高水材料在我国现代工业中的发展及应用

张向凯，丁玉
（中国矿业大学化工学院，江苏 徐州 221116）

摘要：高水速凝固结材料的出现打破了传统的矿山开采模式，为实现绿色采矿提供了一条很好的途径。文章阐述了高水速凝固结材料的水化机理和独特性能，并简述了高水速凝固结材料在我国的发展历程及其相关研究成果，对高水速凝固结材料在矿山开采及其它领域中的应用状况进行了概述，指出了制约高水速凝固结材料发展的因素，并展望了其在未来相关领域的发展前景。

关键词：高水速凝固结材料；水化机理；发展；应用

中图分类号：TQ177

The development and application of high-water rapid-solidifying material in the modern industry of our country

Zhang Xiangkai, Ding Yu
(School of Chemical Engineering and Technology,China University of Mining and Technology,JiangSu XuZhou 221116)

Abstract: The appearence of high-water rapid-solidifying material broke the traditional mining mode, and provided a good way for realizing the green mining. This paper presented the water and chemical mechanism and special property of high-water rapid-solidifying material, introduced the development history and related research result of high-water rapid-solidifying material in our country, summaried the utilization of high-water rapid-solidifying material in mining area and other fields, proposed the factors that restrict the development of high-water rapid-solidifying material, forecasted its development potential in the related fields.

Keywords:high-waterrapid-solidifyingmaterial;waterandchemicalmechanism;development;utilization.

0 引言

高水速凝固结材料（简称高水材料）是建筑材料中一种年轻的新型无机胶凝材料，具有其它传统水泥不能达到的特性；高水材料初期的研发，主要是为了解决我国采矿业长期存在的煤矿沿空留巷支护和金属矿胶结充填采矿等若干问题，随着人们对高水材料的不断深入了解和研究，其应用领域正在不断拓展。

1 高水材料

高水材料由甲组分（甲料）和乙组分（乙料）等量配合而成。甲料由特种水泥、缓凝剂和悬浮剂等组成；乙料由石膏、石灰、悬浮剂、速凝剂等多种材料组合而成[1]。高水材料是适用于煤矿井巷巷旁充填沿空留巷技术和金属矿山全尾砂充填采矿法的充填胶结材料；高水材料通过改性后还可用于采空区堵漏、灭火和阻燃，井巷壁后充填和喷锚支护，采空区的充填，低标号混凝土的代用品以及道路紧急抢修和临时建筑材料[2]。

作者简介：张向凯（1986-），男，硕士，主要研究方向：非牛顿流体流变性
通信联系人：丁玉，女，副教授，中国矿业大学化工学院，主要研究方向：化学工程与技术. E-mail: dingyu307@163.com

1.1 高水材料的水化机理

上世纪 90 年代，我国的众多学者对高水材料的水化及硬化机理进行了大量的实验研究[1-5]，一致认为高水材料水化的主要产物是细针状钙矾石；高水材料的甲料中的主要矿物是无水硫铝酸钙($C_4A_3\overline{S}$)和 β 型硅酸二钙(β-C_2S)，其中无水硫铝酸钙可以与乙料中的石膏、石灰发生如下的水化反应：

$$3\ C_4A_3\overline{S} + 8CaSO_4\cdot 2H_2O + 6CaO + 80H_2O = 3(C_3A\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O) \quad (1)$$

β 型硅酸二钙水化时生成水化硅酸钙凝胶，同时还放出 1mol 的 $Ca(OH)_2$，而 $Ca(OH)_2$ 或参加(1)式反应，或与水化体系中的 $Al_2O_3\cdot 3H_2O$ 和 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ 反应生成钙矾石，反应式如下：

$$\beta\text{-}C_2S + H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$3Ca(OH)_2 + 3CaSO_4\cdot 2H_2O + Al_2O_3\cdot 3H_2O + 20\ H_2O \rightarrow C_3A\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O \quad (3)$$

高水材料水化体系终凝后，水化产物的结晶体主要是钙矾石，钙矾石大量吸收周围水分变为本身的结晶水，在结晶过程中由于结晶动力大于胶体聚集力，所以水化结晶体逐渐伸向体系的胶体颗粒之中，使晶粒逐渐长大，胶粒逐渐缩小，最后形成为钙矾石骨架的结晶结构，充填体呈硬化状态，开始产生强度。

1.2 高水材料的性能

与传统的充填材料相比，高水材料具有以下特性:

(1) 水灰比可调范围大，一般为 0.5～3.0，凝结时间可控，可控范围 1～30 min，可满足不同工程需要；具有“亲水”性能，实验室试验表明，高水材料固化体在水中长期浸泡，强度不会降低，反而会略微升高[6]。

(2) 无毒害，无腐蚀性，具有良好的流动性、悬浮性和可泵性；再生能力极强；固结后的高水充填材料硬化体,强度增长快，最终强度高[7]。

(3) 高水材料浆液流动性变化具有突变性，且在固化过程中具有微膨胀的特点[8]。

2 高水材料在我国的发展

上世纪 80 年代初期，为克服传统采煤方法所带来的种种不足，我国开始从国外引进高水材料巷旁充填支护技术，并在开滦、阳泉、平顶山等矿区进行了工业性试验[9]。80 年代末，在吸收并消化国外先进技术的基础上，国内也研制出首批的高水材料，但其性能尚不如国外的产品。

90 年代初期，我国在高水材料充填技术方面取得突破性进展；1991 年 8 月初，中国统配煤矿总公司组织了高水充填材料特性测试与演示会，经过专门测试表明，我国已经掌握了高水充填材料主要技术关键，有望在近期内使性能达到国际先进水平[10]。到 90 年代中期，中国矿业大学成功地研制出以硫铝酸盐水泥熟料为基料的高水速凝充填材料(水灰比在 2.5∶1 时,其性能已超过国外的高水材料产品)[6]。随着高水材料产品的不断改善和工艺的日渐成熟，其应用领域也得到了很大的拓展，从最初的巷道支护到采空区的充填，堵漏、灭火、锚喷支护，以及用作紧急抢修道路和临时性建筑材料；鉴于此，在 1994 年 4 月 18 日的河南省新产品技术鉴定上，专家们将原名高水速凝充填材料更名为高水速凝固结材料[1]。

自 90 年代末起，科研人员开始通过现代测试手段（如 XRD、SEM、压汞仪等）对高水材料的微观结构和性能之间的关系进行了研究与分析[4][11]，认为石膏、生石灰对高水材料的性能有着非常显著和重要的影响，且在不同组成的高水材料中,石膏和生石灰有一最佳掺量

和最佳配比。为了进一步提高高水材料结构体的强度，陈洪令等[12]利用硫酸铝对硫铝酸盐基高水材料进行了凝胶化改性，并通过现代测试手段研究了硫铝酸盐基高水材料凝胶化改性后的微观结构与强度之间的关系，结果表明：硫酸铝凝胶化改性可以促进钙矾石的形成，改善结构体的孔结构，增加结构体致密性，提高高水的强度。

普通高水材料其体积含水率一般为 70%～90%，而由中国矿业大学冯光明教授[13]经十余年研究而发明的用于采空区充填的超高水材料水体积可达 95%~97%，用水量超高，降低了充填成本，且生成的固结体不收缩，也不可压缩，是一种理想的采空区充填材料，目前正处于推广应用阶段。除无机高水材料外，近些年来，还出现了有机高水材料，目前主要应用于含水岩层的注浆堵水工作中[14-15]。

3 高水材料在我国现代工业中的应用

3.1 高水材料在沿空留巷技术中的应用

沿空留巷技术是指随着采煤工作面的推进，采用适当的巷旁充填方法，隔绝采空区，沿采空区留下巷道的一种采煤方法。沿空留巷具有煤炭回收率高、巷道掘进率低、采掘衔接合理、技术经济效益显著等优点。从经济效益和社会效益来讲，沿空留巷技术是未来我国煤炭开采的发展方向。

但是长期以来，沿空留巷的巷旁支护问题一直制约着该项技术的发展[16]。近年来，通过学习借鉴外国经验，利用高水材料进行巷旁充填，实践证明这是完善沿空留巷技术的一条十分有效的途径。高水巷旁充填是指采用水灰比大于或等于 1.85：1，净浆时水体积比 85%以上，加灰渣集料时水体积比不小于 70%的高水材料，在沿空留巷现场实现机械化构筑护巷带的技术，是沿空留巷巷旁支护的一种新型式[12]。

新汶矿务局华丰煤矿[17]和淮北矿业集团杨庄矿[18]均采用了泵送高水材料充填沿空留巷技术，结果分析显示，充填体支护作用明显，技术经济效果和社会效益良好。

针对冀中能源邯矿集团陶一煤矿[19-21]资源严重不足，采掘衔接十分紧张，同时深部瓦斯涌出量不断增高的问题，自 2007 年开始，陶一煤矿与中国矿业大学合作在七采区 12701 工作面实施了高水材料沿空留巷新技术，充填材料是由中国矿业大学研制的 ZKD 型高水速凝充填材料，由甲料、乙料两种组分构成；ZKD 型高水速凝充填材料性能可根据具体条件进行配制与调整。针对 12701 工作面采高大、充填体接顶相对困难的特点，选用袋装净浆材料进行充填，以使充填体接顶密实，充填体使用的水灰比为 2∶1。与传统留巷方案相比，此次工业性试验，取得了良好的充填留巷效果，沿空留巷巷旁充填技术的可靠性得到大幅度提高，具有很高的推广应用价值，但同时也发现在方案的实施过程尚存在问题，需要进一步探索和研究。

到目前为止，冀中能源邯矿集团已经在陶一矿、郭二庄煤矿以及亨健矿等不同条件下进行了新型高水速凝充填材料巷帮充填沿空留巷工业性试验研究，都取得了成功[22]。

3.2 高水材料在采空区充填及治理中的应用

采空区充填是指将高水材料制成不需脱水的浆体，通过充填泵或重力作用，经过管道输送到井下，用以填充采空区的方法。将高水材料充填采空区的方法应用到煤矿开采中能解放大量的煤炭资源，延长矿井的开采寿命，保护生态环境，节省大量的搬迁和修复费用，具有巨大的经济效益和社会效益[23]。

位于大连市经济技术开发区的石棉矿自闭矿以来，该地区已多次发生采空区地面塌陷问

题，严重的威胁到人们的生命及财产安全，大连经济技术开发区规划土地建设局在了解事故的严重性后立即对该项目进行紧急立项评估，通过对以往的治理经验及工程造价综合研究论证后，确定采用高水固结材料对采深小于 65m 以上的采空区进行治理，有效地控制了地下采空区的治理范围[24]。

济宁矿业集团太平煤矿[25]为了做到矿山资源的充分利用，经过研究，提出了利用浆体充填技术解决煤炭不可采难题；自 2006 年 5 月份开始浆体充填开采以来 ，充填量达到了 40 多万立方米，有效地防止了地表塌陷。

邯矿集团所属八个矿井普遍存在煤炭资源紧张状况，截至 2008 年底，全公司所辖矿井建下压煤量达亿吨以上。 自 2008 年以来，陶一矿已在三个工作面进行了超高水材料充填开采实验，并累计采出建下煤炭 20 多万吨。充填开采后地表观测表明，充填工作面对应的地表未受到明显影响。

3.3 高水材料在注浆堵水技术中的应用

与普通硅酸盐水泥相比，高水材料具有较好的流动性[8]，放置一定时间后，其流动性稍微降低，而硅酸盐水泥浆液在放置相同时间后，其流动性明显减少，并且伴有析水和沉淀物产生；另外，高水材料浆液流动性变化具有突变性，在胶结前混合浆液的组分之间就开始反应了，但流动性变化不大，待到凝结开始后，流动性突然变差，很快形成凝固体，这一特点对封孔、注浆加固、堵漏防渗极为有利。

河南车集矿曾三次采用水泥对该矿副井井筒进行注浆堵水，但均未能达到预期效果，为彻底解决井筒渗漏水问题，采用了由中国矿业大学研制的 ZKD 型高水速凝充填材料，对井筒进行第四次注浆，封堵重点为段高 100m 左右的渗漏水段，经过此次注浆，100m 左右的重点封堵段涌水量由原来的 42 m^3/h 降至 4 m^3/h，堵水率达到 90%，且检测结果表明，没有发现返水现象[6]。

3.4 高水材料在矿区灭火技术中的应用

煤炭自燃是我国矿井的主要灾害之一，长期以来严重威胁煤矿的安全生产和影响矿井的经济效益。在我国国有重点煤矿中存在有煤炭自燃的矿井占矿井总数的 56%，因煤炭自燃而引起的火灾占矿井火灾总数的 90～94%[26]。高水材料的出现，为煤炭自燃的防治以及灭火措施的制定提供了一种新的途径。

1993 年，古二矿在治理中采区火情的一系列措施中，第一次将高水材料用于煤矿灭火工程，并取得了良好的效果[27]。之后，技术人员对利用高水材料治理火区进行了可行性分析，认为，高水材料具有含水率高，渗透力强，封闭性能好，强度高等特点，可解决常规灭火法无法解决的难题，将其用于封闭隔离火区，优势极为明显[28]。

通化矿区苇塘矿[29]通过对高水材料封堵漏风裂隙的机理、工艺、技术参数以及方法分析的基础上，采用高水材料封堵漏风裂隙，灌注粉煤灰隔绝带进行采空区快速灭火，并取得良好的效果，使得受火区影响停产的+ 300 m～+ 500 m 北翼采区正式恢复生产。

3.5 高水材料在港口工程中的应用

高水材料属水硬化材料，在水化过程中不断需要水参加反应，具有较强的耐水性，这一特性有利于其在港口及海防工程中的运用。

海军工程大学某教研室组织人力物力，利用高水材料对底部已被严重淘空的湛江某军港护岸进行注浆加固，通过多次试验，在水温 27℃的条件下，水固比确定为 1.5：1，浇注体

体的流动性和初、终凝时间都刚好满足要求，之后经测试，浇注体后期各项性能指标也均满足要求[30]。

3.6 高水材料在石油工程中的应用

高水材料通过改性后，可以应用到石油工程中，从而克服传统硅酸盐水泥或普通高水材料的缺点。

纪朝凤等[31]首次对高水材料在石油工程上应用的可行性进行了分析，并研制了适合石油工程使用的高水材料，这种材料配制的水泥浆密度可达 1.2～1.3g/cm^3，24h 强度达 3.0MPa，稠化时间可调整到 200～400 min。这种材料可用于低压和易破裂地层固井，同时还可用于 MTC 技术和废弃钻井液的固化；由于流动时稠化时间长，静止时迅速凝固，因此，可用于堵漏和堵水；在控制粉磨粒径的基础上还可用于防砂。

4 展望

经过近三十年的发展，高水材料在我国矿山开采中的应用工艺已经相当成熟，而在其它领域的应用还需进一步的研究与分析。与传统的硅酸盐水泥相比，高水速凝固结材料具有许多独特的性质，但是，价格因素在某些方面也制约的高水材料的广泛应用，另外，高水材料还存在一个致命的弱点——水化体的风化现象，在相关研究人员克服高水材料水化体风化这一弱点，并找到更加廉价的替代原料之后，其应用前景将更加广阔。

[参考文献] (References)

[1] 张宇震,曾宪金,丁炎云. 高水速凝固结材料的生产及应用[J]. 水泥,1995(11):7-11.
[2] 司志明. 高水材料的性能研究及其水化硬化机理探讨[J]. 山东建材学院学报,1996,10(3):72-75.
[3] 张连信,周华强,丁 玉,等. 高水充填材料的反应机理[J]. 矿山压力与顶板管理,1991(4):7-13.
[4] 周明凯,张文生,李北星. 高水速凝固结材料性能和硬化机理研究[J]. 武汉工业大学学报,1998,12(4):18-21.
[5] 王新民,过 江,张钦礼,等. 高水速凝材料硬化体微观特征分析[J]. 矿业研究与开发,1998,18(1):5-7.
[6] 冯光明,侯朝炯,贺永年. 高水材料及其在井筒注浆堵水工程中的应用[J]. 东北煤炭技术,1998(6):22-24.
[7] 张 璐,吕广忠. 金属矿山充填采矿法中充填材料的应用及展望[J]. 现代矿业,2010(1):20-22.
[8] 张英华,梁铜柱,崔景昆. 高水材料在“三软”煤层注水、放尘、封孔技术中的应用研究[J]. 煤炭学报,2003,28(1):46-49.
[9] 侯朝炯,凌国本,易宏伟,等. 高水灰渣速凝材料巷旁充填沿空留巷的试验研究[J]. 煤炭科学技术,1995,23(2):2-5.
[10] 周华强,王承焕,侯朝炯,等. 国内外高水巷旁充填技术的研究与应用[J]. 矿山压力与顶板管理,1991(4):2-6.
[11] 李家和,王 政,周丽雪,等. 硫铝酸盐基高水材料强度与微观结构研究[J]. 材料科学与工艺,2004,12(1):8-11.
[12] 陈洪令,王玉平. 硫铝酸盐基高水材料的凝胶化改性研究[J]. 矿业研究与开发,2009,29(6):43-46.
[13] 韩晓东,冯光明,王成真,等. 建筑物下压煤采空区充填新方法[J]. 能源技术与管理,2010(3):94-95.
[14] 宋彦波,刘洪涛,李英明. 有机高水注浆堵水材料堵水机理分析[J]. 煤炭科学技术,2004,32(11):18-20.
[15] 宋彦波,高全臣. 有机高水材料注浆堵水机理研究[J]. 采矿与安全工程学报,2006,23(3):320-323.
[16] 编辑部. 巷旁高水速凝材料充填技术的新发展[J]. 矿山压力与顶板管理,1991(4):1.
[17] 何全洪. 泵送高水材料巷旁充填留巷试验[J]. 矿山压力与顶板管理,1997(1):59-61.
[18] 孟爱华. 沿空留巷前进式开采新技术[J]. 西部探矿工程,2005(4):132-133.
[19] 潘海良,卢志敏. 高水材料巷旁充填沿空留巷技术研究与应用[J]. 中国煤炭,2009,35(8):48-50.
[20] 宋 彦. 高水材料综合机械化沿空留巷技术的应用[J]. 河北煤炭,2010(2):39-40.
[21] 孙春东,冯光明. 新型高水材料巷旁充填沿空留巷技术[J].煤矿开采,2010,15(1):58-61.
[22] 马建强,孙新荣,陈长臻. 高水速凝固化充填在“三下”开采中应用的探讨[J]. 煤矿现代化,2001(4):27-28.
[23] 孙春圃. 采用高水固结材料对地下采空区进行治理[J]. 科技信息(学术研究),2008(21):246-248.
[24] 孙 ,马立勤,齐胜春. 煤矿浆体充填开采技术应用 [J].水力采煤与管道运输,2009(2):39-41.
[25] 卢国斌,耿 铭. 采空区煤自燃机理及其防治技术研究现状[J]. 辽宁工程技术大学学报（自然科学

版）,2009,28:28-30.
[26] 张俊明,彭　伟,赵玉福,等. 古拉本矿区二矿灭火措施及效果体会[J]. 内蒙古煤炭经济,2000(3):41-42.
[27] 韩宗凯,张二小,张俊民. 用高水材料治理古拉本矿区煤层火灾的可行性分析[J]. 内蒙古煤炭经济,2001(2):81-82.
[29] 冯建华,冯　杰. 高水材料与粉煤灰封堵采空区灭火[J]. 煤矿安全,2004,35(4):16-17.
[30] 侯林涛,唐军务,蒋凯辉,等. 高水材料的基本特性及其在港口工程中的应用[J]. 水运工程,2007(5):54-56.
[31] 纪朝凤,胡成亮,葛江红. 高水速凝材料用于石油工程的室内研究[J]. 石油钻采工艺,2001,23(5):33-35.