 d 的 UCS。

2.3 甲酸改性对 FCM 水化活性与微观形貌的影响

2.3.1 水化活性

图 8 展示了不同甲酸掺量下 FCM 在 72 h 的放热速率和累计放热曲线。FCM 的水化热曲线包括: I 诱导前期、II 诱导期、III 加速期、IV 减速期、V 稳定期^[33]。FCM 在 I 阶段的水化热流, 对应于 MC 和 PC 的快速湿润和溶解^[32]。甲酸掺量为 4% 时, 对应的水化速率最大, 这可能是甲酸改性 CGS 后比表面积和总孔隙体积的增加有关。溶解结束后, FCM 进入 II 诱导期, 由图 8 可以看出, 甲酸掺量从 0 增加到 4% 时, 诱导的开始时间提前, 诱导时间从 10.74 h 缩短到了 1.87 h, 进一步增加甲酸掺量时, 诱导时间又逐渐增加, 这可能是由于甲酸过量时, 甲酸根会抑制水泥的水化, MANNINGER 等^[34] 也报道了这一现象。诱导期 II 结束后进入加速期 III, 甲酸掺量为 4%, 加速周期最短, 仅为 2.08 h, 第 2 放热峰最大, 为 1.06 mW/g, 相比 FCM0 增加了 1.26 倍, 出现时间也从 17.03 h 缩短到 4.84 h, 这说明适量的甲酸加入有助于加速 FCM 的水化反应过程。

对于累计水化热, 图 8 结果表明, 随着甲酸的增加, FCM 浆体 72 h 累计水化热先增加后减小, 掺量为 4% 时达到最大值为 81.08 J/g。造成 72 h 水化热

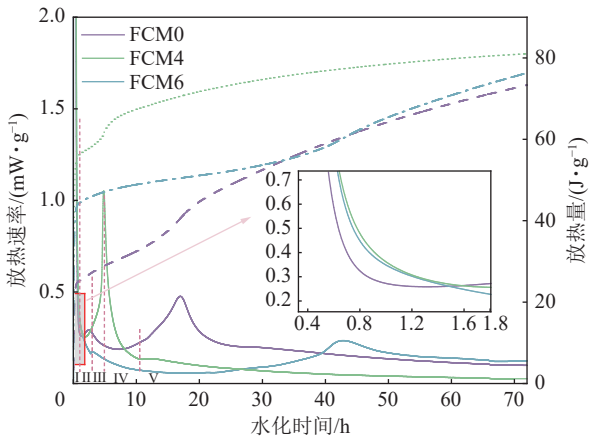


图 8 不同甲酸掺量下 FCM 的水化热曲线

Fig.8 Hydration heat evolution of FCM with different formic acid dosage

变化的原因有: ① 甲酸改性 CGS 的表面积增加了, 增加了 CGS 的水化反应能力, 从而提高了 72 h 累计水化热(甲酸质量分数 $\leq 4\%$); ② 甲酸过量时(甲酸质量分数 $> 4\%$), 一方面会引起 CGS 颗粒的桥接成块, 另一方面会产生过多的甲酸根, 这延缓了水泥的水化, 导致 72 h 累计水化热降低^[29]。这与抗压强度结果高度吻合。

2.3.2 BET 分析

图 9 分别为 FCM0、FCM4 和 FCM6 在 3 d 和 28 d 的比表面积和孔隙体积变化。由图可以看出, 随着甲酸掺量的增加, FCM 的比表面积和总孔容均先减小后增加。甲酸用量为 4%, 在 3 d 和 28 d 时, 比表面积和总孔容均达到最小, 在 3 d 时分别为 28.72 m²/g 和 0.068 5 cm³/g, 相比未掺入甲酸时分别减少了 17.59% 和 7.43%, 这是因为甲酸改性 CGS 后可促进 FCM 水化产物的增加, 与 3.3.1 节的测试结果高度吻合。值得注意的是, 在 28 d 时, 比表面积和

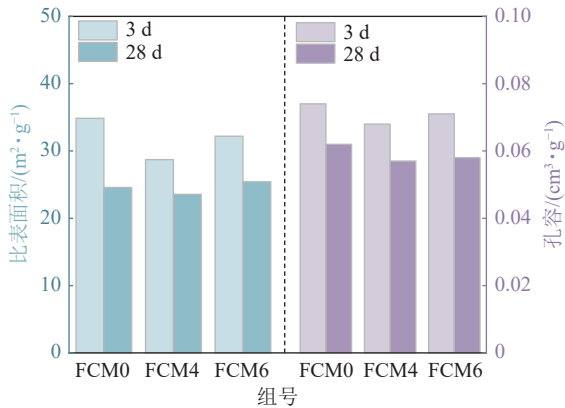


图 9 FCM0、FCM4 和 FCM6 在 3 d 和 28 d 的比表面积和孔容变化

Fig.9 Specific surface area and pore volume of FCM0, FCM4 and FCM6 at 3 days and 28 days

总孔容随着甲酸掺量的增加, 变化并不明显, 说明甲酸对后期试样孔隙的发展起到很小的作用, 与抗压强度测试结果相对应。

2.3.3 TG-DTG 分析

为证明甲酸改性后 FCM 产生了更多的水化产物, 试验对 28 d 后的 FCM 试样进行了热重测试, 结果如图 10 所示。根据水化产物分解温度的不同, 可将 FCM 的热失重分为 3 个阶段, I 阶段: 105 ~ 200 °C 为凝胶等水化产物(C-S-H/Aft)的失水分解; II 阶段: 420 ~ 540 °C 为 Ca(OH)₂ 的失水分解; III 阶段: 540 ~ 950 °C 为 CaCO₃ 等碳酸盐的分解^[32], 定量计算结果见表 3。结果表明, FCM4 在第 1 个失重峰质量变化最大为 6.21%, 进一步增加甲酸时, 其失重峰质量变化减小, 说明适当的甲酸加入有助于 C-S-H 和硅铝酸盐等水化产物的生成。值得注意的是, 在 540 ~ 950 °C 碳酸钙的脱碳分解速率急剧变化, 质量损失随着甲酸掺量先增加后减小, FCM6 总量损失小于 MC-CPB4, 这可能是由于过量的甲酸促进了碳酸钙沉淀的分解。由表 3 可知, 甲酸掺量为 4% 时, 质量损失最大为 28.72%, 这说明 FCM4 体系中形成了更多的水化产物, 导致孔隙体积减少, 这与试样强度有关, 因此 FCM4 的强度最大, 这与 UCS、水化热测试及 BET 测试结果一致。

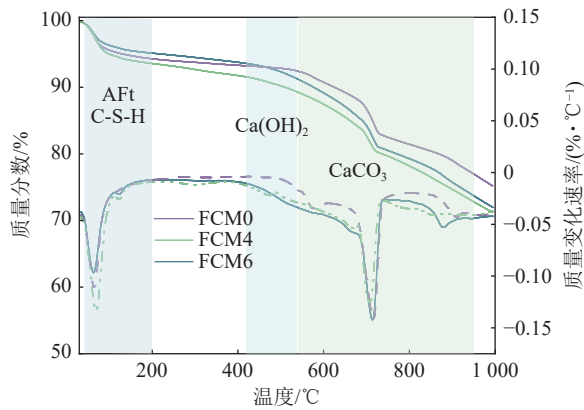


图 10 FCM 水化 28 d 热失重曲线

Fig.10 Mass loss of hydrated of FCM at 28 days

表 3 热重定量测试结果
Table 3 TG quantitative results

组别	$\omega(\text{C-S-H/Aft})$	$\omega(\text{Ca(OH)}_2)$	$\omega(\text{CaCO}_3)$	总质量损失率/%
FCM0	5.33	0.71	15.40	25.02
FCM4	6.21	2.27	16.59	28.72
FCM6	4.36	2.33	17.48	28.14

2.3.4 微观形貌

图 11 分别为 FCM0、FCM4 和 FCM6 在 28 d 的

SEM-EDS 图。如图 11a 所示, FCM0 的图像中含有大的孔洞, CGS 颗粒主要通过少量絮状的 C-S-H 凝胶连接, 微观结构较为松散。而在图 11b 的 FCM4 试样中, 加入适量甲酸后, 产生了大量毛绒状的 C-S-H 凝胶, 改善了颗粒之间的连接, 试样的微观形貌发生了显著的变化, 水化产物显著增加填充了样品的孔隙, 使得微观结构看起来更加致密, 只有少量的微

小孔隙; 进一步增加甲酸后, 图 11c 所示 FCM6 试样的结构发生转变, C-S-H 凝胶减少, 颗粒间通过针棒状的 AFt 连接, 微观结构较为松散, 孔隙结构增加, 变化原因已经在上文中解释过了。这些微观结构变化间接反映了宏观上抗压强度的差异(图 7)。通过 EDS 元素分析可知, 随着甲酸掺量的增加, FCM 中 C、O 元素的含量增加, 主要来自于改性剂甲酸。

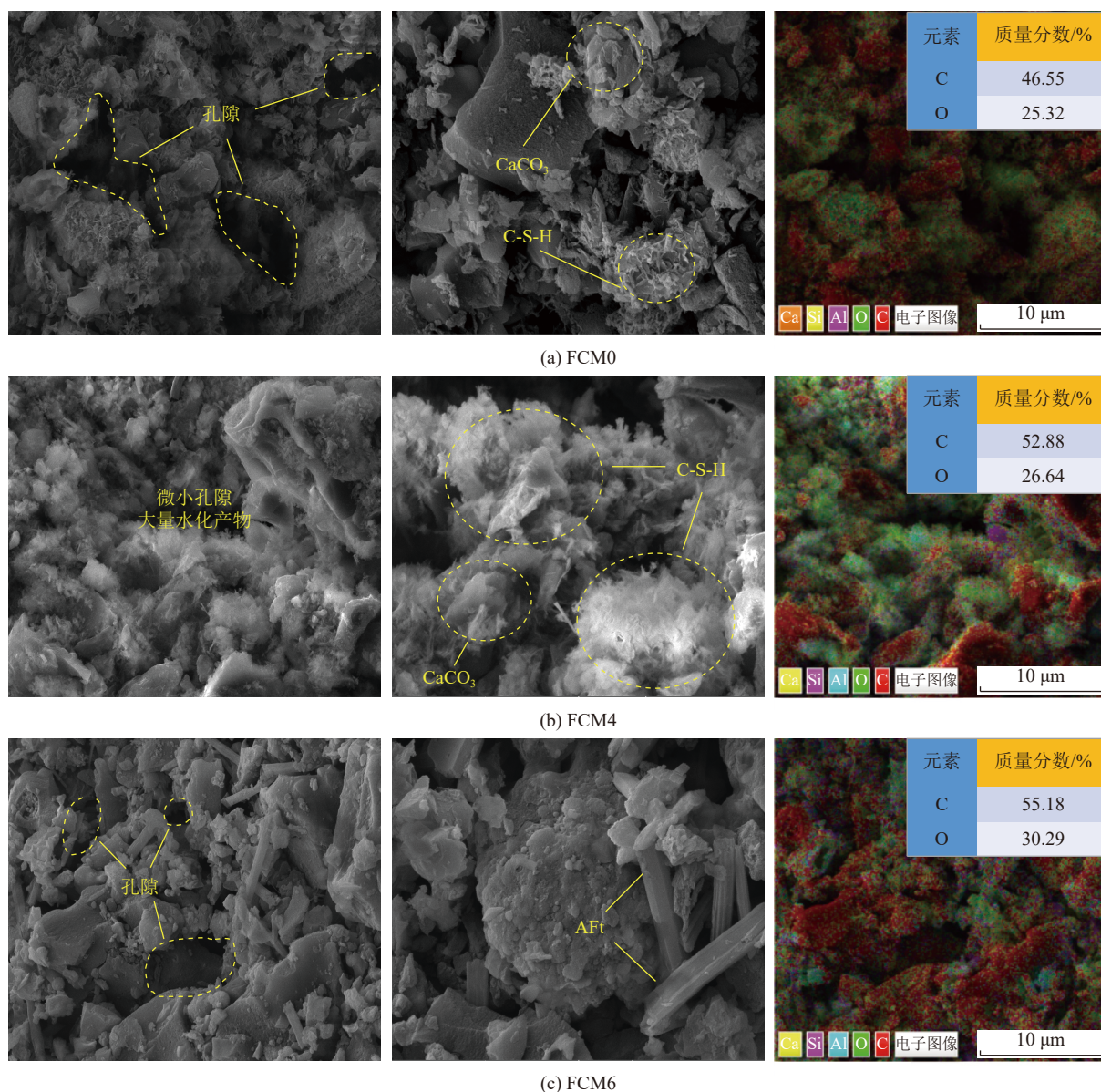


图 11 FCM0, FCM4 和 FCM6 在 28 d 的 SEM-EDS 示意

Fig.11 SEM-EDS of FCM0, FCM4 and FCM6 at 28 days

2.4 FCM 水化反应机理

从上面结果可以看出, 在使用甲酸改性 CGS 后, CGS 的矿物组成、微观形貌和比表面积均发生了显著的变化, 从而引起了 FCM 的水化活性、孔隙结构等发生改变, 反映到宏观上表现为 UCS 的变化。图 12 为不同掺量甲酸改性 CGS 对 FCM 体系水化

反应机理。具体分析如下:

未使用甲酸改性 CGS 时, CGS 颗粒粒径较大, 表面结构较为致密(图 5), 制备的 FCM 的水化活性低, 产生了较少的水化产物(图 8、表 3), 体系内颗粒分散, 裂隙和孔隙增加, 导致 FCM 早期的 UCS 较小(图 7)。

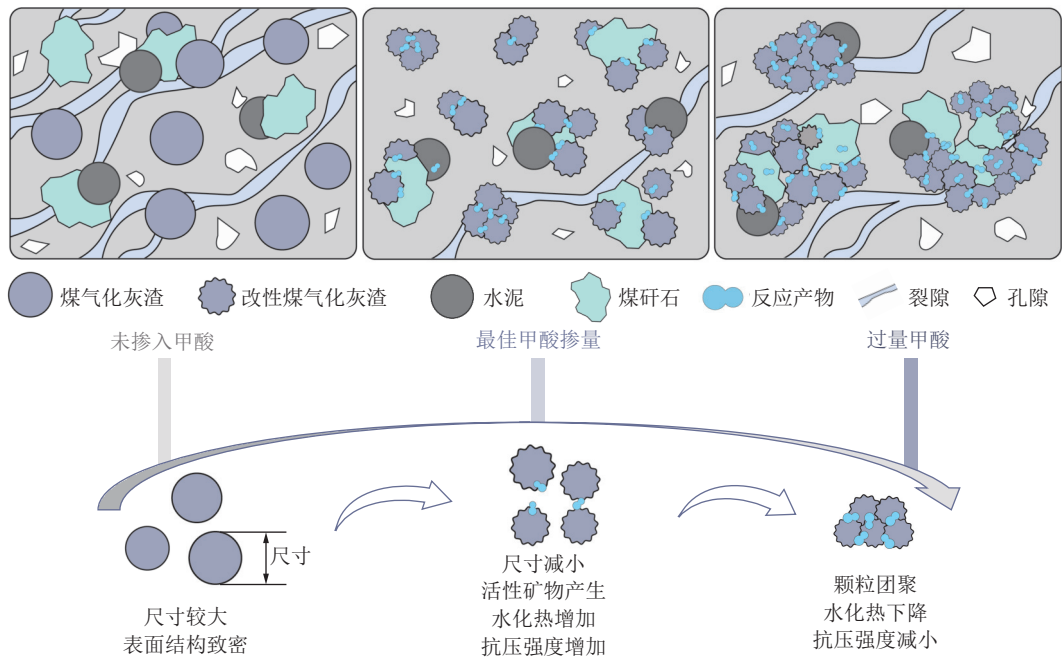


图 12 甲酸改性 CGS 和 FCM 变化示意

Fig.12 Schematic diagram of changes in formic acid modified CGS and FCM

使用适量的甲酸改性 CGS 时,颗粒表面变得粗糙,并且产生了大量的原位孔隙(图 5、图 6),在其水化过程中,由于改性 CGS 具有更大的比表面积和孔结构,使得其活性物质更容易释放到溶液中,产生了更多的水化产物(图 8),使得 FCM 具有更高的早期强度。此外,改性产物 HCOO^- 溶解于充填材料中会优化浆体的孔结构,产生更密实的水化产物,对 FCM 的长期性能起到优化作用。

加入过量的甲酸后,更多的反应产物覆盖在 CGS 颗粒的表面,导致不同 CGS 颗粒桥接成块(图 5、图 6),使得 FCM 中的水分子不容易渗透到颗粒内部,因此,水化活性减弱(图 8)。同时,由于过量甲酸掺入,产生了过多的 HCOO^- ,这延缓了水泥的水化,导

致抗压强度下降(图 7)。

3 碳足迹计算与分析

碳足迹作为衡量碳排放的关键指标,对于评估 FCM 的环境影响具有重要意义。本研究运用生命周期法(LCA),对 FCM(R) 和 FCM4 的碳排放(以 CO_2 当量计)进行了初步分析。FCM 的系统边界如图 13 所示,该研究范围涵盖了从原材料提取与运输、产品生产、产品运输以及废弃物回收与再利用^[35-36]。基于系统边界,构建了 FCM 碳排放的量化模型,如式(3)~(7)所示:

$$C_e = M_1 C_{e1} + M_2 C_{e2} + M_3 C_{e3} + M_4 C_{e4} + M_5 C_{e5} \quad (3)$$

$$C_t = (M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5) S_{t1} C_{t1} + M_s S_{t2} C_{t2} \quad (4)$$

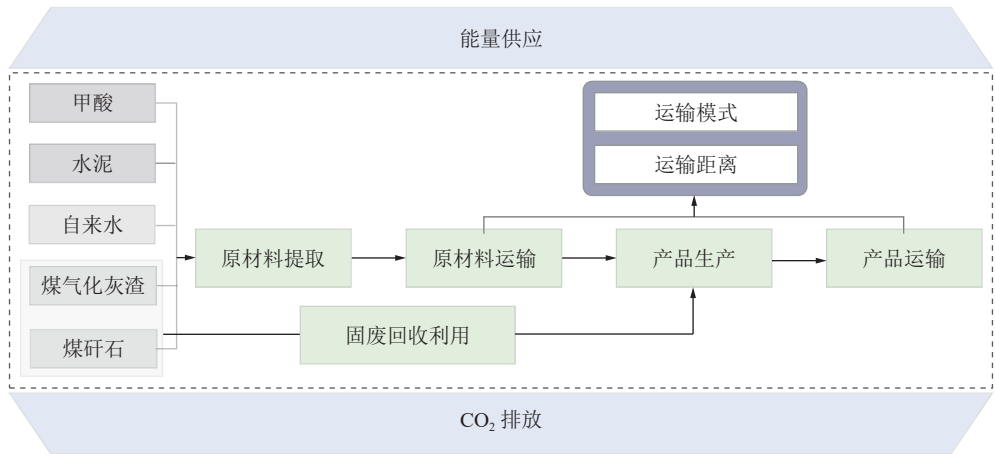


图 13 FCM 生命周期评价系统边界

Fig.13 LCA boundary of FCM

$$C_p = M_s C_p \tag{5}$$

$$C_r = M_1 C_{r1} + M_2 C_{r2} \tag{6}$$

$$C = C_e + C_t + C_p + C_r \tag{7}$$

其中： C_e 为原材料提取阶段的碳排放量， CO_2 当量； M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 分别为功能单位 FCM 中 CGS、CG、AA、PC 和水的质量，t； C_{e1} 、 C_{e2} 、 C_{e3} 、 C_{e4} 、 C_{e5} 分别为 CGS、CG、AA、PC 和水提取阶段的碳排放因子，e/t； C_t 为各类原材料、产品及能源运输总碳排放量， CO_2 当量； C_{t1} 为原材料运输阶段的碳排放因

子， $\text{kgCO}_2\text{e/t}$ ； C_{t2} 为 FCM 输送阶段的碳排放因子， $\text{kgCO}_2\text{e/t}$ ； S_{t1} 、 S_{t2} 分别为原材料运输距离和 FCM 运输距离，km； M_s 为功能单位 FCM 的质量，t； C_p 为产品生产过程中产生的碳排放总量， CO_2 当量； C_p 为 FCM 生产阶段的碳排放因子， $\text{kgCO}_2\text{e/t}$ ； C_r 为工业固废循环利用减少的碳排放量，其值为负值， CO_2 当量； C_{r1} 、 C_{r2} 分别为 CGS 和 CG 回收利用的碳排放因子，其值为负值， $\text{kgCO}_2\text{e/t}$ ； C 为功能单位 FCM 碳排放总量， CO_2 当量。其中各阶段碳排放因子见表 4，碳排放量分析结果见表 5。

表 4 各阶段碳排放因子^[35-36]
Table 4 Carbon emission factors at different stages

阶段	原材料生产					原材料及产品运输		生产	回收利用	
碳排放因子	C_{e1}	C_{e2}	C_{e3}	C_{e4}	C_{e5}	C_{t1}	C_{t2}	C_p	C_{r1}	C_{r2}
数值/($\text{kgCO}_2\text{e/t}$)	62.35	2.18	720.00	735.00	0.17	1.10	1.50	2.32	-2.10	-2.45

表 5 FCM 碳排放分析结果
Table 5 Analysis results of FCM carbon emissions kg/t

序号	C_e	C_t	C_p	C_r	C
FCM(R)	496.58	124.85	2.86	-20.86	603.43
FCM4	187.49	118.72	2.43	-81.37	227.27

由表 5 可知，FCM 的碳排放量主要源自水泥生产环节，因此应减少水泥用量，尽可能采用煤气化灰渣替代水泥，降低充填材料碳排放量。FCM(R) 和 FCM4 的碳排放总量分别为 603.43、227.27 kg/t 。可知加入 4% 的甲酸改性 CGS 替代 60% 的水泥，相比未替代时碳排放总量减少了 376.16 kg/t ，显著降低了碳排放量，同时其力学性能也满足充填材料性能要求。

4 结 论

- 1) 当甲酸掺量由 0 增加到 4% 时，CGS 的比表面积由 $6.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $9.35 \text{ m}^2/\text{g}$ ，总孔隙体积由 $0.034 2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.040 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，这主要是由于甲酸和 CGS 反应后形成的原位孔隙造成的。
- 2) 适量甲酸改性 CGS 后可显著提高 FCM 的 UCS，随着甲酸掺量的增加，UCS 先增加后降低，甲酸最佳掺量为 4%，此时，FCM 的 3 d 和 7 d 的抗压强度相比未加入甲酸时提高了近一倍。
- 3) 甲酸的适量加入不仅提高了 FCM 的早期反应速率，增加了 FCM 体系的总放热量，而且产生了更多的水化产物，改善了颗粒之间的连接方式，使得

微观结构更加致密，但过量的甲酸改性后，反应产物的增加导致 CGS 颗粒桥接结块，抑制了 FCM 水化反应的进行。

4) 采用生命周期法对 FCM 进行碳足迹分析发现，碳排放主要来自原材料中水泥的生产。甲酸改性后，FCM4 的碳排放量为 227.27 kg/t ，较 FCM(R) 减少 376.16 kg/t ，显著降低了 FCM 的碳排放。

参考文献(References):

[1] 谢克昌. 新型能源体系发展背景下煤炭清洁高效转化的挑战及途径[J]. 煤炭学报, 2024, 49(1): 47–56.
XIE Kechang. Develop new energy system and promote clean and efficient conversion of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(1): 47–56.

[2] 葛世荣, 刘淑琴, 樊静丽, 等. 低碳化现代煤基能源开发关键技术体系[J]. 煤炭学报, 2024, 49(7): 2949–2972.
GE Shirong, LIU Shuqin, FAN Jingli, et al. Key technologies for low-carbon modern coal-based energy[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(7): 2949–2972.

[3] 中国石化新闻网. 煤化工业务高质量发展之路 [EB/OL]. (2024–09–04). http://www.sinopecnews.com.cn/xnews/content/2024-09/04/content_7105053.html
Sinopec News Network. The path to the high-quality development of the coal chemical industry business[EB/OL]. (2024–09–04). http://www.sinopecnews.com.cn/xnews/content/2024-09/04/content_7105053.html

[4] 徐婕, 史江维, 韩信有, 等. 煤制芳烃技术研究进展[J]. 煤炭转化, 2024, 47(5): 103–118.
XU Jie, SHI Jiangwei, HAN Xinyou, et al. Research progress of coal-to-aromatics technology[J]. Coal Conversion, 2024, 47(5): 103–118.

- [5] 孙益, 郭啸晋, 徐祥. 耦合绿电煤气化生产化学品过程 CO₂ 减排潜力[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(4): 111-119.
SUN Yi, GUO Xiaojin, XU Xiang. Potential of CO₂ emission reduction of coal gasification combined with green electricity[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(4): 111-119.
- [6] 屈慧升, 索永录, 刘浪, 等. 改性煤气化渣基矿用充填材料制备与性能[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 1958-1973.
QU Huisheng, SUO Yonglu, LIU Lang, et al. Preparation and properties of modified coal gasification slag-based filling materials for mines[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1958-1973.
- [7] 宋瑞领, 蓝天. 气流床煤气化炉渣特性及综合利用研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(4): 227-236.
SONG Ruiling, LAN Tian. Review on characteristics and utilization of entrained-flow coal gasification residue[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(4): 227-236.
- [8] 张凯, 李晓楠, 暴凯凯, 等. 西北干旱露天煤矿排土场土壤重构与水盐运移机制[J]. 煤炭学报, 2024, 49(3): 1556-1569.
ZHANG Kai, LI Xiaonan, BAO Kaikai, et al. Soil reconstruction and water-salt transport mechanism of waste dump in arid open-pit coal mine in Northwest China[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(3): 1556-1569.
- [9] 廖昌建, 王晶, 金平, 等. 煤气化渣理化特性及其所含重金属迁移规律综述[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(2): 426-443.
LIAO Changjian, WANG Jing, JIN Ping, et al. Review of physical and chemical characteristics and heavy metal migration rules of coal gasification slag[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(2): 426-443.
- [10] 陈肖役, 韩瑞, 张宁宁, 等. 煤气化渣中有害重金属元素的赋存特征及其风险评估[J/OL]. 洁净煤技术, 2024: 1-12. [2024-11-6]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=JJMS20241105001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
CHEN Xiaoyi, HAN Rui, ZHANG Ningning, et al. Occurrence characteristics and risk assessment of harmful heavy metals in coal gasification slag[J/OL]. Clean Coal Technology, 2024: 1-12. [2024-11-6]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=JJMS20241105001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [11] 郭旸. 宁东煤气化细渣残碳富集及氧化/活化过程中重金属迁移与演化机理[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
GUO Yang. Migration and evolution mechanisms for heavy metals during residual carbon enrichment and oxidation/activation processes of ningdong coal gasification fine slag[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [12] 刘艳丽, 李强, 陈占飞, 等. 煤气化渣特性分析及综合利用研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(11): 251-257.
LIU Yanli, LI Qiang, CHEN Zhanfei, et al. Research progress characteristics analysis and comprehensive utilization of coal gasification slag[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(11): 251-257.
- [13] 许云龙, 周长俊, 刘晓敏, 等. 路用煤气化渣混凝土的制备与微观结构[J]. 煤炭学报, 2024, 49(S1): 424-433.
XU Yunlong, ZHOU Changjun, LIU Xiaomin, et al. Preparation and microstructure of coal gasification slag concrete for road construction[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(S1): 424-433.
- [14] 樊盼盼, 樊晓婷, 杨进进, 等. 气流床煤气化细渣分级浮选及 EDLVO 理论分析[J]. 化工进展, 2024, 43(11): 6475-6482.
FAN Panpan, FAN Xiaoting, YANG Jinjin, et al. Graded flotation of entrained-flow coal gasification fine slag and EDLVO analysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(11): 6475-6482.
- [15] 吴锦文, 邓小伟, 焦飞硕, 等. 煤基灰/渣的大宗固废资源化利用现状及发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(6): 238-252.
WU Jinwen, DENG Xiaowei, JIAO Feishuo, et al. Resource utilization status and development trend of bulk solid waste of coal-based ash/slag[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(6): 238-252.
- [16] 李宇, 王建敏, 张弦, 等. 高附加值煤气化渣基材料开发研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(23): 94-105.
LI Yu, WANG Jianmin, ZHANG Xian, et al. Research progress on the development of high-value-added materials by using coal gasification slag[J]. Materials Reports, 2023, 37(23): 94-105.
- [17] 高海洋, 梁龙, 靳开宇, 等. 煤气化渣资源化利用综述[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(8): 192-208.
GAO Haiyang, LIANG Long, JIN Kaiyu, et al. Review on resource utilization of coal gasification slag[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(8): 192-208.
- [18] 窦占双, 魏力, 王梦梦, 等. 煤气化渣替代矿渣制备超硫酸盐水泥的可行性研究[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(8): 2952-2960.
DOU Zhanshuang, WEI Li, WANG Mengmeng, et al. Feasibility study on using coal gasification slag as a substitute for blast furnace slag to prepare super sulphated cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(8): 2952-2960.
- [19] 席雅允, 沈玉, 刘娟红, 等. 化学激发对煤气化渣-水泥体系抗压强度影响机理研究[J]. 材料导报, 2021, 35(S2): 262-267, 274.
XI Yayun, SHEN Yu, LIU Juanhong, et al. Influence mechanism of chemical excitation on compressive strength of slag cement system in coal gasification[J]. Materials Reports, 2021, 35(S2): 262-267, 274.
- [20] 吴平川, 刘治兵, 黄天勇, 等. 煤气化渣胶凝活性激发及机理研究进展[J/OL]. 材料导报, 2024: 1-19. [2024-8-5]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=CLDB20240730002&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
WU Pingchuan, LIU Zhibing, HUANG Tianyong, et al. Research progress on excitation and mechanism of coal gasification slag cementitious reactivity[J/OL]. Materials Reports, 2024: 1-19. [2024-8-5]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=CLDB20240730002&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [21] 孙雅娟, 段思宇, 张宏, 等. 化学外加剂对固废基胶凝材料性能及水化行为的影响[J]. 化工进展, 2025, 44(3): 1739-1748.
SUN Yajuan, DUAN Siyu, ZHANG Hong, et al. Effects of chemical admixtures on properties and hydration behaviors of solid waste based cementitious materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(3): 1739-1748.
- [22] 王学斌, 于伟, 张韬, 等. 基于粒度分级的煤气化细渣特性分析及利用研究[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 61-69.

- WANG Xuebin, YU Wei, ZHANG Tao, et al. Characteristic analysis and utilization of coal gasification fine slag based on particle size classification[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(3): 61–69.
- [23] YANG P, SUO Y L, LIU L, et al. Study on the curing mechanism of cemented backfill materials prepared from sodium sulfate modified coal gasification slag[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 62: 105318.
- [24] 胡维扬, 郭育霞, 白晨阳, 等. 物化耦合激发煤气化渣活性研究[J]. *矿业研究与开发*, 2024, 44(11): 283–290.
- HU Weiyang, GUO Yuxia, BAI Chenyang, et al. Research on activation of coal gasification slag with physical and chemical coupling excitation[J]. *Mining Research and Development*, 2024, 44(11): 283–290.
- [25] 李肽脂, 吴锋, 李辉, 等. 复合激发煤气化渣基胶凝材料的制备[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(7): 2356–2364.
- LI Taizhi, WU Feng, LI Hui, et al. Preparation of composite activated coal gasification slag-based cementitious materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(7): 2356–2364.
- [26] 房奎圳. 煤气化渣结构、活性与反应机理及其复合胶凝材料性能[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2023.
- FANG Kuizhen. Structure, activity and reaction mechanism of coal gasification slag and its performance as a composite cementitious material[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2023.
- [27] XIE G, LIU L, SUO Y L, et al. Hydration mechanism of calcium chloride modified coal gasification slag-based backfill materials[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 182: 127–138.
- [28] XIANG J C, QIU J P, ZHAO Y Q, et al. Rheology, mechanical properties, and hydration of synergistically activated coal gasification slag with three typical solid wastes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 147: 105418.
- [29] 霍彬彬, 李保亮, 陈春, 等. 冰乙酸干法化学改性钢渣粉机理及其性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 948–954.
- HUO Binbin, LI Baoliang, CHEN Chun, et al. Mechanism and properties of glacial acetic acid modified steel slag powder via dry chemical modification method[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(5): 948–954.
- [30] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [31] GUO Q, HUO B B, YU K P, et al. Using acetic acid as a preconditioner to optimize rheology of alkali-activated coal gasification slag based backfill pastes[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 218: 109040.
- [32] 沈玲玲, 丁鹿玮, 张羽者, 等. 面向残煤复采的煤泥基注浆充填材料机械活化机理研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2023, 40(6): 1243–1252.
- SHEN Lingling, DING Luwei, ZHANG Yuzhe, et al. Research on the mechanical activation mechanism of coal slime based grouting filling materials for residual coal remining[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2023, 40(6): 1243–1252.
- [33] HUO B B, ZHANG J X, LI M, et al. Predicting mechanical development of mine functional mortar: Experiment and thermodynamic analysis[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 967–975.
- [34] MANNINGER T, JANSEN D, NEUBAUER J, et al. The retarding effect of phosphoric acid during CAC hydration[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 122: 83–92.
- [35] GUO X L, LI Y X, SHI H S, et al. Carbon reduction in cement industry - An indigenized questionnaire on environmental impacts and key parameters of life cycle assessment (LCA) in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 426: 139022.
- [36] 霍彬彬, 张吉雄, 周楠, 等. 十二烷基硫酸钠对碱激发煤气化渣充填料浆封存 CO₂ 及流变性能的影响[J]. *采矿与安全工程学报*, 2024, 41(6): 1279–1288.
- HUO Binbin, ZHANG Jixiong, ZHOU Nan, et al. Effect of sodium dodecyl sulfate on the CO₂ sequestration and rheological properties of alkali-activated coal gasification slag backfill pastes[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2024, 41(6): 1279–1288.