

煤矸石制备地质聚合物注浆材料的研究进展

朱龙涛^{1,2}, 王庆平², 王彦君¹, 吴求刚¹, 赵恒¹, 陈孝杨³, 卢春阳²

(1. 中能化江苏地质矿产设计研究院有限公司, 江苏 徐州 221006; 2. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 3. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 地质聚合物注浆材料是一种新型注浆材料。以煤矸石为原料制备地质聚合物注浆材料可以有效地解决煤矸石的堆积问题, 同时减少不同注浆材料在使用和生产过程中产生的污染, 对环境和资源都有重要意义。本文概述了近年来对煤矸石地质聚合物注浆材料的研究, 介绍了煤矸石地质聚合物注浆材料各原料的选择、制备条件以及性能的增强方式, 并对煤矸石地质聚合物注浆材料目前存在的问题进行了分析。

关键词: 煤矸石; 地质聚合物; 注浆材料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.023

中图分类号: TD985; TU521 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)04-0129-05

注浆加固作为一种较实用的工程技术, 在生活和生产中较大的使用空间。随着我国注浆技术的发展, 注浆材料的种类更加丰富, 性能也可以满足更多的场景和要求, 因此注浆技术的应用领域也逐渐扩大。目前注浆加固中常用的注浆材料包括水泥注浆材料、高聚物注浆材料和地聚物注浆材料等。但对于注浆工程无论何种注浆材料都有一定的适用范围, 因此需要研制新型的注浆材料以扩大注浆材料的使用范围降低使用成本^[1]。地质聚合物是由法国教授 Joseph Davidovits^[2]首次发现, 他用偏高岭土和适量激发剂混合制得了三维网络状无机聚合物, 因其有强度高、无干缩、原材料廉价易得、经济环保等优点, 成为注浆加固的理想材料^[3]。同时制备地质聚合物的硅铝质原材料也从纯偏高岭土扩展到各种含活性硅铝成分的废物和天然矿物^[4], 随着可持续发展意识的提高以及环保低碳理念的普及, 地质聚合物注浆材料在注浆领域的应用逐渐增多, 成为未来发展绿色环保注浆材料的主要趋势之一。

煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的工业

废料, 二氧化硅和氧化铝成分占煤矸石的总质量的60%以上。实验发现煤矸石在铝硅比大于0.5时可活化制备地聚物^[5]。煤矸石活性较低, 但经过粉磨并通过加入适量的活化剂后可以替代部分水泥制备水泥及灌浆材料。水泥基注浆材料不仅存在析水率高、干缩较大等问题, 还会在生产过程中对环境产生污染, 而以煤矸石为原料制备地质聚合物注浆材料, 不但可以减少水泥注浆材料制备过程中产生的碳排放, 还可以减少煤矸石堆积污染问题, 降低成本^[6]。因此合理利用煤矸石对于环境能源的保护和经济效益的提高有着重要意义。

1 煤矸石地质聚合物注浆材料的原料性能

地质聚合物是利用激发硅铝质原材料发生聚合形成的凝胶材料^[7], 因此硅铝质原材料、激发剂和水构成了制备煤矸石地质聚合物注浆材料的基础原料, 以下结合国内外学者在地聚合物注浆

收稿日期: 2021-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51804009); 中国煤炭地质总局科研项目: 连云港新浦磷矿尾矿综合利用模式研究(ZMKJ-2019-J14); 基于煤基固废制备KEP注浆材料研究(ZMKJ-2019-J16)

作者简介: 朱龙涛(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事煤矸石制备地质聚合物注浆材料应用研究工作。

通信作者: 王庆平(1979-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为新型功能复合材料。

材料和胶凝材料的研究，就煤矸石地质聚合物注浆材料组分中的煤矸石原材料、激发剂的选择和液固比三方面进行总结。

1.1 煤矸石的活化

煤矸石是制备地质聚合物注浆材料的基础材料，主要化学成分接近粘土，虽不同地区形成煤矸石条件不同导致煤矸石成分变化较大，却大多属 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统。早期煤矸石因其活性较差多被用来作为水泥的粗骨料代替砾石^[8]，而研究表明煤矸石活化后活性有显著的提高，以其作为主要原材料所研制的注浆材料具有早强、耐腐蚀等优点，符合现行注浆材料检验标准^[9]。其中除了利用碱激发剂制备地质聚合物是煤矸石活化的化学方法外，还包括机械活化、热活化和混合活化等。

通过机械粉磨可以降低材料的粒度，热活化可以将煤矸石中的高岭石成分分解成具有多孔状态和较大比表面积的亚稳结构提高凝胶性能。Zhang 等^[10]通过对比机械活化和热活化方法处理的煤矸石的微观结构变化发现机械活化和热活化都可以破坏稳定的高岭石结构并提高煤矸石的活性。但随着对煤矸石热活化进一步研究发现，煤矸石中活性钙含量较低，严重影响地质聚合物强度。Zhang 等^[11]将煤矸石和石灰石混合加热发现加热过程中弥补煤矸石钙含量较低的问题，可以显著提高煤矸石的火山灰活性。表 1 为煤矸石与不同材料活化后制备地质聚合物的性能对比，由表可知除了石灰石外，石膏、CaO 等与煤矸石通过适当比例混合后活化处理也可以获得高性能的地质聚合物。

相对于传统机械-热活化方法，Geng 等^[12]提出了热碱活化室温固化技术可以减缓煅烧的煤矸

表 1 煤矸石的不同活化方法及性能对比
Table 1 Different activation methods and performance comparison of coal gangue

活化方法	原料种类	活化温度/°C	抗压强度 (28 d) /MPa
热活化	煤矸石,	800	30.8
热活化与化学活化	煤矸石, $\text{CaSO}_3, \text{CaO}$	800	39.6
热活化与化学活化	煤矸石, $\text{CaSO}_3, \text{CaCl}_2$	800	38
热碱活化室温固化技术	赤泥, 煤矸石	800	26
复合机械-水-热活化技术	煤矸石, CaO	800	44
热活化	煤矸石, 石膏	700	49
热活化	煤矸石, 熟石膏	700	49.9

石在聚合和硬化时表面反应过快的问题，避免大量活性物质无法继续参与颗粒内部的后续反应。Li 等^[13]在传统机械-热活化的基础上提出了一种新的复合机械-水热活化技术来研究煤矸石的活化效果，发现煤矸石中的长石和白云母等矿物相部分分解同时石英的结晶度降低，使得胶凝活性进一步提升。随着研究的深入煤矸石的活化方法也得到了极大的完善，不同的方法存在差异但不论何种处理方法都可以显著提高煤矸石的活性，有利于煤矸石的综合利用。

1.2 激发剂的选择及研究进展

在制备地质聚合物浆材的过程中需要激发剂提供必要的环境，因此激发剂的种类对地质聚合物注浆材料的性能起到重要作用。激发剂的种类分为碱性激发剂和酸性激发剂。酸性激发剂目前研究较少，且多选用磷酸作为激发剂，与碱激发地质聚合物相比，酸激发（磷酸）地质聚合物的网络结构中的 Si 被 P 取代，其聚合物网络结构的基本单元会发生部分转变。Guo 等^[14]利用废弃的铝合金磷酸基抛光液制备酸基地质聚合物。结果表明，废弃抛光液对偏高岭土的反应速率高于纯磷酸。废弃的酸性抛光液在与偏高岭土发生反应时，比纯磷酸具有更高的反应活性。

目前研究中碱性激发剂在制备地质聚合物的使用中更加成熟。碱激发地质聚合物通常以强碱作为激发剂，其中最广泛的两种阳离子为钠离子和钾离子，而所用的碱金属阳离子会影响缩聚过程从而影响材料的微观结构和性能。Xu 等^[15]研究发现钾离子的存在增加了所形成凝胶相的无序程度，同时提高地质聚合物凝胶的抗压强度。但 Peng 等^[16]发现 K^+ 存在下缩合反应的加速使系统无法重组到较低能级，因此观察到总孔隙体积通常较高从而对强度产生不利影响。利用碱激发剂可以制备出性能较好的地质聚合物浆材，但其本身作为一种强碱，在聚合反应后残留的激发剂依旧会对施工对象产生不良影响，所以开发出效果更好且实用性更广的激发剂依旧是地质聚合物注浆材料的研究重点。

1.3 液固比对材料性能的影响

注浆材料往往需要填充地层裂隙和孔隙，因此相对于地质聚合物混凝土，地质聚合物注浆材料在流动性凝结时间等性能上有更高的要求。而 Yi 等^[17]通过研究氢氧化钠模数、碱液用量和液固

比对煤矸石地质聚合物材料强度和微观结构的影响，发现碱激发剂的浓度对材料流动性影响较小，相对地质聚合物的浆体流动性和抗压强度均随液固比的增大而增大。因此合理的选择固液比对地质聚合物浆材的性能有着重要影响。

Sadat 等^[18] 研究发现结构中水的存在会造成局部结构的破坏，原因在于其促进结构钠的扩散和分解造成铝氧四面体的不稳定。对于其他硅酸盐材料如水合硅酸钙和水合铝硅酸钙，其力学性能存在明显的水解弱化现象。Zhang 等^[19] 通过从分子水平研究水对地质聚合物的弱化机理发现，水解反应促进铝硅骨架在拉伸过程中的解聚和阻止断裂骨架的再聚合，同时硅铝骨架在拉伸过程中的解聚也加速了水解反应。Lizcano 等^[20] 通过对不同 $H_2O/(SiO_2+Al_2O_3)$ 摩尔比的地质聚合物样品进行结构表征，发现初始地质聚合物中的水的含量是影响地质聚合物固化和长期老化后密度和孔隙率的最主要因素。其中钠离子活化的地质聚合物含有大量的残余化学结合水在老化后被截留在间隙位置，因此这些样品的表观密度较高开孔率较低。Wang 等^[21] 研究表明当 H_2O/Al 为 2.5~3.5 时模拟的弹性模量和抗压强度随聚合物分子结构中水含量的增加而增加。但考虑煤矸石地质聚合物注浆材料的性能还有地质和环境等影响因素，实际工程中要根据实际条件选择合理配合比。

2 煤矸石地质聚合物注浆材料性能增强方式

2.1 优化原料配合比增强注浆材料性能

通过对煤矸石的大量研究确定了煤矸石可以作为主要原材料制备地质聚合物注浆材料，但在注浆材料的实际使用中为了满足环境对注浆材料的工程要求，同时丰富注浆材料的制备原材料，往往需要将不同原料进行配合使用来提高材料的性能。

煤矸石多以石英质组分为主，CaO 含量较低，活性较低。因此添加适量的含钙材料可以显著影响地质聚合物注浆材料的性能。Zhang 等^[22] 利用生石灰和元明粉同样制备出了符合要求的注浆材料。Huang 等^[23] 通过加入熟石灰和矿渣来提高煤矸石钙含量得到高于水泥砂浆的抗压强度。除上述材料外，粉煤灰的密度比煤矸石小，研究

发现粉煤灰与煤矸石复合制备可以提高浆材的流动性。张娟等^[24] 通过将热活化污泥和煤矸石混合制备获得了结构更加致密的地质聚合物可以有效提高抗压强度，李苗苗等^[25] 实验发现硅酸盐水泥、煤矸石和水碎渣混合制备出较高抗水性的注浆材料。通过研究发现在地质聚合物注浆材料的制备过程中原材料的种类和配合比比较丰富，可以通过灵活的调整使得浆材满足不同场景的要求，通过对材料配合比的优化可以大大提高注浆材料是适用范围为煤矸石地质聚合物注浆材料的使用提供帮助。

2.2 外加剂对注浆材料性能增强的影响

地质聚合物注浆材料具有析水率较小、结石率高、耐久性好等优势，但也存在凝结时间快、干缩率大等问题，不利于工程应用，在实际工程的施工中为更好满足工程的要求，需要调节注浆材料的性质，常常需要添加外加剂进行调节。常见的外加剂包括减水剂、缓凝剂和膨胀剂等。其中因地质聚合物注浆材料凝结时间较短所以缓凝剂是外加剂中较常用的一种，缓凝剂的种类包括多聚磷酸钠、硝酸钡、磷酸氢二钠等，研究表明通过减水剂的添加可以大幅提高注浆材料的凝结时间，随着外加剂的掺量增加凝结时间增幅最高可达 700%。但缓凝剂在降低凝结时间的同时也会降低材料的力学性能。因此对于缓凝剂的使用要合理的选择，同时要把研究的重点更多放在外加剂负面的影响上。

地质聚合物注浆材料采用注浆工艺进行施工，需要一定的膨胀来填充缝隙，同时浆体的凝结时间太短会硬化在压浆设备中，通过添加减水剂和膨胀剂发现地质聚合物注浆材料，可以在降低部分强度的前提下控制凝结时间在合适范围同时提高膨胀率改善材料性能。王凯等^[26] 所研制的 ZGW 复合外加剂可以充分发挥原材料不同功能组分的协同效应，在外加剂的作用下，一部分性能较差的煤矸石也可以用来制备注浆材料。综上所述，外加剂对于煤矸石地质聚合物注浆材料的制备和灵活调节性能等方面有着重要作用。

3 结 语

煤矸石产量大总体利用率低，而地质聚合物作为一种新型胶凝材料，在合理利用废料的同

时,还可以为注浆材料的研究提供更多的依据和贡献。水泥类注浆材料因成本低和强度高等优点,使其在回填防沉、隧道围岩加固等方面有较高的需求,所以研发新型地质聚合物注浆材料来减少水泥用量对能耗的减少有重要意义。但有关煤矸石基地地质聚合物在注浆工程上的应用仍不成熟:一方面地质聚合物注浆材料的激发剂研究方向较单一、高性能激发剂研究较少,另一方面对于不同种类原材料地聚物注浆的性能评价缺少规定和参考。对于煤矸石制备地聚物注浆材料的研究还需要更进一步的探索,建立成熟的理论体系,探索更好的激发方式,开发新型地质聚合物注浆材料,并开拓其在新领域的应用。随着研究不断深入,煤矸石基地地质聚合物注浆材料在实际生产中应用会更加成熟。

参考文献:

- [1] 张磊, 问鹏辉, 王朝辉, 等. 道路非开挖注浆加固补强材料研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(11):98-105.
ZHANG L, WEN P H, WANG Z H, et al. Advances in non-excavation grouting reinforcement materials in the road engineering[J]. *Material Reports*, 2017, 31(11):98-105.
- [2] Davidovits J. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement[J]. *Journal of Materials Education*, 1994, 16:91-139.
- [3] 简家成, 刘峥, 杨宏斌, 等. 地聚物胶凝材料制备及应用研究现状[J]. *矿产综合利用*, 2014(03):18-22.
JIAN J C, LIU Z, YANG H B, et al. Research on preparation and application status of geopolymers[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(03):18-22.
- [4] 李涛, 罗仙平, 钱有军. 加水一体化合成钨尾矿基地地质聚合物[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):83-87.
LI T, LUO X P, QIAN Y J. Investigation on synthesis of tungsten tailings base geopolymer by water integration[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):83-87.
- [5] 张晓旭. 煤矸石活化处理及对水镁石纤维水泥砂浆性能影响研究[D]. 陕西: 长安大学, 2010.
ZHANG X X. Research on activated coal gangue and impact on the performance of fiber brucite reinforced cement mortar [D]. Shaanxi: Chang'an University, 2010.
- [6] 胡晓. 强夯与注浆处理煤矸石路基的方法研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2014.
HU X. Method study on the processing of coal gangue subgrade by dynamic compaction and grouting[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2014.
- [7] 汪应玲, 罗绍华, 姜茂发, 等. 铁尾矿制备地质聚合物工艺条件研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):121-126.
WANG Y L, LUO S H, JIANG M F, et al. Study on process conditions for geopolymer from iron tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):121-126.
- [8] WANG J M, QIN Q, HU S J, et al. A concrete material with waste coal gangue and fly ash used for farmland drainage in high groundwater level areas[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112:631-638.
- [9] 王凯. 活性煤矸石粉在注浆材料中的应用[J]. *矿产综合利用*, 2005(2):43-47.
WANG K. Application of active gangue powder as grouting material[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2005(2):43-47.
- [10] ZHANG W Q, DONG C W, HUANG P, et al. Experimental study on the characteristics of activated coal gangue and coal gangue-based geopolymer[J]. *Energies*, 2020, 13(10):2504.
- [11] ZHANG T S, GAO P, GAO P H, et al. Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials —An overview[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2013, 74:134-143.
- [12] GENG J J, ZHOU M, LI Y X, et al. Comparison of red mud and coal gangue blended geopolymers synthesized through thermal activation and mechanical grinding preactivation[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 153:185-192.
- [13] LI C, WAN J H, SUN H H, et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1):515-520.
- [14] GUO C M, WANG K T, LIU M Y, et al. Preparation and characterization of acid-based geopolymer using metakaolin and disused polishing liquid[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7):9287-9291.
- [15] Xu H, Jannie S J van Deventer. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars[J]. *Colloids and Surfaces*, 2003, 216(1):27-44.
- [16] Peng Z H, Vance K, DaKhane A, et al. Microstructural and ²⁹Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 57:34-43.
- [17] YI C, MA H Q, CHEN H Y, et al. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187:318-326.

- [18] Sadat M R, Bringuier S, Asaduzzaman A, et al. A molecular dynamics study of the role of molecular water on the structure and mechanics of amorphous geopolymer binders[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145(13):134706.
- [19] ZHANG Y, ZHANG J L, JIANG J Y, et al. The effect of water molecules on the structure, dynamics, and mechanical properties of sodium aluminosilicate hydrate (NASH) gel: A molecular dynamics study[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 193(DEC.30):491-500.
- [20] Lizcano M, Gonzalez A, Basu S, et al. Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(7):2169-2177.
- [21] WANG R, WANG J S, SONG Q C. The effect of Na⁺ and H₂O on structural and mechanical properties of coal gangue-based geopolymer: Molecular dynamics simulation and experimental study[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 268:121081.
- [22] 张豪杰, 高柯, 田露丹, 等. 在注浆材料中煤矸石的活性应用研究[J]. *低温建筑技术*, 2015, 37(1):28-30.
- ZHANG H J, GAO K, TIAN L D, et al. Study on the active excitation of gangue as grouting material[J]. *Low Temperature Architecture Technology*, 2015, 37(1):28-30.
- [23] HUANG G D, JI Y S, LI Jun, et al. Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 166(mar.30):760-768.
- [24] 张娟, 张明旭, 徐子芳, 等. 污泥煤矸石复合制备地质聚合物及其性能研究[J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(8):128-131.
- ZHANG J, ZHANG M X, XU Z F, et al. Study on preparation and properties of geopolymer with sludge and coal gangue[J]. *Coal Science and Technology*, 2013, 41(8):128-131.
- [25] 李苗苗, 殷志祥, 张振, 等. 一种泥岩疏水改性的注浆材料及其制备方法: CN201911140002. X [P]. 2019-11-20.
- LI M M, YIN Z X, ZHANG Z, et al. Mudstone hydrophobically modified grouting material and preparation method thereof: CN201911140002. X [P]. 2019-11-20.
- [26] 王凯, 马保国, 李立玲, 等. 复合外加剂对活性煤矸石粉注浆材料耐久性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2006(10):6-8.
- WANG K, MA B G, LI L L, et al. Effect of compound admixture on the durability of activated coal gangue powder grouting material[J]. *New Building Material*, 2006(10):6-8.

Research Progress on Preparation of Geopolymer Grouting Material from Coal Gangue

Zhu Longtao^{1,2}, Wang Qingping², Wang Yanjun¹, Wu Qiugang¹,
Zhao Heng¹, Chen Xiaoyang³, Lu Chunyang²

(1.China Energy Chemical Jiangsu Geology and Mineral Resources Design and Research Institute Co., Ltd., Xuzhou, Jiangsu, China; 2.Anhui University of Science and Technology, School of Material Science and Engineering, Huainan, Anhui, China; 3.Anhui University Of Science and Technology, School of Earth Science and Environmental Engineering, Huainan, Anhui, China)

Abstract: Geopolymer grouting material is a new kind of grouting material. The usage of coal gangue as raw material to prepare geopolymer grouting material can effectively solve the accumulation of coal gangue. Meanwhile, it can reduce the pollution of different grouting materials in the use and production process. These all make a great significance to the environment and resources. This review summarizes the research on coal gangue-based geopolymer grouting materials in recent years, introduces the selection of raw materials, preparation conditions and performance enhancement methods of coal gangue-based geopolymer grouting materials. The current problems of grouting materials are summarized and analyzed.

Keywords: Coal gangue; Geopolymer; Grouting material