



## 碱激发钢渣粉煤灰固废充填材料的制备及强度形成机理

戚庭野 成思远 冯国瑞 王林飞 徐宏涛 李潞彬 祁新凯 许柯欣 杨星悦

### 引用本文:

戚庭野, 成思远, 冯国瑞, 等. 碱激发钢渣粉煤灰固废充填材料的制备及强度形成机理[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 236–249.

QI Tingye, CHENG Siyuan, FENG Guorui. Preparation of alkali-activated steel slag-fly ash based full solid waste filling material and strength formation mechanism research[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 236–249.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2025-0316>

### 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>

#### 水泥粉煤灰基矽石胶结充填体破坏特征及强度形成机制

Failure characteristics and strength formation mechanism of cement-fly ash based cemented gangue backfill

煤炭科学技术. 2024, 52(5): 36–45 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0794>

#### 煤岩抗压强度和弹性模量对不同煤阶区煤层气开发的影响

Variation law of compressive strength and Young's modulus of coal rock with coal rank and their significance for CBM development

煤炭科学技术. 2022, 50(6): 245–253 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/0ea11173-4a91-4689-bbeb-50f043fa997a>

#### 热活化-碱激发法制备尾煤基地质聚合物及吸附Pb(II)试验研究

Preparation of geopolymers based on tail coal by thermal activation alkali activation and its adsorption on Pb(II)

煤炭科学技术. 2022, 50(8): 277–284 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/67a337f2-a44c-4a00-ba6d-891e1b39f8a5>

#### 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>

#### 建筑物下特厚煤层镁渣基全固废连采连充开采技术与实践

Mining technology and practice of full-solid waste cemented backfilling in narrow strip of extra-thick coal seam under buildings

煤炭科学技术. 2024, 52(4): 83–92 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0188>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

戚庭野, 成思远, 冯国瑞, 等. 碱激发钢渣-粉煤灰固废充填材料的制备及强度形成机理[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 236-249.

QI Tingye, CHENG Siyuan, FENG Guorui, *et al.* Preparation of alkali-activated steel slag-fly ash based full solid waste filling material and strength formation mechanism research[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 236-249.

## 碱激发钢渣-粉煤灰固废充填材料的制备及强度形成机理

戚庭野<sup>1,2,3,4</sup>, 成思远<sup>1,2,3</sup>, 冯国瑞<sup>1,2,3,4</sup>, 王林飞<sup>1,2,3</sup>, 徐宏涛<sup>1,2,3</sup>, 李潞彬<sup>1,2,3</sup>, 祁新凯<sup>1,2,3</sup>, 许柯欣<sup>1</sup>, 杨星悦<sup>1</sup>

(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:**为实现钢渣固体废弃物的资源化利用, 采用碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料替代水泥作为胶结剂, 煤矸石作为骨料制备全固废煤矿胶结充填材料。试验研究了碱激发反应中激发剂( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )模数与碱浓度对胶凝材料宏观性能与微观物相变化的影响, 得出最优激发剂参数并用于不同钢渣掺量充填材料的制备, 并使用 XRD、SEM 及 FT-IR 等表征手段探究碱激发钢渣-粉煤灰制备充填材料时的反应机理。试验结果表明: 钢渣与粉煤灰质量比为 6 : 4 时, 胶凝材料 7 d 和 28 d 抗压强度分别达 5.35 MPa 和 8.71 MPa, 强度增幅 62.8%。激发剂模数为 1.75、碱当量为 8% ( $\text{Na}_2\text{O}$  质量分数) 时, 制备的胶凝材料 28 d 抗压强度达 20.85 MPa。微观与成分表征显示, 碱激发剂促进钢渣与粉煤灰中矿物相解离, 释放 Ca、Al、Si 等离子, 水化生成 C-(A)-S-H 凝胶, 聚合以提升材料强度。将最优胶凝材料用于制备煤矸石充填材料时, 各成分质量比为煤矸石 : 钢渣 : 粉煤灰 : 水 = 5 : 4 : 1 : 2 时, 充填体 7 d 和 28 d 抗压强度分别达 1.80 MPa 和 2.94 MPa。SEM-EDS 分析表明, 激发剂促使煤矸石表面与胶凝材料基体反应, 形成致密界面过渡区, 减少孔隙并增强骨料黏结。研究表明: 激发钢渣-粉煤灰胶凝材料可替代水泥作为胶结剂制备低碳高固废利用率的煤矸石充填材料, 实现钢渣工业固废大规模利用。

**关键词:** 钢渣; 碱激发; 煤矿胶结充填; 抗压强度; 微观结构

中图分类号: TD713

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)06-0236-14

### Preparation of alkali-activated steel slag-fly ash based full solid waste filling material and strength formation mechanism research

QI Tingye<sup>1,2,3,4</sup>, CHENG Siyuan<sup>1,2,3</sup>, FENG Guorui<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Linfei<sup>1,2,3</sup>, XU Hongtao<sup>1,2,3</sup>, LI Lubin<sup>1,2,3</sup>,  
QI Xinkai<sup>1,2,3</sup>, XU Kexin<sup>1</sup>, YANG Xingyue<sup>1</sup>

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Shanxi Province for 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:** To utilize steel slag solid waste resources, this study developed a fully solid-waste-based cemented coal backfill material using alkali-activated steel slag-fly ash cementitious material as a cement substitute and coal gangue as aggregate. The effects of activator ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) modulus and alkali concentration on both macroscopic properties and microstructural evolution of the cementitious system were systematically investigated. Optimal parameters were applied to prepare backfill materials with varying steel slag contents, with reaction mechanisms elucidated through XRD, SEM, and FT-IR analyses. Experimental results demonstrated that a steel slag : fly ash ratio of 6 : 4 yielded compressive strengths of 5.35 MPa (7-day) and 8.71 MPa (28-day), showing 62.8% strength enhancement. With optimized activator parameters (modulus=1.75, concentration=8%  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent), the 28-day compressive strength reached 20.85 MPa. Micro-

收稿日期: 2025-03-12

策划编辑: 常琛

责任编辑: 刘雅清

DOI: 10.12438/cst.2025-0316

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (52334005); 国家自然科学基金面上资助项目 (52474140); 山西省基础研究计划面上资助项目 (202303021211061)

作者简介: 戚庭野(1984—), 男, 吉林集安人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: qty198402@163.com

structural characterization revealed that alkali activation facilitated mineral phase dissociation in steel slag and fly ash, releasing Ca, Al, and Si ions to form polymerized C-(A)-S-H gels through hydration. The optimal mixture (coal gangue : steel slag : fly ash : water=5 : 4 : 1 : 2) exhibited 7-day and 28-day compressive strengths of 1.80 MPa and 2.94 MPa, respectively. SEM-EDS analysis confirmed the formation of dense interfacial transition zones through surface reactions between coal gangue and cementitious matrix, effectively reducing porosity and enhancing aggregate bonding strength. This work establishes an efficient pathway for preparing low-carbon coal gangue backfill materials with high solid-waste incorporation, demonstrating significant potential for large-scale steel slag utilization in sustainable mine engineering applications.

**Key words:** steel slag; alkali activate; coal mine cementation filling; compressive strength; microstructure

## 0 引 言

煤炭作为我国能源体系中的主体能源,煤炭的安全环保开采是我国现代化发展道路上的重要组成。胶结充填开采作为煤炭绿色开采技术的主要组成部分之一<sup>[1]</sup>,可以有效减少采空区地表沉陷,支撑采空区岩层结构以及保护地下水资源,此外,通过使用煤矸石、粉煤灰等固体废弃物制备胶结充填材料,可以实现其资源化利用,减轻煤炭生产和消费环节对自然环境造成的不利影响,以此提高煤炭生产的经济效益、环境效益以及社会效益<sup>[2]</sup>。然而在目前充填开采的应用中,制备充填材料的原料多以煤矸石等煤基固废为主,存在物料短缺或来源单一的特点<sup>[3]</sup>,无法满足充填开采的大规模应用;此外现有的胶结充填料浆制备方法大多掺入水泥作为胶结剂<sup>[4-5]</sup>,进一步提高了胶结充填开采的物料成本与总碳排放,不利于胶结充填开采的可持续发展。因此开发其他低成本固体废弃物胶凝材料<sup>[6]</sup>以替代水泥制备胶结充填材料是目前充填材料领域的重要研究方向。

钢渣是一种工业固体废弃物,根据炼钢工艺的不同可分为脱硫渣、转炉渣和铸余渣等。其产量占粗钢产量的 15%~20%<sup>[7]</sup>。大量堆积的钢渣不仅会占用土地资源,也会对环境造成负面影响。钢渣中通常含有一定量的活性矿物成分<sup>[8]</sup>并具有一定水化活性,研究表明,利用钢渣等冶金渣替代水泥制备充填材料,不仅有利于固废的规模化消解,同时可以利用冶金与矿山开采的产业集聚优势,有效降低充填开采中的材料成本以及原料运输成本<sup>[9-10]</sup>。胡文等<sup>[11]</sup>利用钢渣、矿渣、粉煤灰与尾砂等多种固体废弃物联合制备强度满足矿山充填需求的全尾砂胶结充填材料;XIAO 等<sup>[12]</sup>利用钢渣、烟气脱硫石膏、粒化高炉矿渣作为胶结剂,铁矿石尾砂作为骨料制备出 7 d、28 d 龄期分别为 1.24 MPa、0.74 MPa 的无熟料充填材料;董越等<sup>[13]</sup>研究了钢渣取代水泥熟料的替代量对制备的全尾砂充填材料力学性能和水化产物的影响,发现掺入适量钢渣可以提高充填体后期

强度。以上研究均表明钢渣具有在充填领域的应用潜力,然而在上述研究中均发现,提高钢渣在胶凝材料中的掺量,特别是当钢渣含量占 50% 以上时,掺入钢渣均对充填材料的强度产生了负面影响,这是由于钢渣在生成时过高的温度以及杂质的作用下导致钢渣中一部分矿物成分被缓慢冷凝形成的玻璃体包裹,难以发生水化反应<sup>[14]</sup>,不利于钢渣的规模化充填应用。因此将钢渣的大规模用于矿山充填材料的制备时首先需要激发钢渣的水化活性。

目前,使用碱激发的手段处理钢渣,激发其活性并将其作为一种制备胶凝材料的原料是近年来钢渣资源化利用的研究方向之一。DAI 等<sup>[15]</sup>和刘奎生等<sup>[16]</sup>分别使用  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{NaOH}$  改性钢渣,发现加入改性激发剂后,钢渣中的玻璃体成分发生解离,钙元素进入反应体系,促进水化反应生成水化硅酸钙。LIU 等<sup>[17]</sup>通过研究碱激发钢渣的早期水化特征和物相变化,表明以碱激发方式处理钢渣可以促进其溶解并释放出钙离子参与水化反应;此外对含有钢渣的碱激发地聚物材料的相关研究发现,掺入其他含有非晶态硅铝酸盐的固体废弃物与钢渣形成协同效应<sup>[18]</sup>,多种固体废弃物形成互补可以显著提高碱激发胶凝材料的力学性能。一些研究发现,掺和钢渣微粉与粉煤灰作为主要原料制备的碱激发地质聚合物可以充分发挥钢渣和粉煤灰的协同效应,拥有良好的性能。MA 等<sup>[19]</sup>在碱激发粉煤灰中掺入了不同质量分数的钢渣,并发现适当的钢渣掺量不仅降低粉煤灰的孔隙提高其抗压强度,同时可以消除地聚物的收缩;GUO 等<sup>[20]</sup>以钢渣和粉煤灰为原料制备了高韧性固废基地聚物,并发现适当的钢渣掺量可以显著优化材料的力学性能;张西玲等<sup>[21]</sup>通过研究不同制备参数对碱激发钢渣-粉煤灰地聚物的影响,制备出了 28 d 抗压强度达 43 MPa 的高性能胶凝材料。将钢渣和粉煤灰作为地聚物前驱体材料制备胶凝材料具有广阔的应用空间,然而由于不同研究中使用的固废原材料生产条件差异与来源不同,上述研究中制备碱激发胶凝材料的工艺存在较大差异;此外



过量使用碱性的激发剂不仅会降低胶凝材料的力学强度<sup>[22]</sup>,增加固体废弃物再利用的成本,也会对环境造负面影响。因此利用碱激发钢渣-粉煤灰地聚物制备充填材料时需要激发剂模数与添加浓度进行深入研究。

上述针对碱激发钢渣-粉煤灰基胶凝材料的研究均侧重于制备胶凝材料本身的力学强度方面,所制备的钢渣基胶凝材料一般将其作为普通硅酸盐水泥的替代品、掺和料以及作为建筑材料使用,在胶结充填材料制备领域的研究相对较少。因此,笔者首先通过碱激发制备钢渣-粉煤灰胶凝材料胶砂试块,研究激发剂模数与掺量对胶凝材料产物的抗压强度、流动性能与矿物相组成的影响,确定最优激发剂模数与掺量,然后基于课题组前期对高掺量粉煤灰煤矸石胶结充填材料相关研究<sup>[23-25]</sup>,以最优参数下制备的碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料替代水泥-粉煤灰作为胶结剂,研究钢渣在充填材料中的掺量对充填材料宏观性能与微观结构组成的影响,

结合胶凝材料物相变化探究充填材料强度形成机理,探讨碱激发钢渣-粉煤灰基胶凝材料在煤矿胶结充填中应用的可行性,以实现钢渣固体废弃物的规模化利用。

1 试 验

1.1 试验材料

试验使用的主要材料钢渣、粉煤灰与煤矸石的 X 射线荧光光谱分析结果见表 1。其中不锈钢渣取自山西某不锈钢厂,钢渣比表面积为  $0.259\text{ m}^2/\text{g}$ ,其粒径分布特征如图 1 所示,钢渣颗粒直径均在  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下,其粒径分布特征值为:  $d_{10}=1.57\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=9.44\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=44.57\text{ }\mu\text{m}$ 。根据 X 射线荧光光谱(XRF)检测结果计算该不锈钢渣的碱度为 1.92,属于中碱度渣。对钢渣的 X 射线衍射(XRD)测试结果如图 2 所示,其矿物成分中可见 RO 相<sup>[26]</sup>(即由 Fe、Mn、Mg 等金属氧化物形成的固溶体)、 $\text{C}_2\text{S}$ (硅酸二钙)、 $\text{C}_3\text{S}$ (硅酸三钙)和  $\text{C}_3\text{A}$ (铝酸三钙)以及无水化活性的杂质晶体。

表 1 试验材料的化学组成  
Table 1 Chemical composition of raw materials

原材料	质量分数/%								
	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
钢渣	27.79	53.48	7.81	2.82	1.78	1.86	0.75	0.09	0.07
粉煤灰	48.14	8.91	12.22	17.61	0.04	6.78	0.28	2.83	0.47
煤矸石	55.56	2.21	31.00	4.94	0	0.90	0	0.31	0.12

粉煤灰购买自山西某发电厂,主要化学成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,呈现灰绿色粉体。试验所用的煤矸石取自西山煤电屯兰煤矿,其主要化学成分为  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其 X 射线衍射图谱如图 3 所示,结合 XRF 衍射结果判断其中主要衍射峰为石英石,其余

组分主要为高岭石。将破碎后将煤矸石按照粒径筛分为细骨料(粒径  $0\sim 5\text{ mm}$ )、中骨料(粒径  $5\sim 10\text{ mm}$ )和粗骨料(粒径为  $10\sim 15\text{ mm}$ )3 种粒径骨料用于制备胶结充填材料。

试验中作为激发剂添加的液体硅酸钠试剂组成

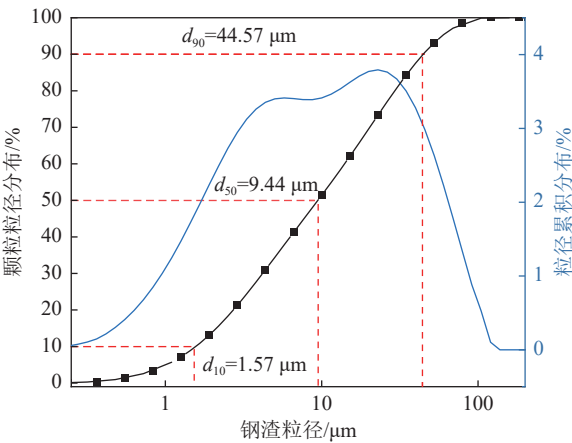


图 1 钢渣粒径分布

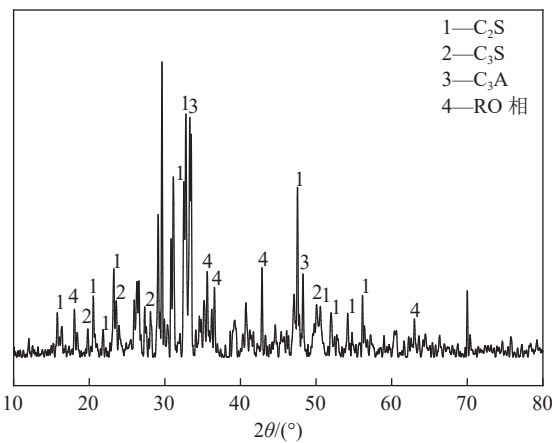


图 2 钢渣 XRD 图谱

Fig.1 Steel slag particle size distribution and XRD pattern

Fig.2 XRD pattern of steel slag

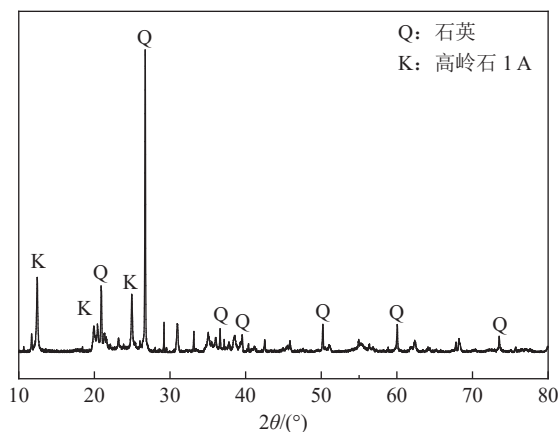


图3 煤矸石 XRD 图谱  
Fig.3 XRD pattern of coal gangue

成分为 30%SiO<sub>2</sub> (质量分数, 下同)、13.5%Na<sub>2</sub>O, 水玻璃模数为 2.3, 固含量 43.5%。通过添加分析纯氢氧化钠(NaOH)的方式调整液体硅酸钠的模数。

## 1.2 试验方法

试验流程如图 4 所示, 分为碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料制备试验与钢渣-粉煤灰胶结充填材料性

能研究试验。在胶凝材料制备阶段试验中, 碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料的性能受到其原材料配比、激发剂浓度与激发剂种类共同影响<sup>[27-29]</sup>, 胶凝材料胶砂试验配比见表 2。首先进行 C0 ~ C5 组试验以研究钢渣-粉煤灰掺量对碱激发制备的胶凝材料强度性能影响, 确定激发效果最明显的钢渣-粉煤灰配比。然后在最优钢渣-粉煤灰配比下设计 M1 ~ M5、A1 ~ A5 组, 分别研究激发剂模数以及胶凝材料碱当量(以激发剂中 Na<sub>2</sub>O 占胶凝材料的质量分数计算, 下文简称碱当量)对制备的胶凝材料抗压强度、流动性能以及矿物相组成的影响, 以此确定碱激发钢渣-粉煤灰制备胶凝材料的最适激发剂模数与掺量, 用于下一阶段制备胶结充填材料。

在钢渣-粉煤灰胶结充填材料制备阶段, 基于课题组前期对水泥胶结充填材料的相关研究<sup>[23-25]</sup>, 在前期研究所得出的最优充填体质量比(煤矸石: 粉煤灰: 水泥: 水=5: 4: 1: 2)基础上, 将胶凝材料制备试验中得出的最优性能钢渣胶凝材料替代水泥与粉煤灰作为胶结剂, 制备胶结充填材料。

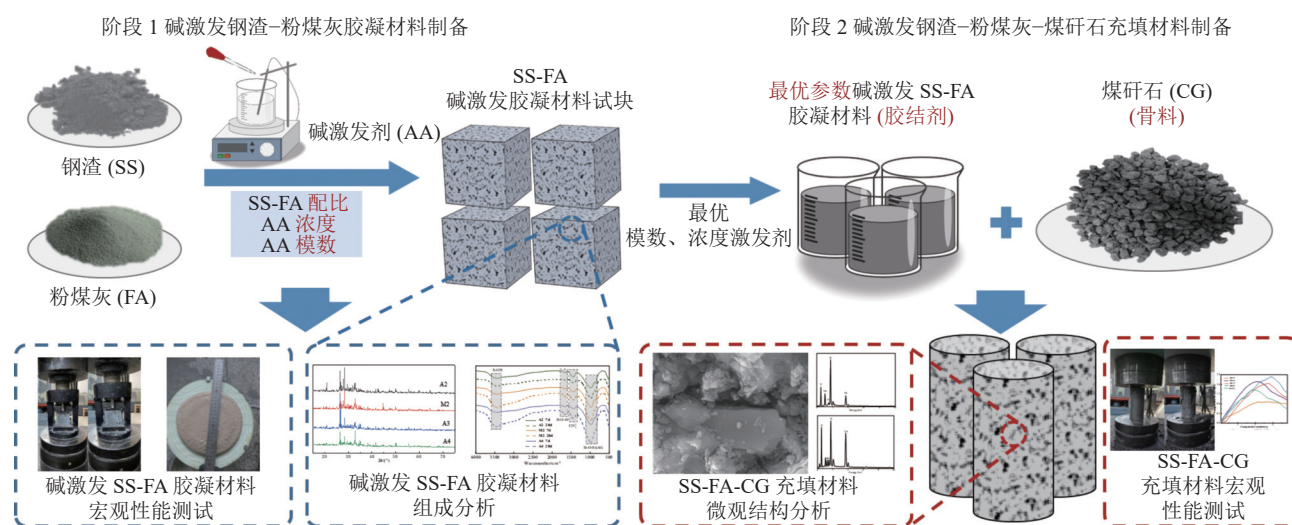


图4 试验流程

Fig.4 Schematic diagram of experimental flow

试验浇筑的砂浆试块尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm, 水灰比为 0.5, 浇筑后 48 h 脱模, 在 95% 相对湿度, (20±5)℃ 混凝土养护环境中养护至 7 d 与 28 d 龄期, 参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法 (ISO)》对砂浆试块进行强度测试。参照 GB/T 8077—2012《水泥胶砂流动度测定方法》对水泥胶砂流动度进行测试。参照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》浇筑相同参数的净浆试件, 2 d 后脱模并在标准下养护至 7 d、28 d 龄期。将净浆试块破碎后使用无水乙醇

终止水化, 烘干并粉磨后进行微观测试。

试验浇筑尺寸为φ50 mm×100 mm 的圆柱形充填体试块, 浇筑后 2 d 脱模, 在 95% 相对湿度, (20±5)℃ 混凝土养护环境中养护至 7 d 与 28 d 龄期后对其进行单轴抗压强度测试, 对破碎后的试块使用无水乙醇终止水化, 烘干后进行微观表征与测试。

## 1.3 性能测试与表征

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测试试验原料的化学元素组成; 使用 X 射线衍射仪(XRD)测试原料与胶凝材料的矿物组成试使用铜靶辐射, 扫描速率

表 2 胶砂试验参数设计  
Table 2 Alkali activation experiment design table

编号	钢渣质量分数/%	粉煤灰质量分数/%	激发剂模数	碱当量/%
C0	50	50	1.50	6
C1	60	40	1.50	6
C2	70	30	1.50	6
C3	80	20	1.50	6
C4	90	10	1.50	6
C5	100	0	1.50	6
M1	60	40	1.25	6
M2	60	40	1.50	6
M3	60	40	1.75	6
M4	60	40	2.00	6
M5	60	40	2.30	6
A1	60	40	1.75	2
A2	60	40	1.75	4
A3	60	40	1.75	6
A4	60	40	1.75	8
A5	60	40	1.75	10

5(°)/min, 扫描范围 10°~80°; 使用激光粒度仪测试原料的比表面积以及粒径分布; 使用扫描电子显微镜观察原料和胶凝材料水化产物的微观形貌, 在测试前对试样进行喷金处理; 使用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 对水化产物进行红外光谱测试。

2 胶凝材料制备试验结果及分析

2.1 碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料力学性能分析

碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料的 7、28 d 龄期抗压强度数据如图 5 所示, 其中 C0~C5 组为钢渣质量占比变量试验组, 通过对比钢渣掺量从 50% 提高至 100% 的砂浆试块龄期强度可以发现胶凝材料的力学性能随钢渣掺量的增加呈现先增加后减小的趋势: 当钢渣掺量为 60% 时试块在 7 d 与 28 d 龄期抗压强度均达到最大(5.35、8.71 MPa); 此外, 对比养护时间增加后试件的强度变化, 钢渣掺为 60% 的 C1 组试块 28 d 龄期强度增幅达到 62.8%, 表明在这一钢渣掺量下通过养护可以明显提高胶凝材料的水化反应程度。试验结果表明, 钢渣掺量对胶凝材料力学性能的影响程度存在最优值, 因此在后续对最佳激发剂模数与浓度试验中均将钢渣掺量确定为 60%, 以研究激发剂参数对胶凝材料的影响。

图 5 中 M1~M5 组研究不同 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 激发剂的模数对胶凝材料的抗压强度影响, 随着模数变量由 1.25 增加至 2.3, 试件 7 d 强度随之增加, 最大达到

12.68 MPa, 28 d 强度呈现先增加后减小的趋势, 并在水玻璃模数为 2.0 时达到最大 18.75 MPa; 当激发剂模数由 1.25 提升至 1.75 后试块的 28 d 抗压强度由 5.86 MPa 提升至 17.44 MPa, 增幅为 197 %, 表明选用适当的模数可以显著增加胶凝材料的力学性能。模数提高至 2.3 后试件的 28 d 龄期强度则下降至 16.75 MPa, 同时如图 6a 所示, 在高激发剂模数下制备的试件表面出现大量因收缩造成的裂缝, 表明当激发剂模数过高时, 无法为体系提供足够的有效碱性离子, 反应生成的水化产物形态存在缺陷, 体积稳定性下降, 进一步导致胶凝材料强度降低。固定模数为 1.75 的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 激发剂设计 A1~A5 浓度试验组研究不同掺入激发剂的碱当量(2%, 4%, 6%, 8%, 10%, Na<sub>2</sub>O 计)对胶凝材料的力学性能的影响: 当激发剂碱当量小于 6% 时, 制备的胶凝材料显著低于其他试验组, 这是由于过低的激发剂浓度提供的碱性环境有限, 对钢渣与粉煤灰的水化反应促进作用不明显; 当提高碱当量至 6% 以上时, 试件的 7 d 龄期强度随着激发剂浓度提高由 8.00 MPa 增加至 10.69 MPa, 提升 33.6%, 28 d 龄期从 17.44 MPa 增加至 20.85 MPa, 增幅达到 41.2%; 同时观察到将碱当量提升至 6% 以上对胶凝材料长期强度发展作用明显, 表明 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 对钢渣-粉煤灰胶凝材料的水化反应的激发作用会伴随着试件的养护持续进行, 促进钢渣与粉煤灰不断生成水化产物, 提高胶凝材料的抗压强度。对比 A1~A5 组试块的强变化可以发现, 将激发剂的碱当量由 8% 提高至 10% 后, 试件 7 d 与 28 d 龄期的强度提升仅为 5.7% 与 9.1%, 表明此时继续增加激发剂浓度对钢渣与粉煤灰的水化反应的促进作用接近饱和。在图 6b 中观察到当激发剂碱当量大于 8% 时的试件表面析出大量白色晶体, 表

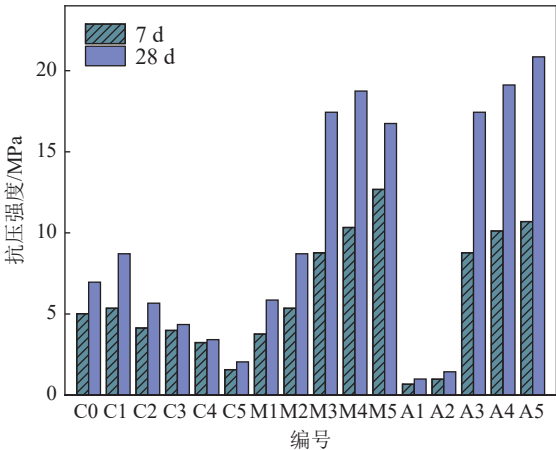
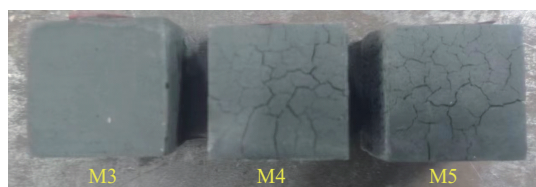


图 5 胶凝材料的抗压强度

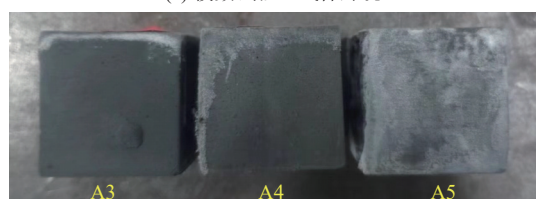
Fig.5 Compressive strength of cementitious materials



明此时体系内激发剂过量, 多余的激发剂没有参与到钢渣与粉煤灰的反应过程中, 反而随着养护的进行逐渐析出到试块表面, 水化产物生成量并没有随之显著提高。因此, 过高浓度的激发剂使用不仅提高了胶凝材料的制备成本, 同时也存在着潜在的环境风险, 不利于胶凝材料的后续充填化应用。



(a) 模数试验组试块外观



(b) 浓度试验组试块外观

图 6 胶砂试块外观

Fig.6 Appearance of test block

## 2.2 碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料流动性能分析

图 6 为模数与浓度试验组砂浆流动度的测试结果, 图 7 为对模数试验组与浓度试验组砂浆流动度的测试结果, 将激发剂模数从 1.25 提高至 2.3, 砂浆流动度随之减小。这是由于随着激发剂模数的提高, 在掺入激发剂碱当量不变的情况下, 浆体内  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  的物质的量比降低, 激发剂为胶凝材料砂浆提供了大量的硅酸根离子, 与钢渣-粉煤灰中溶出的  $\text{Ca}^{2+}$  以及溶液中的  $\text{Na}^+$  迅速反应形成硅酸盐凝胶, 使得砂浆的流动性降低; 当固激发剂的模数, 逐步将碱当量由 2% 提高至 10%, 砂浆的流动度表现为先增加后减小, 为 4% 时流动度达到最大 180 mm。当碱当量小于 4% 时, 过低的激发剂碱浓度对钢渣与粉煤灰的水化激发作用不明显, 同时未反应的钢渣与粉煤灰具有较大的比表面积, 吸附浆体中的水分子, 颗粒间摩擦变大, 使得浆体整体流动性降低; 提高激发剂浓度后, 解离的钢渣与粉煤灰释放出的硅酸盐单体以及激发剂中本身含有的硅酸根离子有助于降低浆体内颗粒间相互作用力<sup>[30]</sup>, 使流动性提高; 然而随着激发剂浓度继续增加, 料浆的碱性提高, 使钢渣与粉煤灰的水化反应速度增加, 通过溶解-聚合反应产生大量水化硅酸盐单/多聚体与溶液中的自由水结合, 减少了料浆的含水量, 溶液的黏度提高, 最终使砂浆的流动度下降。

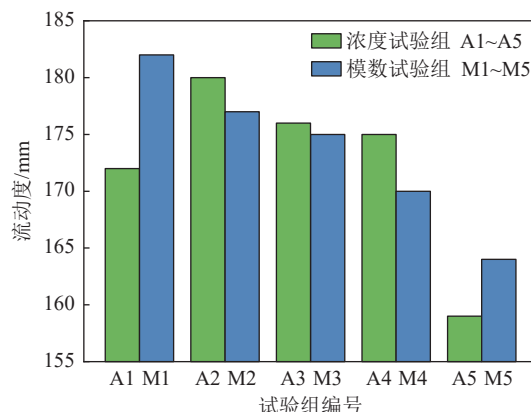


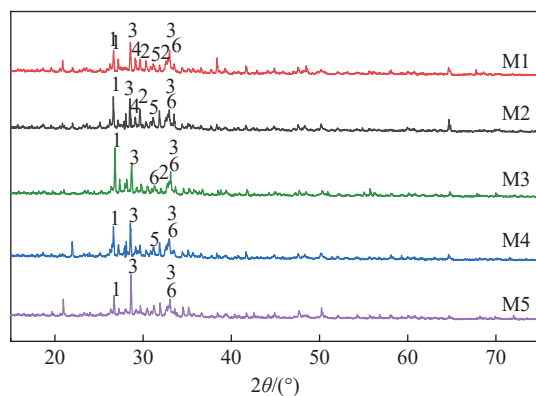
图 7 砂浆流动度

Fig.7 Mortar flowability

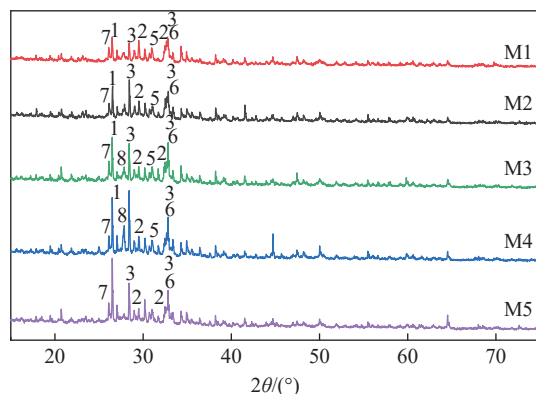
对粉煤灰胶凝材料的相关研究表明<sup>[31-32]</sup>, 当激发剂的浓度与模数处于合适的范围内时, 制备的胶凝材料的力学强度会随着激发剂提供的 Si 浓度而提高, 其原因在于通过碱激发生成含有的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键水化产物具有更高的力学强度。然而当激发剂浓度过高, Si 元素在反应体系内浓度达到饱和时, 过量消耗的矿物成分反而会降低激发效率以及降低砂浆的流动性能。考虑到制备的矽石胶结充填材料在实际应用中需要保持较好的流动性能, 综合上述试验现象以及胶凝材料的抗压强度, 同时考虑到制备胶结充填材料的经济性与实用性而尽可能减少激发剂的用量, 将激发剂模数控制为 1.75, 掺量 8% ( $\text{Na}_2\text{O}$  计) 设计为后续充填材料制备试验中钢渣-粉煤灰胶结剂的制备参数。

## 2.3 碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料 XRD 分析

使用 X 射线衍射分析模数试验组与浓度试验组 7 d、28 d 两个龄期水化产物的矿物组成, 结果如图 8a、图 8b、图 9a、图 9b 所示。胶凝材料中水化产物与其余矿物相衍射峰集中出现在  $20^\circ \sim 40^\circ$ 。由图中各物相衍射峰的变化可以发现, 提高碱激发剂的模数及浓度后, 代表水化硅(铝)酸钙的弥散峰面积随之变大, 表明钢渣与粉煤灰在激发剂的作用下二者含有的矿物组分中原有的  $\text{Si}-\text{O}$  键与  $\text{Al}-\text{O}$  键断裂, 原有的晶体结构解离并释放出  $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  离子在胶凝体系中发生水化反应, 重新聚合生成  $\text{C}-(\text{A})-\text{S}-\text{H}$  凝胶。在宏观上表现为增加激发剂的碱当量后试块强度均有所上升。对比 2 个龄期试验组衍射峰变化可以发现, 随着养护时间增加, 表示结晶度较高的水化硅酸钙衍射峰强度均发生了降低, 而在  $30^\circ \sim 35^\circ$  间表示无定形硅酸钙凝胶的弥散峰<sup>[17,33]</sup> 宽度与强度均发生了不同程度的增加, 表明在养护过程中水化反应仍然在进行, 并持续生成水化硅(铝)



(a) 模数试验组 7 d 龄期 XRD 图谱



(b) 模数试验组 28 d 龄期 XRD 图谱

1—石英/Quartz; 2— $\gamma$ -硅酸二钙/ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S; 3—水化硅酸钙/C-S-H;  
4—方解石/Calcite; 5—富铁白云石/Ankerite; 6—水化硅(铝)  
酸钙/C-A-S-H; 7—闪石/Amphibole; 8—沸石/Zeolite

图8 模数试验组 X 射线衍射图谱

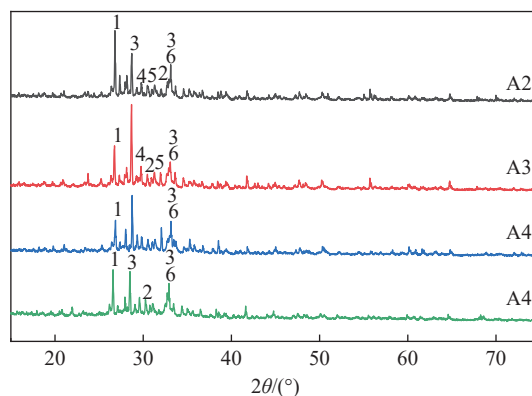
Fig.8 X-ray diffraction pattern of modulus test group

酸钙凝胶,进而使试件的力学性能得到强化,这与试件的抗压强度测试结果吻合。

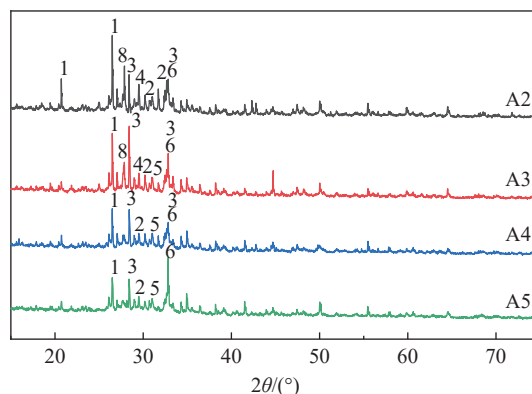
石英的衍射峰强度特征随着加入激发剂参数的变化而明显改变,随着激发剂模数由 1.25 提升至 2.3 呈现出先增加后减小的趋势,这是由于激发剂中 Na<sub>2</sub>O 占比随激发剂模数降低而提高,在水化过程中激发剂释放出更多 OH<sup>-</sup>加速 SiO<sub>2</sub> 的溶解,然而在过高的 OH<sup>-</sup>浓度下矿物成分表面会发生急剧的 Si—O/Al—O 键解离与重聚反应,使水化产物迅速覆盖原料颗粒表面,阻碍水化反应的持续进行,因而在低模数下制备的胶凝材料强度较低<sup>[20]</sup>。此外,胶凝材料中如  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S 等矿物相的衍射峰强度没有随激发剂参数以及养护时长的变化而产生明显的改变,这是由于这些随钢渣引入的成分其晶体结构较为完整,不易在激发剂的作用下发生解离作用参与水化反应。

#### 2.4 碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料 FT-IR 分析

通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定制备的钢渣-粉煤灰胶凝材料在不同配比、激发剂模数与浓度



(a) 浓度试验组 7 d 龄期 XRD 图谱



(b) 浓度试验组 28 d 龄期 XRD 图谱

1—石英/Quartz; 2— $\gamma$ -硅酸二钙/ $\gamma$ -C<sub>2</sub>S; 3—水化硅酸钙/C-S-H;  
4—方解石/Calcite; 5—富铁白云石/Ankerite; 6—水化硅(铝)  
酸钙/C-A-S-H; 7—闪石/Amphibole; 8—沸石/Zeolite

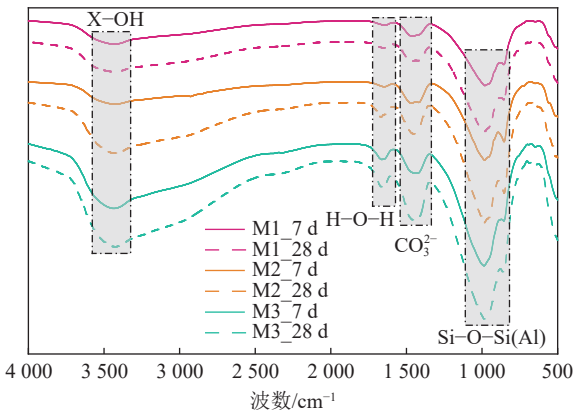
图9 浓度试验组 X 射线衍射图谱

Fig.9 X-ray diffraction pattern of concentration test group

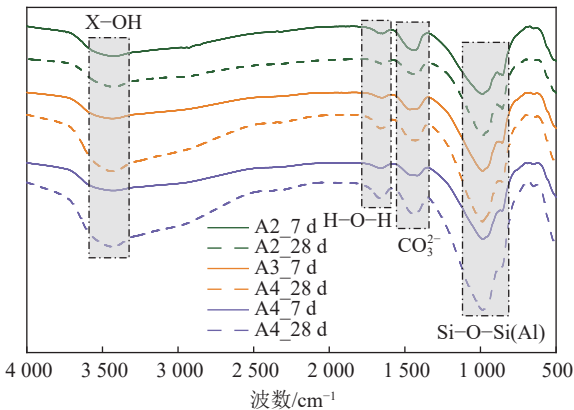
下的水化产物化学结构的变化,各水化产物的主要吸收峰变化如图 10a、图 10b 所示。3 410 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为—OH 的不对称伸缩振动;1 620 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰代表水化产物 C-(A)-S-H 中水分子化学键的弯曲振动,1 160 cm<sup>-1</sup> 与 975 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为水化产物 Si—O—Si 与硅氧四面体连接键的不对称伸缩振动<sup>[34]</sup>;分别由图 10a、图 10b 的透过率图谱可以发现,在相同的钢渣-粉煤灰配比下,增加胶凝材料激发剂的模数与浓度后,水化产物在 1 620 cm<sup>-1</sup>、1 160 cm<sup>-1</sup> 与 975 cm<sup>-1</sup> 处透过率均发生显著降低,表明水化产物的生成量以及其中的结晶水含量提高,更多的钢渣与粉煤灰在激发剂的作用下发生水化反应生成 C-S-H 凝胶;出现在 1 460 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰随着激发剂模数与添加浓度的增加不断发生锐化,表明参与反应的 Si—O—Si 键增多;对比各组试件在不同龄期下的透过率图谱可以发现,随着对试件的养护,水化反应不断进行,胶凝材料样品在 1 620 cm<sup>-1</sup>、1 160 cm<sup>-1</sup> 与 975 cm<sup>-1</sup> 处的透过率均发生明显的降低,且在 1 160 cm<sup>-1</sup> 与 975 cm<sup>-1</sup> 处的吸



收峰发生锐化, 峰值向高波次移动, 表明反应生成的水化产物 C-S-H 凝胶数量在增多的同时其聚合度也发生明显的提高, 最终表现为砂浆与净浆试块抗压强度的提高。此外在  $1\,460\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰代表胶凝材料中生成了一定量的  $\text{CO}_3^{2-}$ , 表明试件在养护过程中吸收了空气中的  $\text{CO}_2$  发生碳化反应, 随着激发剂的模数、浓度增加, 反应体系中的硅酸根离子随之增加,  $\text{CO}_3^{2-}$  的吸收峰透过率降低, 表明参与碳化反应的物质主要为激发剂中过量的硅酸钙成分。



(a) 模数组水化产物 FT-IR 图谱



(b) 浓度组水化产物 FT-IR 图谱

图 10 胶凝材料水化产物 FT-IR 图谱

Fig.10 FT-IR patterns of hydration products of cementitious materials

3 充填材料性能研究与强度形成机理

3.1 充填材料原料配比

基于上述碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料的抗强度与流动性能测试结果, 选取模数 1.75, 掺量 8% ( $\text{Na}_2\text{O}$  计) 的激发剂制备胶凝材料替代水泥-粉煤灰制备胶结充填材料。对碱激发钢渣-粉煤灰胶凝材料胶砂试块的力学测试结果表明其性能相比普通硅酸盐水泥较差, 此外加入的煤矸石骨料中的矿物成分可能参与碱激发反应, 改变胶凝材料体系的钙

硅比, 因此在本阶段试验中固定胶凝材料与煤矸石骨料在充填体质量比不变, 调整钢渣和粉煤灰的配比, 以进一步研究钢渣掺量对充填体性能的影响, 并结合上一节中对胶凝材料的物相变化的表征探讨充填体强度形成机理。充填材料制备试验配比以及煤矸石骨料粒径级配见表 3、表 4, 其中 SS 组为纯钢渣替代水泥-粉煤灰胶结剂的对照组, BF55 ~ BF91 分别为不同钢渣掺量下制备的充填材料试验组。煤矸石骨料-胶凝材料的配合比以及煤矸石骨料粒径级配基于课题组前期对充填材料的相关研究<sup>[23-25]</sup>。

表 3 充填材料配比

Table 3 Filling materials proportioning

编号	骨料(50 %)		胶凝材料(50 %)	
	煤矸石/g	SS/g	FA/g	激发剂(M1.75)/%
SS	1 380	1 380	0	8
BF55	1 380	690	690	8
BF64	1 380	828	552	8
BF73	1 380	966	414	8
BF82	1 380	1 104	276	8
BF91	1 380	1 242	138	8

表 4 骨料煤矸石粒径级配

Table 4 Particle size distribution of coal gangue aggregates

煤矸石粒径/mm	0 ~ 5	5 ~ 10	10 ~ 15
质量分数/%	30	35	35

3.2 充填体力学性能分析

对钢渣-粉煤灰胶结充填体试块的脱模养护过程中发现, 使用钢渣完全替代胶凝材料的对照组 SS 在浇筑的充填体试块龄期达到 7 d 时无法完整脱模, 参照与砂浆试块强度表明仅以碱激发钢渣作为胶结剂其水化产物的生成量有限, 无法仅使用钢渣作为胶凝材料制备出具有强度的充填材料。

图 11 为充填体试块平均龄期强度, 图 12a、图 12b 为不同胶凝材料配比浇筑的充填体试块养护至 7 d 与 28 d 龄期时应力-应变曲线。由图 11 可以发现, 随着充填体胶凝材料中钢渣的钢渣质量占比的增加, 充填体龄期抗压强度呈现出先增大后减小的趋势, 当钢渣含量占胶凝材料的 80% 时充填体在 7 d 与 28 d 龄期平均抗压强度达到最大, 分别为 1.80 MPa 与 2.94 MPa。当钢渣含量在 60% ~ 80% 时, 充填体在 7 d 龄期的强度均达到 1.5 MPa 以上, 表明适当的钢渣掺量不仅有利于提高充填材料的总体强度, 也对充填体早期强度发展有利。充填经 28 d 养

护后,强度最高的 3 组充填体试块的抗压强度分别达到 2.36 MPa、2.48 MPa 与 2.94 MPa。现有对全固废充填材料的研究以及结合实际工况的应用表明<sup>[35-36]</sup>,充填体的早期与后期抗压强度分别达到 0.31 MPa 与 2.11 MPa,理论强度达到 2.35 MPa 时满足工况的强度要求,在本试验中制备的碱激发钢渣充填材料在龄期抗压强度方面可以满足工况需求。

观察图 12 各充填材料的应力-应变曲线可以发

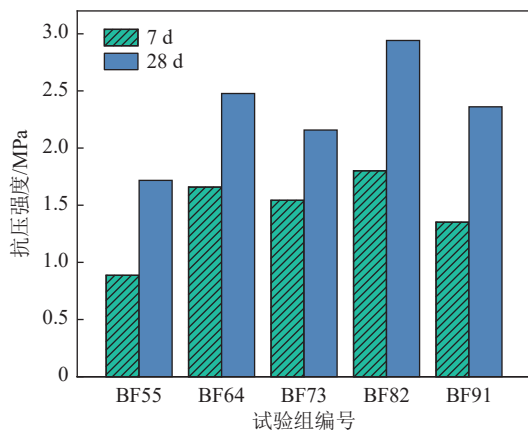
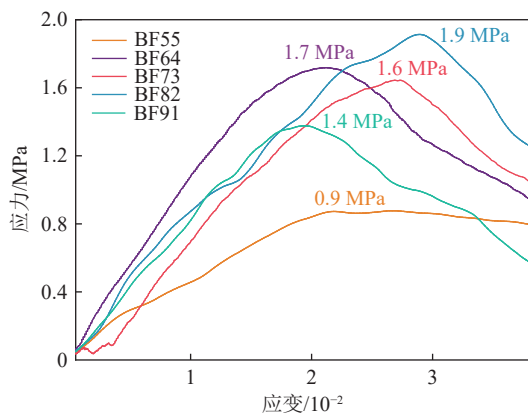
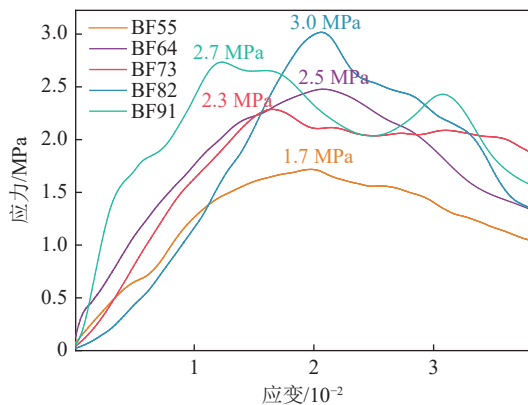


图 11 充填材料龄期抗压强度

Fig.11 Compressive strength of filling materials



(a) 充填材料 7 d 龄期应力-应变曲线



(b) 充填材料 28 d 龄期应力-应变曲线

图 12 充填材料的应力-应变曲线

Fig.12 Stress-strain curves of filling materials

现,在养护龄期为 7 d 时,在相同应变下钢渣占比为 60% 的试验组最先达到峰值应力,表明该组试块在在早期水化反应进行时生成了较多的水化产物,同时由于其钢渣含量更高,钢渣中的微小粒径颗粒对其内部产生了一定的密实作用,其内部微孔隙较少,早期结构较为紧密;此外钢渣含量最低的矸石胶结充填体试验组的应力应变曲线除峰值最低外,其曲线更为平缓,表明当钢渣含量不足时不仅无法产生足够的水化产物,在其内部产生大量的孔隙,最终造成其强度下降。

### 3.3 钢渣-粉煤灰胶结充填材料流动性分析

参照《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》(GB/T 50080—2016)对不同钢渣掺量的充填体料浆坍落度与扩展度的测试结果如图 13 所示,钢渣掺量由 BF55 至 BF91 逐渐由 50% 增加至 90%。由图可见,增加充填材料中钢渣掺量,充填材料的流动性能随之降低。当钢渣掺量在 90% 时,充填材料的坍落度与扩展度较最高强度组 BF82 的 144 mm 和 306 mm 降低至 112 mm 和 230 mm,分别下降了 23.3% 和 24.9%,流动性能发生了明显的下降。

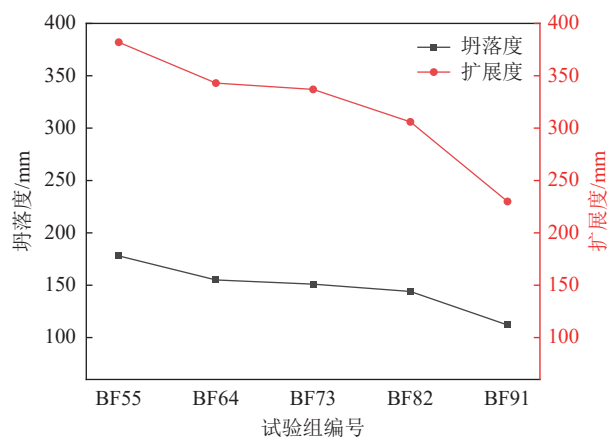


图 13 充填材料流动性以及扩展度

Fig.13 Flow and expansion of filling materials

造成充填材料随钢渣掺量降低的原因一方面因为经破碎、粉磨后的钢渣具有较大的比表面积,易于吸附水分子;且钢渣中含有一定量的氧化钙、硅酸二钙、硅酸三钙成分,提高钢渣掺量后这些组分会首先与水分子结合发生化学反应,降低浆体中的水含量,进而降低充填料浆的流动性。此外,充填材料中的粉煤灰组分的微观结构多为球形,可以产生润滑作用使充填料浆中各颗粒间的摩擦阻力减小,随着钢渣在胶结剂中的占比增加,粉煤灰含量降低,最终使得充填料浆的流动性能下降。



### 3.4 钢渣-粉煤灰胶结充填体 SEM-EDS 分析

图 14 为试验制备的充填材料 7 d 龄期时的 SEM 照片,其中图 14a—图 14e 分别为 BF55 ~ BF91 组胶结充填体微观结构;图 15、图 16 为充填体中各成分的 SEM 照片与对应的 EDS 能谱图。由图 14 可见,当钢渣掺量占胶凝材料质量的 50% 时,充填体内部出现了较多的孔隙,水化产物与骨料间结构比较松散,导致其强度有限;以 10% 梯度的质量占比逐

渐增加钢渣掺量,充填材料的碱度增加,参与水化反应的含矿物成分上升,钢渣与粉煤灰在碱性激发剂的作用下分别发生反应;钙离子与激发剂中以及粉煤灰中释放的硅酸根离子相结合,生成大量的无定形絮状 C-S-H 凝胶,一方面这些水化硅酸钙结构为充填材料的强度形成起到了支撑作用<sup>[37-38]</sup>,另一方面水化硅酸钙填充了充填材料内部的孔隙,使骨料与水化产物间紧密连接,使结构密实。

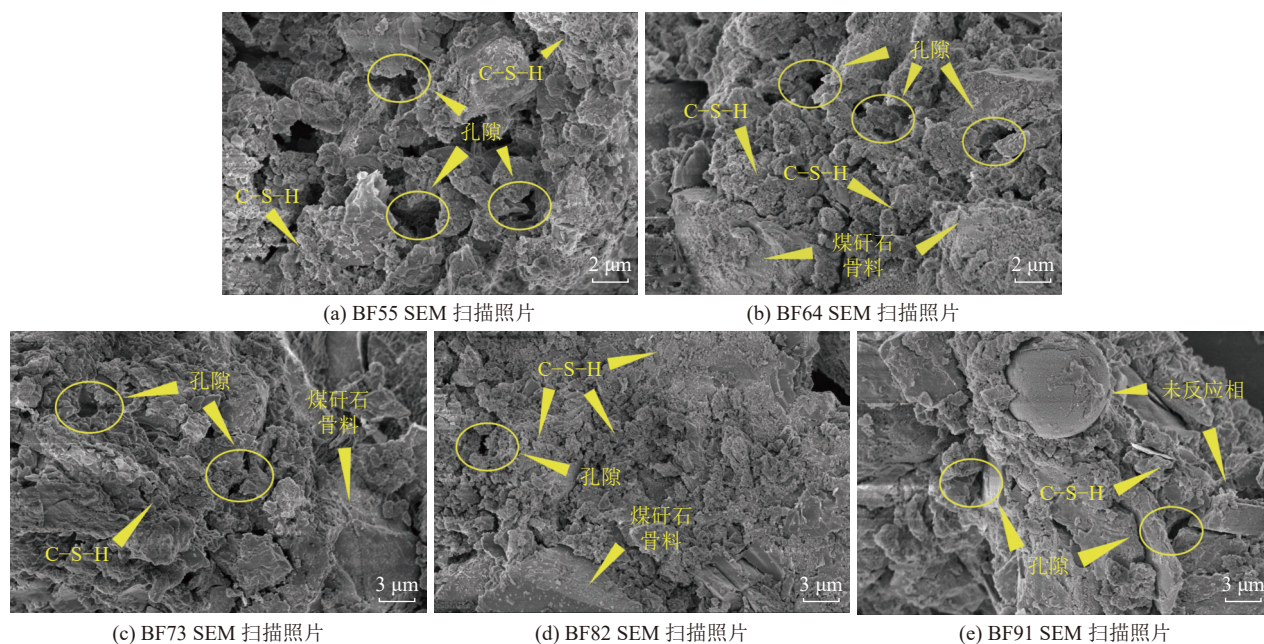


图 14 充填材料 SEM 扫描图  
Fig.14 SEM images of filling materials

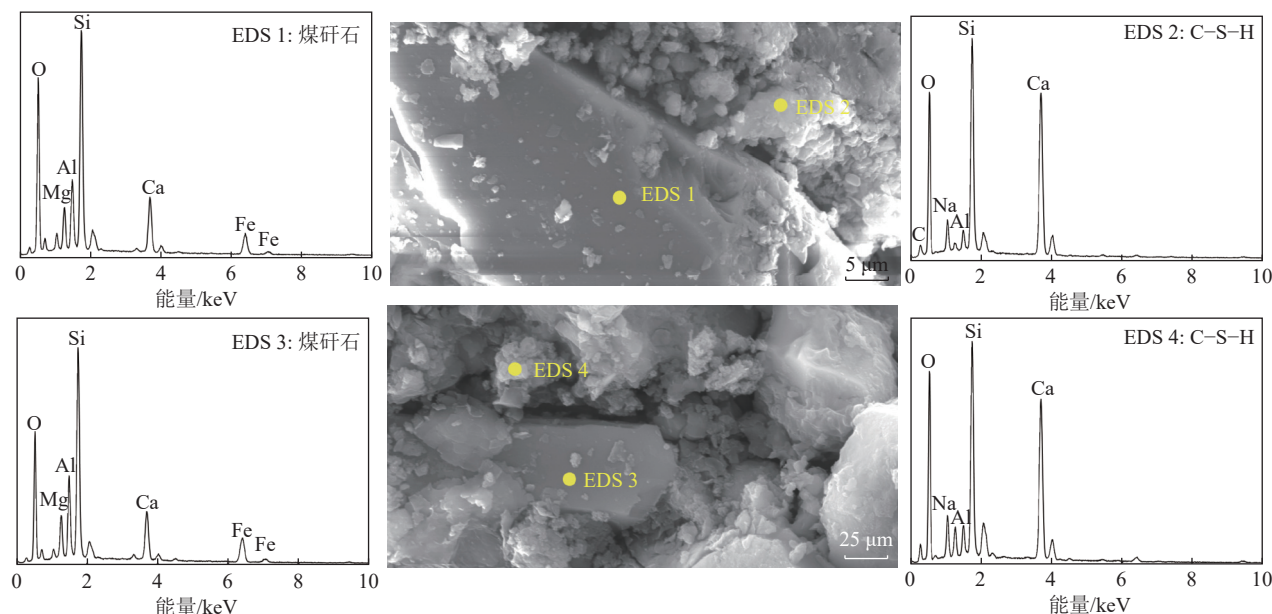


图 15 充填材料 EDS 能谱图  
Fig.15 SEM-EDS pattern of filling materials

通过 EDS 能谱分析充填材料中各结构的元素

含量,如图 15 所示:点 1、点 3 表面光滑的块状结构



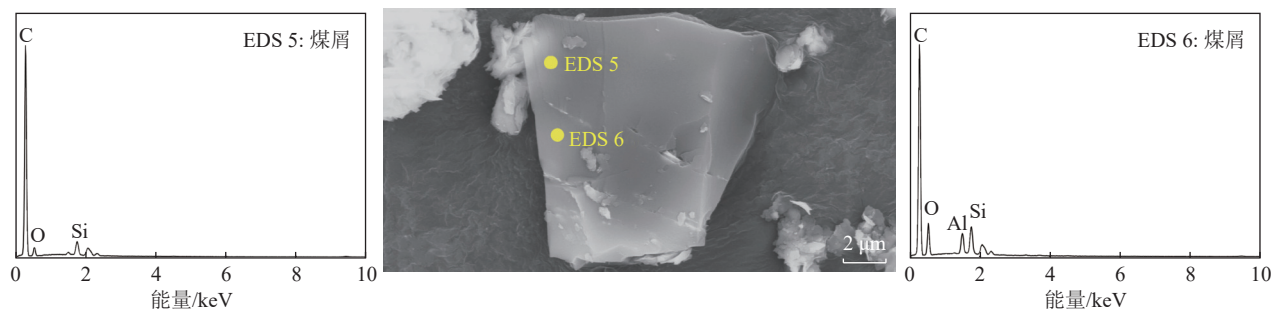


图 16 煤屑的 SEM-EDS 能谱图

Fig.16 SEM-EDS pattern of coal particle

主要包含 Ca、Si、Al、O 以及 Fe 元素, 结合对煤矸石的 XRF 以及 XRD 测试结果判断这些结构主要为煤矸石骨料碎屑; 点 2、点 4 的 EDS 能谱扫描结果表明水化反应生成的 C-S-H 结构附着在煤矸石骨料周围, 使骨料与胶凝材料基体、骨料与骨料之间相互连接, 使充填体结构更加紧密, 宏观上进一步强化了充填材料的抗压强度; 图 16 是对充填体样本中出现的一些具有光滑表面碎屑的 EDS 扫描图谱, 对其上 2 点的扫描所得的主要成分为 C 元素, 表明这些碎屑是在选煤过程中混入煤矸石中的煤屑, 由于其 Si、Ca 等元素含量很低, 在充填体硬化过程中不会与碱激发胶凝材料发生水化反应, 导致其无法

作为骨料与水化硅酸钙等结构相连接, 这些煤屑在一定程度上阻碍了充填材料的强度发展, 因此当煤矸石中煤含量过高时不利于其在充填材料制备方面的应用。

### 3.5 充填材料强度形成机理

结合以上对钢渣-粉煤灰胶凝材料的抗压强度、成分微观表征分析以及对应参数下制备的钢渣-粉煤灰胶结充填材料的应力-应变曲线特性、抗压强度变化以及微观结构分析, 从碱激发剂对钢渣-粉煤灰原料的激发作用以及胶凝材料与煤矸石骨料间相互作用探讨碱激发钢渣-粉煤灰基煤矸石胶结充填材料的强度形成机理, 其反应示意如图 17 所示。

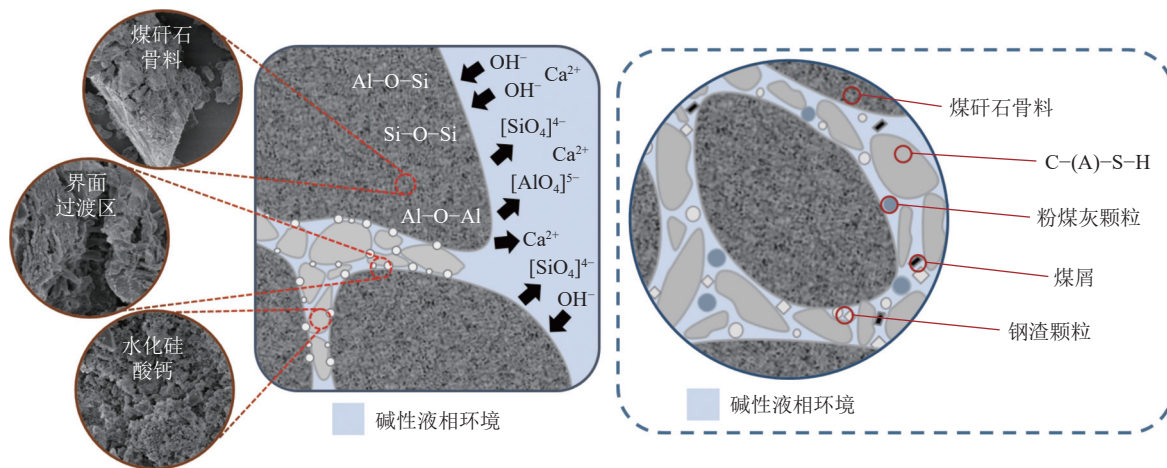


图 17 充填材料强度形成机理模型

Fig.17 Micromechanical modeling for strength formation of filling materials

钢渣参与水化反应的程度受到其活性矿物相数量与形态的影响, 然而这些矿物往往在高温下形成并在冷却过程中缓慢结晶, 其晶体结构完整颗粒粗大, 导致钢渣的水化性能有限。激发剂溶于水后释放出大量的  $\text{OH}^-$  为胶凝体系提供了良好的碱性环境, 使钢渣中含钙玻璃体中原有的 Si-O 键与 Al-O 键发生解离, 破坏其原有的晶体结构释放出大量的  $\text{Ca}^{2+}$ , 与在碱的作用下粉煤灰中的  $\text{SiO}_2$  颗

粒发生溶解反应生成的以及激发剂中提供的硅酸盐低聚体发生聚合反应, 生成无定形的水化硅(铝)酸钙凝胶, 其反应可以用式(1)一式(2)表示<sup>[39]</sup>。这部分生成的水化硅(铝)酸盐聚合物相互络合黏结形成致密的凝胶网络, 构成了胶凝材料的强度基础。

在碱激发剂提供的碱性环境作用下, 胶凝材料基体同样会与煤矸石颗粒发生反应: 在料浆中经过

充分的混合与接触后,煤矸石含有的硅(铝)酸盐矿物成分如石英与高岭石等在  $\text{OH}^-$  的侵蚀下发生解离,在与液相以及胶凝材料接触的煤矸石表面的  $\text{Si-O}$  键与  $\text{Al-O}$  键发生断裂,释放出  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  以及  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  低聚体进入浆体液相中,与溶液中原有的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等金属阳离子聚合生成硅(铝)酸盐凝胶,可以与胶凝材料中的水化硅(铝)酸盐发生聚合黏结反应,聚集在界面过渡区形成网络结构。研究表明,矸石充填材料的抗压强度除受到胶凝材料基体的影响外,还受到矸石骨料与胶凝材料间的界面过渡区结构的影响<sup>[40]</sup>。图 18 为不同组充填材料在煤矸石-胶凝材

料界面过渡区的微观结构显微照片:当钢渣含量较低时,胶凝体系碱度较低,且无法提供充足的  $\text{Ca}^{2+}$  与粉煤灰以及煤矸石骨料发生反应,界面过渡区存在较多孔隙且结构松散,如图 18a 所示。当低钢渣掺量的试验组受外力作用时,在矸石与胶凝材料基体界面处产生裂隙,宏观表现为抗压强度较低;提高钢渣掺量后,充填材料在碱激发过程中解离出大量的  $\text{Ca}^{2+}$ ,与煤矸石表面发生聚合反应生成水化硅(铝)酸钙的程度提高,连结煤矸石骨料表面与胶凝材料基体并填充界面过渡区的孔隙,使该区域结构更加致密,其具有更高的抗压强度。

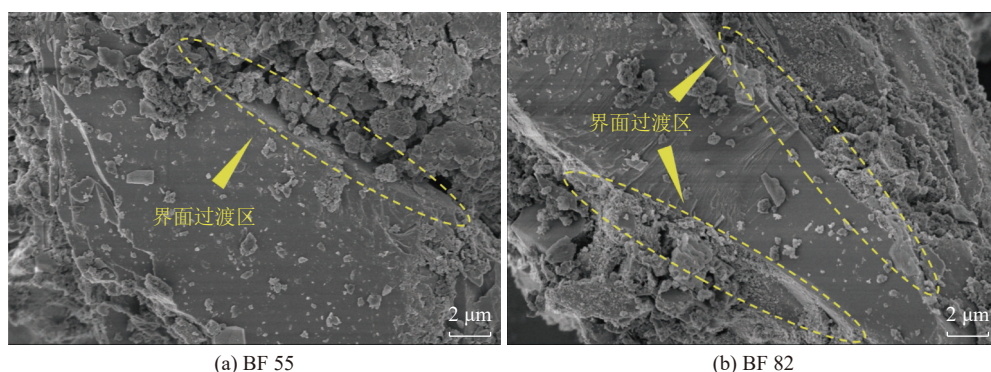


图 18 不同组界面过渡区微观形貌  
Fig.18 SEM images of interfacial transition zone

## 4 结 论

本研究以钢渣和粉煤灰为原材料,通过加入硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )以碱激发的方式制备得到钢渣-粉煤灰胶凝材料。通过设计试验研究了激发剂模数与掺入碱浓度等因素对钢渣-粉煤灰胶凝材料流动性能、力学强度与矿物组成的影响,并基于试验得出的最适激发剂参数结合前期研究制备了全固废钢渣粉煤灰基矸石胶结充填材料,探讨钢渣-粉煤灰配比对充填体宏观强度与微观结构的影响并分析其强度形成机理,得出以下结论:

1)将钢渣与粉煤灰作为胶凝材料的钙源与硅源,通过添加  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  碱激发的方式制备了固废基胶凝材料。钢渣质量占比 60%,粉煤灰质量占比 40% 时制备的砂浆试块 7 d 强度为 5.35 MPa, 28 d 为 8.71 MPa,养护后强度增幅 62.8 %。

2)钢渣-粉煤灰碱激发胶凝材料的抗压强度随激发剂模数的增加呈现先增加后减小,随激发剂浓度增加而增加。在模数为 2.0,掺入激发剂碱当量 6% 下 7 d 龄期强度达到 10.33 MPa, 28 d 强度达到 18.75 MPa。当碱当量大于 8% 时对胶凝材料强度的提升效果不明显,仅为 5.7% 与 9.1%,选用模数为

1.75,添加碱当量为 8% 的激发剂可以满足充填材料的制备需求。

3)通过最优激发剂参数制备的矸石胶结充填材料抗压强度随钢渣掺量的提高先增加后减小,流动性随钢渣用量的增加而减小;当钢渣占胶结剂质量 80%,煤矸石:钢渣:粉煤灰:水的质量配比为 5:4:1:2 时充填材料的 7 d 与 28 d 抗压强度分别达到 1.80 MPa 与 2.94 MPa,充填料浆的坍落度为 144 mm,扩展度为 306 mm。

4)对充填材料的微观测试表明,碱性激发剂不仅可以促进钢渣与粉煤灰玻璃体解离并发生聚合反应生成硅酸盐凝胶充实充填体内部,构成充填体强度基础,也可以使煤矸石表面与胶凝材料发生水化反应,强化界面过渡区以进一步提高充填体抗压强度。

## 参考文献(References):

- [1] 钱鸣高,许家林,王家臣.再论煤炭的科学开采[J].煤炭学报,2018,43(1):1-13.  
QIAN Minggao, XU Jialin, WANG Jiachen. Further on the sustainable mining of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 1-13.

- [2] 朱磊, 古文哲, 宋天奇, 等. 采空区煤矸石浆体充填技术研究进展与展望[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 143–154.  
ZHU Lei, GU Wenzhe, SONG Tianqi, et al. Research progress and prospect of coal gangue slurry backfilling technology in goaf[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(2): 143–154.
- [3] PEDRO M P S, SAMUEL C M, MERCEDES D G C, et al. Use of fly ash in the production of geopolymers: A literature review[J]. *Innovative Infrastructure Solutions*, 2022, 7(3): 236.
- [4] FENG J W, ZHANG Z Y, GUAN W M, et al. Review of the backfill materials in Chinese underground coal mining[J]. *Minerals*, 2023, 13(4): 473.
- [5] WANG Y M, HUANG Y C, HAO Y X. Experimental study and application of rheological properties of coal gangue-fly ash backfill slurry[J]. *Processes*, 2020, 8(3): 284.
- [6] 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.
- [7] ZHAO J H, YAN P Y, WANG D M. Research on mineral characteristics of converter steel slag and its comprehensive utilization of internal and external recycle[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156: 50–61.
- [8] 吴跃东, 彭霖, 吴龙, 等. 国内外钢渣处理与资源化利用技术发展现状综述[J]. 环境工程, 2021, 39(1): 161–165.  
WU Yuedong, PENG Ben, WU Long, et al. Review on global development of treatment and utilization of steel slag[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(1): 161–165.
- [9] 宋文龙. 山西省绿色煤炭资源评价与分布特征研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(8): 62–68.  
SONG Wenlong. Evaluation and distribution characteristics of green coal resources in Shanxi province[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(8): 62–68.
- [10] 吴海滨, 姚茜, 申远, 等. “双碳”背景下的山西省钢铁行业低碳发展路径[J]. 当代化工研究, 2023(4): 184–187.  
WU Haibin, YAO Qian, SHEN Yuan, et al. Low-carbon development path of Shanxi's steel industry under the background of double carbon[J]. Modern Chemical Research, 2023(4): 184–187.
- [11] 胡文, 倪文, 张静文. 高掺量钢渣无熟料体系制备全尾砂胶结充填料[J]. 金属矿山, 2012(10): 165–168.  
HU Wen, NI Wen, ZHANG Jingwen. Preparation of whole-tailings paste backfilling material with high steel slag content and none clinker aggregate[J]. Metal Mine, 2012(10): 165–168.
- [12] XIAO B L, HUANG H T, ZHANG J Y. A green sintering-free binder material with high-volumetric steel slag dosage for mine backfill[J]. *Minerals*, 2022, 12(8): 1036.
- [13] 董越, 杨志强, 高谦. 钢渣取代量对复合充填胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2967–2972, 2979.  
DONG Yue, YANG Zhiqiang, GAO Qian. Effect of steel slag substitution on the properties of composite cementitious backfill material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(9): 2967–2972, 2979.
- [14] 朱明, 胡曙光, 丁庆军. 钢渣用作水泥基材料的问题研讨[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(6): 48–51, 65.  
ZHU Ming, HU Shuguang, DING Qingjun. Investigation on applying steel slag to cementbased materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(6): 48–51, 65.
- [15] DAI X D, AYDIN S, YARDIMCI M Y, et al. Early age reaction, rheological properties and pore solution chemistry of NaOH-activated slag mixtures[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 133: 104715.
- [16] 刘奎生, 段劲松, 孙建伟. 不同碱性环境对转炉钢渣水化和微观结构的影响[J]. 电子显微学报, 2021, 40(6): 687–694.  
LIU Kuisheng, DUAN Jinsong, SUN Jianwei. Effect of different alkaline environment on the hydration and microstructure of converter steel slag[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2021, 40(6): 687–694.
- [17] LIU Z, ZHANG D W, LI L, et al. Microstructure and phase evolution of alkali-activated steel slag during early age[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 204: 158–165.
- [18] DUAN S Y, LIAO H Q, CHENG F Q, et al. Investigation into the synergistic effects in hydrated gelling systems containing fly ash, desulfurization gypsum and steel slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187: 1113–1120.
- [19] MA F, ZHOU L Z, LUO Y, et al. The mechanism of pristine steel slag for boosted performance of fly ash-based geopolymers[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022, 99(8): 100602.
- [20] GUO X L, YANG J Y. Intrinsic properties and micro-crack characteristics of ultra-high toughness fly ash/steel slag based geopolymer[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 230: 116965.
- [21] 张西玲, 郭海峰, 汤子奇, 等. 钢渣微粉-粉煤灰地质聚合物性能研究及微观结构分析[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(12): 4044–4051.  
ZHANG Xiling, GUO Haifeng, TANG Ziqi, et al. Properties and microstructure of steel slag powder-fly ash based geopolymer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(12): 4044–4051.
- [22] 吴其胜, 李玉寿, 李玉华. 复合碱组分对矿渣粉煤灰碱胶凝材料性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2001, 15(2): 22–24.  
WU Qisheng, LI Yushou, LI Yuhua. Influence of compound alkali on the performance of alkali activated cement with the slag and fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2001, 15(2): 22–24.
- [23] 李晓磊, 杜献杰, 冯国瑞, 等. 水泥-粉煤灰基矸石胶结充填体破坏特征及强度形成机制[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(5): 36–45.  
LI Xiaolei, DU Xianjie, FENG Guorui, et al. Failure characteristics and strength formation mechanism of cement-fly ash based cemented gangue backfill[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(5): 36–45.
- [24] 冯国瑞, 解文硕, 郭育霞, 等. 早期受载对矸石胶结充填体力学特性及损伤破坏的影响[J]. 岩石力学与工程学报, 2022, 41(4): 775–784.



- FENG Guorui, XIE Wenshuo, GUO Yuxia, et al. Effect of early load on mechanical properties and damage of cemented gangue backfill[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2022, 41(4): 775–784.
- [25] WANG X X, GUO Y X, FENG G R, et al. Rheological and mechanical performance analysis and proportion optimization of cemented gangue backfill materials based on response surface methodology[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, 30(58): 122482–122496.
- [26] HOU J W, CHEN Z M, LIU J X. Hydration activity and expansibility model for the RO phase in steel slag[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, 51(4): 1697–1704.
- [27] LIN Y, YI Y R, FANG M H, et al. Prediction model for  $\text{SiO}_2$  activity in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  quaternary slag system[J]. *Minerals*, 2023, 13(4): 509.
- [28] ZHONG J X, CAO L Y, LI M, et al. Mechanical properties and durability of alkali-activated steel slag-blastfurnace slag cement[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2023, 30(7): 1342–1355.
- [29] 马宏强, 易成, 陈宏宇, 等. 碱激发煤矸石-矿渣胶凝材料的性能和胶结机理[J]. *材料研究学报*, 2018, 32(12): 898–904.
- MA Hongqiang, YI Cheng, CHEN Hongyu, et al. Property and cementation mechanism of alkali-activated coal gangue-slag cementitious materials[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2018, 32(12): 898–904.
- [30] KASHANI A, PROVIS J L, QIAO G G, et al. The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 65: 583–591.
- [31] PANIAS D, GIANNOPOULOU I P, PERRAKI T. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301(1–3): 246–254.
- [32] CRIADO M, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, DE LA TORRE A G, et al. An XRD study of the effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(5): 671–679.
- [33] LIU J Y, YI C, ZHU H G, et al. Property comparison of alkali-activated carbon steel slag (CSS) and stainless steel slag (SSS) and role of blast furnace slag (BFS) chemical composition[J]. *Materials*, 2019, 12(20): 3307.
- [34] JOSEPH B, MATHEW G. Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete[J]. *Scientia Iranica*, 2012, 19(5): 1188–1194.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 杨军, 张高展, 丁庆军, 等. 铝掺杂水化硅酸钙的分子结构和力学性能[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(6): 565–571, 584.
- YANG Jun, ZHANG Gaozhan, DING Qingjun, et al. Molecular structure and mechanical properties of aluminum substituted C–S–H[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(6): 565–571, 584.
- [38] 刘继中, 赵庆新, 张津瑞, 等. 碱渣-矿渣复合胶凝材料硬化体的微观结构与组成[J]. *建筑材料学报*, 2019, 22(6): 872–877.
- LIU Jizhong, ZHAO Qingxin, ZHANG Jinrui, et al. Microstructure and composition of hardened paste of soda residue-slag complex binding materials[J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(6): 872–877.
- [39] 柴石玉, 张凌凯. 碱激发粉煤灰-钢渣粉协同固化膨胀土力学特性与微观机理研究[J]. *材料导报*, 2023, 37(S1): 269–276.
- CHAI Shiyu, ZHANG Lingkai. Study on mechanical properties and microscopic mechanism of alkali-activated fly ash-steel slag powder co-curing expansive soil[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(S1): 269–276.
- [40] 查文华, 李杰莲, 吕文芳, 等. 碱激发粉煤灰-矿渣基煤矸石透水混凝土制备及性能研究[J]. *铁道科学与工程学报*, 2025, 22(4): 1622–1634.
- ZHA Wenhua, LI Jielian, LYU Wenfang, et al. Study on preparation and properties of alkali-activated fly ash-slag based coal gangue pervious concrete[J]. *Journal of Railway Science and Engineering*, 2025, 22(4): 1622–1634.