

文章编号:1007-9629(2022)10-1092-09

煤基固废地聚物注浆材料的制备及性能

郭凌志^{1,2}, 周 梅^{1,2,*}, 王丽娟³, 解 鹏³, 张向向³

(1. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学
辽宁省煤矸石资源化利用及节能建材重点实验室, 辽宁 阜新 123000;
3. 河北绿园检测认证集团有限公司, 河北 邯郸 056001)

摘要:以煤矸石、粉煤灰等为主体胶凝成分,以脱硫石膏和碱性激发剂等为配体,辅以少量外加剂,制备了煤基固废地聚物注浆材料.采用响应面法开展了 25 组试验,寻找各指标与各因子间的定量规律及各因子水平的最佳配比.结果表明:通过响应面法建立的回归模型与响应曲面很好地反映了改性剂对浆液性能的影响,且能对复掺改性剂的浆液配比进行优化;在改性剂的复合作用下,以大掺量煤基固废制备的地聚物注浆材料黏度低、流动性好,凝结时间、抗压强度及抗渗性能都满足矿井注浆材料的要求,工程应用效果良好.

关键词:煤基固废;地聚物注浆材料;碱激发;响应面;改性剂

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.10.014

Preparation and Properties of Coal-Based Solid Waste Geopolymer Grouting Materials

GUO Lingzhi^{1,2}, ZHOU Mei^{1,2,*}, WANG Lijuan³, XIE Peng³, ZHANG Xiangxiang³

(1. College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Liaoning Provincial Key Laboratory of Coal Gangue Resource Utilization and Energy-Saving Building Materials, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 3. Hebei Green Park Testing & Certification Group Co., Ltd., Handan 056001, China)

Abstract: Coal-based solid waste geopolymer grouting materials were prepared with coal gangue and fly ash as the main cementitious components, desulfurized gypsum and alkali activator as ligands, with a small amount of admixtures. Twenty-five sets of experiments were carried out by response surface method to find the quantitative relation among each index and every factor versus the optimal ratio of each factor level. The results show that the regression model and response surface established by the response surface method reflect well the degree of the influence of the modifier on the slurry performance. At the same time, the slurry ratio of the compound modifier can be optimized. Under the compound effect of modifier, the geopolymer grouting material prepared with large content of coal-based solid waste has low viscosity and good fluidity. In addition, setting time, compressive strength and impermeability meet the requirements of mine grouting material, and has good engineering application effect.

Key words: coal-based solid waste; geopolymer grouting material; alkali-activated; response surface; modifier

中国约有 18% 待开采的煤炭储量受到较为严重的水害威胁,高承压水害已经成为制约煤炭安全开

收稿日期:2021-08-29; 修订日期:2021-10-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1261122);辽宁省教育厅科学技术项目(LJ2019FL006);辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-12)

第一作者:郭凌志(1997—),男,河南信阳人,辽宁工程技术大学硕士生.E-mail:313659573@qq.com

通讯作者:周 梅(1964—),女,广东潮阳人,辽宁工程技术大学教授级高级工程师,博士生导师,硕士.E-mail:zhoumei1108@126.com

采的重要问题^[1-2].对高承压水害的治理,常常采用注浆法对含水层进行加固与充填改造,注浆材料大多选择水泥基或水泥-水玻璃基材料等.由于在含水层注浆治理过程中对注浆材料的需求量巨大,给煤矿开采企业带来了沉重的经济负担.与此同时,煤炭生产和加工过程中产生了大量的煤矸石、粉煤灰和脱硫石膏等煤基固废,对环境造成了严重的污染^[3-5].煤矸石、粉煤灰富含硅铝,脱硫石膏是一种激发剂,采用大掺量煤基固废来制备地聚物注浆材料是可行的,并且对降低注浆材料成本、提高煤基固废利用率及保护环境具有重大的现实意义.

目前,国内外学者利用地聚物制备注浆材料已经取得了一定的进展^[6-9].将矿渣、粉煤灰和过火煤矸石等进行碱激发处理,将其中的活性成分(活性 Si 和 Al 等元素)浸出、进一步重组形成新型地聚物注浆材料,其在力学性能、耐久性能和流动性能等方面甚至优于水泥基注浆材料.

以活性较低的原状煤矸石为主要原料来制备地聚物注浆材料的研究鲜有报道.本文采用大掺量原状煤矸石、粉煤灰和脱硫石膏,基于响应曲面试验研究煤基固废地聚物注浆材料,以期为其推广应用提供一定的理论基础.

1 试验

1.1 原材料

1.1.1 硅铝源材料

原状煤矸石:取自河北邯郸,其微观形貌如图 1 所示,X 射线衍射(XRD)图谱如图 2 所示,化学组成(质量分数,文中涉及的组成、含量等除特别说明外均为质量分数或者质量比)如表 1 所示,工业分析结果如表 2 所示.

辅助胶凝材料:P·O 42.5 普通硅酸盐水泥和Ⅱ级粉煤灰,其化学组成如表 1 所示.

1.1.2 硫酸盐激发剂

脱硫石膏,其主要化学组成为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),纯度 $\geq 93\%$.

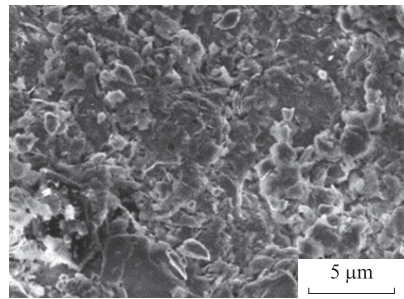


图 1 原状煤矸石的微观形貌
Fig. 1 Microstructure of raw coal gangue

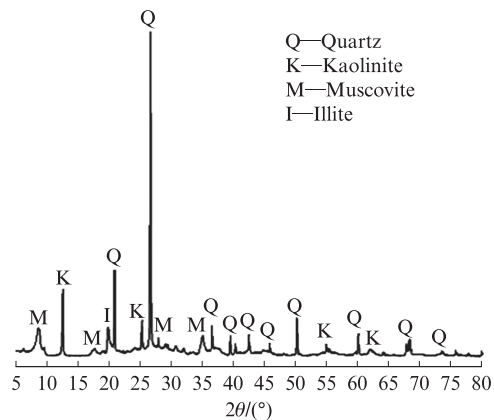


图 2 原状煤矸石的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of raw coal gangue

表 1 原材料的化学组成
Table 1 Chemical compositions of raw materials

Material	w/%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Cement	22.72	7.74	4.72	2.71	56.84			2.72
Coal gangue	57.74	30.58	4.31	1.00	0.20	2.76	1.10	0.16
Fly ash	62.02	11.29	5.19	1.56	6.07	1.63	0.13	1.04

1.1.3 碱性激发剂

氢氧化物纯度 $\geq 96\%$;水玻璃中 SiO_2 含量 27.30%、 Na_2O 含量 8.54%,波美度 38.58°Bé,模数(M)3.3.通过氢氧化物将水玻璃模数调至 1.2~2.4,然后静置 24 h,备用.

1.1.4 其他外加剂

聚羧酸高效减水剂和其他改性剂等.

表 2 煤矸石的工业分析结果
Table 2 Industrial analysis results of coal gangue

Item	Result	Item	Result	Item	Result
Air-dried moisture(by mass)/%	0.9	Total moisture(by mass)/%	1.1	Dry basis total sulfur(by mass)/%	0.35
Dry basis ash(by mass)/%	89.3	Dry basis higher calorific value/(MJ·kg ⁻¹)	0.72	Air dried basis fixed sulfur(by mass)/%	3.39
Dry ash free volatile component (by mass)/%	68.02	As received basis low calorific value/(MJ·kg ⁻¹)	0.51	Characteristic of char residue	2
Deformation temperature/℃	1 460	Softening temperature/℃	>1 500	As received basis low calorific value/(J·g ⁻¹)	511

1.2 煤矸石粉制备

首先将大块原状煤矸石利用颚式破碎机破碎成粗集料,然后利用锤式破碎机将粗集料破碎成细集料,最后利用立式行星磨磨机粉磨 40 min 得到煤矸石粉.煤矸石粉和粉煤灰颗粒的粒径分布如图 3 所示.

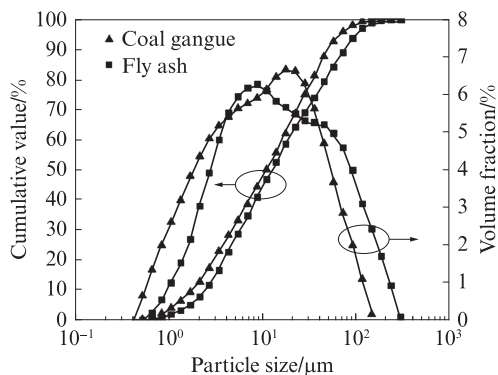


图3 煤矸石粉和粉煤灰的粒径分布

Fig. 3 Particle size distributions of coal gangue powder and fly ash

1.3 试验方法

煤基固废地聚物注浆材料的制备工艺如图 4 所示.

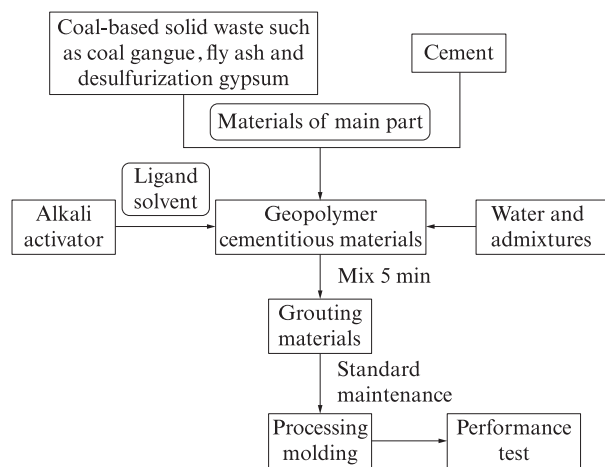


图4 煤基固废地聚物注浆材料的制备工艺

Fig. 4 Preparation process for coal-based solid waste geopolymer grouting materials

1.3.1 物理力学性能试验

按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法标准》,进行浆液胶凝时间测试;按照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》,进行流动度测试;按照 GB/T 17671—2020《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》,采用济南时代试金公司的 WDW-10E 型微机控制电子万能试验机,进行结石体抗折、抗压强度试验.

析水率:将 100 mL 的浆液装入量筒中,测量 2 h 后浆液表面析出的水占浆液总体积的比例.若析水率不超过 5%,认为浆液稳定.

1.3.2 抗渗性能试验

按 JGJ/T 70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》,采用天津港源试验仪器厂生产的 SS-15 水泥砂浆抗渗仪,进行结石的抗渗性能检测.

1.3.3 原材料及结石体微观测试

采用日立 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察煤矸石及结石体的微观形貌;采用德国布鲁克公司生产的 D8 型 XRD,分析煤矸石等样品的矿物和化学组成;采用 Pore Master 33 型全自动压汞仪(MIP)观察结石体的孔隙结构等特征.

1.4 材料组分配比设计

煤基固废-水泥基注浆材料体系设计,关键在于如何在煤基固废用量和材料性能之中选取平衡点,重点考虑含水层改造对注浆材料性能的要求,如结石体的最终抗压强度大于目标改造区的静水压力、抗渗性可以避免煤炭开采过程中由开挖引起的大规模渗漏水、浆体流动度满足现场注浆施工要求等.新型注浆材料在满足物理力学性能基础上提高了体系中的煤基固废含量.

为实现大掺量煤基固废制备地聚物注浆材料的目标,主体胶凝成分中煤矸石粉掺量固定为 60%,粉煤灰和水泥掺量之和为 40%,选择 A 表示水泥掺量.作为硫酸盐激发剂,脱硫石膏掺量占主体胶凝材料掺量的 5%.通过添加不同性质或含量的 B、C 和 D 组分来优化浆液性能.根据以往工程经验和前期试验成果^[10-12],选择 B 为水玻璃模数(利用氢氧化物调整模数)、C 为水玻璃掺量(占主体胶凝材料掺量的 10%~14%)、D 为促进浆液凝结的外加剂(占水泥掺量的 6%~10%).鉴于注浆材料既要保证大流动性,又要保证析水率的要求,水灰比固定为 0.8,聚羧酸高效减水剂掺量为 2%.

采用 DX10 软件设计了四因素、三水平和五中心点的 BBD 配置,安排 25 组试验,每组试验平行测定 3 次,取平均值作为试验结果,详细配合比和主要性能试验结果如表 3 所示.

2 结果与分析

采用 Design expert 软件对流动度(T_1)、凝结时间(T_2)、3 d 抗压强度(T_3)和 28 d 抗压强度(T_4)进行模拟分析,得到回归模型方程(式(1)~(4))及相应的响应曲面(见图 5).

表3 煤基固废地聚物注浆材料的配合比及主要性能试验结果
Table 3 Mix proportions and main performance test results of coal-based solid waste geopolymer grouting materials

No.	Factor				Fluidity/ mm	Setting time/ min	Compressive strength/ MPa	
	A/ %	B	C/ %	D/ %			3 d	28 d
1	20	1.8	12	8	203	78	1.55	3.88
2	20	2.0	10	8	194	71	2.15	4.75
3	20	2.0	12	6	208	80	1.61	4.24
4	20	2.0	12	10	200	69	1.91	4.35
5	20	2.0	14	8	213	79	1.48	3.97
6	20	2.2	12	8	194	72	1.69	4.22
7	30	1.8	10	8	200	64	2.37	5.86
8	30	1.8	12	6	216	77	1.86	5.19
9	30	1.8	12	10	202	62	2.31	5.63
10	30	1.8	14	8	218	74	1.93	5.06
11	30	2.0	10	6	210	68	2.27	5.48
12	30	2.0	10	10	194	52	2.77	6.15
13	30	2.0	12	8	204	65	2.27	5.62
14	30	2.0	14	6	225	77	1.89	5.32
15	30	2.0	14	10	210	62	2.34	5.70
16	30	2.2	10	8	194	57	2.38	5.22
17	30	2.2	12	6	210	72	1.92	5.28
18	30	2.2	12	10	192	53	2.38	5.74
19	30	2.2	14	8	209	66	2.05	5.84
20	40	1.8	12	8	200	57	2.45	5.90
21	40	2.0	10	8	195	44	2.57	5.72
22	40	2.0	12	6	214	63	2.23	5.56
23	40	2.0	12	10	187	40	2.93	6.58
24	40	2.0	14	8	210	56	2.69	6.43
25	40	2.2	12	8	193	48	2.38	5.76

$$T_1 = 203.67 - 1.08A - 3.92B + 8.17C - 8.17D + 0.5AB - AC - 4.75AD - 0.75BC - BD + 0.25CD - 4.25A^2 - 1.75B^2 + 3.38C^2 + 2.87D^2 \quad (1)$$

$$T_2 = 64.33 - 11.75A - 3.08B + 4.83C - 8.25D - 0.75AB + AC - 3AD - 0.25BC + 0.25CD - 1.79A^2 + 1.12B^2 - 0.12C^2 + 0.5D^2 \quad (2)$$

$$T_3 = 2.28 + 0.4A + 0.027B - 0.18C + 0.24D - 0.052AB + 0.2AC + 0.1AD + 0.028BC + 0.0025BD - 0.013CD - 0.11A^2 - 0.15B^2 + 0.048C^2 - 0.01D^2 \quad (3)$$

$$T_4 = 5.61 + 0.88A + 0.045B - 0.072C + 0.26D - 0.12AB + 0.37AC + 0.23AD - 0.36BC - 0.005BD - 0.073CD - 0.46A^2 - 0.18B^2 + 0.058C^2 + 0.023D^2 \quad (4)$$

2.1 各因素对析水率的影响

试验发现,25组浆液的析水率皆小于5%。其主要原因在于:煤矸石中含有高岭土矿物,可以吸附大量的水;多元煤基固废的加入,使浆液中各种物料粒径分布更为合理,浆液稳定性得到提高;浆液中加入水玻璃后,提高了水泥与水玻璃的反应速度,生成的水化硅酸钙等凝胶体将浆液中的水分包裹,使浆液来不及析水就已凝固^[13]。

2.2 各因素对流动度的影响

由表3可知,浆液黏度低、流动性好。结合建立的回归模型综合对比,各响应因子对流动度的影响程度为: $C > D > B > A$ 。其主要原因在于:

(1)图5(c)、(d)中纵坐标的等高线分布比横坐标密集,表明C对流动度的影响大于B。随着C的递增、B的降低,浆液流动度从187 mm升至225 mm。源于水玻璃固含量为35.8%,随着C的递增,带入的自由水增加,变相增大了浆液的水灰比。另外,B是靠NaOH掺量的增加而下调模数的,而浆液流动度与NaOH掺量成正比,故流动度提高。随着B的提高,使得硅酸钠分子的摩尔质量增大,而浆液中硅酸根离子的增大,有助于降低颗粒间的相互应力^[14],其浆液的动态屈服应力和触变程度也会随着水玻璃模数的增大而减小^[15]。

(2)图5(a)、(b)中横坐标颜色的变化程度没有纵坐标大,表明D对流动度的影响大于A,且响应曲面发生明显的扭曲,说明两者交互作用显著。从三维曲面看出,浆液流动性随着D的增加而逐渐降低,两者同时增大会导致浆液流动性迅速下降。源于D的主要成分为硫酸铝,与浆液中水泥水化产物发生下列反应: $Al_2(SO_4)_3 + 6Ca(OH)_2 + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O (AFt)$,促进了早期钙矾石的快速形成,从而降低了浆液流动性。

(3)减水剂改善了浆液的流动性。但由于煤矸石中的高岭土矿物不仅吸附水,也会吸附部分聚羧酸减水剂,导致减水剂的功效逊于水泥基注浆材料。试验表明,当掺入2%的聚羧酸减水剂时,可以保证浆液的流动度满足施工要求。

(4)粉煤灰的“滚珠”结构。在粉煤灰掺量 $>10\%$ 时,其颗粒形态效应提高了浆液的流动性。

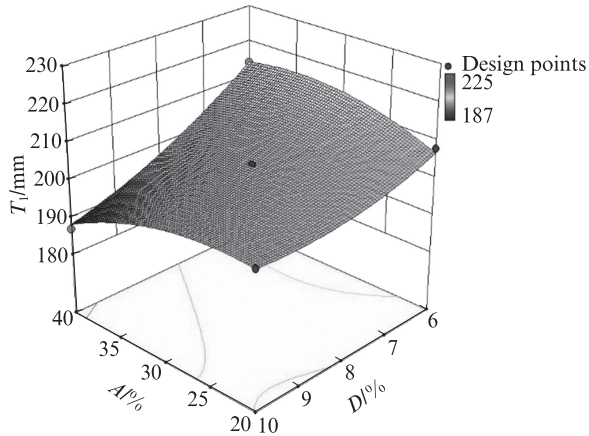
2.3 各因素对浆液凝结时间的影响

凝结时间是反映注浆材料可泵性和扩散性的重要指标。过短易发生堵管和扩散半径较小的现象,过长浆液易稀释导致注浆加固效果差。各响应因子对浆液凝结时间的影响程度为: $A > D > C > B$ 。主要原

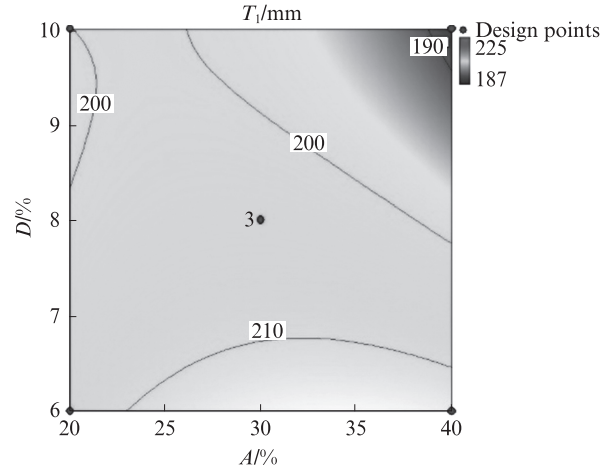
因在于:

(1)由表3可知,当 A 较少时, B 越高凝结时间越短.因为对于煤矸石和粉煤灰掺量较多的体系,溶解难度增大,活性 SiO_2 的浸出慢,故重构及缩聚也较

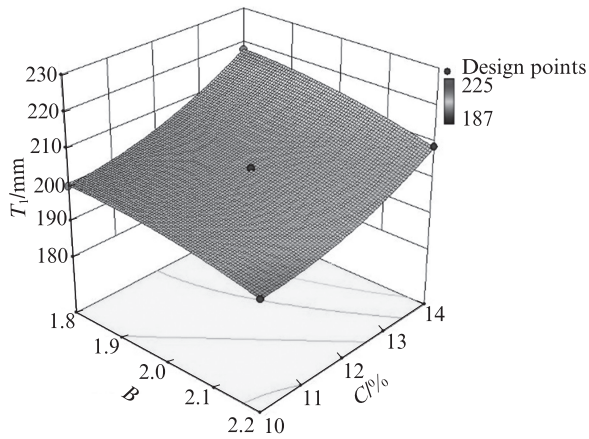
慢.当 B 适当提高时,提供了额外的 SiO_2 ,可能使前驱体的溶解程度变高,并且为反应产物的沉淀提供了许多成核位点^[16].因此,快速缩聚形成的C-S-H凝胶加快了浆液凝固的过程.



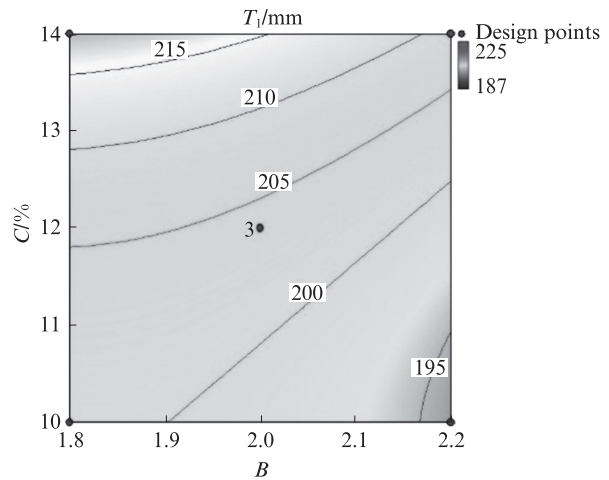
(a) Relationship between T_1 versus A and D (3D response surface view)



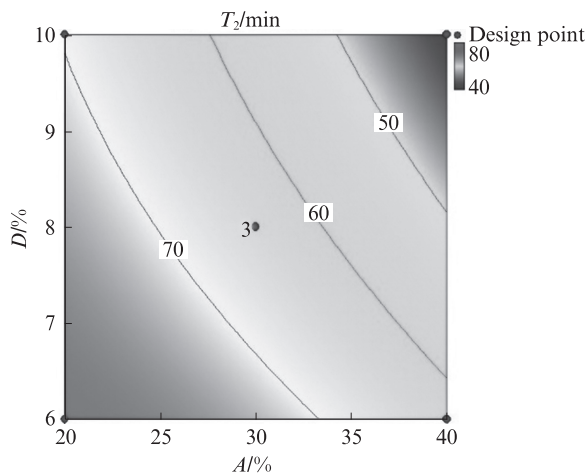
(b) Relationship between T_1 versus A and D (contour diagrams)



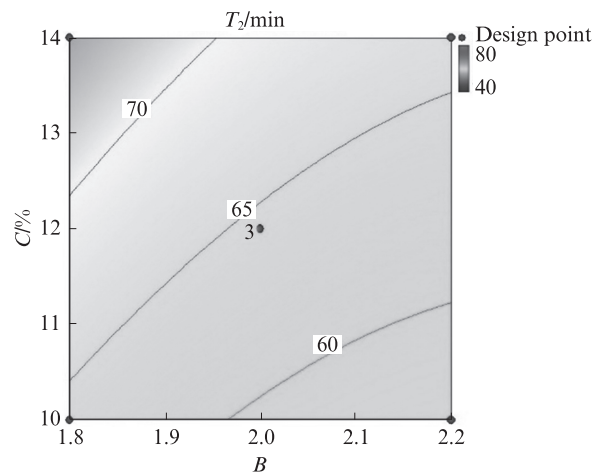
(c) Relationship between T_1 versus B and C (3D response surface view)



(d) Relationship between T_1 versus B and C (contour diagrams)



(e) Relationship between T_2 versus A and D



(f) Relationship between T_2 versus B and C

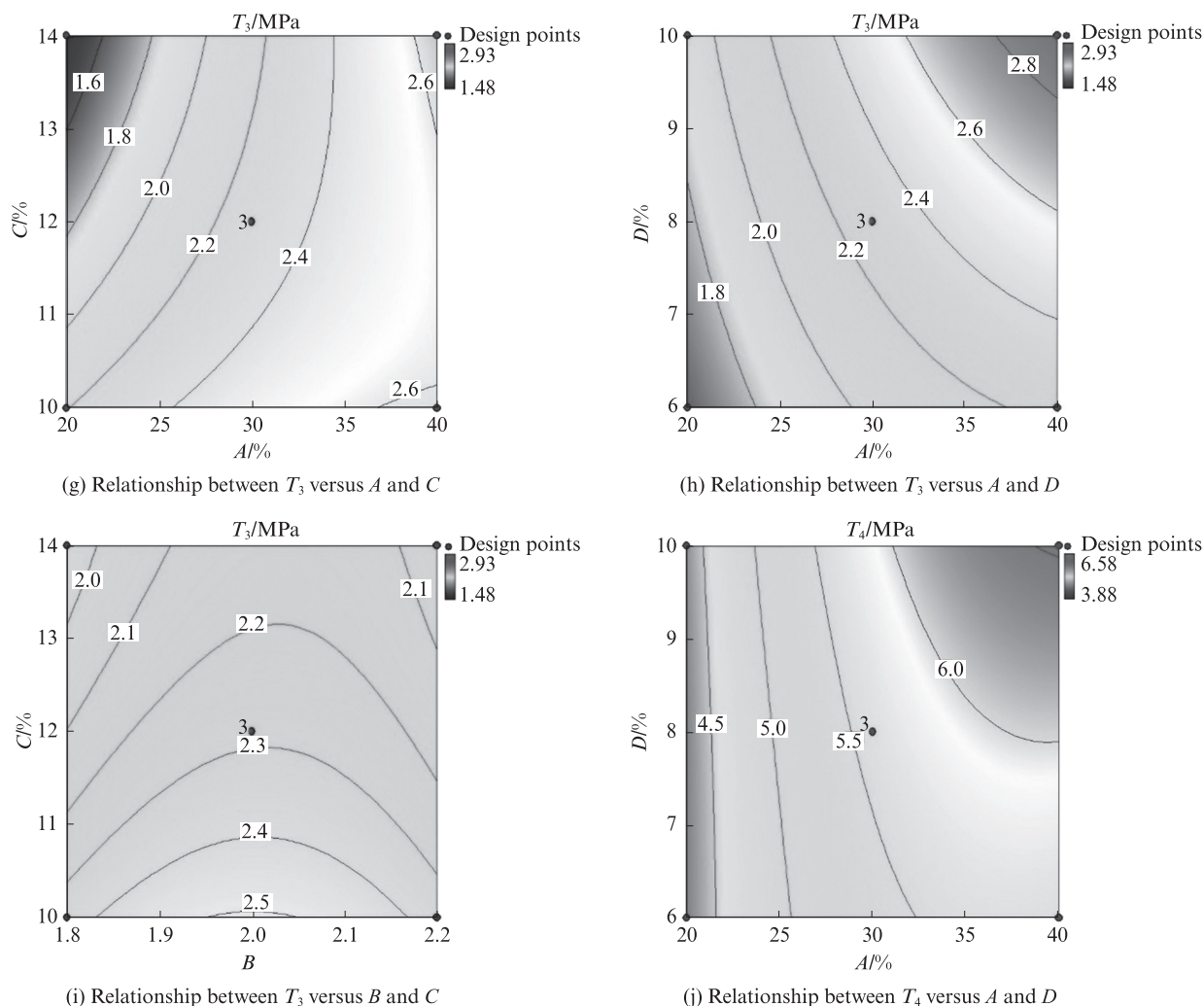


图5 回归模型对应的曲面

Fig. 5 Response surfaces according to regression models

(2)由图5(e)可知,随着 D 的增加,浆液凝结时间逐渐下降, A 越高,与 D 共同作用时对浆液凝结时间的影响越大.由于 D 主要与 A 反应,故前期凝胶的形成主要靠 A 的水化反应;由图5(f)可知,随着 B 和 C 的增加,提供了更多介质中的活性 SiO_2 ,在较短的时间内与 A 反应生成新的水化产物,从而促进了浆液的凝结.但是,随着 B 的提高,由于液相中 SiO_2 的聚合度较高^[15,17],可能无法迅速与溶解出的 Ca^{2+} 以及 Al^{3+} 反应,结果延缓了浆液凝结.因素 C 前期主要与 A 的水化产物反应,因此当 A 不变时,只提高 C 掺量,水玻璃过多,浆液黏稠难于搅拌均匀,会导致浆液凝结时间延长.

2.4 各因素对结石体抗压强度的影响

各响应因子对结石体3 d抗压强度的影响顺序为: $A > D > C > B$.主要原因在于:

(1)由图5(g)可知, A 从20%增至40%、 D 从6%增至10%时,结石体的3 d抗压强度由1.48 MPa增

至2.93 MPa.因为随着 D 增加, D 中的酸性物质会加速 C_3S 的溶解,从而促进水泥水化反应,主要水化产物为棒状钙矾石(Aft)^[18-19]和少量的C-S-H凝胶,故 A 越少,结石体前期强度越低.另外,煤矸石和粉煤灰粉体材料也会迅速吸收液相中的水分,相当于降低了体系中的水玻璃溶液浓度,使水玻璃固化成立体网状骨架的硅凝胶,对前期强度有一定贡献.

(2)由图5(h)可知,当 $A < 35\%$ 时, C 增大会降低结石体的抗压强度;当 A 为40%时, C 增加提高了结石体抗压强度,且 B 为2.0时结石体抗压强度最高.这源于 C 的增加,在一定程度上增大了浆液中活性 SiO_2 的含量,有利于前期抗压强度的发展,但是需要与足够的水泥水化产物结合生成凝胶才能得到保证.从图5(i)可知,等高线几乎呈中轴对称,说明 B 为2.0时结石体抗压强度最高.其原因是 B 过低时,含有的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 较少,影响了凝胶的缩聚. B 过高时,水玻璃的聚合度过高可能会影响胶凝材料水化和聚合,不

利于结石体抗压强度的发展.

各响应因子对结石体 28 d 抗压强度的影响顺序为: $A>D>C>B$,与 3 d 抗压强度影响一致.由图 5 (j)可知,当 $A<25\%$ 时,结石体 28 d 抗压强度与 D 掺量几乎无关.结石体 28 d 抗压强度随着 D 的增加,增长幅度逐渐下降.其原因: D 的作用主要是提高水泥早期水化速率,水泥快速水化使其在水泥颗粒表面过早形成水化产物的凝胶膜层,阻碍了水分深入内部进一步水化,导致后期水化速率放缓,C-S-H 生长受到限制^[20].煤矸石和粉煤灰由碱中的 OH^- 和 Na^+ 激发,形成游离的硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$,当单体浓度达到饱和时进行缩聚反应,形成由硅氧四面体和铝氧四面体单体组成的空间网络结构,对结石体 28 d 强度有一定贡献.从表 2 和图 5 (h)、(j)可知,因子 A 和 D 对抗压强度的影响及交互作用在不同龄期存在不同影响.结石体 3 d 到 28 d 抗压强度发展随着 A 和 D 掺量的变化而改变,当 A 从 20% 增至 30% 和 40% 时,结石体抗压强度增幅分别

为 244.5%、239.1% 和 234.7%;当 D 从 6% 增至 8%、10% 时,结石体抗压强度增幅分别为 263.7%、244.1% 和 233.2%.说明 A 和 D 的掺量只有在一定范围内,才与结石体抗压强度成正相关.

2.5 抗渗性能分析

注浆材料要求结石体具有良好的抗渗性,避免煤炭开采过程中由开挖引起的大规模渗漏水.综合表 3 各项指标,选择有代表性的 6 组配合比进行结石体 28 d 抗渗试验,以及第 13 组试件的压汞(MIP)试验,结果如表 4、5,以及图 6、7 所示.其中,C-0.6、C-0.8 分别为水灰比为 0.6 和 0.8 的水泥基对照组注浆材料.

表 4 结石体的 28 d 抗渗等级
Table 4 28 d impermeable grades of stone bodies

No.	Seepage pressure/MPa	No.	Seepage pressure/MPa
1	0.6	13	0.8
11	0.8	14	0.7
12	1.0	20	1.0

表 5 浆液结石体的孔结构参数
Table 5 Pore structure parameters of slurry stone bodies

No.	Median pore diameter/ μm	Average pore diameter(4 V/A)/ μm	Porosity (by volume)/%	Porosity(by volume)/%				
				<0.01 μm	0.01–0.1 μm	0.1–1 μm	1–10 μm	10–100 μm
13	0.119 3	0.045 7	19.83	2.89	10.61	61.12	7.87	9.31
C-0.6	0.193 7	0.032 9	41.32	7.25	41.65	30.35	11.44	9.29
C-0.8	0.228 3	0.041 9	57.51	7.94	34.17	30.09	19.62	8.17

由表 4 可知,以上 6 组试件的抗渗等级皆满足实际工况要求.由图 6 可知,第 13 组试件曲线顶峰位于 0.3 μm 左右,宽峰主要在 0.1~1.0 μm 之间.由表 5 可知,第 13 组试件的孔隙率远小于水灰比为 0.6 和 0.8 的水泥基注浆材料^[21],且小于 1 μm 的孔径占比皆在 75% 左右.由此可以得出该组试件的孔径分布良好,具有很好的抗渗性.从图 7 中可以看出,地聚物结石

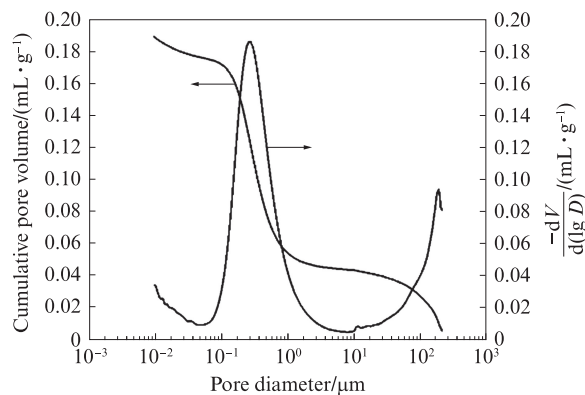


图 6 第 13 组浆液结石体的 28 d 孔径分布
Fig. 6 28 d pore size distribution of No. 13 slurry stone body

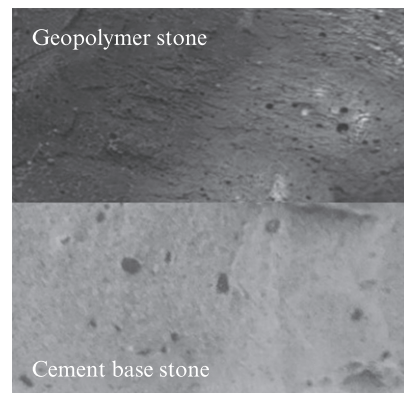


图 7 浆液结石体的 28 d 孔隙特征
Fig. 7 28 d pore characteristics of slurry stone body

体的孔隙大多为尺寸较小的闭口孔,而水泥基结石体不仅孔隙尺寸大,且大多为开口孔.这主要是因为原状煤矸石粉、粉煤灰等复掺,使主体胶凝材料的颗粒级配更合理,密实度提高,且不同活性的煤基固废发生聚合反应的时间不同,细化了结石体的孔隙结构^[22-23].随着养护龄期的递增,煤基固废解聚、重聚效果越发凸显,煤基固废原料的加入有效提高了结石

体的致密性和抗渗性。

3 配合比优化及工程应用

3.1 配合比优化

考虑到方差分析模型的有效性,对多目标优化获得的最佳配合比进行了验证。试验结果与预测值的误差见表6。可以看出浆液流动度、凝结时间、结石体3、28 d抗压强度的误差值均小于5%,说明试验结果与预测值吻合度好,模型精度较高。

表6 最优配合比设计的试验响应结果与预测值的误差
Table 6 Error between response results of the experiment and prediction model for optimal mix design

Response	Fluidity/mm	Setting time/min	Compressive strength/MPa	
			3 d	28 d
Predicted	202	50	2.88	6.64
Experimental	205	48	2.81	6.37
Error/%	1.48	4	3.13	4.07

3.2 工程应用

结合邯郸矿业集团下属的2个煤矿奥灰水治理工程,对新型注浆材料进行了现场测试,验证了材料的工程适用性。治理区域经过4次循环注浆后,注浆终压达到6.9 MPa。对涌水区域进行钻孔检测,未发生涌水。浆液具有良好的长距离泵送性及操作性能,胶凝时间可通过调整速凝剂、早强剂等外加剂含量来满足施工要求,浆液具有良好的扩散性能,结石体的致密度和抗渗性良好。实践证明新型注浆材料的注入,对含水层起到了充填加固的作用,治理效果良好。

4 结论

(1)煤矸石、粉煤灰富含硅铝,脱硫石膏是一种理想矿物激发剂,在机械和化学复合活化作用下,采用煤基固废来制备地聚物注浆材料是可行的。

(2)在煤基固废地聚物注浆材料体系中,影响凝结时间、抗压强度的主要因素依次是 $A>D>C>B$,影响浆液流动度的因素依次是 $C>D>B>A$,对浆液流动度和凝结时间 A 和 D 交互影响显著,对结石体抗压强度 A 和 C 交互影响显著。

(3)基于响应面法得到的回归模型和响应曲面,很好地反映了改性剂对浆液性能的影响,同时也能对复掺改性剂的注浆浆液配合比进行优化预测,该方法为现场设计提供了一种科学的方法。

(4)以煤基固废制备的新型注浆材料,其析水率、流动性、凝结时间、强度及抗渗性能等指标,皆满

足在富水高压地层进行加固与充填改造的工程防治水需求,且具有良好的工程适用性。

参考文献:

- [1] 赵庆彪,毕超,虎维岳,等.裂隙含水层水平孔注浆“三时段”浆液扩散机理研究及应用[J].煤炭学报,2016,41(5):1212-1218. ZHAO Qingbiao, BI Chao, HU Weiyue, et al. Study and application of three-stage seriflux diffusion mechanism in the fissure of aquifer with horizontal injection hole[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(5):1212-1218. (in Chinese)
- [2] 李涛,高颖,陈伟.深部奥灰水特性及其浓缩后在奥灰水害防治中的应用[J].煤炭学报,2018,43(增刊1):262-268. LI Tao, GAO Ying, CHEN Wei. Characteristics of deep ordovician limestone water and its application in water control after concentration[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43 (Suppl 1):262-268. (in Chinese)
- [3] CAPASSO I, LIRER S, FLORA A, et al. Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 220:65-73.
- [4] WU Y G, YU X Y, HU S Y, et al. Experimental study of the effects of stacking modes on the spontaneous combustion of coal gangue[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 123:34-47.
- [5] STRACHER G B, TAYLOR T P. Coal fires burning out of control around the world: Thermodynamic recipe for environmental catastrophe[J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 59(1):7-17.
- [6] 王健,张乐文,冯啸,等.碱激发地聚合物双液注浆材料试验与应用研究[J].岩石力学与工程学报,2015,34(增刊2):4418-4425. WANG Jian, ZHANG Lewen, FENG Xiao, et al. Experimental and application research on polymeric two-liquid grouting materials for alkali-excited ground[J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(Suppl 2):4418-4425. (in Chinese)
- [7] 王洪波,张庆松,刘人太,等.不良地质动水封堵加固材料试验及工艺研究[J].岩石力学与工程学报,2017,36(增刊2):3984-3991. WANG Hongbo, ZHANG Qingsong, LIU Rentai, et al. Experiment and process research on materials for sealing and reinforcement of adverse geological moving water[J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, 36 (Suppl 2): 3984-3991. (in Chinese)
- [8] 华心祝,谢广祥.极软岩巷道锚注加固注浆材料研究与应用[J].岩土力学,2004(10):1642-1646. HUA Xinzhu, XIE Guangxiang. Research and application of anchor reinforcement grouting materials for very soft rock roadways[J]. Geotechnics, 2004(10):1642-1646. (in Chinese)
- [9] 王慧涛,王晓晨,翟明华,等.矸石基含水层注浆改造新型材料实验与应用[J].煤炭学报,2017,42(11):2981-2988. WANG Huitao, WANG Xiaochen, ZHAI Minghua, et al. Experiment and application of new materials for grouting reform

- of gangue based aquifer[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(11):2981-2988. (in Chinese)
- [10] 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. Properties and cementation mechanism of alkali-activated coal gangue slag cementitious materials[J]. Journal of Materials Research, 2018, 32(12):898-904. (in Chinese)
- [11] MOBILI A, BELLI A, GIOSUÈ C, et al. Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88:198-210.
- [12] PUERTAS F, VARGA C, ALONSO M M. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 53:279-288.
- [13] 孙伟. 粉煤灰基注浆充填材料及性能试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2009.
SUN Wei. Experimental study on fly ash-based slurry filling materials and performance[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2009. (in Chinese)
- [14] 杨晓华, 俞永华. 水泥-水玻璃双液注浆在黄土隧道施工中的应用[J]. 中国公路学报, 2004(2):69-73.
YANG Xiaohua, YU Yonghua. Application of cement-water glass double liquid grouting in loess tunnel construction[J]. China Journal of Highway and Transport, 2004(2):69-73. (in Chinese)
- [15] DAI X D, AYDN S, YARDMC Y, et al. Effects of activator properties and GGBFS/FA ratio on the structural build-up and rheology of AAC[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 138: 106253.
- [16] 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.
- [17] 崔潮, 彭晖, 刘扬, 等. 矿渣掺量及激发剂模数对偏高岭土基地质聚合物常温固化的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(4): 535-542.
CUI Chao, PENG Hui, LIU Yang, et al. Influence of GGBFS content and activator modulus on curing of metakaolin based geopolymer at ambient temperature [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(4):535-542. (in Chinese)
- [18] SALVADOR R P, CAVALARO S H P, MONTE R, et al. Relation between chemical processes and mechanical properties of sprayed cementitious matrices containing accelerators [J]. Cement and Concrete Composites, 2017, 79:117-132.
- [19] 曾鲁平, 乔敏, 王伟, 等. 无碱速凝剂对硅酸盐水泥早期水化的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(1):31-38, 44.
ZENG Luping, QIAO Min, WANG Wei, et al. Effect of alkali-alkali-free cyclic concentrate on early hydration of silicate cement[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(1):31-38, 44. (in Chinese)
- [20] 安明喆, 张戈, 韩松. 速凝剂主要组成对水泥水化影响机理研究[J]. 铁道工程学报, 2019, 36(11):74-81.
AN Mingzhe, ZHANG Ge, HAN Song. Study on the influence mechanism of main components of accelerating agent on cement hydration[J]. Journal of Railway Engineering, 2019, 36(11): 74-81. (in Chinese)
- [21] ZHANG Z Q, TIAN Z N, ZHANG K W, et al. Preparation and characterization of the greener alkali-activated grouting materials based on multi-index optimization[J]. Construction and Building Materials, 2021, 269:121328.
- [22] BADOGIANNIS E, TSIVILIS S. Exploitation of poor Greek kaolins; Durability of meta-kaolin concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(2):128-133.
- [23] YANG J, SU Y, HE X Y, et al. Pore structure evaluation of cementing composites blended with coal by-products: Calcined coal gangue and coal fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181:75-90.