



移动扫码阅读

周玥, 杜林, 赖敏, 等. 煤矸石改性瓦斯封孔材料制备及性能研究 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(6): 95–106.

ZHOU Yue, DU Lin, LAI Min, et al. Preparation and Performance of Coal Gangue-Modified Gas Sealing Materials [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(6): 95–106.

煤矸石改性瓦斯封孔材料制备及性能研究

周 玥^{1,*}, 杜 林², 赖 敏², 王家乐¹, 王传留¹

(1. 中煤科工西安研究院(集团)有限公司, 陕西 西安 710077;

2. 陕西麟北煤业开发有限责任公司, 陕西 宝鸡 721505)

摘要: 瓦斯抽采钻孔封孔技术是矿井瓦斯治理和安全生产保障的重要手段之一。然而, 矿井对封孔材料的巨大需求, 对现有材料的经济性提出了更高要求。煤矸石作为煤矿开采过程中产生的主要固体废弃物, 若将其作为掺合料用于瓦斯封孔材料的改性, 有助于实现其规模化处理和资源化利用, 并降低注浆成本。系统考察了煤矸石掺量、粒径及水灰比对瓦斯封孔材料工作性能、水化产物组成和微观结构的影响。结果表明, 在瓦斯封孔材料中掺入适量煤矸石可促进钙矾石的生成, 从而提高材料强度。然而随着煤矸石掺量的增加, 体系中二氧化硅含量升高, 水化凝胶产物减少, 孔隙率增大, 导致抗压强度下降。水灰比的增大同样会增加结构孔隙率, 降低材料强度, 但有利于提高流动度并延长凝结时间。在相同水灰比条件下, 煤矸石粒径在 100~300 目时浆液凝结时间最短, 且抗压强度最大。当水灰比为 0.8、煤矸石掺量为 40%、粒径为 100~300 目时, 材料养护 4 h 后的抗压强度接近 4 MPa, 能够在保障瓦斯抽采效果的同时, 有效提升经济效益。

关键词: 煤矸石利用; 瓦斯封孔材料; 浆液性能; 微观结构; 水灰比

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)06-0095-12

Preparation and Performance of Coal Gangue-Modified Gas Sealing Materials

ZHOU Yue^{1,*}, DU Lin², LAI Min², WANG Jiale¹, WANG Chuanliu¹

(1. CCTEG Xi'an Research Institute (Group) Co., Ltd., Xi'an 710077, China;

2. Shaanxi Linbei Coal Industry Development Co., Ltd., Baoji 721505, China)

Abstract: Gas extraction drilling and sealing technologies are essential measures for controlling mine gas and ensuring safe production. However, the high demand for sealing materials in mines necessitates more cost-effective alternatives to existing materials. Coal gangue, the most abundant solid waste in coal production, can be used as an admixture to modify gas sealing materials, thereby promoting their large-scale utilization and reducing grouting costs. Therefore, this study systematically investigates the effects of coal gangue content, particle size, and water-to-cement (w/c) ratio on the working performance of gas sealing materials, as well as the composition and structure of their hydration products. The results show that the addition of coal gangue affects the material's hydration process. Specifically, it inhibits the transformation of ettringite (AFt) to monosulfoaluminate (AFm), thereby promoting the net generation of AFt. This results in an increased expansion rate and compressive strength of the material. However, increasing the coal gangue content raises the silica concentration and reduces the amount of hydration products in the modified material system, leading to higher porosity

and lower compressive strength. Changing the w/c ratio significantly impacts the properties of the coal gangue-modified materials. A higher w/c ratio leads to increased structural porosity and decreased compressive strength. It also improves fluidity and extends the setting time, which is beneficial for engineering applications, albeit at the expense of reduced material strength. When the w/c ratio reaches 1.2, the material experiences severe water bleeding. The particle size of the coal gangue has a relatively minor impact on the properties of the modified materials. At low w/c ratios (0.8 and 1.0), increasing the coal gangue particle size reduces the material's fluidity and shortens its setting time. However, changes in particle size do not significantly affect the material's expansion rate or mechanical properties. At a given w/c ratio, materials with coal gangue particle sizes between 100-300 mesh exhibit the shortest setting time and lowest porosity, resulting in the highest compressive strength. Overall, the performance of the modified gas sealing material is optimal when the w/c ratio is 0.8, the coal gangue content is 40%, and the particle size ranges from 100 to 300 mesh. Under these conditions, the material demonstrates good fluidity, a setting time of 30 minutes, and a 4-hour compressive strength of nearly 4 MPa. This formulation can significantly increase economic benefits while ensuring effective gas control.

Keywords: Coal gangue utilization; Gas sealing materials; Slurry performance; Microstructure; Water-to-cement ratio

0 引言

煤层瓦斯治理作为煤矿生产中重要保障工作,对于矿山安全至关重要^[1-2]。目前,瓦斯抽采钻孔封孔技术是瓦斯治理的有效措施之一^[3-4]。采用封孔材料进行注浆加固能有效降低矿井爆炸风险,提高资源利用率,减少环境污染^[5-7]。然而,封孔材料的高需求量使得其经济性面临更高要求。因此,研发出兼具安全环保性与良好经济性的封孔材料,始终是研究人员追求的目标。

现有瓦斯封孔材料按照原材料可分为无机、有机及复合材料 3 大类^[8-10]。在无机封孔材料中,水泥基材料来源丰富且施工技术成熟,是应用最广泛的类型。然而其封孔效果较差,浆液难以进入微小孔隙且后期存在开裂风险。有机封孔材料以聚氨酯为主,凭借其发泡膨胀特性,封孔效果优异;同时,流动度好,扩散半径大^[11-12]。然而聚氨酯的成本普遍偏高,且部分材料存在毒性,限制了应用范围^[13-15]。复合封孔材料以改性水泥基材料为主,通过添加外加剂赋予水泥微膨胀性和高流动度,成为理想的封孔材料^[16-18]。然而,改性后的复合材料成本普遍偏高。因此,如何在降低成本的同时保持其性能优势,是推动复合瓦斯封孔材料广泛应用的关键。

为降低成本,常采用固废等混合材替代部分水泥基材料,例如黏土矿物、粉煤灰、矿渣以及煤

矸石等,均具有经济价值^[19-21]。其中,煤矸石作为煤炭开采最主要的固体废弃物,当前主要依赖堆存和填埋等传统方法处置^[22-24]。此类处理手段存在显著的安全隐患^[25-28]。需特别说明的是,煤矸石是一种与煤炭伴生的坚硬黑色岩石,含碳量较低。研究表明,煤矸石富含的硅质矿物可与硅酸盐水泥等胶凝材料发生二次火山灰反应,从而提升复合封孔材料的耐久性和强度^[29-31]。

本研究选用大宗固废煤矸石作为掺合料,改性矿用瓦斯封孔加固材料。通过系统探究煤矸石掺量、粒径以及水灰比对瓦斯封孔材料性能的影响,旨在开发兼具环保性与经济性的新型瓦斯封孔材料,同时推动煤矸石规模化利用,践行绿色矿山发展理念。

1 试验原材料及方案

1.1 原材料

将来自活鸡兔煤矿的煤矸石原料经颚式破碎机破碎至粒径 5 cm 以下,得到破碎颗粒。每次取 2 kg 破碎颗粒加入球磨机中研磨 30 min,获得煤矸石粉末。研磨完成后,分别使用 60 目、100 目和 300 目筛网对粉末进行筛分,得到<60 目、60~100 目和 100~300 目 3 个粒径区间的煤矸石粉末。煤矸石的 X 射线衍射(XRD)结果如图 1 所示,其物相中主要含有二氧化硅(SiO_2)、高岭土、钙铝硅酸盐矿物以及部分蒙拓土。

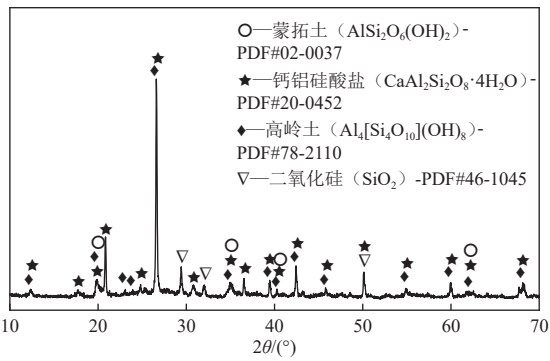


图 1 煤矸石的 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD patterns of coal gangue

选用中煤科工西安研究院(集团)有限公司自主研发的 CXW-F-1 型矿用瓦斯封孔加固材料为试验改性用瓦斯封孔材料, 主要成分包括 P.O 42.5 硅酸盐水泥(占比 80% 以上)、硫酸钙、硫酸铝、聚羧酸减水剂、早强剂等。

1.2 试验配合比设计

试验采用不同粒径、不同配比的煤矸石与瓦斯封孔材料混合。通过文献调研选取的试验因素见表 1。煤矸石掺量设定为 10%~40%, 选取 10%、20%、30% 和 40% 4 个梯度。在此基础上, 设定煤矸石粒径: <60 目、60~100 目和 100~300 目。试验水灰比(水与总固体质量比)为 0.8、1.0 和 1.2 进行分析。瓦斯封孔材料与煤矸石组分的占比总和为 100%。每组试验配比见表 2。

表 1 试验的因素与水平

Table 1 Factors and levels of experiments

水平	因素		
	A: 煤矸石掺量/%	B: 粒径/目	C: 水灰比
1	10	<60	0.8
2	20	60~100	1.0
3	30	100~300	1.2
4	40	—	—

2 测试方法

2.1 流动度测试

煤矸石瓦斯封孔材料的浆液流动度测试方法参考《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T 2419—2005), 将拌好的浆液迅速注入截锥圆模内, 用钢尺刮平浆液, 将截锥圆模按垂直方向提起, 同时开启秒表计时, 任水泥净浆在玻璃板上流动至少 30 s, 用直尺量取流淌部分互相垂直的 2 个方向的

表 2 试验配比

Table 2 Experimental proportions

因素A: 煤矸石掺量/%	因素B: 粒径/目	因素C: 水灰比		
10	<60	0.8	1.0	1.2
10	60~100	0.8	1.0	1.2
10	100~300	0.8	1.0	1.2
20	<60	0.8	1.0	1.2
20	60~100	0.8	1.0	1.2
20	100~300	0.8	1.0	1.2
30	<60	0.8	1.0	1.2
30	60~100	0.8	1.0	1.2
30	100~300	0.8	1.0	1.2
40	<60	0.8	1.0	1.2
40	60~100	0.8	1.0	1.2
40	100~300	0.8	1.0	1.2

最大直径, 取平均值作为水泥净浆流动度, 结果精确到 0.1 mm。

2.2 凝结时间测试

煤矸石瓦斯封孔材料的浆液凝结时间测试方法参考《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)。

将搅拌浆液迅速注入玻璃底板的试模中, 用钢尺轻轻拍打, 排除气泡, 然后用钢尺刮平表面, 间隔一定时间降低试针与水泥净浆表面接触。拧紧螺丝 1~2 s 后突然释放, 使试针自由沉降, 观察指针的读数; 在临近初凝时状态提高测试频率。当试针沉至距底板(4±1)mm 时判定为初凝状态, 记录自加水至初凝状态的时间即为煤矸石瓦斯封孔材料的初凝时间。

为精确观测试针沉入状况, 在终凝针上安装一个环形附件, 在完成初凝时间测定后立即将试模连同浆体平移脱离玻璃板, 翻转 180°(大端向上, 小端朝下)置于玻璃板上, 间隔一段时间测试一次。当环形附件在试体表面不产生可见痕迹时, 判定达到终凝状态。记录自加水至终凝状态的时间为煤矸石瓦斯封孔材料的终凝时间。

2.3 膨胀率试验

实验室测试温度应为(20±2)℃, 相对湿度应大于 50%。膨胀率试验采用容积为 100 mL 量筒。量筒放置在水平面上, 向量筒倒入 70 mL 搅拌均匀的浆液, 静置 1 min 后, 测量并记录初始浆

液表面对应的刻度值 V_0 , 随后使用保鲜膜封住管口。养护至浆液凝结, 测量并记录凝结浆液表面对应的刻度值 V_1 , 膨胀率 P 计算公式如下:

$$P = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为膨胀率, %; V_0 为初始浆液表面对应的刻度值, mL; V_1 为浆液凝结后表面对应的刻度值, mL。

2.4 力学性能测试

煤矸石瓦斯封孔材料的力学性能测试方法参考《水泥砂浆强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021), 抗压强度测试采用尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm 的立方体试样。试样凝结后脱模养护, 在标准养护室养护 4 h、1 d、3 d、7 d 和 28 d, 养护至规定龄期后立即取出, 用微机控制抗折抗压试验机(YAW-300C, 济南联工测试技术有限公司, 中国)进行抗压强度测试, 加载速率为 0.1 kN/s。对每个配合比的 3 个样品进行测试, 试样测试的平均值为每个配合比的标准强度。

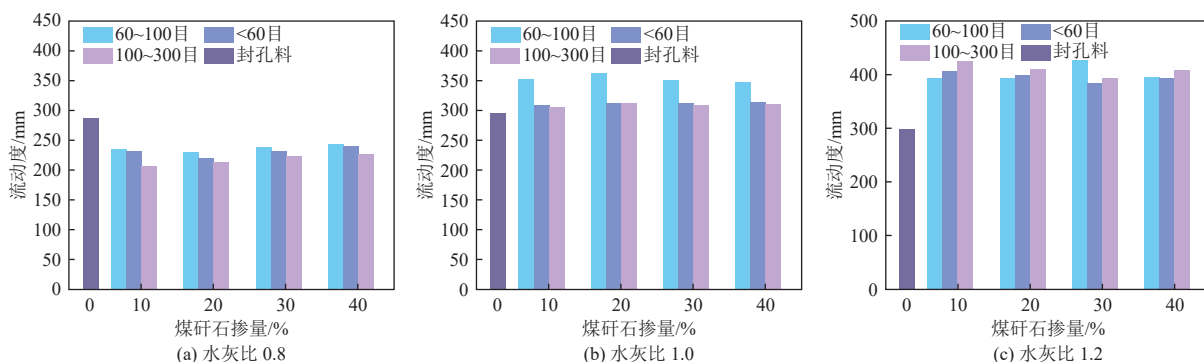


图 2 不同配比煤矸石瓦斯封孔材料流动度变化

Fig. 2 Fluidity changes of coal gangue-modified gas sealing materials with different proportions

根据煤矸石瓦斯封孔材料流动度测试结果进行流动度极差分析, 绘制瓦斯封孔材料流动度对不同因素的敏感度分析图, 如图 3 所示。各因素对于煤矸石瓦斯封孔材料流动度影响重要程度为水灰比>煤矸石掺量>粒径。通过流动度判断煤矸石瓦斯封孔材料的最佳配比为煤矸石掺量 40%, 封孔料 60%, 水灰比 1.2, 粒径 60~100 目。

3.2 凝结时间

在不同煤矸石掺量、粒径以及水灰比影响下的凝结时间如图 4 所示。随煤矸石掺量的增加, 煤矸石瓦斯封孔材料凝结时间整体呈增大趋势; 在相同水灰比情况下, 掺入煤矸石粒径在 100~300 目时凝结时间最小, <60 目次之, 60~100 目最大。

3 结果与讨论

3.1 流动度

在不同煤矸石掺量、粒径以及水灰比影响下煤矸石瓦斯封孔材料流动度结果如图 2 所示。在 0.8 水灰比情况下, 掺入煤矸石粒径在 100~300 目时流动度最小, <60 目次之, 60~100 目最大; 在 1.0 水灰比情况下, 掺入煤矸石粒径在 100~300 目时流动度最小, <60 目次之, 60~100 目最大, 掺入 <60 目与 100~300 目煤矸石时, 流动度变化不明显; 在 1.2 水灰比情况下, 掺入煤矸石粒径为 60~100 目时流动度最小, <60 目次之, 100~300 目最大。相同水灰比及煤矸石粒径下, 煤矸石掺量的增加对煤矸石瓦斯封孔材料流动度的影响不大。这可能是由于瓦斯封孔材料中的减水剂等组分减弱了煤矸石掺量变化对流动度的影响。同时煤矸石颗粒经过筛分, 大量相似粒径颗粒的滚珠效应也有助于流动度增大, 影响了浆料的整体性能, 从而使得整体流动度变化不大。

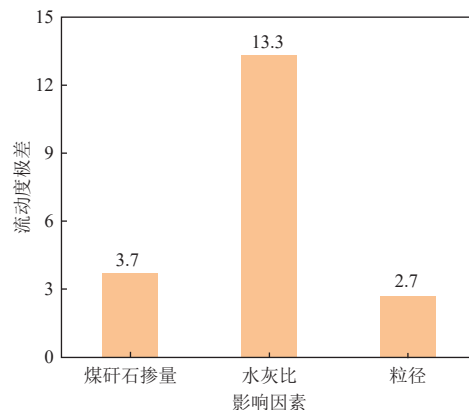


图 3 不同影响因素对煤矸石瓦斯封孔材料流动度的敏感性分析

Fig. 3 Sensitivity analyses of different influencing factors on the fluidity of coal gangue-modified gas sealing materials

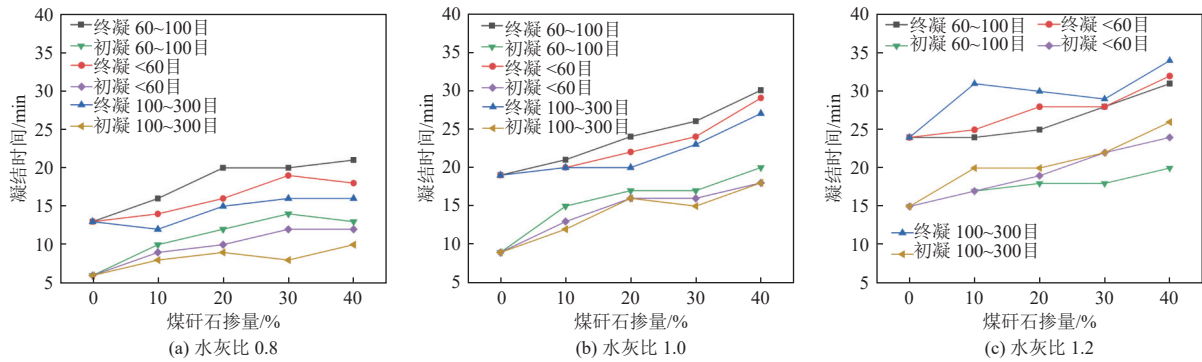


图4 不同配比下浆液的凝结时间变化

Fig. 4 Changes in final setting time of slurry under different proportions

根据煤矸石瓦斯封孔材料凝结时间测试结果进行凝结时间极差分析,绘制凝结时间对不同因素的敏感度分析图,如图5所示。各因素对于煤矸石瓦斯封孔材料初凝时间影响重要程度为煤矸石掺量>水灰比>粒径;对于终凝时间影响重要程度为水灰比>煤矸石掺量>粒径。随着煤矸石掺量的增加,煤矸石瓦斯封孔材料凝结时间增加;煤矸石粒径对煤矸石瓦斯封孔材料凝结时间的影响不大。

3.3 膨胀率

在不同煤矸石掺量、粒径以及水灰比影响下煤矸石瓦斯封孔材料的膨胀率如图6所示。在相同水灰比下,煤矸石粉不同掺量、粒径对瓦斯封孔材料膨胀率影响不大。0.8水灰比时,瓦斯封孔材料膨胀率均处于8.57%附近;1.0水灰比时,瓦斯封孔材料膨胀率都处于14.26%附近;1.2水灰比时,瓦斯封孔材料膨胀率均处于11.36%附近,相比1.0水灰比有所降低。然而,试验发现1.2水灰比时煤矸石瓦斯封孔材料产生了泌水现象。过多的水分导致煤矸石瓦斯封孔材料浆液密度增大、

分布不均匀。这些过量的水分在固化过程中(主要是蒸发后)留下空隙,使得固化后的材料结构存在缺陷。当材料发生膨胀时,这些空隙会吸收部分膨胀变形,从而在宏观上表现出膨胀率的降低。

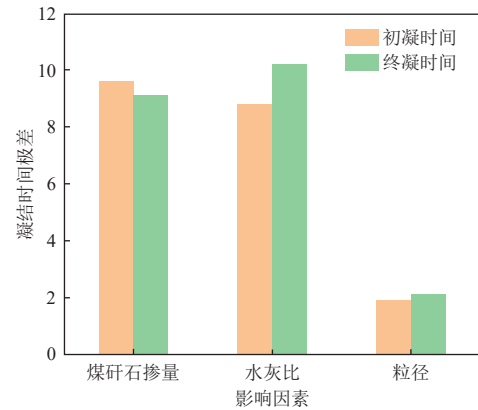


图5 不同影响因素对煤矸石瓦斯封孔材料凝结时间的敏感性分析

Fig. 5 Sensitivity analyses of different influencing factors on the setting time of coal gangue-modified gas sealing materials

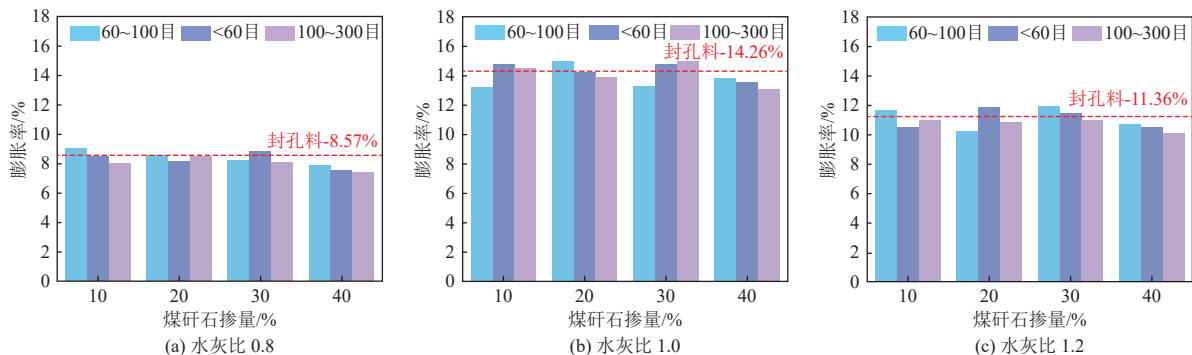


图6 不同配比煤矸石瓦斯封孔材料的膨胀率变化

Fig. 6 Expansion rate changes of coal gangue-modified gas sealing materials with different proportions

3.4 力学性能

在不同煤矸石掺量、粒径以及水灰比情况下,煤矸石瓦斯封孔材料的抗压强度结果见表3~5。

由表可知,在相同水灰比情况下,随着煤矸石掺量的增加,瓦斯封孔材料的抗压强度逐渐下降;随着水灰比的增加,瓦斯封孔材料的抗压强度逐渐降

表 3 水灰比为 0.8 时不同龄期的煤矸石
瓦斯封孔材料抗压强度

Table 3 Compressive strength of coal gangue-modified
gas sealing materials at different ages with the
water-to-cement ratio of 0.8

煤矸石掺量/%	煤矸石粒径/目	抗压强度/MPa				
		4 h	1 d	3 d	7 d	28 d
0	0	6.17	7.47	8.40	7.97	8.20
	<60	5.30	6.57	6.37	7.70	7.82
10	60~100	5.80	6.47	5.17	6.90	7.76
	100~300	6.07	6.80	6.93	7.73	7.90
	<60	4.90	6.20	5.07	6.53	6.73
	60~100	4.60	5.77	4.27	5.53	6.43
	100~300	4.57	6.63	6.47	7.33	7.50
	<60	3.97	4.67	4.27	5.30	5.23
	60~100	3.37	4.57	3.60	4.87	4.90
	100~300	4.17	4.73	4.80	5.23	5.90
	<60	3.63	3.93	3.07	4.20	4.60
	60~100	3.10	3.90	2.80	3.97	4.13
	100~300	3.97	4.00	3.97	5.23	5.10

表 4 水灰比为 1.0 时不同龄期的煤矸石
瓦斯封孔材料抗压强度

Table 4 Compressive strength of coal gangue-modified
gas sealing materials at different ages with the
water-to-cement ratio of 1.0

煤矸石掺量/%	煤矸石粒径/目	抗压强度/MPa				
		4 h	1 d	3 d	7 d	28 d
0	0	4.07	5.00	4.87	4.93	5.80
	<60	3.67	4.43	3.20	4.47	5.11
10	60~100	3.23	3.53	2.90	3.03	4.95
	100~300	3.83	4.67	3.50	4.70	5.30
	<60	2.97	3.97	2.83	4.10	4.55
	60~100	2.17	2.37	2.80	2.23	4.26
	100~300	3.20	4.13	2.83	4.27	4.70
	<60	2.13	3.30	2.47	3.50	3.82
	60~100	1.90	2.13	2.33	1.77	3.26
	100~300	2.27	3.53	2.53	3.73	4.30
	<60	2.03	3.07	2.30	2.80	3.24
	60~100	1.77	2.13	2.33	1.23	2.95
	100~300	1.77	3.20	2.20	2.57	3.70

表 5 水灰比为 1.2 时不同龄期的煤矸石瓦斯
封孔材料抗压强度

Table 5 Compressive strength of coal gangue-modified
gas sealing materials at different ages with the
water-to-cement ratio of 1.2

煤矸石掺量/%	煤矸石粒径/目	抗压强度/MPa				
		4 h	1 d	3 d	7 d	28 d
0	0	2.47	3.30	3.07	3.37	4.37
	<60	1.73	1.92	2.17	2.55	3.62
10	60~100	1.53	1.84	2.02	2.37	3.54
	100~300	1.75	2.07	2.58	2.80	3.83
	<60	1.67	1.76	2.05	2.33	3.47
	60~100	1.46	1.76	1.98	2.23	3.32
	100~300	1.70	1.83	2.27	2.38	3.56
	<60	1.60	1.67	1.81	2.13	3.10
	60~100	1.43	1.63	1.83	2.03	3.00
	100~300	1.65	1.73	1.94	2.13	3.30
	<60	1.55	1.61	1.73	1.83	2.82
	60~100	1.40	1.59	1.73	1.90	2.64
	100~300	1.50	1.60	1.83	2.00	2.90

低;在相同水灰比情况下,掺入煤矸石粒径在 100~300 目时煤矸石瓦斯封孔材料抗压强度最大,<60 目次之,60~100 目最小。

根据煤矸石瓦斯封孔材料的抗压强度结果进行极差分析,绘制抗压强度对不同因素的敏感度分析图,如图 7 所示。由图可知,煤矸石瓦斯封孔材料的抗压强度影响因素重要程度为水灰比>煤矸石掺量,煤矸石粒径对煤矸石瓦斯封孔材料抗压强度的影响不大。

4 煤矸石瓦斯封孔材料微观分析

4.1 XRD 分析

对煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 龄期的样品进行 XRD 分析,结果如图 8 所示。图 8(a)(b)分别为不掺煤矸石、掺量为 40% 相同粒径的煤矸石时,不同水灰比下瓦斯封孔材料水化产物 XRD 图;图 8(c)(d)分别为掺入相同掺量不同粒径,以及掺入不同掺量相同粒径、水灰比 1.0 时,瓦斯封孔材料水化产物 XRD 图。由图可知,煤矸石瓦斯封孔材料的水化产物有钙矾石(Aft)、钙铝酸盐水化物(主要是 CAH_2)、水化硅酸钙(C-S-H)、硅灰和煤矸石中未反应完全的 SiO_2 及铝酸三钙(C_3A)。

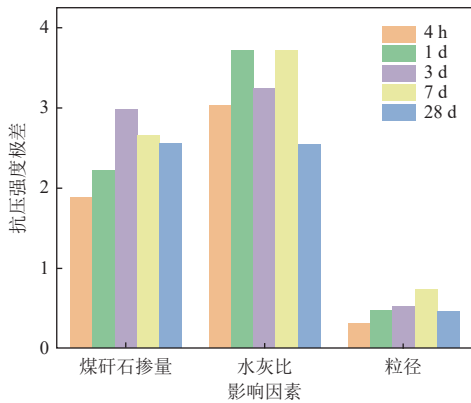
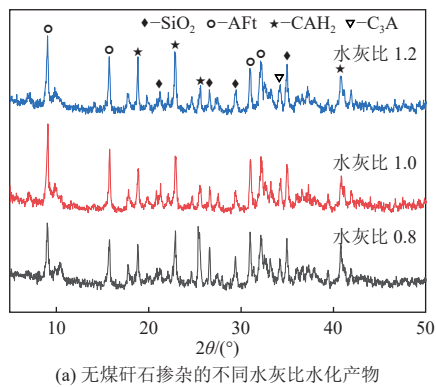


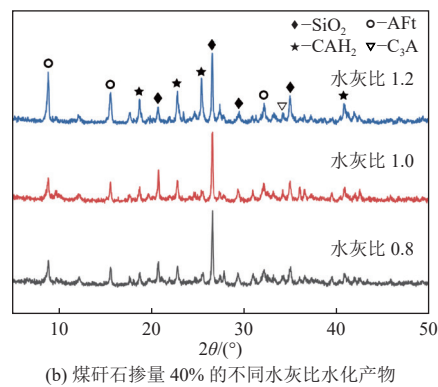
图7 不同影响因素对煤矸石瓦斯封孔材料抗压强度的敏感度分析

Fig. 7 Sensitivity analyses of different influencing factors on the compressive strength of coal gangue-modified gas sealing materials

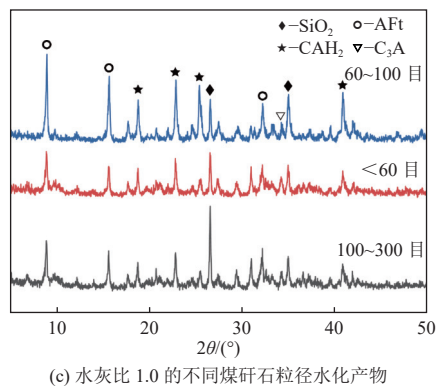
在不掺煤矸石情况下,水灰比的增加对瓦斯封孔材料的水化产物影响不大。然而在1.0和1.2水灰比时,AFt的峰强有所增强,该现象验证了瓦斯封孔材料膨胀率有所上升。煤矸石的掺入影响了瓦斯封孔材料的水化进程。在1.2水灰比时,AFt的峰强明显较0.8和1.0水灰比高,这与煤矸石瓦斯封孔材料的强度、膨胀率和泌水结果表现一致。在煤矸石掺量和水灰比一致的情况下,掺入粒径在100~300目时,SiO₂的峰强明显较高,掺入60~100目时AFt的峰强较高,这与煤矸石瓦斯封孔材料的强度结论相符。随着煤矸石掺量的增加,封孔剂比例减少,SiO₂的峰强明显增强,2θ=20°~30°之间的鼓包峰较不掺入煤矸石瓦斯封孔材料明显减少,水化产物凝胶减少,使得煤矸石瓦斯封孔材料的宏观强度下降。



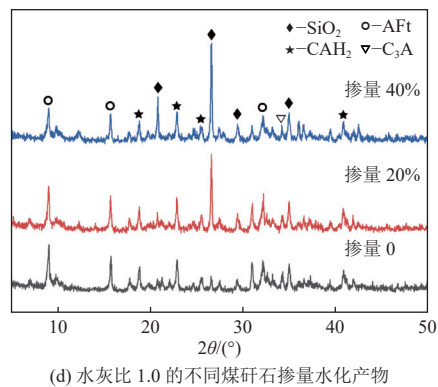
(a) 无煤矸石掺杂的不同水灰比水化产物



(b) 煤矸石掺量40%的不同水灰比水化产物



(c) 水灰比1.0的不同煤矸石粒径水化产物



(d) 水灰比1.0的不同煤矸石掺量水化产物

图8 煤矸石瓦斯封孔材料28 d水化产物XRD图

Fig. 8 XRD patterns of 28-day hydrates of coal gangue-modified gas sealing materials

4.2 热重分析

图9为煤矸石瓦斯封孔材料28 d水化产物的热重-微分扫描量热(TG-DTG)分析图,主要显示了3个失重过程。60~120℃主要为AFt的失重峰、140~200℃主要为单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的失重峰以及640~720℃主要为CaCO₃的失重峰。图9(a)为不同煤矸石掺量下的TG-DTG曲

线。随着煤矸石掺量的上升,AFm的失重峰逐渐减弱,CaCO₃的失重峰轻微增强;图9(b)为不同煤矸石粒径下的TG-DTG曲线。随着煤矸石粒径的增大,AFt的失重峰增强而AFm的失重峰减弱,即大粒径煤矸石颗粒抑制了AFt向AFm转变;图9(c)(d)分别为未掺入煤矸石及掺入40%煤矸石的不同水灰比下的TG-DTG曲线。结果表明掺

入煤矸石后 AFt 的失重峰增强, AFm 的失重峰减弱, 即煤矸石的掺入抑制了 AFt 向 AFm 的转变。这种转变推测是煤矸石的物理稀释效应和填充效应所致。煤矸石作为惰性组分稀释了水泥中 C_3A 的局部浓度, 在一定程度上抑制了 AFt 向 AFm 的

转化。同时煤矸石中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 参与二次水化反应, 生成 C-S-H 凝胶等产物, 填充了孔隙, 降低了水分的迁移速率。由于 AFt 向 AFm 的转变需要水分参与, 密实的结构阻碍了该过程的进行, 从而进一步减缓了 AFt 向 AFm 的转变。

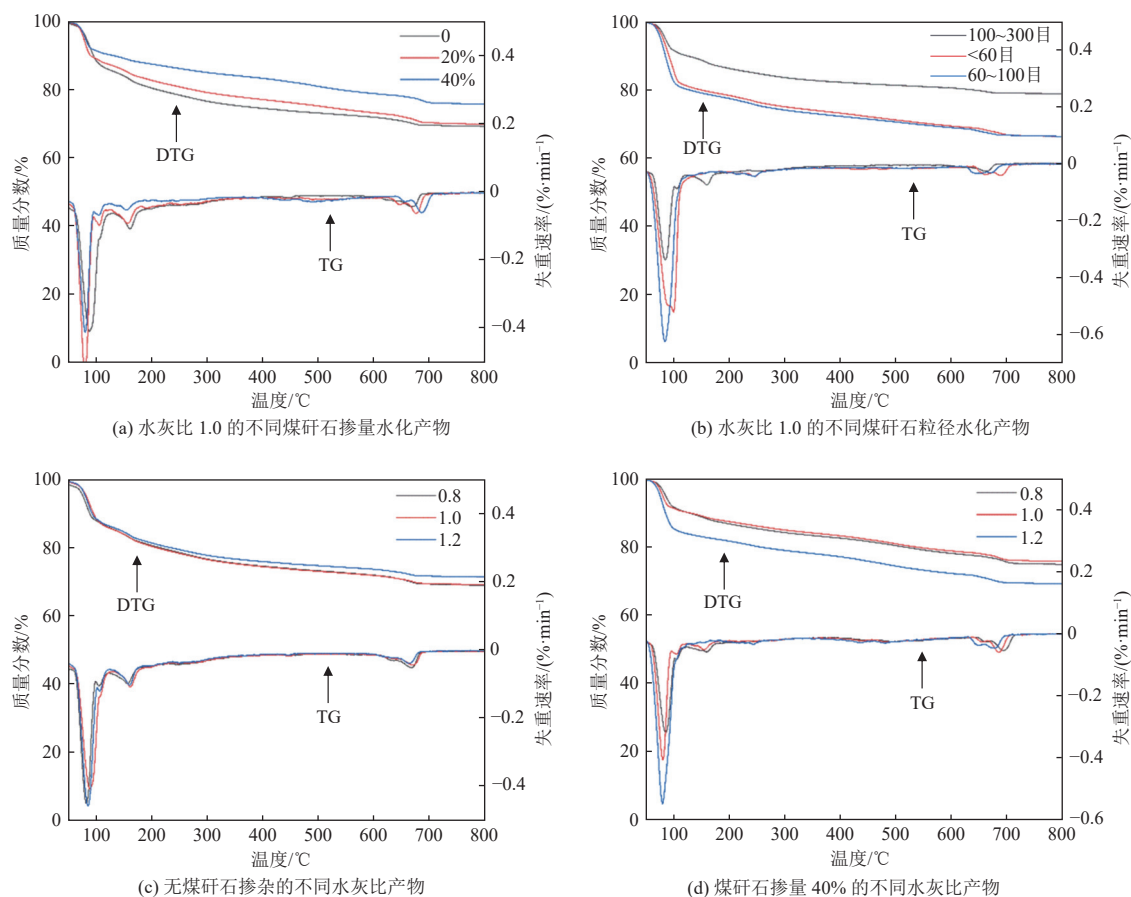


图 9 煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的 TG-DTG 图

Fig. 9 TG-DTG curves of 28-day hydrates of coal gangue-modified gas sealing materials

4.3 红外光谱分析

图 10 为不同配比的煤矸石瓦斯封孔材料的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 图。图 10(a)(b) 分别为不掺煤矸石和掺入相同量、相同粒径的煤矸石时, 不同水灰比下瓦斯封孔材料水化产物 FTIR 图; 图 10(c)(d) 分别为掺入相同量不同粒径, 以及掺入不同量相同粒径时, 相同水灰比下瓦斯封孔材料水化产物 FTIR 图。由图可见, 每组样品的红外光谱基本一致。位于 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,668\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收峰分别是 H_2O 的 O—H 键伸缩振动和弯曲振动; 位于 $1\,417\text{ cm}^{-1}$ 和 870 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 $CaCO_3$ 的 C—O 的伸缩振动和弯曲振动; 在 $1\,103\text{ cm}^{-1}$ 波段附近的吸收峰是 AFt 中 SO_4^{2-} (S—O) 的伸缩振动; 855 cm^{-1} 处的吸收峰是

煤矸石瓦斯封孔材料中石膏 ($CaSO_4$) 的 S—O 键伸缩振动; 532 cm^{-1} 处的吸收峰为 Ca—O 键和 Al—O 键的弯曲振动, 由 AFt 中的铝氧化物引起。 419 cm^{-1} 处吸收峰对应 Si—O—Si 键的弯曲振动, 由水化产物及硅灰中的硅酸盐引起。

4.4 形貌分析

图 11 为煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的扫描电子显微镜 (SEM) 形貌分析, 从图中可观察到产物中生成了大量的 AFt、AFm 和 CAH_2 。图 11(a)(b) 为 0.8 水灰比条件下, 煤矸石瓦斯封孔材料水化产物的 SEM 图; 图 11(c)(d) 为 1.0 水灰比条件下煤矸石瓦斯封孔材料水化产物的 SEM 图; 图 11(e)(f) 为 1.2 水灰比条件下煤矸石瓦斯封孔材料水化产物的 SEM 图。在 0.8 和 1.2 的水灰

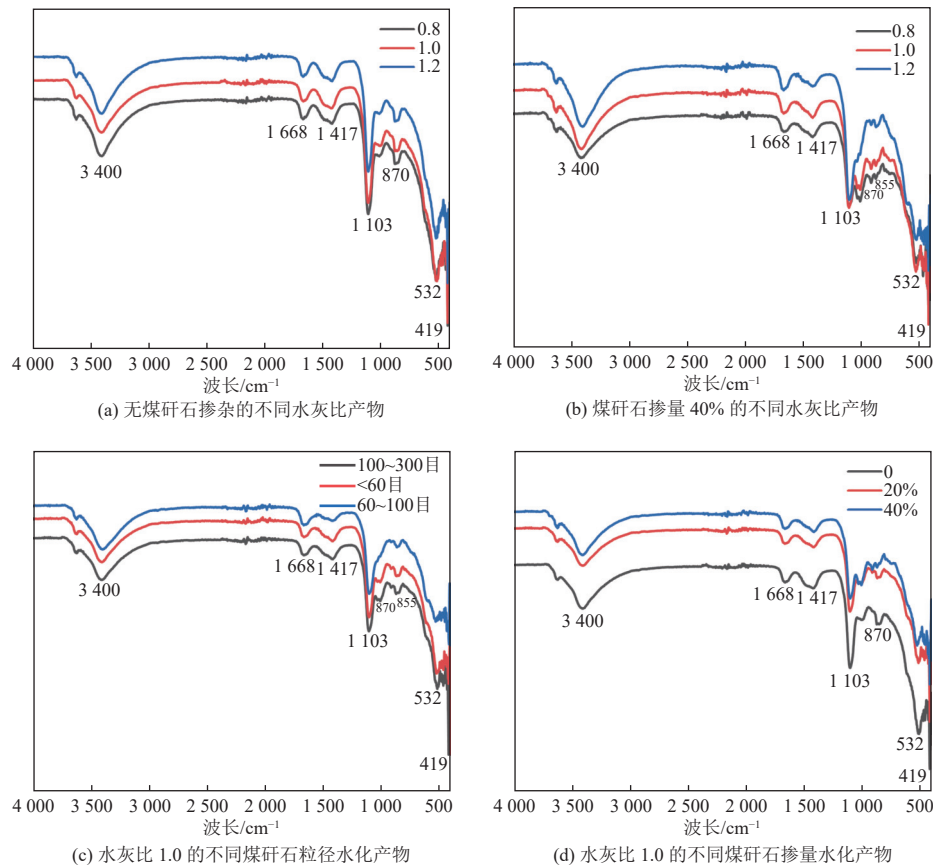


图 10 煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的 FTIR 图

Fig. 10 FTIR analyses of 28-day hydrates of coal gangue-modified gas sealing materials

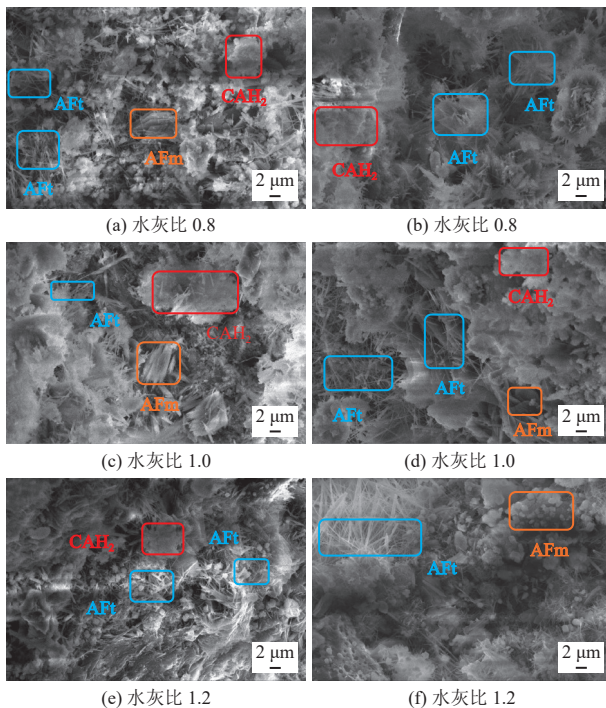


图 11 煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的 SEM 图

Fig. 11 SEM images of 28-day hydrates of coal gangue-modified gas sealing materials

比条件下,煤矸石瓦斯封孔材料的水化产物 AFt、AFm 和 CAH_2 分布较为均匀,而在 1.0 水灰比条件下水化产物分布不均,局部团块状较多,这可能使其膨胀率较大。

4.5 孔隙分析

图 12 为采用压汞法 (MIP) 测量的不同粒径下,煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔隙率分布。在相同水灰比情况下,增加煤矸石掺量,煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔隙率增大;且掺入煤矸石粒径在 100~300 目时,孔隙率最小,<60 目次之,60~100 目最大。

图 13 为不同水灰比条件下,煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔隙率分布。在掺入相同粒径煤矸石情况下,随着水灰比的增大,煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔隙率逐渐增大。1.0 和 1.2 的水灰比条件下,煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔隙率基本一致,但 1.2 水灰比条件下煤矸石瓦斯封孔材料的孔隙率相对略大。

图 14(a)(b)(c) 分别为水灰比 0.8、1.0、1.2 时,掺入不同粒径煤矸石的封孔材料产物孔径分布。结果显示掺入不同粒径煤矸石,孔径分布无

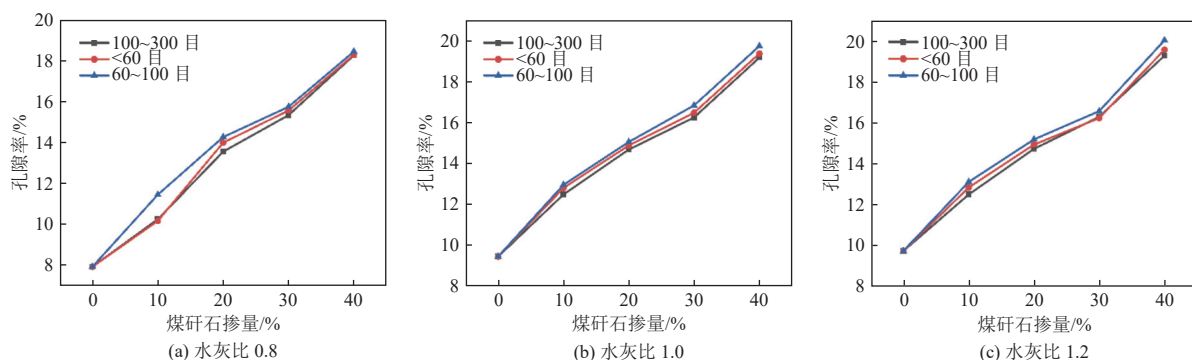


图 12 不同粒径下煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔隙率

Fig. 12 Porosities of 28-day hydrates of coal gangue-modified gas sealing materials with different particle sizes

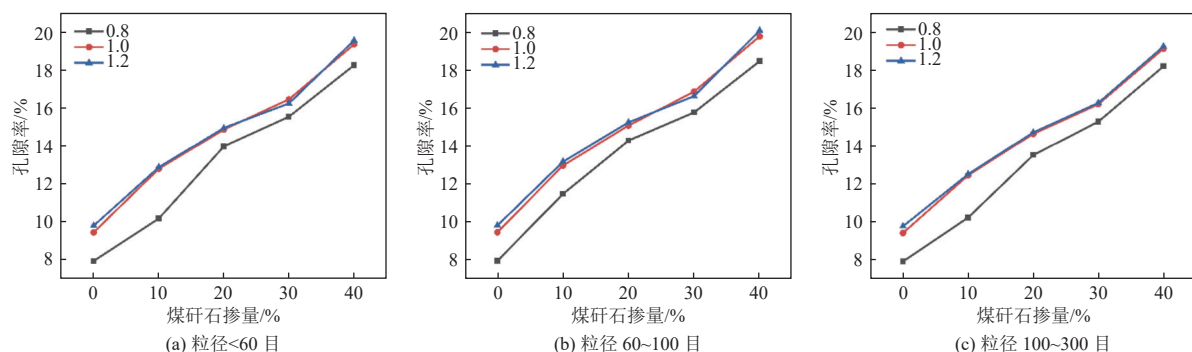


图 13 不同水灰比下煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔隙率

Fig. 13 Porosities of 28-day hydrates of coal gangue-modified gas sealing materials with different water-to-cement ratios

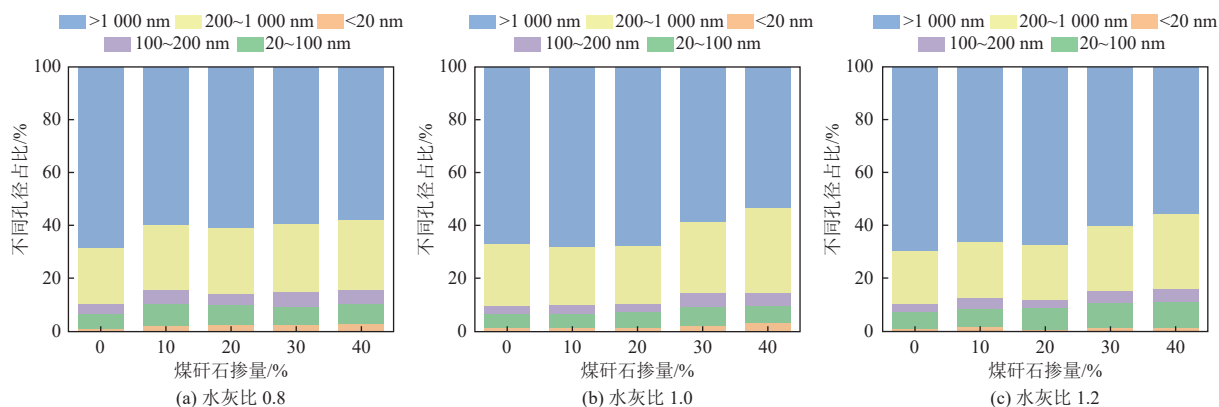


图 14 不同水灰比下煤矸石瓦斯封孔材料 28 d 水化产物的孔径分布

Fig. 14 Pore size distributions of 28-day hydrates of coal gangue-modified gas sealing materials with different water-to-cement ratios

明显变化;但当水灰比增大时,无害孔和少害孔占比明显增多,有害孔占比降低。

5 结 论

本试验采用煤矸石改性瓦斯封孔材料,系统考察了煤矸石掺量、粒径及水灰比对煤矸石瓦斯封孔材料性能的影响,得出如下结论。

(1)增加煤矸石的掺量,改性瓦斯封孔材料体

系内 SiO_2 增加,水化凝胶产物减少,孔隙率增大,使得抗压强度下降,凝结时间延长,但对煤矸石瓦斯封孔材料的流动度、膨胀率影响不大。

(2)增大煤矸石粒径,在水灰比小于 1.0 时,100~300 目的煤矸石瓦斯封孔材料流动度最小;水灰比增大至 1.2 时,100~300 目流动度最大;在相同水灰比条件下,煤矸石粒径在 100~300 目的凝结时间均最小,且抗压强度最大;粒径变化对煤矸

石瓦斯封孔材料的膨胀率影响不大。

(3)随着水灰比增大,孔隙率越大,煤矸石瓦斯封孔材料的强度越低,且流动度增大,凝结时间延长,膨胀率增大。当水灰比增大至 1.2 时,煤矸石瓦斯封孔材料发生泌水。

(4)煤矸石的掺入影响了瓦斯封孔材料水化进程,促进了 AFt 的生成,抑制了 AFt 向 AFm 转变,有利于提高煤矸石瓦斯封孔材料强度。其中煤矸石粒径在 60~100 目时,AFt 含量增加明显。

参考文献 (References):

- [1] 刘忠全,陈殿赋,孙炳兴,等.高瓦斯矿井超大区域瓦斯治理技术[J].煤炭科学技术,2021,49(5):120-126.
LIU Zhongquan, CHEN Dianfu, SUN Bingxing, et al. Gas control technology in super large area of high gassy mine[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(5): 120-126.
- [2] 王勃,徐凤银,刘文革,等.煤矿瓦斯动力灾害地面治理关键技术与应用[J].煤田地质与勘探,2025,53(4):30-45.
WANG Bo, XU Fengyin, LIU Wenge, et al. Key technologies for surface control of gas dynamic disasters in coal mines and their application[J]. Coal Geology & Exploration, 2025, 53(4): 30-45.
- [3] YU Shiyao, SU Xianbo, SONG Jinxing, et al. The hole sealing technology of solid-liquid materials with three pluggings and two injections for gas extraction hole in the coal mine[J]. ACS Omega, 2022, 7(48): 43847-43855.
- [4] LOU Zhen, WANG Kai, KANG M, et al. Plugging methods for underground gas extraction boreholes in coal seams: A review of processes, challenges and strategies[J]. Gas Science and Engineering, 2024, 122: 205225.
- [5] 王清峰,史书翰,辛德忠,等.煤矿井下瓦斯抽采钻孔三段式自动封孔器研究[J].煤田地质与勘探,2023,51(9):147-155.
WANG Qingfeng, SHI Shuhan, XIN Dezhong, et al. Research on three-stage automatic hole packer for gas extraction drilling in underground coal mine[J]. Coal Geology & Exploration, 2023, 51(9): 147-155.
- [6] 李孜军,陈艳丽,朱壮观.顺煤层瓦斯抽采钻孔封孔新工艺[J].煤田地质与勘探,2015,43(3):115-117+121.
LI Zijun, CHEN Yanli, ZHU Zhuanguan. Hole sealing method of bedding gas drainage borehole[J]. Coal Geology & Exploration, 2015, 43(3): 115-117+121.
- [7] 王志明,冯涵坤,关坤,等.瓦斯抽采 SCMC-Bent 基封孔水凝胶漏失特性及黏度演化机制[J].煤炭科学技术,2024,52(10):103-113.
WANG Zhiming, FENG Hankun, GUAN Kun, et al. SCMC-Bent based borehole sealing hydrogel loss property and its viscosity evolution mechanism for gas extraction[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(10): 103-113.
- [8] LOU Zhen, WANG Kai, YAO Haowei, et al. A novel dynamic filling material for plugging fractures around underground gas extraction boreholes: Experimental and engineering performances[J]. Energy, 2025, 314: 134202.
- [9] PAN Xinglei, WANG Yang, KONG Dezhong, et al. Development, optimisation and performance prediction of a novel cement-based materials for borehole sealing[J]. Construction and Building Materials, 2025, 478: 141404.
- [10] CHENG Jianwei, FU Qiang, WANG Yu, et al. Development of non-coagulable grout long-term sealing material for gas drainage[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 154: 110882.
- [11] ZHANG Fengjie, QIN Yueping, XU Hao, et al. Multi-angle analysis of the mechanism of polymer materials to improve the sealing quality of boreholes[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2022, 44(2): 3205-3222.
- [12] JING Mao, NI Guanhua, ZHU Chuanjie, et al. Effect of new modified materials on the microscopic pore structure and hydration characteristics of sealing materials in coal seam boreholes[J]. Construction and Building Materials, 2023, 377: 131076.
- [13] YUAN Chao, HUANG Qin hao, LIU Junfeng, et al. Mechanical behavior of silicate-modified polyurethane/water-glass grout in fractured rock interface reinforcement at elevated temperatures[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2025, 165: 106879.
- [14] LI Cong, BAI Jinrong, JIANG Ying, et al. Investigating the seepage control and plugging capabilities of polyurethane-cement composites: A comprehensive study on material properties[J]. Construction and Building Materials, 2024, 416: 135191.
- [15] CHENG Jianwei, MA Zhiyuan, WANG Yu, et al. Performance and application of new inorganic retarding sealing material suitable for multi-scale fractures[J]. Heliyon, 2023, 9(6): e16603.
- [16] ZHOU Aitao, WANG Kai. A new inorganic sealing material used for gas extraction borehole[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2019, 102: 75-82.
- [17] ZHAI Cheng, YU Xu, NI Guanhua, et al. Microscopic properties and sealing performance of new gas drainage drilling sealing material[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(4): 475-480.
- [18] ZHAO Jiajia, TIAN Shixiang, CHEN Cheng, et al. Research on the performance and application of nano-MgO modified ultrafine cement-based sealing materials[J]. Case Studies in Construction Materials, 2025, 22: e04694.
- [19] SONG Huiping, XIE Wensheng, LIU Jianqiang, et al. Effect of surfactants on the properties of a gas-sealing coating modified with fly ash and cement[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(21): 15142-15156.
- [20] LI Yuelin, XU Weilun, GAO Yingli, et al. Development

- of full solid waste-based grouting materials using calcium carbide slag-activated red mud/GGBS[J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 483: 141827.
- [21] LI Kexin, YAO Jun, LI Xiangmei, et al. All-solid-waste cementitious materials for grouting: Effects of alkali content and elemental ratios on performance and sustainability[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(1): 115000.
- [22] MOGHADAM M J, AJALLOEIAN R, HAJIANNIA A. Preparation and application of alkali-activated materials based on waste glass and coal gangue: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 221: 84–98.
- [23] SHAO Zhiyuan, CAO Mingli. Hydration mechanism of limestone calcined clay cement containing calcined coal gangue[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 438: 136906.
- [24] WU Hao, CHEN Chuwen, SONG Weimin, et al. High-capacity utilization of coal gangue as supplementary cementitious material, geopolymer, and aggregate: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 435: 136857.
- [25] 王玉涛. 煤矸石固废无害化处置与资源化综合利用现状与展望 [J]. 煤田地质与勘探, 2022, 50(10): 54–66.
- WANG Yutao. Status and prospect of harmless disposal and resource comprehensive utilization of solid waste of coal gangue[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(10): 54–66.
- [26] FABIAŃSKA M J, CIESIELCZUK J, KRUSZEWSKI Ł, et al. Gaseous compounds and efflorescences generated in self-heating coal-waste dumps—A case study from the Upper and Lower Silesian Coal Basins (Poland) [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 116: 247–261.
- [27] LI Jiayan, WANG Jinman. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 117946.
- [28] MA Dan, DUAN Hongyu, LIU Jiangfeng, et al. The role of gangue on the mitigation of mining-induced hazards and environmental pollution: An experimental investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 436–448.
- [29] SUI Shiyu, HE Gongrui, JIANG Chunyu, et al. Investigation on the activation of various coal gangues and the reaction mechanism with portlandite[J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 463: 140120.
- [30] ZHANG Yuanlan, LING T C. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials—A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234: 117424.
- [31] LIU Bonan, GU Xiaowei, LI Zhijun, et al. Exploring microwave activation as a novel method for activating coal gangue: Focus on microwave activation mechanisms and hydration characteristics of cementitious supplementary materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 450: 138482.