

DOI: 10.16285/j.rsm.2021.0541

相变储能充填体孔隙结构及强度劣化机制研究

金爱兵^{1,2}, 巨有^{1,2}, 孙浩^{1,2}, 赵怡晴^{1,2}, 李海^{1,2}, 张舟^{1,2}, 陆通^{1,2}

(1. 北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083; 2. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要: 为探究相变储能充填体孔隙结构特征及其对充填体强度劣化的影响, 以硬脂酸丁酯为相变材料, 膨胀珍珠岩为吸附介质制备复合相变材料, 将其与水泥、尾砂混合制备不同复合相变材料添加量的相变储能充填体, 并采用 CT (电子计算机断层) 扫描、MRI (核磁共振成像) 分析、单轴压缩试验等方法得到不同添加量相变储能充填体的强度特征和结构特征, 分析其影响机制。研究表明: (1) 相变储能充填体孔隙率随添加量增大逐渐增大, 其中大孔孔隙率近似线性增加, 大孔占比逐渐增加, 孔隙趋近球体。(2) 随着相变材料添加量增加, 充填体连通性增大, 孔喉长度增加, 大孔径孔隙数量增多, 孔喉配位数集中在 5 以下, 分形维数先下降再大幅上升, 孔隙分布复杂。(3) 当复合相变材料的添加量为 5% 时, 受大孔隙及孔隙连通性增大的影响, 充填体单轴抗压强度下降了 30.2%; 当复合相变材料的添加量为 10% 时, 孔径分布趋于均匀, 充填体单轴抗压强度下降了 48.9%。

关键词: 相变材料; 充填体; 孔隙特征; CT 扫描; 核磁共振成像; 单轴抗压强度

中图分类号: TD 803

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2021) 10-2623-11

Pore structure and strength deterioration mechanism of phase change energy storage backfill

JIN Ai-bing^{1,2}, JU You^{1,2}, SUN Hao^{1,2}, ZHAO Yi-qing^{1,2}, LI Hai^{1,2}, ZHANG Zhou^{1,2}, LU Tong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Efficient Mining and Safety of Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to explore the pore structure characteristics of phase change energy storage backfill and their influence on the strength deterioration of backfill, a composite phase change material was prepared with butyl stearate as the phase change material and expanded perlite as the adsorption medium. Cement and tailings were mixed to prepare backfills with different additive amounts of the composite phase change material. The strength and structure characteristics of the phase change energy storage backfill with different addition amounts were obtained by using the methods of CT (computer tomography) scanning, MRI (magnetic resonance imaging) analysis, and uniaxial compression test, and the influence mechanism was analyzed. The results show that: i) The porosity of phase change energy storage backfill increases gradually with the increase of the addition amount. The macropore porosity increases approximately linearly, the proportion of macropores increases gradually, and the pores approximate to sphere. ii) With the increase of the amount of phase change material, the connectivity of the backfill increases, the pore throat length increases, and the number of macropores increases. The pore throat coordination number is concentrated below 5, and the fractal dimension decreases first and then increases significantly, resulting in complex pore distribution. iii) With 5% additive amount, the uniaxial compressive strength of backfill decreases by 30.2% due to the increase of macropores and pore connectivity. With 10% additive amount, the pore size distribution becomes uniform and the uniaxial compressive strength decreases by 48.9%.

Keywords: phase change materials; backfill; pore characteristics; CT scan; magnetic resonance imaging; uniaxial compressive strength

1 引言

将相变材料加入充填料浆中均匀搅拌制成的相

变储能充填体可改善深井高地温环境^[1-2], 具有良好的储热性能, 但其强度会随复合相变材料的添加量的增加而严重劣化^[3-6]。由于充填体用于矿山需满足

收稿日期: 2021-04-13

修回日期: 2021-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(No. 52004017); 中国博士后科学基金(No. 2020M670138); 中央高校基本科研业务费专项资金(No. FRF-TP-19-026A1)。This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (52004017), the China Postdoctoral Science Foundation Project (2020M670138) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities Project (FRF-TP-19-026A1).

第一作者简介: 金爱兵, 男, 1974 年生, 博士, 教授, 主要从事岩石力学与工程方面的教学与研究工作。E-mail: jinaibing@ustb.edu.cn

通讯作者: 孙浩, 男, 1992 年生, 博士, 讲师, 主要从事采矿工艺与理论、岩石力学方面的教学与研究工作。E-mail: sunhao2019@ustb.edu.cn

一定的强度条件,此种材料相变过程中未与充填材料发生化学反应或性质变化,其强度下降的主要原因或为加入多孔介质材料后孔隙率大幅增加,复杂的孔隙分布导致其受力过程中强度严重劣化^[7-8]。因此,有必要分析不同添加量相变储能充填体内部孔隙数量、体积、分布情况及连通率等特征,探究相变储能充填体强度劣化机制。

关于岩体或试件等材料的孔隙特征研究,主要有扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察、核磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)和电子计算机断层扫描(computed tomography, CT)等方法。蒋明镜等^[9]对不同组钙质砂颗粒进行 SEM 扫描,并通过 Matlab 二值化处理对钙质砂孔隙率和连通孔隙进行分析获得了不同组钙质砂孔隙特征。赵怡晴等^[10]利用 SEM 对不同温度下砂岩微观结构观察,获得了随温度变化孔隙扩展和连通情况。刘波等^[11]对冻融前后砂岩试验进行 MRI 测试,获得了砂岩孔隙结构随冻融处理的变化情况,并总结提出了冻结岩石强度强化机制。金爱兵等^[12]采用 MRI 获得不同冷却条件下高温砂岩内部孔径分布及孔隙变化,分析了孔隙特征变化与温度因素的关系及孔隙连通扩展成裂纹的过程。CT 扫描由于可准确得到孔隙特征,被相关学者广泛应用于岩石试样及混凝土试件的微观结构分析^[13-16]。付裕等^[17]利用 CT 扫描及三维重建获取煤炭矿物结构三维模型,并对含不同直径范围矿物的数值模型进行压缩模拟,得到了矿物含量与分布对强度及破坏的影响规律。Liu 等^[18]通过对经历不同冻融循环的砂壤土进行 CT 扫描获得其三维图像,得到了孔隙特征与冻融膨胀之间的关系。

利用 CT 处理孔隙即可获得二值化图像,还可进行三维重构获得孔隙分析以及构建孔隙网络模型,对包含孔隙基本特征(数量、孔径、形态)、孔隙连通特征(孔喉数、喉道长、配位数)以及孔隙分布特征(分形维数)等在内的多类型孔隙特征进行全面分析^[19-20]。陈洁静等^[21]基于 CT 技术处理不同再生骨料添加率的混凝土,提取了混凝土内孔隙三维结构,研究表明孔隙率、孔径和孔隙形状等孔结构与混凝土强度有较大关联性。陈峰宾等^[22]对 6 组不同掺量的玄武岩纤维混凝土进行了 CT 扫描,并建立了孔隙结构模型和纤维分布模型,分析认为孔隙结构及其连通性有利于混凝土性能提高。王登科^[23]、彭瑞东^[24]等分别利用 CT 扫描技术处理了煤样和各类岩石样本,并对其孔隙和裂隙的结构特征进行了重构,采用分形维数表征孔隙分布复杂程度

并进行了分析。Gerke 等^[25]基于最大球算法改进了孔隙网络结构构建方法,提出了一种新型方法并将其应用到了流域计算中。Wildenschild^[26]、Muljadi^[27]、Khan^[28]等分别将 CT 扫描技术应用到多孔介质内部孔隙获取及多相流动特性研究中,探索了孔隙网络结构获取应用方式,提出了基于分水岭算法的孔隙网络结构提取方法。

金爱兵等^[29]对相变储能充填体的强度影响因素进行了探究,发现相变材料添加量由 0%增加到 15%过程中,充填体强度会逐渐劣化,当添加量为 15%时,强度降低超过 50%,由扫描电镜结果可知,随添加量增加,充填体强度劣化的主要原因为孔隙结构的变化。因此,在上述研究基础上舍弃导致强度严重劣化的 15%添加量因素,综合分析后选用膨胀珍珠岩(expanded perlite, EP)吸附硬脂酸丁酯(*n*-butyl stearate, BS)制备复合相变材料,充填灰砂比为 1:4,料浆浓度为 70%,复合相变材料质量分数添加量分别为 0%、5%和 10%制备相变储能充填体探究相变储能充填体孔隙结构特征及其影响强度劣化机制。由于 MRI 不能完整获得孔隙空间分布特征,而 CT 扫描由于分辨率限制不能获得细微孔分布,因此,由 CT 扫描获得充填体孔隙基本特征、联通特征和分布特征,之后结合 MRI 结果对 CT 结果获得的孔隙基本特征(孔隙率、孔径分布)进行完善。之后对不同添加量相变储能充填体进行单轴压缩试验,获得其单轴抗压强度,探究孔隙特征与强度劣化的关联特性。本研究对相变材料影响充填体强度机制研究有借鉴意义,对改善相变储能充填体强度劣化情况,实现提高热性能同时保证强度探究有指导价值。

2 试验材料与方案

2.1 试验材料

硬脂酸丁酯,99%纯度,南京手牵手化工科技有限责任公司生产;膨胀珍珠岩为河北灵寿县垚鑫矿产品加工厂生产,粒径为 3~5 mm;白乳胶为德国汉高公司百得 PXWG1SD;胶结料为强度等级 42.5 的标准水泥,由北京海贝思公司生产;尾砂为山东金鼎矿业责任有限公司铁矿砂;水为普通自来水。

2.2 相变储能充填体制备

首先按以下步骤制备复合相变材料:① 将膨胀珍珠岩置于干燥箱中高温烘烤 24 h,去除水分;② 取适量预处理后膨胀珍珠岩装入 500 mL 抽滤瓶,置于 40 °C 恒温水浴并倒入过量液态硬脂酸丁酯,

反复真空抽滤, 30 min 后取出; ③ 用白乳胶均匀涂抹膨胀珍珠岩表面, 静置 6 h, 待白乳胶干燥固实后即制备完成 BS/EP 复合相变材料 (为方便说明, 下文均简称 BS/EP-CPCM)。

按照灰砂比为 1:4, 充填料浆浓度为 70%, BS/EP-CPCM 占尾砂质量分数分别为 0%、5%、10% 制备充填体, 具体配比如表 1 所示。

表 1 充填体配比及质量
Table 1 Backfill proportion and mass

BS/EP-CPCM 添加量/%	水泥质量 /g	尾砂质量 /g	水质量 /g	BS/EP-CPCM 质量/g
0	190	760	407.1	0
5	190	722	407.1	38
10	190	684	407.1	76

按照配比分别称得水泥、尾砂、水和 BS/EP-CPCM 的质量, 均匀搅拌后倒入标准圆柱模具 ($\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$) 制备圆柱试件。模具内表面均匀涂抹润滑油以便脱模, 静置 24 h 后脱模贴标签放入恒温养护箱中, 以 19 °C 恒温和 97% 湿度养护 28 d, 制成的相变储能充填体如图 1 所示。



图 1 圆柱相变储能充填体试件

Fig.1 Cylindrical specimen of phase change energy storage backfill

2.3 CT 扫描及孔隙网络构建

CT 扫描采用的仪器为 NanoVoxel-3800E 显微 CT 扫描系统 (见图 2), 其最大扫描范围为 300 mm $\times$ 300 mm $\times$ 100 mm。选择 3 个添加量相变储能充填体试件各 1 个放置于载物台固定, 试件尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 扫描电压为 170 kV, 电流为 40 μA , 采用 SQ 螺旋扫描模式, 帧数为 1 080, 分辨率为 31.4 μm , 单个试件扫描时间为 120 min, 3 个试件扫描条件保持完全一致。

扫描完成后获得相变储能充填体竖直方向和水

平方向的切片, 横向切片像素尺寸为 1 650 像素 $\times$ 1 650 像素。将获得的 CT 扫描数据结果导入 Voxel Studio Recon 软件中进行数据重构, 先根据需求的尺寸对横向切片范围进行选取, 之后对扫描图像进行参数调节、几何校正和硬化校正, 输出三维重构图形。

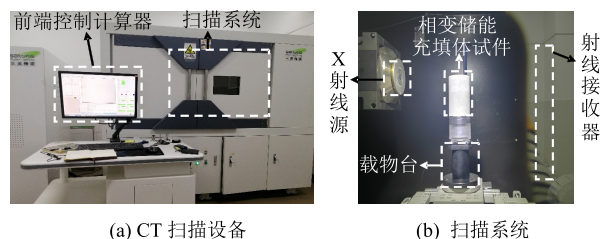


图 2 CT 扫描系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of CT scanning system

2.4 核磁共振成像

分别取 3 种 BS/EP-CPCM 添加量的相变储能充填体各 1 个, 利用真空加压保水设备对充填体进行保水处理。饱水时, 将岩芯室的空气抽出, 直至真空值为 -0.1 MPa, 抽气完毕后把岩芯室的试样放置在蒸馏水中浸泡 24 h 制成饱水充填体。

保水完成后利用苏州纽迈分析仪器有限公司生产的 MesoMR23-060H-I 型核磁共振仪 (见图 3) 对试件进行核磁共振试验, 得到不同 BS/EP-CPCM 添加量的相变储能充填体孔隙率及孔径分布情况。



图 3 MesoMR23-060H-I 核磁共振成像分析仪

Fig.3 MesoMR23-060H-I magnetic resonance imaging analyzer

2.5 充填体单轴压缩试验

相变储能充填体试件养护 28 d, 取出后将圆柱相变储能充填体试件的上下表面打磨平整, 进行单轴抗压试验, 采用仪器为 YAW-600 型岩石压力试验机 (见图 4)。采用位移加载控制方式, 加载速率为 0.001 mm/s, 取 3 个样品的平均值作为单轴抗压强度结果。



图4 YAW-600 型岩石压力试验机

Fig.4 YAW-600 rock pressure testing machine

3 试验结果与分析

根据不同试验测试所得结果, 下面分别对不同添加量相变储能充填体的 CT 扫描孔隙特征、MRI 孔隙特征、单轴抗压强度以及孔隙率影响强度劣化机制进行分析。

3.1 CT 扫描孔隙特征

3.1.1 图像处理与孔隙结构获取

为获取不同 BS/EP-CPCM 添加量相变储能充填体的内部孔隙特征, 需要对 CT 扫描获得数据进行处理, 提取孔隙特征, 并构建孔隙网络模型获得孔隙的连通性。获得的不同 BS/EP-CPCM 添加量相变储能充填体孔隙三维图像及孔喉特征如图 5 所示。

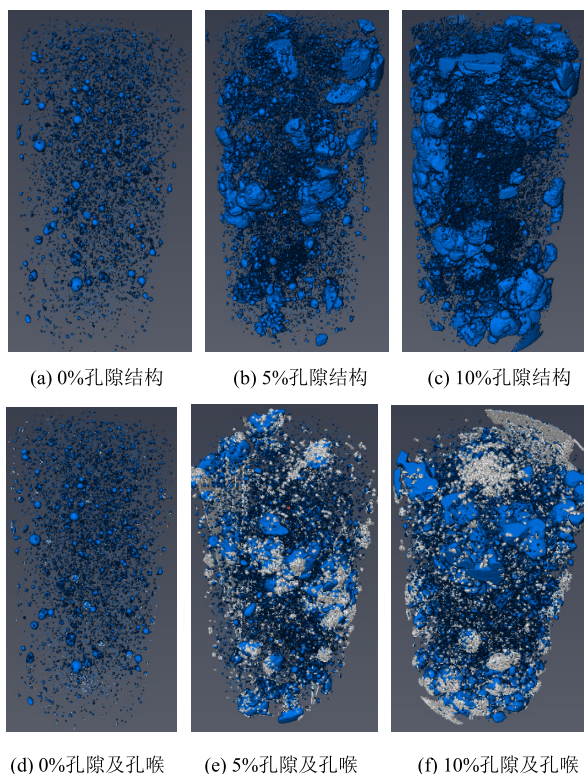


图5 不同添加量充填体孔隙及孔喉结构

Fig.5 Pore and pore throat structure of backfill with different additive amounts

3.1.2 孔隙基本特征

CT 扫描处理获得的相变储能充填体内孔隙基本特征包括孔隙率、孔径以及表征孔隙三维形态的孔隙球度等等, 下面分别对不同 BS/EP-CPCM 充填体的孔隙基本特征进行分析。目前普遍将孔隙按孔径大小分为微小孔隙 ($<1\ \mu\text{m}$)、中孔 ($1\sim 10\ \mu\text{m}$) 和大孔 ($>10\ \mu\text{m}$)^[30]。由于 CT 扫描分辨率为 $31.4\ \mu\text{m}$, 因此, 处理 CT 图像仅能获得大孔隙特征, 下述 CT 结果主要对大孔隙规律进行分析, 关于完整孔径分布及影响将结合 MRI 结果进行探究。

(1) 大孔孔隙率

充填体孔隙率和孔隙数目可由阈值分割得到的切片结果进行分析统计得到, 不同添加量相变储能充填体大孔孔隙率和孔隙数目对比情况如图 6 所示。

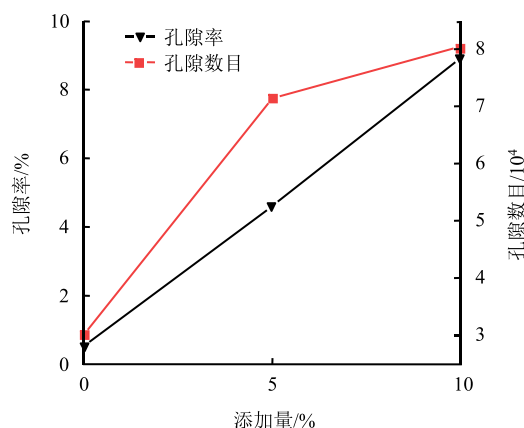


图6 不同添加量充填体孔隙率及孔隙数目

Fig.6 Backfill porosity and pore number with different additive amounts

由图 6 可知, BS/EP-CPCM 添加量为 0% 时, 充填体内包含 30 145 个大孔, 孔隙率为 0.53%; 添加量为 5% 时, 相变储能充填体内包含 71 481 个大孔, 孔隙率为 4.61%; 添加量为 10% 时, 相变储能充填体内包含 80 570 个大孔, 孔隙率为 8.92%。大孔孔隙率随着 BS/EP-CPCM 添加量的增多呈线性增长, 但添加量为 5% 时, 大孔数目相对来说有较大幅度增长, 其内部孔隙数目较多, 孔隙体积相对较小。

(2) 大孔孔径

不同添加量的相变储能充填体大孔孔径分布情况如图 7 所示。

由图 7 可知, BS/EP-CPCM 添加量为 5% 与不添加时的充填体孔径分布特点基本相同, 主要孔径分布在 $35\sim 150\ \mu\text{m}$; 当添加量增大到 10% 时, 孔径分布相对占比有所减小, 且主要孔径分布范围变为

35~200 μm 。其主要原因为随 BS/EP-CPCM 添加量的增大, 增加的多孔介质内存在较大孔径孔隙, 每种孔径分布相对更加均匀。

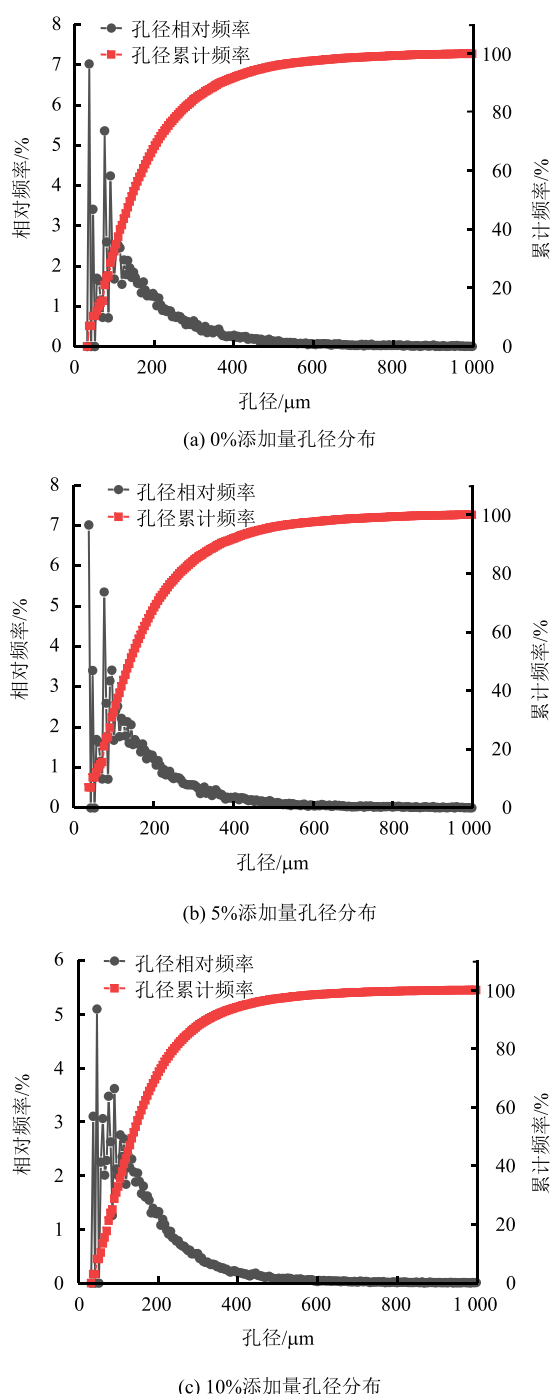


图 7 不同添加量充填体孔径分布
Fig.7 Backfill pore size distribution with different additive amounts

(3) 大孔三维形态

孔隙的形态虽然大致可认为是球体, 但实际上孔隙形态较为复杂, 并不是规则的球体。为表征孔隙的三维形态, 可用球体度 (sphericity) 参数来进行描述孔隙真实形态, 球体度 S 计算公式为

$$S = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6 \times V)^{\frac{2}{3}}}{A} \quad (1)$$

式中: V 为孔隙三维体积; A 为孔隙三维表面积。 V 和 A 均可从 CT 扫描所得孔隙结果中获取。3 种不同 BS/EP-CPCM 添加量的相变储能充填体球体度对比情况如图 8 所示。

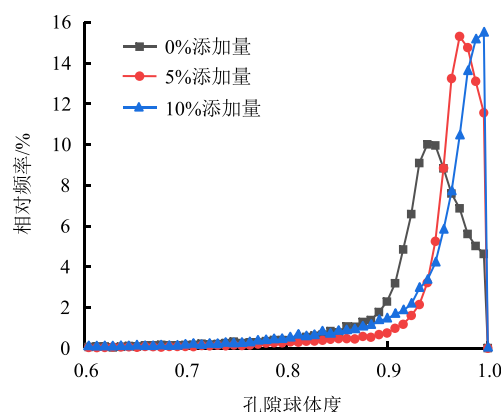


图 8 不同添加量充填体孔隙球体度
Fig.8 Backfill pore sphericity with different additive amounts

孔隙球体度越接近 1, 则代表孔隙形状越接近球体。由图 8 可得, 当添加量为 0%, 充填体孔隙的球体度集中分布在 0.95 附近; 当添加量为 5% 时, 球体度主要分布在 0.97 附近; 当添加量为 10% 时, 球体度集中分布值达到了 0.99 左右, 此时大部分孔隙为球体形状。随着 BS/EP-CPCM 添加量逐渐增大, 相变储能充填体孔隙的球体度集中范围逐渐接近 1, 即其孔隙形状越接近于球体, 且球体度接近 1 的孔隙占比也逐渐增多。推测主要原因为多孔介质内孔隙以规则孔隙居多, 而充填体内不规则孔隙偏多, 随 BS/EP-CPCM 添加量增大, 孔隙数量大幅增加, 充填体内多孔介质规则孔隙占比增大, 整体孔隙的球体度趋向 1。

3.1.3 大孔隙连通特征

除孔隙基本特征外, 处理 CT 扫描结果图像也可获得孔隙连通特性, 由孔隙相连通的喉道 (孔喉) 参数表征, 主要包括孔喉数目、长度、半径和配位数等。3 种不同 BS/EP-CPCM 相变储能充填体的相关孔喉参数如表 2 所示。

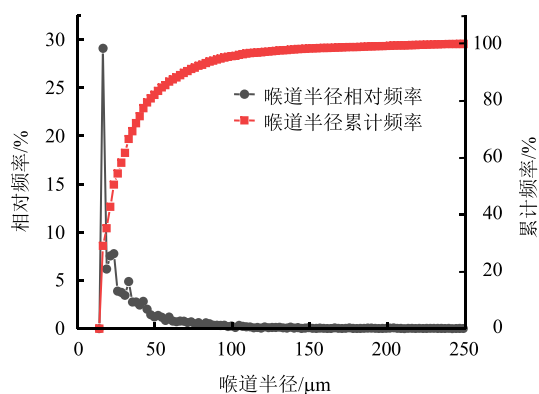
与原充填体相比, 添加 BS/EP-CPCM 后孔喉数量、长度和半径均有大幅度增大, 孔隙连通性有大幅提高。添加量为 10% 时, 与 5% 添加量相比虽孔喉数目有所减小, 但孔喉平均半径和长度均增大较多, 其连通性也很大提升。下面将分别从喉道半径、长度和配位数频率分布情况进行分析。

表 2 不同添加量充填体孔喉参数
Table 2 Backfill pore throat parameters with different additive amounts

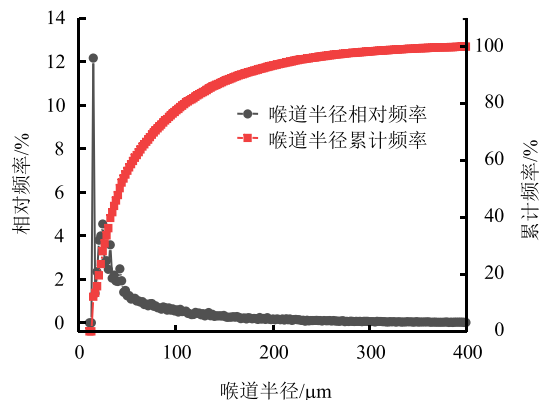
BS/EP-CPCM 添加量/%	孔喉数目	孔喉平均长度/ μm	孔喉平均半径/ μm	孔喉长度与半径比
0	6 389	481.9	44.4	10.9
5	58 009	1 252.7	76.7	16.3
10	40 700	1 607.9	168.3	9.6

(1) 喉道半径

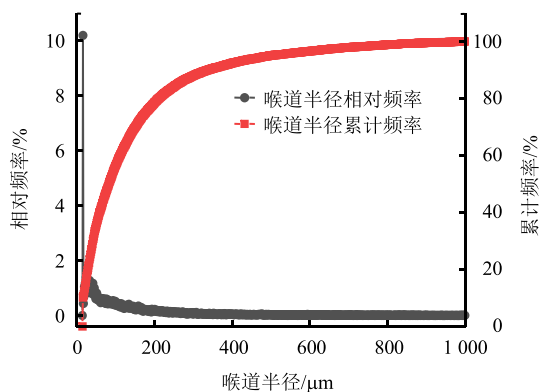
不同 BS/EP-CPCM 添加量充填体孔隙喉道半径分布如图 9 所示。



(a) 0%添加量孔喉半径分布



(b) 5%添加量孔喉半径分布



(c) 10%添加量孔喉半径分布

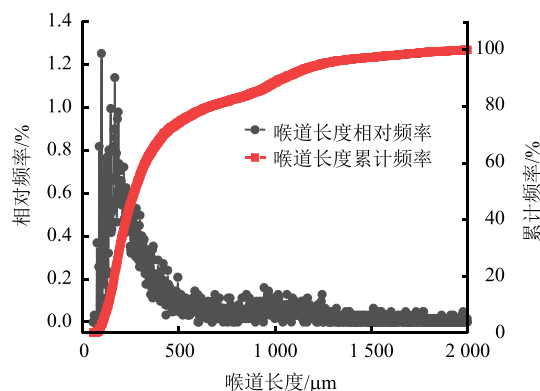
图 9 不同添加量充填体孔隙喉道半径分布

Fig.9 Distribution of pore throat radius of backfill with different additive amounts

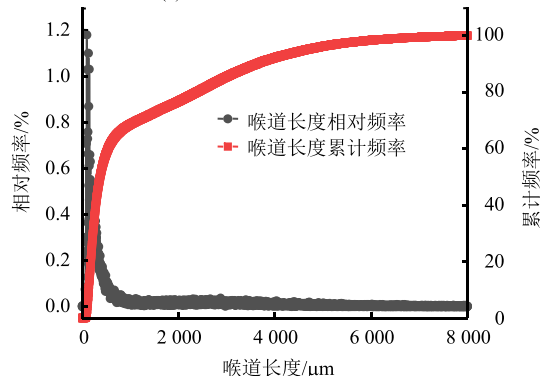
由图 9 可知, BS/EP-CPCM 添加量为 0%时, 喉道半径主要分布在 0~50 μm ; 添加量为 5%, 喉道半径主要分布在 0~100 μm ; 添加量为 10%, 喉道半径主要分布在 0~200 μm , 且相对频率峰值由 29%下降至 10%。由此可知, 随着 BS/EP-CPCM 添加量的逐渐增加, 喉道半径逐渐增大, 而且其分布集中区半径值有所增大, 其孔隙连通性随添加量增加而提高。原因为添加的多孔介质中孔隙连通性较高, 其孔隙之间存在半径较大孔喉, 导致孔隙连通性增强。

(2) 喉道长度

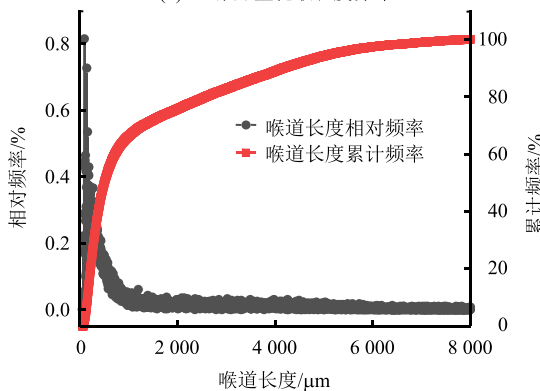
不同 BS/EP-CPCM 添加量相变材料充填体孔隙喉道长度分布如图 10 所示。



(a) 0%添加量孔喉长度分布



(b) 5%添加量孔喉长度分布



(c) 10%添加量孔喉长度分布

图 10 不同添加量充填体孔隙喉道长度分布

Fig.10 Pore throat length distribution of backfill with different additive amounts

由图 10 可知, 添加 BS/EP-CPCM 后相比原充填体喉道长度有明显增长, 但 BS/EP-CPCM 添加量 10% 时和添加量为 5% 的充填体孔隙喉道长度分布情况类似, 其大部分孔喉长度小于 2 mm, 另外有小部分孔喉长度较大。其原因为添加的多孔介质内部孔隙连通性类似, 除存在部分较长孔喉外, 其他大部分均为长度较小喉道。

(3) 配位数

配位数是描述每个孔隙相连孔喉数量的参数, 不同添加量充填体孔隙配位数对比如图 11 所示。

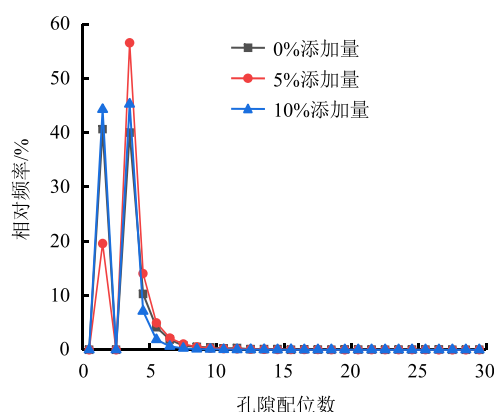


图 11 不同添加量充填体孔隙配位数

Fig.11 Pore coordination number of backfill with different additive amounts

由图 11 可知, 不同 BS/EP-CPCM 添加量的相变储能充填体孔隙配位数分布情况相类似, 大部分配位数的值集中在 5 以下, 其连通性不同时存在少部分 5~30 的配位数, 其原因为加入的多孔介质中孔喉配位数基本相同, 且与充填料浆中孔喉配位数均较小, 导致整体充填体中孔喉配位数分布近似。

3.1.4 大孔隙分形维数

除孔隙的基本特征和连通特性外, 分形维数也是表征孔隙特征的一项重要指标, 可以有效地反映岩石孔隙结构的分形特征。通过 Matlab 软件将 CT 图像进行二值化处理, 采用计盒维数法对二值化图像进行计算, 由于二维分形维数是对某个切面的分布特征进行描述, 因此, 在圆柱形试件 Z 方向的 3 744 切片中每隔 100 张选 1 张, 中间 34 张切片图的分形维数取平均。得到的不同 BS/EP-CPCM 添加量的相变储能充填体孔隙分析维数对比如图 12 所示。

由图 12 可知, 添加 5%BS/EP-CPCM 后充填体分形维数下降了 0.7 左右, 即原充填体孔隙结构相比 5%添加量相变储能充填体更复杂, 原因是原充填体中孔隙相对孔径更小, 分布更为复杂。当添加量增至 10%时, 分形维数增至 1.77, 是因为随着

BS/EP-CPCM 的增多, 多孔介质内孔隙数目大幅上升, 导致整体相变储能充填体的孔隙结构分布越来越复杂。

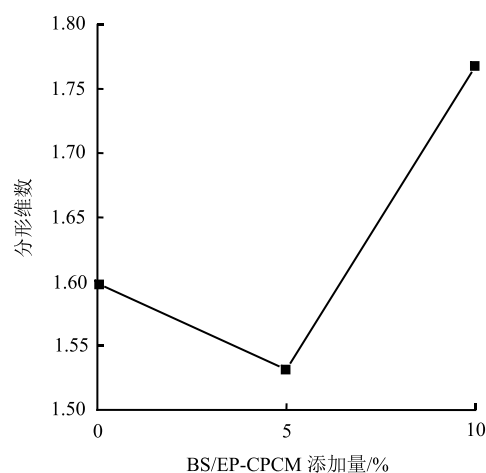


图 12 不同添加量充填体分形维数

Fig.12 Fractal dimension of backfill with different additive amounts

3.2 MRI 孔隙特征

由核磁共振成像仪可以检测每个孔隙内水的信号强度和总孔隙内水的信号强度, 它们之间的比值, 可以表征岩石内部不同孔径孔隙所占总孔隙的比例, 即孔径分布。由于 CT 扫描的分辨率限制, 无法获得孔径为 31.4 μm 以下的孔隙特征, 而核磁共振成像仪可完整获得包括微小孔隙、中孔和大孔在内的孔隙特征, 因此, 采用 MRI 获得相变储能充填体孔隙率和孔径分布特征, 用以完善 CT 扫描所得结果。

3.2.1 MRI 所得孔隙率

由核磁共振处理 3 种不同添加量的相变储能充填体获得的平均孔隙率如表 3 所示。

表 3 不同添加量相变储能充填体孔隙率
Table 3 Porosity of phase change energy storage backfill with different additive amounts

BS/EP-CPCM 添加量/%	孔隙率/%
0	3.30
5	6.67
10	12.36

由表 3 可知, 随 BS/EP-CPCM 添加量的增多, 充填体的孔隙率逐渐增大, 且由于孔径 31.4 μm 以下的孔隙在充填体中也有很多分布, 包含微小孔隙和中孔结构统计得到的孔隙率均比 CT 扫描获得的孔隙率大。BS/EP-CPCM 添加量为 0%、5%和 10%时, MRI 所得孔隙率较 CT 扫描所得孔隙率分别增大 2.77%、2.06%和 3.44%, 原因为加入 BS/EP-CPCM

后充填料浆之间微孔隙被压缩了部分,但随着添加量增加,膨胀珍珠岩含量增多,其中存在微小孔隙,使整体微孔隙占比增大。

3.2.2 MRI 所得孔径分布

由 MRI 测试 3 种不同添加量的相变储能充填体孔径分布如图 13 所示。

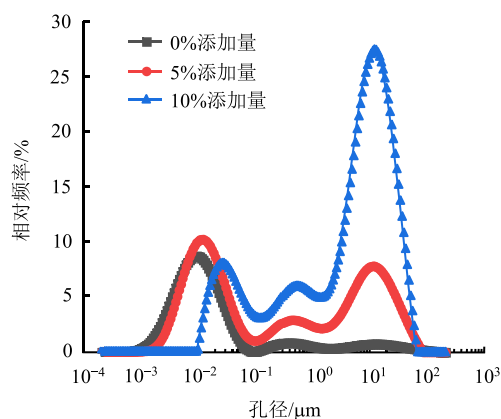


图 13 不同添加量充填体孔径分布
Fig.13 Backfill pore size distribution with different additive amounts

由图 13 可知,随着 BS/EP-CPCM 添加量的增加,相变储能充填体的孔径分布逐步向大孔径移动,充填体中较大直径孔隙占比逐渐增大。且孔径 10~100 μm 范围内随添加量增多分布频率越高,与 CT 扫描所得 31.4~200 μm 之间添加量越大分布越多的规律相吻合。

3.3 充填体抗压强度及劣化机制分析

3.3.1 相变储能充填体单轴抗压强度

采用压力试验机对不同添加量充填体试件进行单轴压缩试验,得到充填体单轴抗压强度数据对比如图 14 所示。

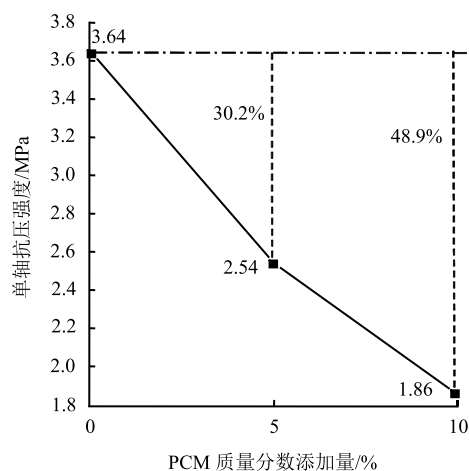


图 14 不同添加量充填体单轴抗压强度
Fig.14 Uniaxial compressive strength of backfill with different additive amounts

由图 14 可知,相变储能充填体强度随添加量增加逐渐减小。BS/EP-CPCM 添加量为 0%时,充填体单轴抗压强度为 3.64 MPa;添加量为 5%时,充填体单轴抗压强度为 2.54 MPa,与添加量为 0%的强度相比下降了 30.2%;添加量为 10%时,充填体单轴抗压强度为 1.86 MPa,与添加量为 0%的强度相比下降了 48.9%,与添加量为 5%时强度下降百分比的差值为 18.7%。即加入 BS/EP-CPCM 后与无添加充填体强度相比有较大幅度下降,但随添加量的继续增大,相变储能充填体强度下降趋势有所减弱。

3.3.2 充填体强度劣化机制分析

综合 CT 扫描和核磁共振成像所得不同 BS/EP-CPCM 添加量相变储能充填体的各种孔隙特征,与充填体强度变化规律相结合探究充填体强度的劣化规律。

随 BS/EP-CPCM 添加量由 0%增加到 10%,充填体孔隙率逐渐增大,增大幅度先小后大,但由于微小孔隙 (<1 μm) 对充填体强度的影响很小,因此,主要考虑中孔 (1~10 μm) 和大孔 (>10 μm) 的孔隙影响。中孔和大孔随添加量增大近似线性增加,且其分布频率也会随之相对增加,孔隙的形态会越来越接近球体。孔隙数量在 5%添加量时会大幅增多,10%添加量时小幅增多,孔隙的连通性会随添加量的增加逐渐增大。随着添加量增大,相变储能充填体孔隙的分布受添加的多孔介质内孔隙影响会先相对集中,后分布复杂。

分析原因为加入 5%BS/EP-CPCM 与不添加相变材料充填体相比,膨胀珍珠岩颗粒与充填料浆黏结处存在较多微孔隙,且膨胀珍珠岩内部孔隙被相变材料充填了部分后仍存在部分微小孔隙。随 BS/EP-CPCM 添加量的继续增大,膨胀珍珠岩颗粒与充填料浆黏结处微孔隙数目和体积均有所减小,膨胀珍珠岩内部孔隙成为充填体孔隙的主要成分。

将充填体强度下降趋势与不同 BS/EP-CPCM 相变储能充填体孔隙特征进行对比分析,当 BS/EP-CPCM 添加量为 5%时充填体受大孔增多影响,强度会大幅下降,其导水性和裂隙扩展也因孔隙连通率增大而导致强度急速劣化。但随着 BS/EP-CPCM 添加量继续增大,充填体内部孔径分布逐渐趋于均匀,孔隙数目有少量增加。虽然增加的孔隙中存在大直径孔,但相对大量的普通孔来说影响较小,孔隙的连通性会进一步增大,孔隙分布更复杂,对试件强度影响较小,因此,10%添加量时充填体强度下降幅度相比 5%会有所减缓。若继续增大 BS/EP-CPCM 添加量,充填体的强度会受孔隙率增加影响

进一步下降, 但下降幅度会变缓。

4 结 论

通过对不同 BS/EP-CPCM 添加量相变储能充填体进行 CT 扫描、MRI 成像和单轴抗压强度测试, 得到相变储能充填体孔隙特征及对强度影响结论如下:

(1) 随 BS/EP-CPCM 添加量由 0% 增加到 10%, 相变储能充填体内孔隙率逐渐增大, 由 3.3% 增加至 12.36%, 大孔孔隙率近似线性增加, 孔隙形状趋近球体。

(2) 随着 BS/EP-CPCM 添加量的增加, 充填体孔隙连通性逐渐增大, 孔喉长度随之增大, 大孔径孔隙数量增多, 孔喉的配位数集中在 5 以下, 分形维数先下降再大幅上升, 孔隙分布更复杂。

(3) 与 0% 添加量相比, 添加量 5% 时受大孔隙及孔隙连通性增大的影响, 充填体强度下降了 30.2%; 添加量为 10% 时, 孔径分布趋于均匀, 强度下降了 48.9%。

(4) 综合相变储能充填体不同添加量的强度及孔隙特征可知, 若将 BS/EP-CPCM 应用于矿山充填工程, 其添加量宜为 5% 左右。后续将加强孔隙特征研究以获得弱化相变材料添加量对充填体强度劣化的方法。

参 考 文 献

- [1] 刘浪, 辛杰, 张波, 等. 矿山功能性充填基础理论与应用探索[J]. 煤炭学报, 2018, 43(7): 1811-1820.
LIU Lang, XIN Jie, ZHANG Bo, et al. Fundamental theory and application exploration of mine functional filling[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(7): 1811-1820.
- [2] ZHANG Xiao-yan, XU Mu-yan, LIU Lang, et al. Experimental study on thermal and mechanical properties of cemented paste backfill with phase change material[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 2164-2175.
- [3] CUI Hong-zhi, SHAZIM ALI MEMON, LIU Ran. Development, mechanical properties and numerical simulation of macro encapsulated thermal energy storage concrete[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 96: 162-174.
- [4] KASTIUKAS G, ZHOU X, CASTRO-GOMES J. Development and optimisation of phase change material-impregnated lightweight aggregates for geopolymer composites made from aluminosilicate rich mud and milled glass powder[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 10: 201-210.
- [5] MA Qin-yong, BAI Mei. Mechanical behavior, energy-storing properties and thermal reliability of phase-changing energy-storing concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 176: 43-49.
- [6] 桑国臣, 樊敏, 崔晓玲, 等. 压力成型相变储能砂浆的热性能与力学性能[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(5): 693-699.
SANG Guo-chen, FAN Min, CUI Xiao-ling, et al. Thermal and mechanical properties of pressure molded phase change energy storage mortar[J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(5): 693-699.
- [7] 顾皖庆. 月桂醇/膨胀珍珠岩相变储能混凝土制备与试验分析[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2019.
GU Wan-qing. Preparation and experimental analysis of lauryl alcohol/expanded perlite phase change energy storage concrete[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2019.
- [8] 汪振双, 胡敏. 复合相变储能砂浆的制备及其性能研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2016, 24(2): 315-321.
WANG Zhen-shuang, HU Min. Preparation and properties of composite phase change energy storage mortar[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2016, 24(2): 315-321.
- [9] 蒋明镜, 吴迪, 曹培, 等. 基于 SEM 图片的钙质砂连通孔隙分析[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(增刊 1): 1-5.
JIANG Ming-jing, WU Di, CAO Pei, et al. Analysis of connected pores of calcareous sand based on SEM images[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2017, 39(Suppl.1): 1-5.
- [10] 赵怡晴, 吴常贵, 金爱兵, 等. 热处理砂岩微观结构及力学性质试验研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(7): 2233-2240.
ZHAO Yi-qing, WU Chang-gui, JIN Ai-bing, et al. Experimental study on microstructure and mechanical properties of heat-treated sandstone[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2020, 41(7): 2233-2240.
- [11] 刘波, 孙颜顶, 袁艺峰, 等. 不同含水率冻结砂岩强度特性及强度强化机制[J]. 中国矿业大学学报, 2020, 49(6): 1085-1093, 1127.
LIU Bo, SUN Yan-ding, YUAN Yi-feng, et al. Strength characteristics and strengthening mechanism of frozen sandstone with different water contents[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2020,

- 49(6): 1085-1093, 1127.
- [12] 金爱兵, 王树亮, 魏余栋, 等. 不同冷却条件对高温砂岩物理力学性质的影响[J]. 岩土力学, 2020, 41(11): 3531-3539, 3603.
- JIN Ai-bing, WANG Shu-liang, WEI Yu-dong, et al. Influence of different cooling conditions on physical and mechanical properties of high-temperature sandstone[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2020, 41(11): 3531-3539, 3603.
- [13] 杨鸿锐, 刘平, 孙博, 等. 冻融循环对麦积山石窟砂砾岩微观结构损伤机制研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2021, 40(3): 545-555.
- YANG Hong-rui, LIU Ping, SUN Bo, et al. Study on the damage mechanism of microstructures of conglomerate sandstone in Majishan Grottoes by freeze-thaw cycles[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2021, 40(3): 545-555.
- [14] 王本鑫, 金爱兵, 赵怡晴, 等. 基于 CT 扫描的含非贯通节理 3D 打印试件破裂规律试验研究[J]. 岩土力学, 2019, 40(10): 3920-3927, 3936.
- WANG Ben-xin, JIN Ai-bing, ZHAO Yi-qing, et al. Experimental study on fracture rule of 3D printed specimens with non-hole-through joints based on CT scan[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2019, 40(10): 3920-3927, 3936.
- [15] 伍法权, 乔磊, 管圣功, 等. 小尺寸岩样单轴压缩试验尺寸效应研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2021, 40(5): 865-873.
- WU Fa-quan, QIAO Lei, GUAN Sheng-gong, et al. Uniaxial compression test study on size effect of small size rock samples[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2021, 40(5): 865-873.
- [16] SIRDESAI N N, SINGH T N, GAMAGE R P. Thermal alterations in the poro-mechanical characteristic of an Indian sandstone—a comparative study[J]. **Engineering Geology**, 2017, 226: 208-220.
- [17] 付裕, 冯中亮, 李佩禅. 基于 CT 扫描的煤岩非均质特征及其重建模型数值分析[J]. 采矿与安全工程学报, 2020, 37(4): 828-835.
- FU Yu, FENG Zhong-liang, LI Pei-chan. CT scanning based coal and rock heterogeneity characteristics and numerical analysis of reconstruction model[J]. **Journal of Mining and Safety Engineering**, 2020, 37(4): 828-835.
- [18] LIU Bo, MA Ren-ming, FAN Hao-ming. Evaluation of the impact of freeze-thaw cycles on pore structure characteristics of black soil using X-ray computed tomography[J]. **Soil and Tillage Research**, 2021, 206: 1-11.
- [19] 崔翔, 胡明鉴, 朱长歧, 等. 珊瑚砂三维孔隙微观特性研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(11): 3632-3640, 3686.
- CUI Xiang, HU Ming-jian, ZHU Chang-qi, et al. Study on microscopic characteristics of three-dimensional pores of coral sand[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2020, 41(11): 3632-3640, 3686.
- [20] 解朝阳, 张巍, 姚东方, 等. 基于最大球算法定量表征土体空间孔隙网络[J]. 工程地质学报, 2020, 28(1): 60-68.
- XIE Chao-yang, ZHANG Wei, YAO Dong-fang, et al. Quantitative characterization of soil spatial pore network based on maximum-sphere algorithm[J]. **Journal of Engineering Geology**, 2020, 28(1): 60-68.
- [21] 陈洁静, 秦拥军, 肖建庄, 等. 基于 CT 技术的掺锂渣再生混凝土孔隙特征研究[J/OL]. 建筑材料学报, 2020: 1-15[2021-03-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.tu.20201030.1522.002.html>.
- CHEN Jie-jing, QIN Yong-jun, XIAO Jian-zhuang, et al. Study on pore characteristics of recycled concrete mixed with lithium slag based on CT technology[J/OL]. **Journal of Building Materials**, 2020:1-15[2021-03-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.tu.20201030.1522.002.html>.
- [22] 陈峰宾, 许斌, 焦华喆, 等. 玄武岩纤维混凝土纤维分布及孔隙结构表征[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(2): 273-280.
- CHEN Feng-bin, XU Bin, JIAO Hua-zhe, et al. Fiber distribution and pore structure characterization of basalt fiber reinforced concrete[J]. **Journal of China University of Mining and Technology**, 2021, 50(2): 273-280.
- [23] 王登科, 曾凡超, 王建国, 等. 显微工业 CT 的受载煤样裂隙动态演化特征与分形规律研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(6): 1165-1174.
- WANG Deng-ke, ZENG Fan-chao, WANG Jian-guo, et al. Study on dynamic evolution characteristics and fractal law of crack in coal sample under load by microindustrial CT[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2020, 39(6): 1165-1174.
- [24] 彭瑞东, 杨彦从, 鞠杨, 等. 基于灰度 CT 图像的岩石孔隙分形维数计算[J]. 科学通报, 2011, 56(26): 2256-2266.
- PENG Rui-dong, YANG Yan-cong, JU Yang, et al. Fractal

- dimension calculation of rock pore based on gray CT image[J]. **Chinese Science Bulletin**, 2011, 56(26): 2256-2266.
- [25] GERKE K M, SIZONENKO T O, KARSANINA M V, et al. Improving watershed-based pore-network extraction method using maximum inscribed ball pore-body positioning[J]. **Advances in Water Resources**, 2020, 140: 103576.
- [26] WILDENSCHILD D, SHEPPARD A P. X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems[J]. **Advances in Water Resources**, 2013, 51: 217-246.
- [27] MULJADI B P, BLUNT M J, RAEINI A Q, et al. The impact of porous media heterogeneity on non-Darcy flow behaviour from pore-scale simulation[J]. **Advances in Water Resources**, 2016, 95: 329-340.
- [28] KHAN Z A, ELKAMEL A, GOSTICK J T. Efficient extraction of pore networks from massive tomograms via geometric domain decomposition[J]. **Advances in Water Resources**, 2020, 145: 103734.
- [29] 金爱兵, 巨有, 孙浩, 等. 相变储能充填体强度与热学性能研究[J/OL]. 哈尔滨工业大学学报, 2021: 1-11[2021-04-11]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20210331.0946.002.html>.
- JIN Ai-bing, JU You, SUN Hao, et al. Phase change energy storage strength of filling body and the thermal performance study [J/OL]. **Journal of Harbin Institute of Technology**, 2021:1-11[2021-04-11]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20210331.0946.002.html>.
- [30] LÜ Chao, SUN Qiang. Electrical resistivity evolution and brittle failure of sandstone after exposure to different temperatures[J]. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, 2018, 51(2): 639-645.

《岩土力学》2020 年第 12 期被 EI 收录论文 (33 篇, 收录率 100%)

序号	论文题名	作者	页码
1	基于等效黏弹性的变阶分数阶岩石损伤蠕变模型	李德建, 刘校麟, 韩 超	3831—3839
2	低应力与覆水环境下单裂隙粉砂质泥岩渗流特性	付宏渊, 蒋煌斌, 邱 祥, 等	3840—3850
3	泥石流冲击弧形拦挡坝动力响应研究	王东坡, 张小梅	3851—3861
4	基于 DIC 的 3D 打印交叉节理试件破裂机制研究	金爱兵, 王树亮, 王本鑫, 等	3862—3872
5	UH 模型对粗颗粒土适用性验证及土石坝工程应用	朱俊高, 赵晓龙, 何顺宾, 等	3873—3881
6	颗粒粒径和密实度对砂土 K_0 值影响的离心模型试验研究	蔡正银, 代志宇, 徐光明, 等	3882—3888
7	能量桩群桩工作特性简化分析方法研究	费 康, 朱志慧, 石雨恒, 等	3889—3898
8	参数型岩石几何损伤模型的构建及其应用研究	张 超, 白 允	3899—3909
9	爆破荷载下围岩及支护锚杆动力响应特征模型试验研究	陈士海, 宫嘉辰, 胡帅伟	3910—3918
10	含石量和颗粒破碎对土石混合料强度的影响研究	涂义亮, 刘新荣, 任青阳, 等	3919—3928
11	疏浚淤泥化学絮凝-真空预压深度脱水效果评价	王东星, 唐弈锴, 伍林峰	3929—3938
12	土工格栅-建筑渣土界面摩阻特性试验研究	阎凤翔, 白晓红, 董晓强	3939—3946
13	利用铝-有机质絮状物降低渗透系数的试验研究	赵红芬, 周志鑫	3947—3956
14	粗粒土界面塑性模型及其积分算法	孙增春, 汪成贵, 刘汉龙, 等	3957—3967
15	基于二次抛物线型 Mohr 准则的悬臂式崩塌破坏机制及失稳判据研究	王延平, 许 强	3968—3978
16	充填回收房式煤柱围岩变形及煤柱承载特征物理模拟研究	安百富, 王栋达, 庞继禄, 等	3979—3986
17	高渗透压脆性岩石蠕变宏-细观力学模型研究	李晓照, 班力壬, 戚承志	3987—3995

(未完, 见第 2646 页)