

酸性环境中富水充填材料腐蚀及劣化机理

刘娟红[✉], 高 萌, 吴爱祥

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083
✉ 通信作者, E-mail: juanhong1966@hotmail.com.

摘 要 为了研究酸性环境对富水充填材料的影响,通过强度检测、扫描电镜、能谱分析及X射线衍射(XRD)等实验手段,分析富水充填材料在酸性环境中浸泡后的宏观性能及微观结构变化,并探讨其腐蚀及劣化机理。结果表明:富水充填材料在pH值为1和3的盐酸溶液中浸泡180 d后抗压强度比标养28 d的强度分别降低88.8%和58%。在pH值为3的硫酸溶液中浸泡后降低68%。pH值为1的硫酸溶液中浸泡后强度降为零;微观实验结果显示随着富水充填材料在硫酸溶液中浸泡时间的延长,试件内部有二水石膏生成。盐酸溶液中试件仅在pH值为1的溶液中浸泡180 d后产生二水石膏;盐酸溶液对富水充填材料的腐蚀主要为H⁺中和作用下硬化体结构的溶解腐蚀,硫酸溶液对材料的腐蚀为硬化体结构的溶解腐蚀和石膏的膨胀腐蚀;硫酸溶液对富水充填材料的腐蚀作用强于盐酸溶液。

关键词 充填材料; 硫铝酸盐; 酸溶液; 腐蚀
分类号 TD823.7

Corrosion and deterioration mechanism of water-rich filling materials in acid solution

LIU Juan-hong[✉], GAO Meng, WU Ai-xiang

School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉ Corresponding author, E-mail: juanhong1966@hotmail.com.

ABSTRACT To study the impact of acid environment on the water-rich filling materials, experimental methods including intensity detection, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to analyze the macro and micro changes of water-rich filling materials in acid environment and to discuss the corrosion and deterioration mechanism. After soaking for 180 d in hydrochloric solutions of pH 1 and pH 3, the compressive strength of the materials decreases by 88.8% and 58%, respectively, compared with that of standard curing for 28 d. After soaking in a sulfuric acid solution of pH 3, the compressive strength decreases by 68%. When the materials were soaked in a sulfuric acid solution of pH 1, the compressive strength is zero. Microscopic tests show that dihydrate gypsum is generated in the materials with the prolongation of immersion time in the sulfuric acid solution. In the hydrochloric acid solution, dihydrate gypsum is produced only in the solution of pH 1 after soaking for 180 d. The corrosion of the hydrochloric acid solution on the materials is mainly the dissolution corrosion of hardened structure with the neutralization effect of H⁺. The corrosion of the sulfuric acid solution on the materials is the dissolution corrosion of hardened structure with the neutralization effect of H⁺ and the expansion corrosion of dihydrate gypsum. The corrosive action of the sulfuric acid solution on the materials is stronger than that of the hydrochloric acid solution.

KEY WORDS filling materials; sulphoaluminates; acid solutions; corrosion

由于建筑物下压煤等因素使得相当一部分矿井的生产储量大打折扣,正常的生产秩序和采掘接替被打

乱,导致出现大量的采空区。为了解决这一问题对煤矿进行绿色开采^[1],其中最为有效的是充填开采。在

充填开采技术不断发展的过程中其核心——充填材料也在不断的发展和完善。近年来随着技术的发展,先后研制出高水材料及超高水材料,后者的水体积分数可达95%以上^[2-5]。由于具有良好的固水能力、早期强度和悬浮性,较快的凝结时间,相对稳定的生产设备^[6-7]等优点,富水充填材料(高水、超高水)具有广泛的应用空间和发展前景。

富水充填材料往往处在复杂的矿井水环境中,煤炭资源开采时,围岩和煤层中的硫化矿物会与水及氧气接触,经过微生物的催化作用及一系列复杂的化学反应,产生酸性矿井水。我国南方煤矿的矿井水pH值一般在2.5~5.8,有时甚至能达到2.0^[8]。这种酸性环境下会对富水充填材料造成严重的破坏,其硬化结晶体会发生结构分解,导致胶结充填体的主体结构破坏或失稳。目前对富水充填材料的研究^[9-15]多集中在其自身性能方面,如材料的制备及凝结硬化性能、主要

水化产物钙矾石的热稳定性,而酸性环境下富水充填材料的腐蚀及劣化机理则较少。

本文针对酸性环境,研究酸性溶液对富水充填材料腐蚀及劣化机理的影响,并利用扫描电镜、X射线衍射等微观实验手段研究材料的微观结构,并分析其劣化机理。

1 原材料及实验方法

1.1 原材料

硫铝酸盐92.5水泥:河北唐山北极熊建材有限公司生产,执行该公司企业标准Q/TBJX09-2015,其主要矿物是无水硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)和 β -型硅酸二钙($\beta-C_2S$),其化学成分见表1;石膏:二水石膏,化学成分见表2;生石灰:有效CaO质量分数>70%;缓凝剂、促凝剂、悬浮剂等;硫酸和盐酸溶液:采用浓硫酸及浓盐酸配制。

表1 硫铝酸盐水泥的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of sulphoaluminate cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	烧失量
11.58	29.12	2.83	42.52	2.31	8.65	1.1	1.89

表2 二水石膏的化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of dihydrate gypsum

CaO	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	烧失量
40.03	44.89	0.54	0.16	0.41	0.03	0.04	0.07	13.83

1.2 实验方法

1.2.1 富水充填材料制备

硫铝酸盐基富水充填材料由甲、乙料组成,甲料包括硫铝酸盐水泥、缓凝剂和悬浮剂组成,乙料包括石膏、石灰、速凝剂、早强剂和悬浮剂,水固质量比为2.0:1,分别制得甲、乙料单独浆体,混合后搅拌5 min,制得富水充填材料。

1.2.2 腐蚀环境及抗压强度测定

使用浓硫酸及浓盐酸分别配制pH值为1和3的酸溶液,将盛有酸溶液的试验箱置于室温环境下,温度为(20±2)℃。成型70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm的试件在标准养护箱中养护28 d后,分别在pH值为1和3的硫酸及盐酸溶液中浸泡28、90及180 d后测试

其抗压强度。

1.2.3 微观实验方法

取浸泡至28、90及180 d的试件切成小块后烘干,制备扫描电镜样品,采用FEI Quanta250环境扫描电镜进行实验。将烘干后的试样磨细成粉并通过80 μm的方孔筛,得到X衍射实验用样品,采用D/Max-RB旋转阳极X射线衍射仪进行实验。

2 实验结果与分析

2.1 盐酸溶液的影响

2.1.1 对强度影响

富水充填材料在pH值分别为1、3的盐酸溶液中浸泡28、90及180 d后的抗压强度见表3。

表3 浸泡在盐酸溶液中的富水充填材料强度

Table 3 Compressive strength of water-rich filling materials soaked in hydrochloric acid solutions

标养 2 h	标养 28 d	pH 1			pH 3		
		浸泡 28 d	浸泡 90 d	浸泡 180 d	浸泡 28 d	浸泡 90 d	浸泡 180 d
1.34	2.5	1.38	0.51	0.28	1.65	1.20	1.05

由表3可知,富水充填材料在pH值为1的盐酸溶

液中浸泡28 d后的强度与试件标养2 h的强度相当,

比试件标养 28 d 的强度降低 44.8% ,浸泡 180 d 后的抗压强度比试件标养 28 d 的强度降低 88.8% . 富水充填材料在 pH 值为 3 的盐酸溶液中浸泡 28 d 后的强度比试件标养 28 d 的强度降低 34% ,浸泡 180 d 后的抗

压强度降低 58% .

2. 1. 2 对微观结构的影响

富水充填材料在 pH 值分别为 1 和 3 的盐酸溶液中浸泡 28、90 及 180 d 后的电镜图见图 1 和图 2.

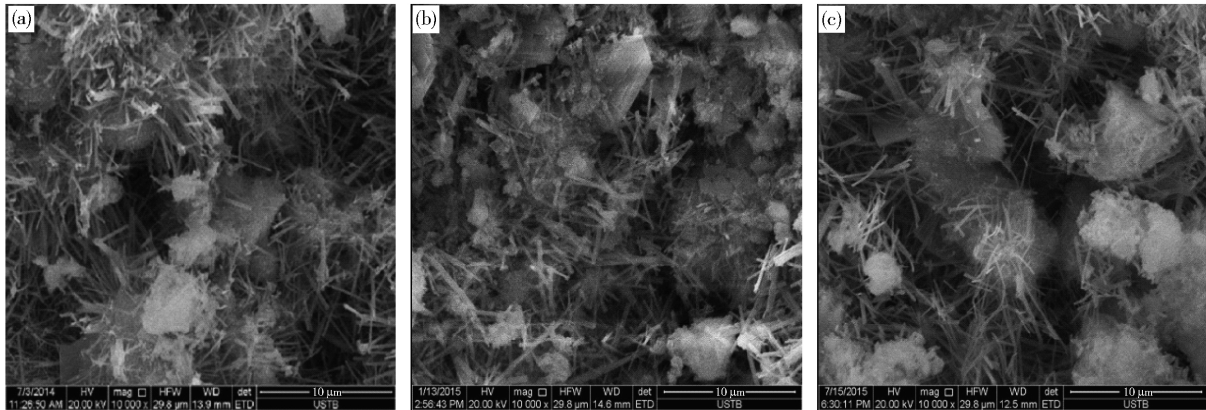


图 1 富水充填材料在 pH 值为 1 的盐酸溶液中浸泡不同时间后的扫描电镜图片. (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig. 1 SEM images of water-rich filling materials soaked in a hydrochloric acid solution of pH 1 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (b) 180 d

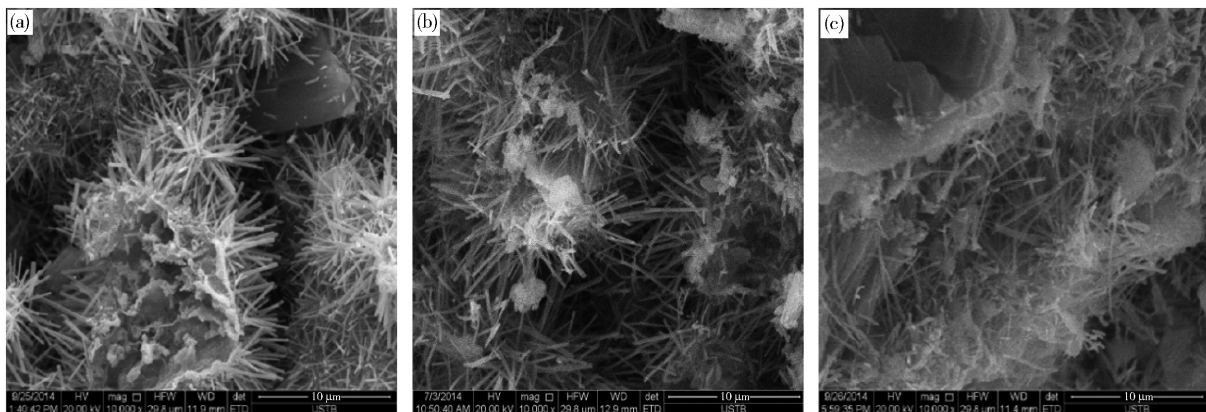


图 2 富水充填材料在 pH 值为 3 的盐酸溶液中浸泡不同时间后的扫描电镜图片. (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig. 2 SEM images of water-rich filling materials soaked in a hydrochloric acid solution of pH 3 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (b) 180 d

由图 1 (a) 可知 ,富水充填材料在 pH 值为 1 的盐酸溶液中浸泡 28 d 后 ,试件内部有大量的针状晶体生成 ,针状晶体交叉生长但大部分均较细较短 ,其中伴随有无定形物质与针状晶体相互交叉. 与图 1 (a) 相比 ,图 1 (b) 中针状晶体减少 ,团簇状的无定形物质增多. 图 1 (c) 显示富水充填材料浸泡 180 d 后 ,内部针状晶体明显减少 ,有大量的无定形物质生成 ,同时有较粗的柱状晶体生成 ,空隙增大.

图 2 (a) 显示富水充填材料在 pH 值为 3 的盐酸溶液中浸泡 28 d 后内部有大量均匀生长的针棒状晶体 ,其中伴随有少量的无定形絮凝状物质. 图 2 (b) 中针状晶体变细 ,且晶体之间的空隙变大. 当浸泡试件延长至 180 d 后 ,由于腐蚀时间较长 ,针棒状的晶体受到破坏 ,变为杂乱的交叉生长的针状晶体且其体型较短小 ,同时试件内部有部分无定形物质 ,与针状晶体交叉生长. 与图 1 相比 ,富水充填材料在 pH 为 3 的盐酸溶

液中浸泡后的受腐蚀情况较轻.

富水充填材料在 pH 值分别为 1 和 3 的盐酸溶液中浸泡 28、90 及 180 d 后的 X 射线衍射图谱见图 3 和图 4.

图 3 (a) 显示 ,富水充填材料在 pH 值为 1 的盐酸溶液中浸泡 28 d 后其主要水化产物为钙矾石 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$,高硫型水化硫铝酸钙 ,简称 AFt) ,在 $0^\circ \sim 60^\circ$ 的衍射角范围内均匀分布 ,衍射强度较强的峰均为钙矾石. 另外在 $5^\circ \sim 40^\circ$ 衍射角之间分布有衍射强度较弱的水化钙铝黄长石 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 和斜钙沸石 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ,存在单硫型水化硫铝酸钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,简称 AFm) ,并伴有其与高硫型水化硫铝酸钙的重叠峰. 浸泡 90 d 后主要水化产物为钙矾石 ,出现氯铝酸钙 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 的衍射峰 ,浸泡 180 d 后出现石膏的衍射峰 ,但其衍射强度较低.

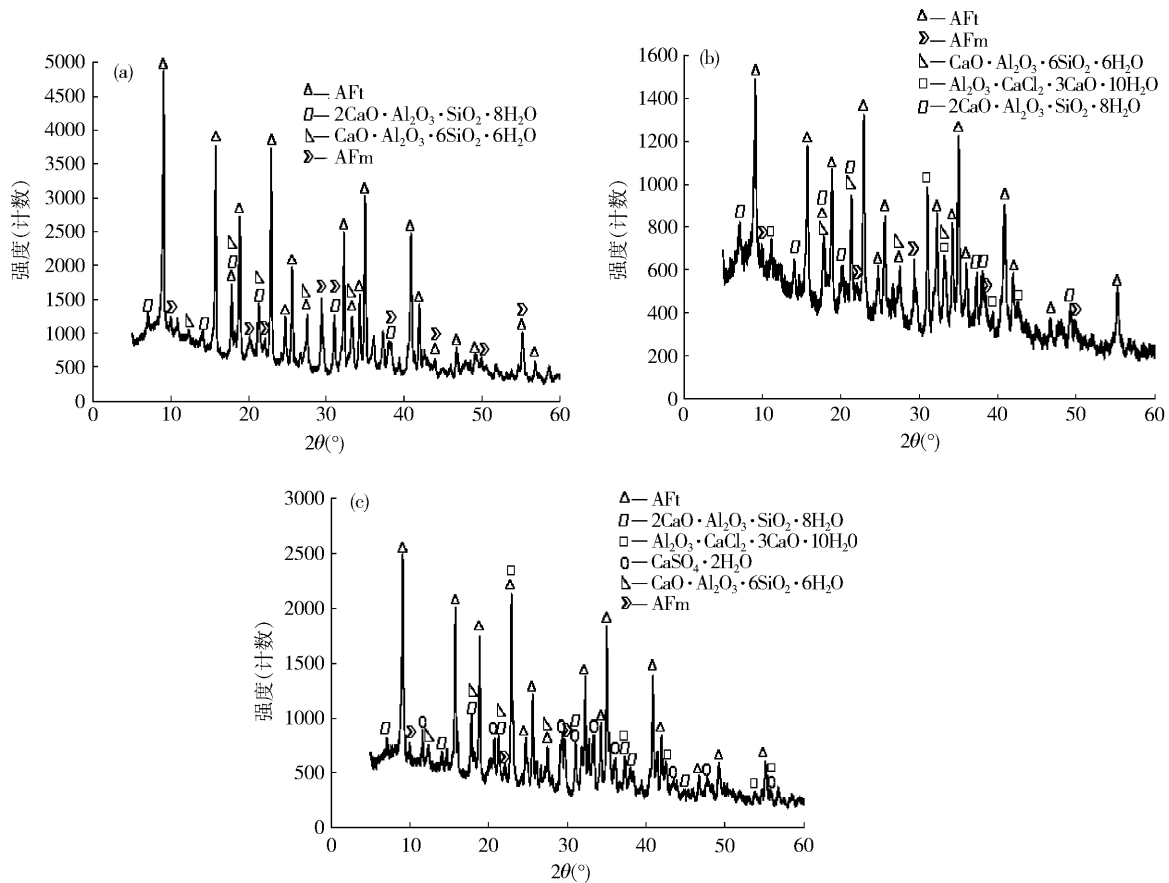


图3 富水充填材料在 pH 值为 1 的盐酸溶液中浸泡不同时间后的 X 射线衍射图. (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of water-rich filling materials soaked in a hydrochloric acid solution of pH 1 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

由图 4(a) 及图 4(b) 可知,富水充填材料在 pH 值为 3 的盐酸溶液中浸泡 28 d 及 90 d 后,衍射强度较高的峰均为钙矾石,试件主要水化产物为钙矾石(高硫型水化硫铝酸钙),同时存在低硫型水化硫铝酸钙、水化钙铝黄长石及斜钙沸石的衍射峰,其中低硫型水化硫铝酸钙在 30°附近衍射峰较强,并伴其有与钙矾石的重叠峰.当富水充填材料浸泡至 180 d 时,其水化产物种类未发生变化,主要水化产物仍为钙

矾石.图 3 中富水充填材料在 pH 值为 1 的盐酸溶液中浸泡至 90 d 便出现次氯酸钙,在 pH 值为 3 的溶液中浸泡 180 d 后才出现次氯酸钙,且未生成氯铝酸钙.

2.2 硫酸溶液的影响

2.2.1 对强度影响

富水充填材料在 pH 值分别为 1 和 3 的硫酸溶液中浸泡 28、90 及 180 d 后的抗压强度见表 4.

表 4 浸泡在硫酸溶液中的富水充填材料强度

Table 4 Compressive strength of water-rich filling materials in sulfuric acid solutions

MPa

标养 2 h	标养 28 d	pH 1			pH 3		
		浸泡 28 d	浸泡 90 d	浸泡 180 d	浸泡 28 d	浸泡 90 d	浸泡 180 d
1.34	2.5	1.39	0.25	0	1.56	1.41	0.8

由表 4 可知,富水充填材料在 pH 值为 1 的硫酸溶液中浸泡 28 d 后的强度与试件标养 2 h 的强度相当,比试件标养 28 d 的强度降低 44.4%,随浸泡时间延长,试件抗压强度急剧下降,浸泡 180 d 后抗压强度为零.富水充填材料在 pH 值为 3 的硫酸溶液中浸泡 28 d 后的强度比试件标养 28 d 的强度降低 37.6%,浸泡 180 d 后的抗压强度降低 68%.

2.2.2 对微观结构的影响

富水充填材料在 pH 值分别为 1 和 3 的硫酸溶液中浸泡 28、90 及 180 d 后的电镜图片见图 5 和图 6.

图 5(a) 显示富水充填材料在 pH 值为 1 的硫酸溶液中浸泡 28 d 后,试件内部有大量针棒状晶体生成,这些针棒状晶体呈花簇状向周围生长,相互交织在一起,其间分布有未水化的片状物质,有少量针棒状晶体

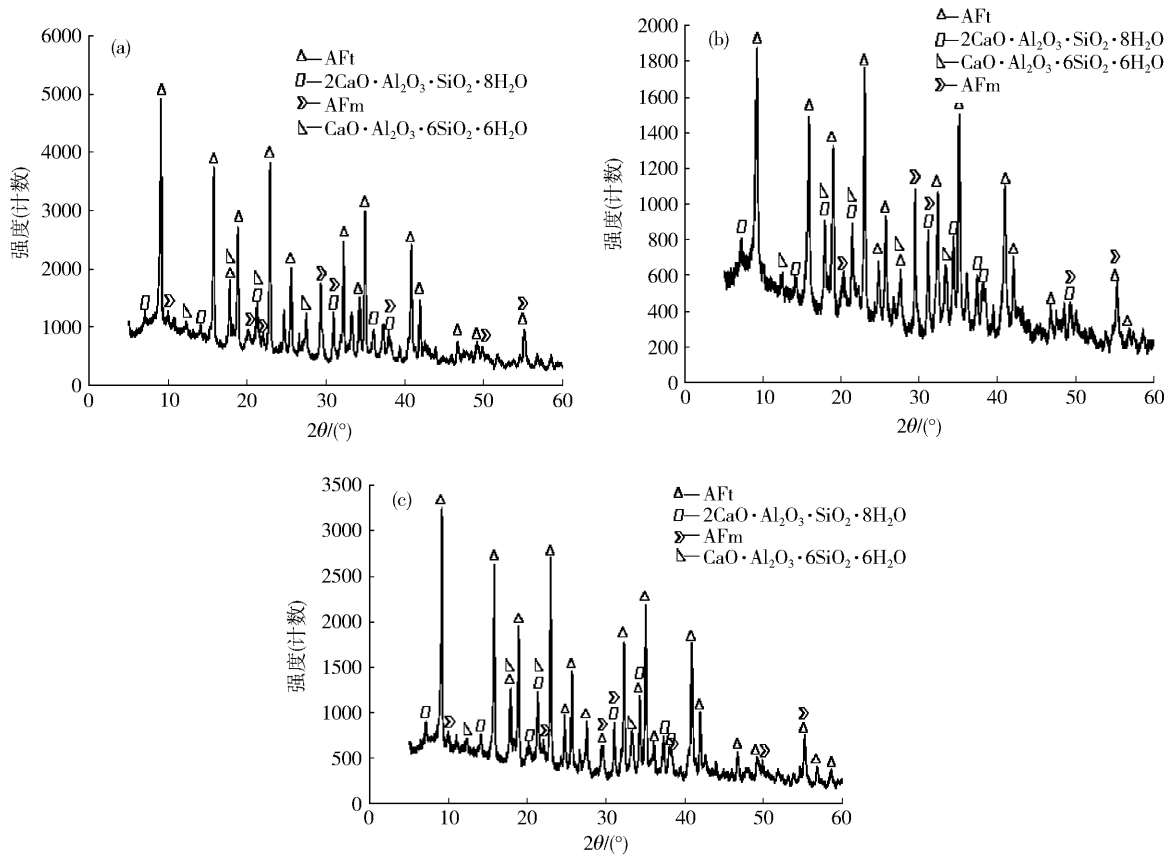


图 4 富水充填材料在 pH 值为 3 的盐酸溶液中浸泡不同时间后的 X 射线衍射图. (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of water-rich filling materials soaked in hydrochloric acid solution with pH value of 3 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

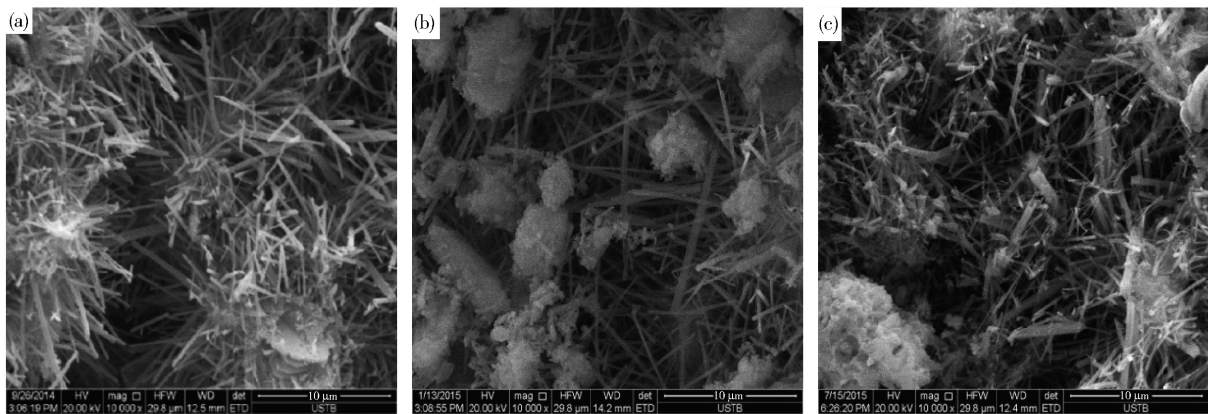


图 5 富水充填材料在 pH 值为 1 的硫酸溶液中浸泡不同时间后的扫描电镜图片. (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig. 5 SEM images of water-rich filling materials soaked in a sulfuric acid solution of pH 1 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

呈现较粗的柱状. 图 5 (b) 显示试件浸泡 90 d 后, 钙矾石数量逐渐减少, 水化产物中有部分较粗壮的柱状晶体. 浸泡 180 d 后针棒状晶体大幅度减少, 且晶体变细, 生长无规律, 不再呈现放射状生长, 柱状晶体增多.

由图 6 (a) 可知, 富水充填材料在 pH 值为 3 的硫酸溶液中浸泡 28 d 后水化产物主要为针棒状晶体, 晶体较细, 呈放射状生长, 中间生长有团簇状絮凝物质. 富水充填材料在溶液中浸泡 90 d 后, 试件内部开始有

柱状晶体生成. 当试件在溶液中浸泡 180 d 后较细的针状晶体减少, 较粗的柱状晶体增多, 两种晶体相互交叉, 无规律生长, 其间有絮状物产生, 与图 6 (b) 比较, 针状晶体数量较多, 晶体较细.

富水充填材料在 pH 值分别为 1 和 3 的硫酸溶液中浸泡 28 d、90 d 及 180 d 后的 X 射线衍射图谱见图 7 和图 8.

由图 7 (a) 可知, 富水充填材料在 pH 值为 1 的硫

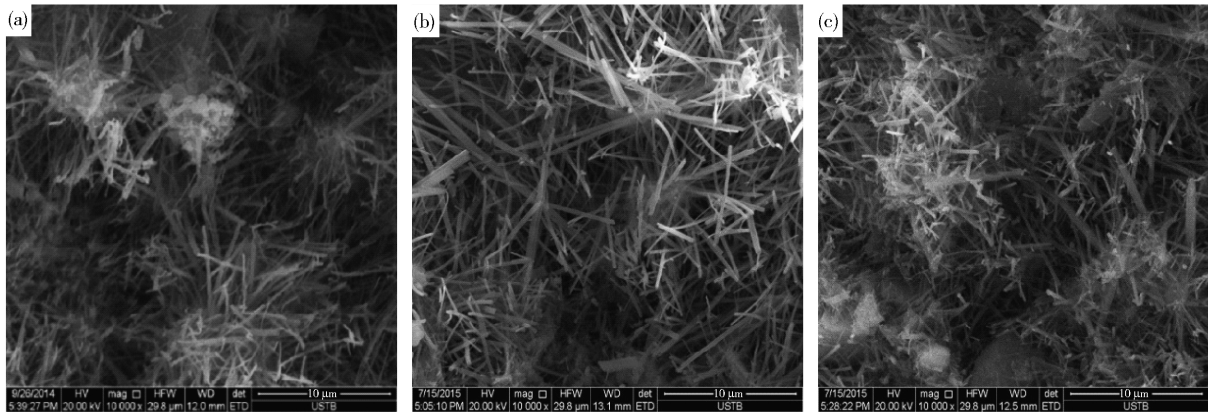


图6 富水充填材料在 pH 值为 3 的硫酸溶液中浸泡不同时间后的扫描电镜图片 . (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig.6 SEM images of water-rich filling materials soaked in a sulfuric acid solution of pH 3 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

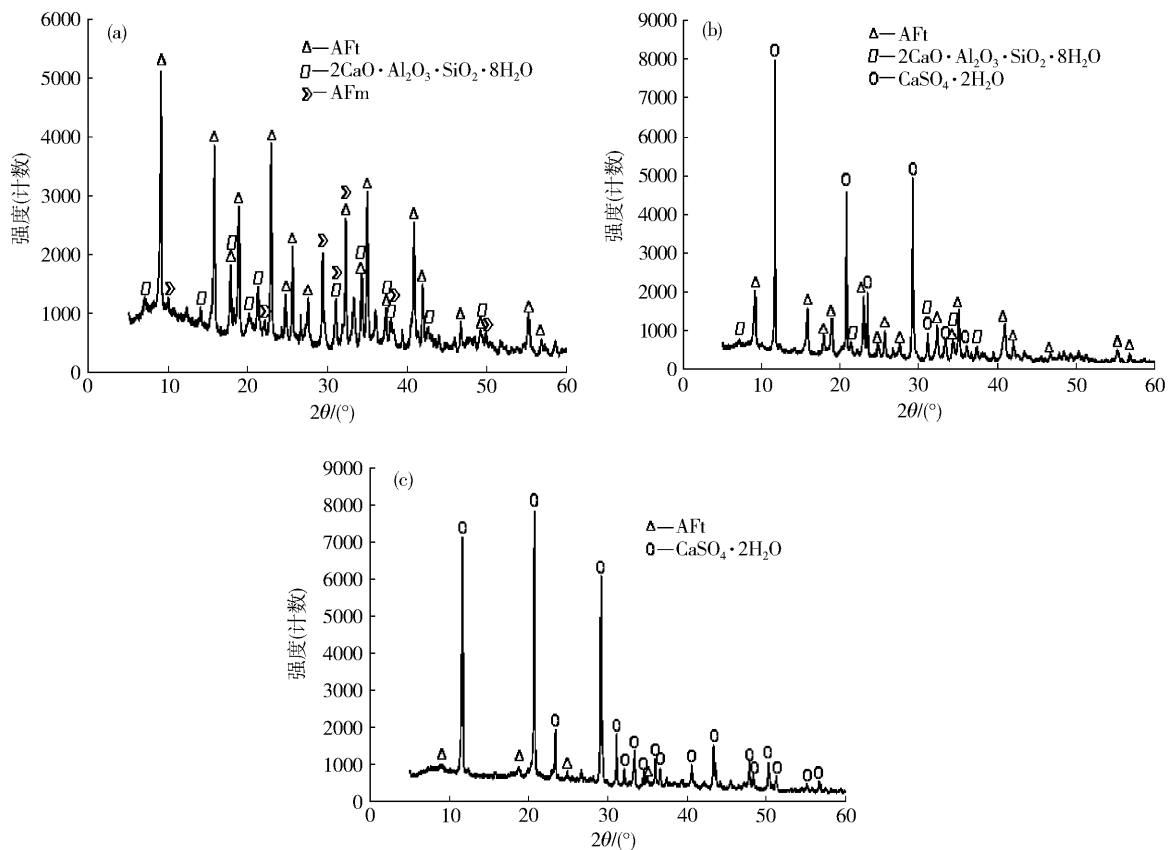


图7 富水充填材料在 pH 值为 1 的硫酸溶液中浸泡不同时间后的 X 射线衍射图 . (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig.7 X-ray diffraction patterns of water-rich filling materials soaked in a sulfuric acid solution of pH 1 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

酸溶液中浸泡 28 d 后 X 射线衍射图谱中衍射强度较高的峰均为钙矾石,其主要水化产物为钙矾石,另外有水化钙铝黄长石、单硫型水化硫铝酸钙和石膏生成,存在单硫型水化硫铝酸钙与钙矾石及石膏与钙矾石的重叠峰.图 7(b) 显示试件浸泡 90 d 后的 X 射线衍射图谱在 10°~30° 衍射角之间存在三条衍射强度较强的石膏的衍射峰,钙矾石的衍射峰大幅度减少且衍射强度降低.图 7(c) 中,当试件浸泡至 180 d 后,只存在二

水石膏和钙矾石的衍射峰,石膏衍射峰的衍射强度继续增大,衍射峰数量增多,钙矾石衍射峰只有四条,且衍射强度非常弱.

图 8(a) 中,富水充填材料在 pH 值为 3 的硫酸溶液中浸泡 28 d 后, X 射线衍射图谱中衍射强度较高的衍射峰均为钙矾石,其主要水化产物为钙矾石、水化钙铝黄长石及低硫型水化硫铝酸钙,其中存在水化钙铝黄长石和钙矾石及低硫型水化硫铝酸钙和钙矾石的重

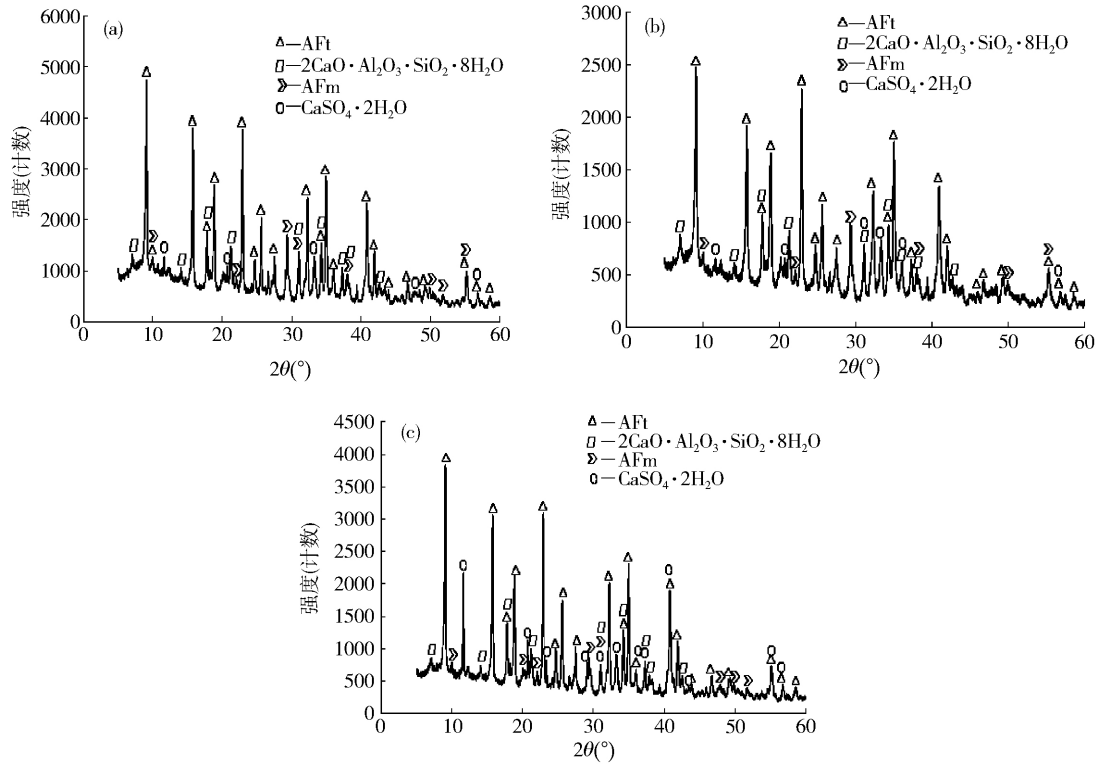


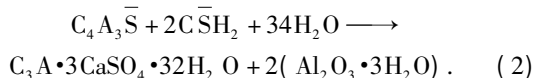
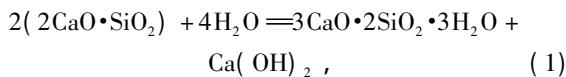
图 8 富水充填材料在 pH 值为 3 的硫酸溶液中浸泡不同时间后的 X 射线衍射图. (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of water-rich filling materials soaked in a sulfuric acid solution of pH 1 for different time: (a) 28 d; (b) 90 d; (c) 180 d

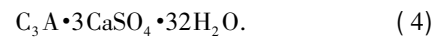
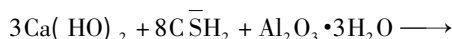
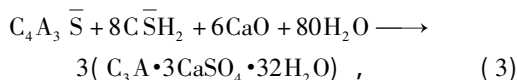
叠峰. 图 8 (b) 中主要衍射峰仍然为钙矾石的衍射峰, 另有衍射强度相对较低的水化钙铝黄长石、低硫型水化硫铝酸钙和二水石膏的衍射峰. 图 8 (c) 中水化产物与图 8 (b) 相同, 主要衍射峰仍为钙矾石, 但二水石膏的衍射峰增多, 12° 衍射角附近的衍射峰强度明显增大.

3 机理分析

富水充填材料的主要水化产物为钙矾石^[16], 其强度由钙矾石提供. 硫铝酸盐水泥主要成分为无水硫铝酸钙和硅酸二钙, 在水化过程中生成钙矾石和两种凝胶(铝酸凝胶和水化硅酸钙凝胶), 铝酸盐凝胶和硅酸钙凝胶对钙矾石有良好的胶结作用, 可使固体结构更加密实, 其水化反应方程式^[17]如下:

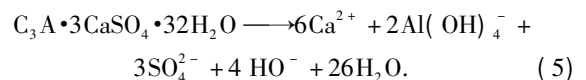


由于硫铝酸盐水泥基富水充填材料中含有大量的石膏和石灰, 在水化过程中还会发生如下反应:

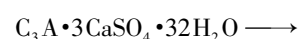
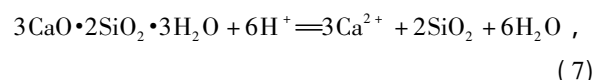
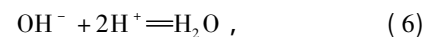


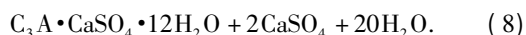
对在酸溶液中浸泡后的富水充填材料进行强度检测发现, 浸泡 180 d 后试件抗压强度大幅度降低, 浸泡于 pH 值为 1 的硫酸溶液中的试件强度甚至将为零, 说明在酸溶液中浸泡后, 为富水充填材料提供强度的钙矾石遭到了严重破坏.

富水充填材料水化后生成大量的钙矾石, 试件浸泡在酸溶液中时其内部的钙矾石会电离出 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} ^[18], 具体反应如下:



富水充填材料在酸溶液中浸泡后, 酸性介质首先与 OH^- 发生中和反应, 生成易溶于水的物质及非凝胶性物质, 富水充填材料碱度急剧降低, 发生由外而内的逐层破坏^[19-21]. 试件碱度不断降低, 为了平衡碱度上述反应会不断进行, 导致钙矾石、水化硅酸钙等水化产物失去稳定性, 继而水解、溶出, 具有孔隙结构的胶凝体系遭到破坏^[22], 试件抗压强度不断下降. 具体反应式如下:





当富水充填材料浸泡在盐酸溶液中时,会同时发生氯离子的侵蚀, Cl^- 进入试件内部后会与中和反应后流失的 Ca^{2+} 反应,生成氯化钙,同时与水化产物钙矾石反应生成氯铝酸钙及石膏。由于氯铝酸钙的溶解度较低,且密度较高^[23],因而其体积膨胀相对较小,因此盐酸对富水充填材料的腐蚀主要为 H^+ 中和作用下造成的硬化体结构的溶解腐蚀。

富水充填材料在硫酸溶液中浸泡时受到 H^+ 与 SO_4^{2-} 离子的双重腐蚀,即 H^+ 侵蚀引起的硬化体结构的溶解腐蚀和石膏引起的膨胀腐蚀。 H^+ 进入试件内部发生中和反应后,造成试件内部游离钙离子的增加,继而与 SO_4^{2-} 发生如下反应:



材料表面发生中性反应后孔径增大,有利于 H^+ 与 SO_4^{2-} 进一步侵入,此时由于 SO_4^{2-} 的渗透,试件内部生成结晶盐。随着浸泡时间的延长,侵入到试件内部的 H^+ 与 SO_4^{2-} 增多,透过中和反应后剩余的低溶性反应产物残留层^[24]继续与内部的水泥浆体发生上述反应。硫酸溶液中有足够的 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 发生反应,此时腐蚀层中的无胶凝性物质增多,腐蚀产物 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 也继续增多,改变了材料中的矿物组成和晶体结构,导致材料体积逐渐增大,最终破坏。

4 结论

(1) 富水充填材料在酸溶液中浸泡后抗压强度随浸泡时间增长逐渐降低,浸泡180 d后,pH值分别为1和3的盐酸溶液中的试件强度比标养28 d的强度降低88.8%和58%,浸泡在pH值为3的硫酸溶液中的试件强度降低68%,pH值为1的硫酸溶液中浸泡后强度降为零。

(2) 微观实验结果显示,富水充填材料在pH值为1的盐酸溶液中浸泡180 d后有少量二水石膏生成;试件在pH值为1的硫酸溶液中浸泡28 d后便生成二水石膏,且数量随浸泡时间延长而增多,钙矾石数量大大减少,浸泡180 d后水化产物几乎全为二水石膏。

(3) 酸溶液环境会造成钙矾石的不稳定并促进其分解溶蚀;盐酸溶液对富水充填材料的腐蚀主要是 H^+ 中和作用引起的硬化体结构的溶解腐蚀, Cl^- 的交叉腐蚀作用较弱;硫酸溶液对材料的腐蚀是 H^+ 和 SO_4^{2-} 的共同作用,包括硬化体结构的溶解腐蚀和石膏的膨胀腐蚀。硫酸溶液对富水充填材料的腐蚀作用强于盐酸溶液。

参 考 文 献

[1] Qian M G, Xu J L, Miao X X. Green technique in coal mining. *J*

China Univ Min Technol, 2003, 32(4): 343

(钱鸣高,许家林,缪协兴. 煤矿绿色开采技术. 中国矿业大学学报, 2003, 32(4): 343)

- [2] Feng G M, Ding Y, Zhu H J, et al. Experimental research on a superhigh-water packing material for mining and its micromorphology. *J China Univ Min Technol*, 2010, 39(6): 813
(冯光明,丁玉,朱红菊,等. 矿用超高水充填材料及其结构的实验研究. 中国矿业大学学报, 2010, 39(6): 813)
- [3] Feng G M. *Research on the Super High-water Packing Material and Filling Mining Technology and Their Application* [Dissertation]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2009.
(冯光明. 超高水充填材料及其充填开采技术研究与应[学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2009)
- [4] Feng G M, Sun C D, Wang C Z, et al. Research on goaf filling methods with super high-water material. *J China Coal Soc*, 2010, 35(12): 1963
(冯光明,孙春东,王成真,等. 超高水材料采空区充填方法研究. 煤炭学报, 2010, 35(12): 1963)
- [5] Ding Y, Feng G M, Wang C Z. Experimental research on basic properties of superhigh-water packing material. *J China Coal Soc*, 2011, 36(7): 1087
(丁玉,冯光明,王成真. 超高水充填材料基本性能实验研究. 煤炭学报, 2011, 36(7): 1087)
- [6] Sun H H, Liu W Y, Yang B G. Application and progress of high water consolidation filling technology // *The Fourth National Filling Mining Conference*. Beijing, 1999: 373
(孙恒虎,刘文永,杨宝贵. 高水固结充填技术的应用研究与进展//第四届全国充填采矿会议论文集. 北京, 1999: 373)
- [7] Sun H H, Liu W Y, Huang Y C, et al. The use of high-water rapid-solidifying material as backfill binder and its application in metal mines // *Sixth International Symposium on Mining with Backfill*. Brisbane, 1998: 21
- [8] Sun L Q. The harm and control of acid mine water. *Coal Technol*, 2007, 26(12): 53
(孙立勤. 酸性矿井水的危害及防治. 煤炭技术, 2007, 26(12): 53)
- [9] Zhang W S, Li B X, Zhou M K. High water slurry filling material of gel structure and stability. *Chin J Nonferrous Met*, 1998, 8(Suppl 2): 185
(张文生,李北星,周明凯. 高水充填材料的凝胶、浆体结构和稳定性. 中国有色金属学报, 1998, 8(增刊2): 185)
- [10] Peng M X, Jiang J H, Zhang X, et al. Effect of composition on the performance and microstructures of mining high-water solidified materials. *Min Eng Res*, 2011, 26(3): 56
(彭美勋,蒋建宏,张欣,等. 矿用高水材料的组分对其性能与微结构的影响. 矿业工程研究, 2011, 26(3): 56)
- [11] Song C Y, Chen K P, Wang H. The mechanism of hydration and hardening reaction of high-water material. *Bull Mineral Pet Geochem*, 1999, 18(4): 261
(宋存义,陈克丕,汪辉. 高水材料的水化硬化反应机理的研究. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 261)
- [12] Zhang H B, Liu C F, Feng D D, et al. Research on compression strength of stowing material with high-water content. *Coal Min Technol*, 2012, 17(5): 14

- (张海波,刘春风,冯丹丹,等. 高水充填材料抗压强度研究. 煤矿开采,2012,17(5):14)
- [13] Si Z M. Study on cementing materials with high content water and rapid solid reaction. *J Shandong Inst Build Mater*,1996,10(3):72
(司志明. 高水材料的性能研究及其水化硬化机理探讨. 山东建材学院学报,1996,10(3):72)
- [14] Zhou M K,Zhang W S,Li B X. Properties of rapid setting and solidifying material with high water content and investigation on its hardening mechanism. *J Wuhan Univ Technol*,1998,20(4):18
(周明凯,张文生,李北星. 高水速凝固结材料性能和硬化机理研究. 武汉工业大学学报,1998,20(4):18)
- [15] Li J H,Wang Z,Zhou L X,et al. Study on the strength and microstructure of sulpholuminate cement-based material with high water content. *Mater Sci Technol*,2004,12(1):8
(李家和,王政,周丽雪,等. 硫铝酸盐基高水材料强度与微观结构研究. 材料科学与工艺,2004,12(1):8)
- [16] Cody A M, Lee H, Codya R D, et al. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$. *Cem Concr Res*,2004,34(5):869
- [17] Gao M, Liu J H, Wu A X. Corrosion and deterioration mechanism of water-rich filling materials in carbonate solutions. *Chin J Eng*,2015,37(8):976
(高萌,刘娟红,吴爱祥. 碳酸盐溶液中富水充填材料的腐蚀及劣化机理. 工程科学学报,2015,37(8):976)
- [18] Ding T. *Study on the Structure Identification of Thaumasite* [Dissertation]. Yantan: Yantai University,2014
(丁天. 碳硫硅钙石结构鉴定及特性研究[学位论文]. 烟台:烟台大学,2014)
- [19] Okochi H, Kameda H, Hasegawa S, et al. Deterioration of concrete structures by acid deposition—an assessment of the role of rain water on deterioration by laboratory and field exposure experiments using mortar specimens. *Atmos Environ*,2000,34(18):2937
- [20] Hong Y, Qiu F R, Lin C J. Corrosion mechanism of concrete and new protection methods. *Corros Sci Prot Technol*,2001,13(5):156
(洪彦,邱富荣,林昌健. 混凝土的腐蚀机理与新型防护方法. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(3):156)
- [21] Shi C J, Stegemann J A. Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cem Concr Res*,2000,30(5):803
- [22] Gao L. *Experimental Study on Concrete Durability under Carbonation and Acid Rain Corrosion* [Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology,2008
(高丽. 碳化和酸雨共同作用下混凝土耐久性的实验研究[学位论文]. 西安:西安建筑科技大学,2008)
- [23] Sun Q, Li X L, Wei X, et al. Experimental study on the influence of mine water corrosion over filling paste strength. *Bull Chin Ceram Soc*,2015,34(5):1246
(孙琦,李喜林,卫星,等. 矿井水腐蚀对充填膏体强度影响的试验研究. 硅酸盐通报,2015,34(5):1246)
- [24] Liu J L. *Experimental Study on Macro-Meso Compressive Property of Concrete Exposed to Simulated Acid Rain Environment* [Dissertation]. Dalian: Dalian Maritime University,2009
(刘江林. 酸雨环境下混凝土宏观受压性能实验研究[学位论文]. 大连:大连海事大学,2009)