

采矿科学与工程



移动扫码阅读

管学茂, 李雪峰, 张海波, 等. 深井软岩无机有机复合注浆加固材料研发与应用[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(8): 1-11.

GUAN Xuemao, LI Xuefeng, ZHANG Haibo, *et al.* Research and application of inorganic and organic composite grouting reinforcement materials in deep weak rock[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(8): 1-11.

深井软岩无机有机复合注浆加固材料研发与应用

管学茂^{1,2}, 李雪峰¹, 张海波^{1,2}, 杨政鹏^{1,2}, 李海艳^{1,2}, 狄红丰¹, 张 莉¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 河南省深地材料科学与技术重点实验室, 河南 焦作 454003)

摘要:千米深井软岩大巷围岩大变形、裂隙闭合和渗透性差等问题突出, 要求注浆材料可注性好、凝结速度快、早期强度高, 黏结性能强。为此, 设计采用“组分优化+超细化+纳米增强+有机改性”协同制备无机注浆材料新方法, 研发出硫铝酸钙、石膏、石灰三元胶凝体系最佳质量比为 50:40:10 的无机注浆材料。超细化后结石体 4 h 抗压强度提高 163.0%, 初步实现早强快凝; 开发了具有纳米晶核诱导结晶和锂离子促溶协同作用的纳米锂铝类水滑石增强材料, 使超细注浆材料 2 h 强度提高 183.7%; 合成了煤岩界面具有定向耦合效应的有机调节剂, 通过与浆液和煤界面的键合作用形成桥梁, 显著提高了浆液结石体与煤岩界面黏结。协同制备的无机有机复合注浆加固材料粒径小 ($D_{95} < 10 \mu\text{m}$), 凝结快 ($< 8 \text{ min}$), 早期强度高 (2 h 强度 11.5 MPa), 黏结性能强 (砂岩黏结强度 3.12 MPa)。研究开发出了具有“高早强、高可注、高黏结”性能的深井软岩无机有机复合注浆加固材料。现场应用试验采用高压注浆方式, 浆液可注入煤样大裂隙和微裂隙, 连通孤立裂隙实现高压劈裂, 松散煤体得到压实。煤壁表面裂隙漏浆和锚杆孔漏浆可以实现自封闭。微观观测表明高压注浆下浆液可以增加裂隙开度, 注入更加微细的裂隙。最后, 提出未来注浆材料的发展方向。

关键词:千米深井; 软岩大巷; 组分优化; 超细化; 纳米增强; 有机调节剂; 注浆加固

中图分类号: TD353

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)08-0001-11

Research and application of inorganic and organic composite grouting reinforcement materials in deep weak rock

GUAN Xuemao^{1,2}, LI Xuefeng¹, ZHANG Haibo^{1,2}, YANG Zhengpeng^{1,2}, LI Haiyan^{1,2}, DI Hongfeng¹, ZHANG Li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Henan Key Laboratory of Materials on Deep-Earth Engineering, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: In response to the problems of large deformation, fracture closure and poor permeability of the surrounding rocks in the weak rock roadways of the 1 000 m or deeper coal mines, it is required that the grouting material has good injectability, fast solidification speed, high early strength, and strong bonding performance. A new method of synergistic preparation of inorganic grouting materials was designed using "component optimization + ultra-fine + nano-reinforcement + organic modification". An inorganic grouting material with an optimum composition ratio of 50 : 40 : 10 for the ternary cementing system of calcium sulphate aluminate, gypsum and lime was developed. After ultra grinding, the compressive strength of the concretion increased by 163.0% within 4 hours, achieving initial early strength and rapid solidification. A nano-lithium-aluminium hydrotalcite reinforcement material with synergistic effects of nano-nucleation-induced crystallization and lithium ion promotion was developed, resulting in a 183.7% increase in the 2 h strength of the ultra grinding grouting material. The organic modifier with directional coupling effect at the coal-rock interface was synthesized, which formed a bridge through bonding with the grout and coal interface, significantly improving the bonding between the slurry concretion and the coal rock interface. The synergistically produced inorganic-organic composite grouting reinforcement materials has small particle size ($D_{95} < 10 \mu\text{m}$), fast setting ($< 8 \text{ min}$), high early strength (2 h strength 11.5 MPa), and strong bonding performance (sandstone bonding strength 3.12 MPa). The inorganic-organic composite grouting reinforcement materials with "high early strength, high injectability and high bonding"

收稿日期: 2023-02-11

责任编辑: 朱恩光

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2023-0216

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1905216); 国家重点研发计划资助项目(2017YFC0603004)

作者简介: 管学茂(1965—), 男, 湖北石首人, 教授, 博士生导师。E-mail: guanxuemao@hpu.edu.cn

properties for weak rocks in deep mines have been developed. The field application test adopted high-pressure grouting method, and the grout can be injected into large and micro cracks of the coal sample, connecting isolated cracks to achieve high-pressure splitting, and the loose coal mass was compacted. Microscopic observation showed that the grout under high pressure injection can increase the fissure opening and inject more grout into microfissures. Finally, the development direction of grouting materials in the future is proposed.

Key words: over 1 000 m deep mine; soft rock roadways; component optimization; ultra-fabrication; nano-enhancement; organic adhesive; grouting reinforcement

0 引 言

深井软岩巷道显著具有高地应力、高地温、高渗透压以及开采扰动等特殊环境因素^[1-2], 巷道围岩大变形、煤岩体剪胀效应、深部微裂隙发育等问题突出^[3-6], 传统的支护方式已经很难满足巷道的支护需求, 极易发生冒顶和片帮事故, 影响煤矿安全生产^[7-9], 需要开发更加科学的支护技术。国家重点研发计划“煤矿千米深井围岩控制及智能开采技术”提出了千米深井巷道围岩支护-改性-卸压“三位一体”协同控制技术, 设计了高预应力、高强度、高延伸率的锚杆支护方式^[10-11], 同时通过注浆加固技术将浆液注入煤岩中形成煤岩固结体^[12-13], 改善围岩完整性, 实现围岩“改性”, 在提高围岩强度的同时为高强锚杆锚索提供高强锚固基础^[14]。

深井软岩巷道围岩“改性”对注浆材料提出了渗透扩散进入 20 μm 以下微裂隙, 凝结速度快, 早期强度高的要求。传统硅酸盐水泥注浆材料凝结时间长, 早期强度低, 可注性差, 对巷道围岩进行注浆时容易漏浆跑浆, 对煤岩的固结效果有限^[15-16]。硫铝酸盐水泥由于水化反应快, 凝结时间较短, 早期强度高的特点^[17-19]适用于千米巷道围岩注浆改性, 但难以注入千米深井围岩裂隙开度较小的缝隙中。结合千米深井围岩特点, 如何改善浆液流动性和增强围岩可注性, 调控凝结时间满足现场施工需求, 提高煤岩固结体早期强度为锚杆、锚索联合支护提供锚固基础是“改性”的重点。

项目立项后, 课题组成员开展集中攻坚研究, 通过数值模拟计算确定千米深井巷道低渗透围岩注浆技术指标参数。从 4 个方面展开对注浆材料的优化, 通过“组分优化+超细化+纳米增强+有机改性”多途径协同增强材料性能, 开发出适用于低渗透巷道围岩加固的“高早强、高可注、高黏结”深井软岩无机有机复合注浆加固材料。笔者主要介绍千米深井巷道围岩注浆材料开发方面的研究成果, 包括无机注浆材料组成优化设计与超细加工对材料胶凝活性的提高机理; 纳米材料的开发与改性增强注浆材料的作用机理; 有机调节剂的开发与界面改性机理;

深井软岩无机有机复合注浆加固材料性能研究, 及井下试验与围岩注浆效果。结合现有注浆材料的研究进度, 提出未来注浆材料发展突破方向。

1 注浆材料研发设计

以中煤新集口孜东矿软岩大巷为工程背景, 分析地应力影响下千米深井围岩的裂隙分布特征, 为后续千米深井软岩注浆材料的研发设计及注浆技术提供指标, 并提出无机有机复合注浆材料的研发思路。

1.1 低渗透围岩裂隙发育及高压注浆

口孜东矿井下不同测点测得深部最大主应力范围 19.70 ~ 23.45 MPa, 最小主应力范围 10.35 ~ 12.89 MPa, 最大最小主应力比 1.82 ~ 1.92。较大的主应力差导致剪应力较大, 煤岩体剪胀效应明显, 更易造成裂隙的形成及扩展。前期研究发现, 深部煤岩体裂隙特点表现为巷道浅部以环状离层、破碎为主, 巷道深部以细小、封闭裂隙、孤立裂隙为主^[20]。高地应力及软岩是巷道大变形的最根本因素^[4]。

深井软岩注浆需要采用高压注浆方式。根据低渗透围岩微裂隙发育的特点, 利用 Matlab 中的分步算法对微裂隙高压注浆过程中的浆液渗流进行数值模拟分析^[21]。综合注浆孔间排距设置^[22]以及裂隙劈裂扩展起裂压力, 确定注浆压力范围为 15 ~ 20 MPa。为保证浆液可渗透扩散进入 20 μm 以下的微裂隙, 将注浆材料的浆材粒径控制在 10 μm 以下。

1.2 注浆材料研发设计

根据千米深井巷道围岩高压注浆的注浆压力以及材料粒径的控制范围, 结合传统无机注浆材料凝结慢、早期强度低、煤体黏结力小, 难以适应高压注浆工艺等缺点, 为此设计开发“高早强、高可注、高黏结”的深井软岩无机有机复合注浆加固材料, 注浆材料研发设计路线如图 1 所示, 材料将从组分优化、超细化、纳米增强和有机改性 4 部分进行改性增强, 实现低渗透围岩的高效注浆加固。

2 无机注浆材料设计优化及超细化

2.1 材料组成设计

初期水泥浆液注浆阶段使用的注浆材料主要为

普通硅酸盐水泥,其存在一些缺点和不足,主要表现为早期强度偏低,需要进一步提高。对比不同水泥熟料矿物的水化速度(表1), $C_4A_3\bar{S}>C_4AF>C_3S>C_2S$ 。为了提高硬化浆体的强度,特别是早期强度,选用硫铝酸盐水泥熟料为注浆材料的基础材料。高铝水泥虽然水化速度很快,但长期强度下降,性能不稳定。以无水硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)矿物为主的硫铝酸盐系列水泥具有传统硅酸盐水泥不可比拟的优良特性。硫铝酸盐水泥基注浆材料拥有早强、高强、凝结时间可调、微膨胀、抗渗性好、不燃等优点已被到广泛应用到煤矿工程中^[23-24]。



图1 注浆材料研发设计

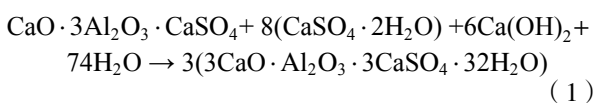
Fig.1 Design and development of grouting materials

表1 不同水灰比复合注浆材料性能

Table 1 Performance of composite grouting materials with different water-cement ratios

水泥	普通硅酸盐水泥	高铝水泥	铁铝酸盐水泥	硫铝酸盐水泥
代表矿物	C_3S 、 C_2S	CA 、 $C_{12}A_7$	C_4AF	$C_4A_3\bar{S}$
水化速率	较快、慢	很快	快	很快

石膏在硫铝酸盐水泥的水化过程中起着重要作用,石膏种类及含量影响硫铝酸盐水泥基注浆材料性能^[25]。同时,石灰的加入可提高水泥液相碱度,增加钙矾石的生成量(式(1)),结石体的早期强度显著提高^[26-27]。图2表明硬石膏更适用于硫铝酸盐水泥体系,注浆材料表现出更强的力学性能。因此,无机注浆材料将以硫铝酸盐水泥熟料、硬石膏和石灰为组成,进行组分优化。



2.2 材料组分优化

采用单纯形格子点设计方法优化硫铝酸钙、石膏、石灰三元胶凝体系中 $C_4A_3\bar{S}$ 、 $CaSO_4$ 和 CaO 配比

组成,以强度表征体系优化效果(图3a)。当体系中 $w(C_4A_3\bar{S}) : w(CaSO_4)$ 大于70 : 30时(图3a中黑色区域),结石体硬化强度低;当 $w(C_4A_3\bar{S}) : w(CaSO_4)$ 比例为50 : 50时,强度为2.4 MPa,说明仅由硫铝酸钙和石膏组成体系并不具备早强的基本性能;当 $w(C_4A_3\bar{S}) : w(CaSO_4) : w(CaO)$ 为50 : 40 : 10时结石体具有最高抗压强度。当 $w(C_4A_3\bar{S}) : w(CaSO_4) : w(CaO)$ 为50 : 40 : 10时胶凝体系中反应产物钙矾石含量最高(图3b),表明钙矾石晶体含量是影响结石体强度的主要因素。通过材料矿物组成设计,得到硫铝酸钙、硫酸钙、氧化钙矿物的最佳设计质量比为50 : 40 : 10。

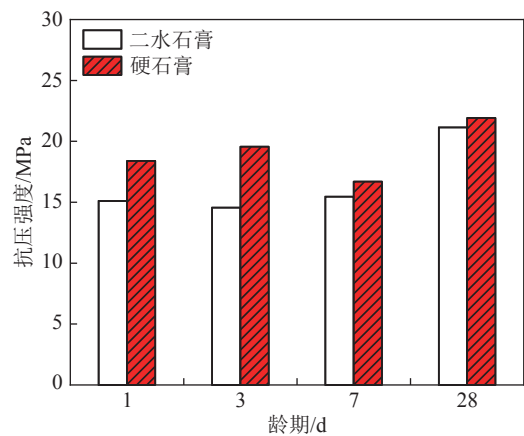


图2 掺不同石膏种类的结石体抗压强度

Fig.2 Compressive strength of stone bodies mixed with different types of gypsum

2.3 无机注浆材料超细化

超细水泥的诸多优点再结合硫铝酸盐水泥的特点,超细类硫铝酸盐水泥基注浆材料得到了广泛应用。现将硫铝酸盐水泥熟料作为一种组分(黄料),石膏、石灰按比例混合作为另一种组分(白料)。采用气流磨(图4)分别对黄料、白料进行超细粉磨。将干燥后的压缩空气或过热蒸汽通过喷嘴高速喷出,高速射流带动物料作高速运动。物料撞击、摩擦、粉碎后随气流到达分级区,对达到细度要求的物料进行收集。

粉磨前后黄料激光粒度分布曲线如图5所示。超细加工前颗粒粒径 $D_{95}=49.3 \mu m$;超细化后颗粒粒径 $D_{95}=9.7 \mu m$,粒径显著减小,比表面积增加,可以增加水化反应面积。同时颗粒圆度增加,颗粒均匀且形状规整,浆液流动性改善,有利于避免注浆过程中在裂隙端口“架桥拥堵”。

超细加工过程中的机械力化学作用可使材料化学组成和结构发生变化,如产生晶格畸变、结晶程度降低和反应体系活化能降低等^[28]。采用XRD

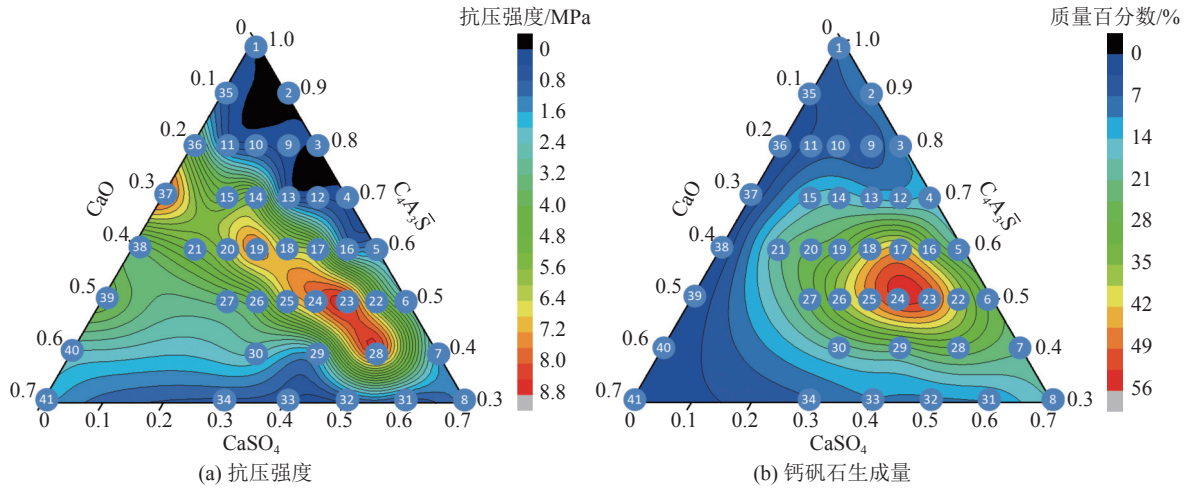


图3 三元胶凝体系

Fig.3 Ternary cementitious system



图4 气流磨照片

Fig.4 Photo of airflow miller

分析超细前后黄料颗粒晶体结构如图6所示,可以看出,前后矿物(422)晶面衍射角减小,晶面间距增大,半高宽增大 0.37° ,说明晶体能态升高,稳定性降低,活性增加。从矿物晶态能角度分析超细加工有

助于加快注浆材料早期水化速率,进而提升早期强度。

图7为超细加工前后水灰比1.0的注浆材料抗压强度。超细加工后试样4h抗压强度由4.6MPa增加到12.1MPa,28d抗压强度由13.5MPa增加到22.3MPa,超细加工后试样4h、1d、3d和28d抗压强度分别提高163.0%、93.9%、102.6%和62.3%。超细加工后注浆材料抗压强度升高,尤其是试样4h的早期抗压强度提升尤为明显。超细化后注浆材料的早期力学性能显著提升,注浆材料的渗透性和注浆效果得以明显增强。

以上针对无机注浆材料开展了组成设计优化和超细加工研究工作。通过设计在硫铝酸钙、石膏、石灰三元胶凝体系基础上,优化出了最佳组成范围。超细加工无机注浆材料粒径达到 $D_{95} < 10 \mu\text{m}$,阐释了超细加工对材料活性提高的机理,初步开发出了具有较高活性的超细无机注浆材料。

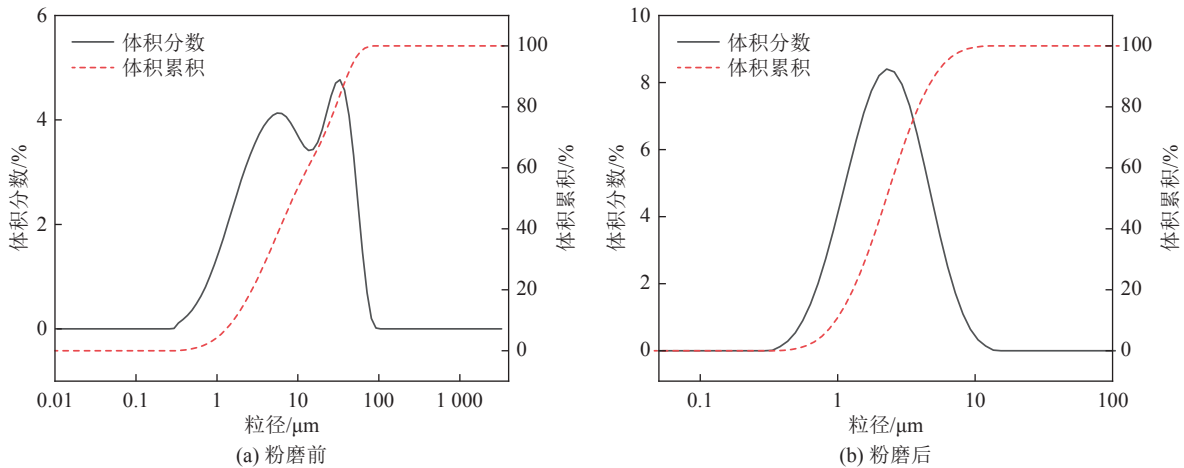


图5 粉磨前后黄料粒径分布曲线

Fig.5 Yellow material particle size distribution curve before and after grinding

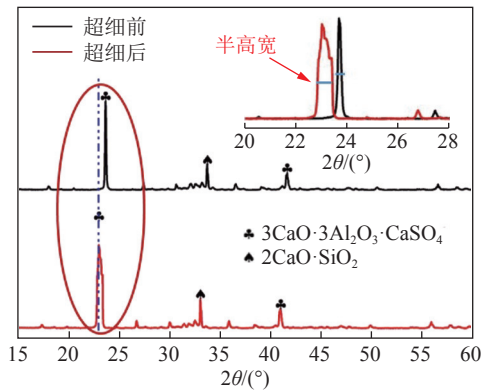


图6 超细前后 XRD 分析

Fig.6 XRD analysis before and after ultra-fine

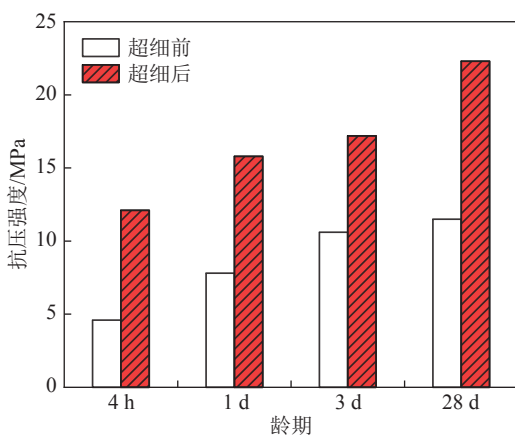


图7 超细前后试样抗压强度

Fig.7 Compressive strength of specimens before and after ultrafine

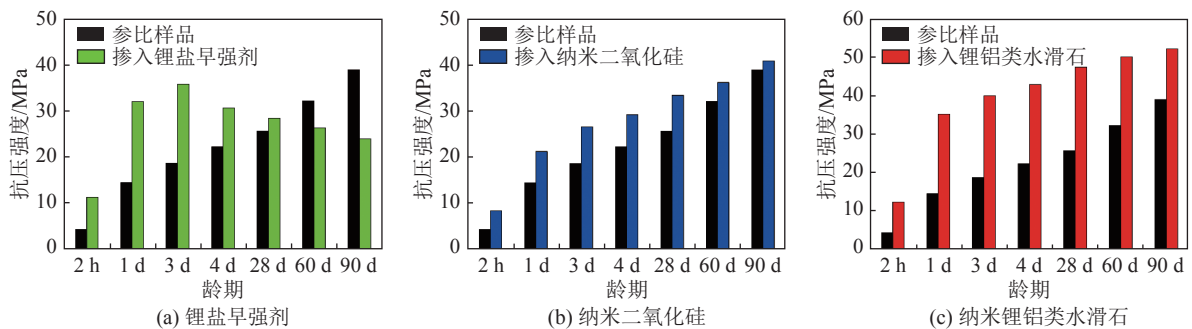


图8 不同增强材料对无机注浆材料性能的影响

Fig.8 Effect of different reinforcement materials on the resistance of inorganic grouting materials

内力学性能全面提升。

3.2 纳米锂铝类水滑石增强机理

纳米锂铝类水滑石增强机理如图9所示。纳米锂铝类水滑石由于粒径小,比表面积大,可提供成核位,从而降低了水化产物的成核能。锂铝类水滑石与水泥水化产物单硫型水化硫铝酸钙同属于类水滑石家族,具有同晶结构。与其他纳米材料相比,锂铝类水滑石能够更有效地降低成核能量,起到诱导结

3 纳米材料增强

开发出的超细无机注浆材料,其早期力学性能得到了提升。在上述研究成果的基础上,采用纳米材料进一步增强无机注浆材料的力学性能。目前应用于水泥的增强剂有锂盐早强剂(Li_2CO_3)、纳米二氧化硅^[29]、纳米碳酸钙^[30]等多种纳米材料。其中 Li_2CO_3 的加入可以提高硫铝酸盐水泥的碱度,有利于 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体成核并聚合^[31]。纳米二氧化硅的加入水化早期主要起到微集料填充作用和结晶成核作用,后期则主要以火山灰效应为主^[32]。因此,利用纳米材料提高硫铝酸盐水泥早期强度是目前的一个研究方向。对比不同种类纳米材料增强效果,开发出适用于硫铝酸盐水泥注浆材料的高效纳米增强剂。

3.1 不同纳米材料增强效果

将开发的纳米锂铝类水滑石增强材料与传统增强材料锂盐早强剂和纳米二氧化硅进行了性能对比,如图8所示。锂盐早强剂使无机注浆材料2 h抗压强度提高了160.5%,早强效果好,但后期强度倒缩,这是由于锂盐早强剂促进生成的AFt晶体形成了致密的水化产物包裹层,从而导致硫铝酸盐水泥后期水化进程受阻^[31];纳米二氧化硅掺入后2 h抗压强度提高了93.0%,强度增长较小;开发的纳米锂铝类水滑石具有双重增强的效果,2 h抗压强度提高了183.7%,早强效果较纳米二氧化硅显著提升,并且克服了传统锂盐早强剂中后期强度出现倒缩的问题,龄期90 d

晶作用。同时,纳米锂铝类水滑石可在浆体溶液中缓释出 Li^+ ,与铝胶反应生成锂铝无定型化合物,促进无水硫铝酸钙矿物的溶解。因此,纳米锂铝类水滑石增强机理为纳米晶核诱导结晶和锂离子促溶两者的协同作用。

目前,利用纳米材料改性水泥基材料已经展开了广泛的研究及应用^[33]。基于单一纳米材料对水泥基材料进行改性的研究已经形成了相对完善的理论

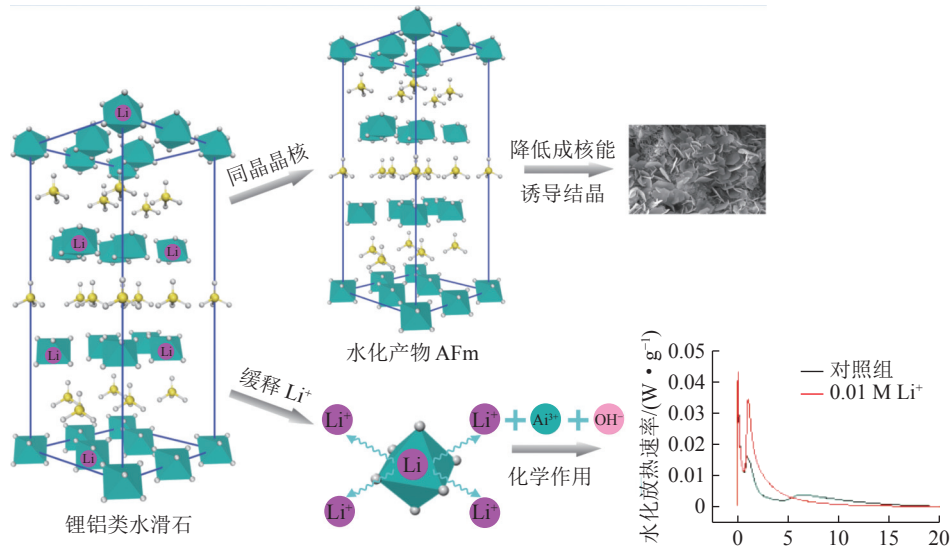


图 9 纳米锂铝类水滑石增强机理示意

Fig.9 Schematic of the enhancement mechanism of nano-lithium-aluminum hydroxalcite

体系, 如何实现纳米材料的分散性可能是今后研究的重点。在满足注浆材料改性的同时, 如何降低纳米材料的成本对实现纳米材料的广泛应用至关重要。

4 有机调节剂增强黏结

在无机有机复合注浆材料方面, 两者复合的目的在于充分利用两类注浆材料的优点^[34-35]。合成高效增强无机注浆材料-煤岩界面浸润和黏结性能的有机调节剂是体现注浆材料与围岩一体性的重要一环。

4.1 煤岩成分分析及有机调节剂制备

口孜东矿煤表面主要含有苯环、C=O 以及少量 OH 基团, 具有疏水特征; 砂岩和泥岩的主要成分是石英和高岭石, 表面主要含有 Si—O、O—H 等基团, 具有亲水特性。通过分子结构设计及合成条件优化, 制备了两亲型线型共轭小分子有机调节剂 HA

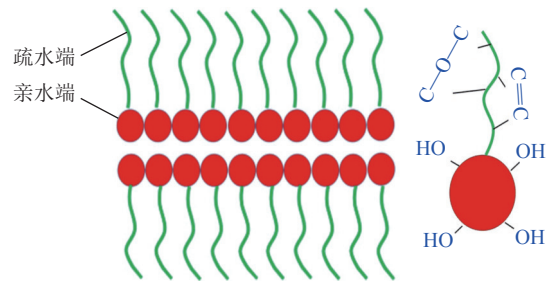


图 10 有机调节剂的分子结构

Fig.10 Molecular structure of organic regulators

(图 10)。

4.2 界面黏结增强

有机调节剂加入前, 无机注浆材料与煤的界面黏结强度为 0.16 MPa; 有机调节剂改性后, 改性无机注浆材料与煤的界面黏结强度达到了 1.47 MPa (图 11a)。相较于空白试样无机注浆材料与砂岩的界面黏结强度 2.41 MPa, 改性浆液与砂岩的界面黏

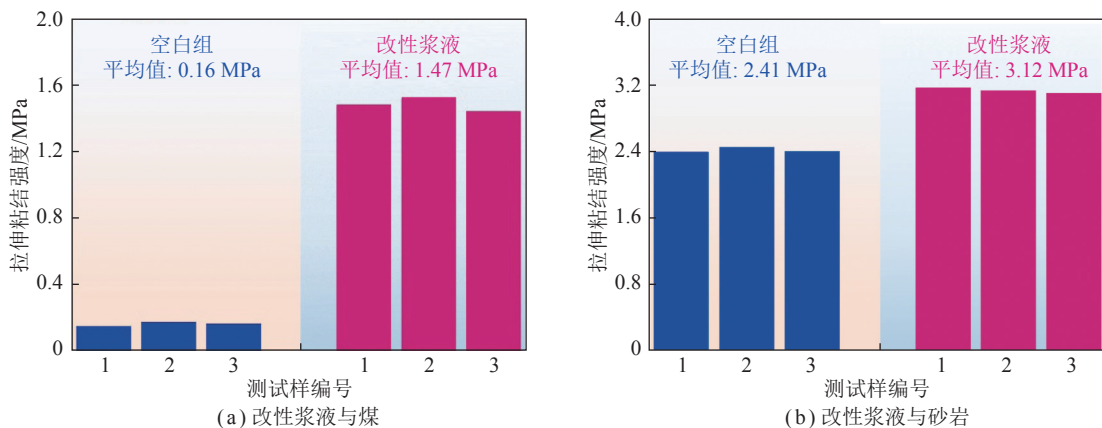


图 11 改性无机注浆材料与煤和砂岩的界面黏结强度

Fig.11 Interfacial bond strength of modified inorganic grouting material to coal and sandstone

结强度达到了 3.12 MPa, 提高了 29%(图 11b)。

4.3 界面黏结增强机理

根据煤界面作用动力学过程分析、浆液与煤界面键合作用分析, 构建了注浆材料与煤的界面黏结机理模型, 如图 12 所示。

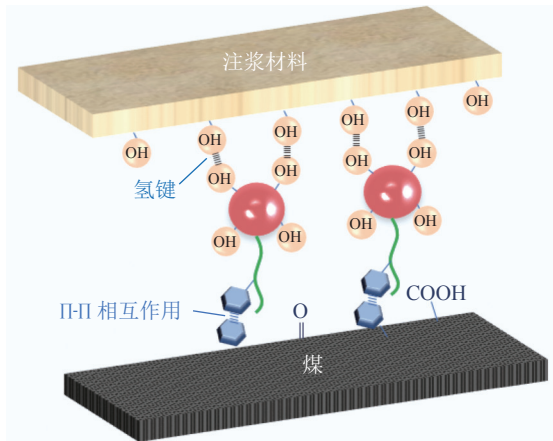


图 12 无机注浆材料与煤的界面黏结机理模型

Fig.12 Interfacial bonding mechanism model of inorganic grouting material with coal

当掺入有机调节剂 HA 的无机注浆材料浆液与煤表面接触时, 由于 HA 分子结构中含有苯环、C=C 和大量的 OH 基团, HA 分子链中疏水端的苯环与煤的苯环/芳香烃基团 π - π 相互作用, 亲水端与浆液结石体氢键结合, 起到桥梁作用。随着固化的进行, 浆液与煤界面之间形成了一个紧密的整体, 从而提高了浆液与煤的黏结强度。

5 无机有机复合注浆加固材料性能

通过“组分优化+超细化+纳米增强+有机改性”多途径协同增强材料性能, 开发出了适用于低渗透巷道围岩加固的“高早强、高可注、高黏结”深井软岩无机有机复合注浆加固材料。

5.1 注浆材料性能

将超细化后的硫铝酸盐水泥熟料和有机调节剂按比例混合作为黄料, 超细化后的石膏与石灰添加锂铝类水滑石按比例混合作为白料(图 13), 辅以减水剂和缓凝剂等外加剂。

综合分析注浆加固材料凝结时间和强度(表 2), 确定了深井软岩无机有机复合注浆加固材料产品在注浆使用中水灰比可以在 0.7~1.3 变化。水灰比 1.0 时注浆材料 2 h 抗压强度达到 11.5 MPa, 24 h 强度 30.6 MPa, 28 d 强度 45.9 MPa; 浆液初凝时间小于 8 min, 浆液稳定性好, 凝结时间可调。

5.2 不同矿用注浆材料性能对比

各种注浆材料综合性能对比见表 3。与普通水泥注浆材料、超细水泥注浆材料、水泥水玻璃注浆材料等无机注浆材料相比, 开发的无机有机复合注浆材料具有材料粒度小, 润湿性强, 可注性高, 快凝早强, 煤岩黏结力高, 适应低高压注浆工艺等优点; 与常用高分子注浆材料相比, 无机有机复合注浆材料具有价格低、不燃和不腐蚀人体等优点。



图 13 无机有机复合注浆材料黄白料

Fig.13 Inorganic-organic composite grouting material yellow and white material

表 2 不同水灰比复合注浆材料性能

Table 2 Performance of composite grouting materials with different water-cement ratios

水灰比	0.6	0.7	0.8	1.0	1.2	1.3	1.5
凝结时间/min	初凝	1.5	2.0	2.8	7.5	15.6	17.5
	终凝	3.4	3.9	4.8	12.9	20.7	21.8
不同龄期 抗压强度/MPa	2 h	20.1	18.4	16.3	11.5	7.2	5.4
	1 d	35.3	34.8	34.4	30.6	20.6	16.3
	28 d	56.2	54.6	50.5	45.9	31.3	24.8

6 工程应用示范

6.1 巷道布置及注浆孔设计

在中煤新集口孜东矿 121302 运输巷进行了长 200 m 高压注浆应用示范。巷道埋深 965 m, 初始掘进为直墙半圆拱断面, 掘宽 5 800 mm, 掘高 4 100 mm, 净断面面积 20.16 m²; 掘进过程中该巷道东邻 121301 工作面采空区, 运输巷距 121301 采空区净煤柱宽度 15 m; 巷道终点与 111304 采空区平距 88 m。121302 运输巷示范巷道注浆孔布置如图 14 所示。紧跟掘进工作面超前注浆孔和距掘进工作面 5~6 m 注浆孔, 孔深 9~11 m, 封孔深度 3 m; 距掘进工作面 50 m 外分别打 4 m、6 m 浅孔, 封孔深度分别为 1.5 m 和 2.5 m。

表 3 常见矿用注浆材料综合性能比较
Table 3 Comparison of overall performance of common mining grouting materials

性能	可注裂隙开度/ μm	凝结时间/min	2 h 强度/MPa	黏结强度/MPa	价格	环保性	安全性	矿用范围
水泥注浆材料	210	>600	无强度	<0.5	低廉	无机矿物	不燃	岩巷壁后或大裂隙注浆
超细水泥注浆材料	60	>60	<1.5	<1.0	较高	无机矿物	不燃	岩巷壁后或大裂隙注浆
水泥水玻璃注浆材料	140	2~30	<2.0	<1.0	中等	无机矿物	不燃	岩巷壁后或大裂隙注浆
高分子注浆材料	10	2~10	>10	>3.0	很高	石油产品	易燃	岩巷、煤巷、工作面
无机有机复合注浆材料	10	2~30	>10	>3.0	较高	无机矿物	不燃	岩巷、煤巷、工作面

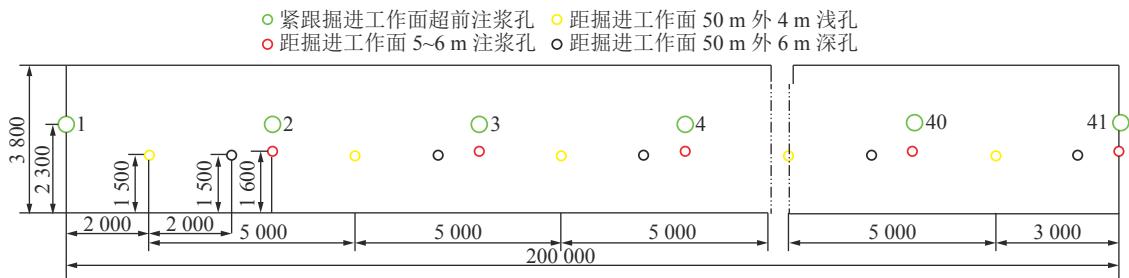


图 14 121302 运输巷注浆孔布置
Fig.14 121302 grouting hole layout for headentry

6.2 高压注浆工艺

在现场注浆过程中,黄料和白料分别加入高速搅拌机制浆,水灰比控制在 1.0 左右,通过高压注浆泵将制好的浆液双液输送,在孔口处通过混合机混合后注入煤体。注浆压力监测曲线如图 15 所示。注浆过程初始一段时间内注浆压力保持在 10 MPa 下,此阶段为低压浆液注入大裂隙。随后压力升高

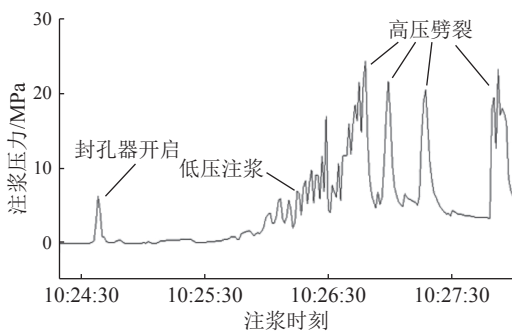


图 15 注浆压力监测曲线
Fig.15 Grouting pressure monitoring curve

很快,长时间在 15~20 MPa,实现微裂隙充填。最后升到注浆终压,孤立裂隙打通,实现高压劈裂注浆。

千米深井巷道围岩注浆工艺如图 16 所示,单孔注浆实现“低压-高压-劈裂”注浆全过程,浆液“大裂隙、微裂隙、闭合裂隙、孤立裂隙”全充填。

6.3 浆液扩散观测

现场取注浆后煤样,如图 17a 所示,观察浆液扩散情况,浆液可注入煤样大裂隙和微裂隙,高压注浆后浆液通过并充满微裂隙,松散煤体压实,现场高压注浆浆液结石体与裂隙表面结合紧密。注浆试验中浆液可以良好分散,稳定性良好,煤壁表面裂隙漏浆和锚杆孔漏浆可以实现自行封闭,如图 17b 所示。

取样在扫描电镜下进行微观观测,如图 18 所示,在高压注浆下浆液在裂隙中流动,不断产生分叉,在裂隙尖端出现了劈裂分叉情况,浆液充填 5 μm 的裂隙,说明高压下浆液可以增加裂隙开度,甚至劈裂围岩,注入更加微细的裂隙。

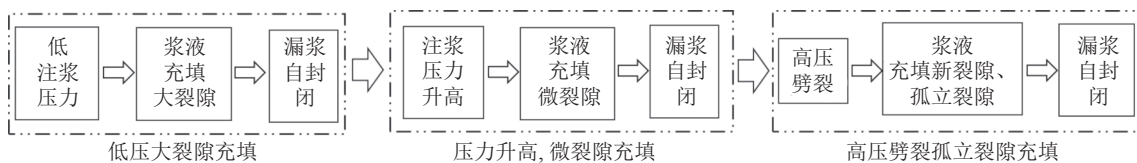


图 16 巷道围岩注浆工艺
Fig.16 Grouting process for roadway surrounds

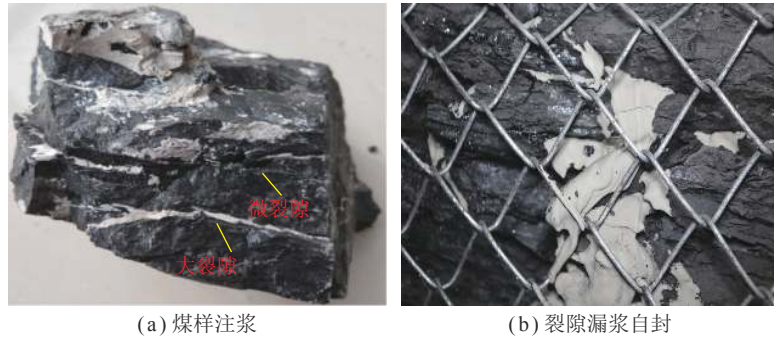


图 17 现场煤样注浆和裂隙漏浆自封闭照片

Fig.17 Photo of on-site and sample grouting and self-sealing fissure leakage

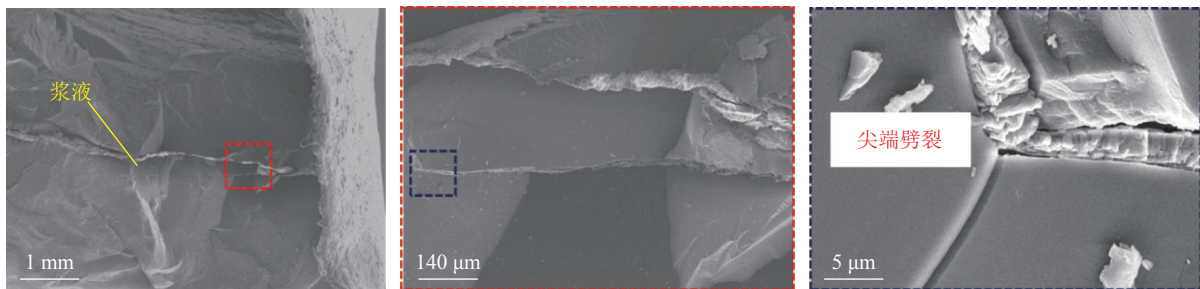


图 18 浆液在煤体中劈裂扩散 SEM 图

Fig.18 SEM image of slurry splitting and diffusion in coal body

7 结论与展望

1)开发了超细无机注浆材料,通过硫铝酸钙、石膏、石灰三元胶凝体系组成设计优化,得到硫铝酸钙、硫酸钙、氧化钙矿物的最佳组成比例为 50 : 40 : 10。超细加工后材料试样 4 h 抗压强度提高了 163.0%。

2)开发了具有纳米晶核诱导结晶和锂离子促溶协同作用的纳米锂铝类水滑石增强材料。纳米材料增强后注浆材料 2 h 强度提高 183.7%,注浆材料 90 d 龄期内力学性能优化显著。

3)开发出与煤岩界面具有定向耦合效应的有机调节剂,有机调节剂分子链中疏水端的苯环与煤的苯环/芳香烃基团 $\pi-\pi$ 相互作用,亲水端与浆液结石体形成了大量的氢键结合,起到桥梁作用,显著提高了浆液结石体与煤岩界面黏结。

4)开发了具有“高早强、高可注、高黏结”性能的深井软岩无机有机复合注浆加固材料。注浆材料粒径小($D_{95}<10\ \mu\text{m}$),水灰比 1.0 时凝结快($<8\ \text{min}$),早期强度高(2 h 强度 11.5 MPa),黏结性能强(砂岩黏结强度 3.12 MPa)。

5)现场应用试验,高压注浆下浆液可注入煤样微裂隙,煤壁表面裂隙漏浆和锚杆孔漏浆可以实现自封闭。未来,需要从注浆材料原材料组成调控和加工工艺,适配外加剂的开发与使用,注浆材料低成

本、低功耗的制备等方面着手重点突破,开发出更适合煤矿巷道围岩注浆加固的低成本、低碳型复合注浆材料。

参考文献(References):

- [1] 谢和平,高峰,鞠杨,等.深部开采的定量界定与分析[J].煤炭学报,2015,40(1):1-10.
XIE Heping, GAO Feng, JU Yang, *et al.* Quantitative definition and investigation of deep mining[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(1): 1-10.
- [2] 谢和平,高峰,鞠杨.深部岩体力学研究及探索[J].岩石力学与工程学报,2015,34(11):2161-7218.
XIE Heping, GAO Feng, JU Yang. Research and development of rock mechanics in deep ground engineering[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(11): 2161-7218.
- [3] 康红普,王国法,姜鹏飞,等.煤矿千米深井围岩控制及智能开采技术构想[J].煤炭学报,2018,43(7):1789-1800.
KANG Hongpu, WANG Guofa, JIANG Pengfei, *et al.* Conception for strata control and intelligent mining technology in deep coal mines with depth more than 1 000 m[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(7): 1789-1800.
- [4] 康红普,姜鹏飞,黄炳香,等.煤矿千米深井巷道围岩支护-改性-卸压协同控制技术[J].煤炭学报,2020,45(3):845-864.
KANG Hongpu, JIANG Pengfei, HUANG Bingxiang, *et al.* Roadway strata control technology by means of bolting-modification-depressing in synergy in 1 000 m deep coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 845-864.
- [5] 姜鹏飞,康红普,王志根,等.千米深井软岩大巷围岩锚架充协同

- 控制原理、技术及应用[J]. 煤炭学报, 2020, 45(3): 1020–1035.
- JIANG Pengfei, KANG Hongpu, WANG Zhigen, *et al.* Principle, technology and application of soft rock roadway strata control by means of “rock bolting, U-shaped yielding steel arches and back filling” in synergy in 1 000 m deep coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 1020–1035.
- [6] 黄炳香, 张 农, 靖洪文, 等. 深井采动巷道围岩流变和结构失稳大变形理论[J]. 煤炭学报, 2020, 45(3): 911–926.
- HUANG Bingxiang, ZHANG Nong, JING Hongwen, *et al.* Large deformation theory of rheology and structural instability of the surrounding rock in deep mining roadway[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 911–926.
- [7] 何满潮, 徐 敏. HEMS深井降温系统研发及热害控制对策[J]. 岩石力学与工程学报, 2008, 27(7): 1353–1361.
- HE Manchao, XU Min. Research and development of HEMS cooling system and heat-harm control in deep mine[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2008, 27(7): 1353–1361.
- [8] 刘 强, 高明忠, 王 满, 等. 千米深井采动工作面矿压显现规律及覆岩位移特征研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2019, 38(S1): 3070–3079.
- LIU Qiang, GAO Mingzhong, WANG Man, *et al.* Study on rock pressure behavior law and overburden displacement characteristics of mining face at 1 000 m depth[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2019, 38(S1): 3070–3079.
- [9] 张 驰, 兰永伟. 深部开采中软岩巷道的支护形式[J]. 煤炭技术, 2007(8): 47–49.
- ZHANG Chi, LAN Yongwei. Support form of soft rock tunnel in depth portion mining[J]. Coal Technology, 2007(8): 47–49.
- [10] 康红普, 王金华, 林 健. 煤矿巷道支护技术的研究与应用[J]. 煤炭学报, 2010, 35(11): 1809–1814.
- KANG Hongpu, WANG Jinhua, LIN Jian. Study and applications of roadway support techniques for coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(11): 1809–1814.
- [11] 康红普, 王金华, 林 健. 高预应力强力支护系统及其在深部巷道中的应用[J]. 煤炭学报, 2007, 32(12): 1233–1238.
- KANG Hongpu, WANG Jinhua, LIN Jian. High pretensioned stress and intensive bolting system and its application in deep roadways[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(12): 1233–1238.
- [12] 管学茂, 张海波, 杨政鹏, 等. 高性能无机-有机复合注浆材料研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(3): 902–910.
- GUAN Xuemao, ZHANG Haibo, YANG Zhengpeng, *et al.* Research of high performance inorganic-organic composite grouting materials[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 902–910.
- [13] 张海波, 狄红丰, 刘庆波, 等. 微纳米无机注浆材料研发与应用[J]. 煤炭学报, 2020, 45(3): 949–955.
- ZHANG Haibo, DI Hongfeng, LIU Qingbo, *et al.* Research and application of micro-nano inorganic grouting materials[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 949–955.
- [14] 康红普. 煤矿巷道支护与加固材料的发展及展望[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(4): 1–11.
- KANG Hongpu. Development and prospects of support and reinforcement materials for coal mine roadways[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(4): 1–11.
- [15] 张耀辉. 双液速凝注浆材料在破碎围岩加固中的应用[J]. 煤矿安全, 2016, 47(9): 155–157.
- ZHANG Yaohui. Application of double liquid quick setting grouting material in strengthening of broken surrounding rock[J]. Safety in Coal Mines, 2016, 47(9): 155–157.
- [16] 康红普, 冯志强. 煤矿巷道围岩注浆加固技术的现状与发展趋势[J]. 煤矿开采, 2013, 18(3): 1–7.
- KANG Hongpu, FENG Zhiqiang. Status and development tendency of roadway grouting reinforcement technology in coal mine[J]. Coal Mining Technology, 2013, 18(3): 1–7.
- [17] ZHANG Jianwu, GUAN Xuemao, LI Haiyan, *et al.* Performance and hydration study of ultra-fine sulfoaluminate cement-based double liquid grouting material[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 132: 262–270.
- [18] 葛大顺, 马素花, 李伟峰, 等. 硫铝酸钙改性硅酸盐水泥应用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(11): 102–106.
- GE Dashun, MA Suhua, LI Weifeng, *et al.* Research progress in applications of calcium sulfoaluminate modified portland cement[J]. Materials Reports, 2015, 29(11): 102–106.
- [19] 孙 倩, 管学茂, 朱建平. 石膏掺量对CSA水泥早期水化的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(22): 315–318.
- SUN Qian, GUAN Xuemao, ZHU Jianping. The influence of gypsum content on the early hydration of sulfoaluminate cement pastes[J]. Materials Reports, 2013, 27(22): 315–318.
- [20] 李文洲, 康红普, 姜志云, 等. 深部裂隙煤岩体变形破坏机理及高压注浆改性强化试验研究[J]. 煤炭学报, 2021, 46(3): 912–923.
- LI Wenzhou, KANG Hongpu, JIANG Zhiyun, *et al.* Deformation failure mechanism of fractured deep coal-rock mass and high-pressure grouting modification strengthening testing[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 912–923.
- [21] WANG Kai, WANG Lianguo, REN Bo, *et al.* Study on Seepage Simulation of High Pressure Grouting in Microfractured Rock Mass[J]. Geofluids, 2021, 2021: 1–12.
- [22] 张 农, 王保贵, 郑西贵, 等. 千米深井软岩巷道二次支护中的注浆加固效果分析[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(5): 34–38.
- ZHANG Nong, WANG Baogui, ZHENG Xigui, *et al.* Analysis on grouting reinforcement results in secondary support of soft rock roadway in kilometre deep mine[J]. Coal Science and Technology, 2010, 38(5): 34–38.
- [23] QUILLIN Keith. Performance of belite-sulfoaluminate cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(9): 1341–1349.
- [24] LIU Hao, WANG Shoude, HUANG Yongbo, *et al.* Effect of SCMs on the freeze-thaw performance of iron-rich phosphoaluminate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 230: 117012.
- [25] 贾会霞, 吕淑珍, 胡景亮, 等. 石膏掺量对高贝利特-硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(1): 24–28.
- JIA Huixia, LU Shuzhen, HU Jingliang, *et al.* Influence of gypsum on performance of high belite-sulfoaluminate cement[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2014,

- 36(1): 24–28.
- [26] SÁNCHEZ-HERRERO M J, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. $C_4A_3\bar{S}$ hydration in different alkaline media[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 46: 41–49.
- [27] TRAUCHESSEC R, MECHLING J. M, LECOMTE A, *et al.* Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 56: 106–114.
- [28] 杨南如. 机械力化学过程及效应(I)-机械力化学效应[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(1): 19–26.
YANG Nanru. Processes and effects of mechanochemistry (I)-Chemical effects of mechanochemistry[J]. *Journal of Building Materials*, 2000, 3(1): 19–26.
- [29] BJORNSTROM J, MARTINELLI A, MATIC A, *et al.* Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 392(1-3): 242–248.
- [30] KAWASHIMA Shiho, HOU Pengkun, CORR David J, *et al.* Modification of cement-based materials with nanoparticles[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 36: 8–15.
- [31] 韩建国, 阎培渝. 碳酸锂对硫铝酸盐水泥水化特性和强度发展的影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(1): 6–9.
HAN Jianguo, YAN Peiyu. Influence of lithium carbonate on hydration characteristics and strength development of sulfoaluminate cement[J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14(1): 6–9.
- [32] 马保国, 梅军鹏, 李海南, 等. 纳米 SiO_2 对硫铝酸盐水泥水化硬化的影响[J]. *功能材料*, 2016, 47(2): 2010–2014.
MA Baoguo, MEI Junpeng, LI Hainan, *et al.* Effect of nano- SiO_2 on hydration and hardening of sulfoaluminate cement[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(2): 2010–2014.
- [33] 徐鹏, 张轩翰, 明高林, 等. 纳米改性水泥基材料功能化研究进展[J]. 材料导报, 2023(16): 1–19.
XU Peng, ZHANG Xuanhan, MING Gaolin, *et al.* Research progress on functionalized nano-modified cement-based materials[J]. *Materials Reports*, 2023(16): 1–19.
- [34] 朱建辉, 田宇宏. 聚合物改性超细水泥灌浆材料性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2008, 40(6): 759–763.
ZHU Jianhui, TIAN Yuhong. Modification of grout of superfine cement by polymer emulsion[J]. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition)*, 2008, 40(6): 759–763.
- [35] 杨政鹏, 孙钰坤, 管学茂, 等. 新型加固煤体硅酸盐基无机/有机复合注浆材料的制备及性能[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 120–123.
YANG Zhengpeng, SUN Yukun, GUAN Xuemao, *et al.* Preparation and properties of novel silicate-based inorganic/organic composite grouting material to reinforce coal[J]. *Materials Reports*, 2013, 27(8): 120–123.