



矿用喷涂堵漏风自修复材料性能研究及工程应用

胡相明 姜永茂 吴明跃 张茜 杨振宇

引用本文：

胡相明, 姜永茂, 吴明跃, 等. 矿用喷涂堵漏风自修复材料性能研究及工程应用[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(8): 83–95.
HU Xiangming, JIANG Yongmao, WU Mingyue. Research on performance and engineering application of spray air leakage plugging self-healing material for mining[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(8): 83–95.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/est.2023-1328>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

正压通风对浅埋煤层漏风影响及漏风综合治理技术研究

Study on the influence of positive pressure ventilation on air leakage in shallow coal seam and comprehensive treatment technology of air leakage

煤炭科学技术. 2023, 51(10): 155–162 <https://doi.org/10.12438/est.2023-0827>

神东矿区采动裂隙岩体自修复特征研究

Self-healing law of mining fractured rock mass in Shendong coalfield

煤炭科学技术. 2023, 51(8): 12–22 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1854>

陕北不同地貌类型区采煤沉陷对土壤微生物和酶活性的影响

Effects of coal mining subsidence on soil microorganisms and enzyme activities in different landform types of northern Shaanxi

煤炭科学技术. 2023, 51(12): 110–124 <https://doi.org/10.12438/est.2023-0924>

风速对近距离煤层采空区漏风及煤自燃影响研究

Study on effect of wind speed to air leakage and spontaneous combustion in goaf of contiguous seams

煤炭科学技术. 2019(3) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/12b8304c-161a-4af5-baec-80bf32611f72>

金属离子螯合剂抑制煤自燃试验研究

Experimental study on suppression of coal spontaneous combustion by metal ion chelating agents

煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 132–140 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-0384>

煤矿采空区煤层气钻井施工堵漏液研制

Study and develop on leak plugging fluid for CBM drilling in goaf of coal mine

煤炭科学技术. 2019(9) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/2a435eda-b446-4f38-a7b2-c792dd8597dc>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

胡相明, 姜永茂, 吴明跃, 等. 矿用喷涂堵漏风自修复材料性能研究及工程应用[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(8): 83–95.

HU Xiangming, JIANG Yongmao, WU Mingyue, et al. Research on performance and engineering application of spray air leakage plugging self-healing material for mining[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(8): 83–95.

矿用喷涂堵漏风自修复材料性能研究及工程应用

胡相明^{1,2}, 姜永茂¹, 吴明跃¹, 张茜¹, 杨振宇¹

(1. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590)

摘要: 喷涂堵漏风是防止煤自燃的有效手段之一。针对传统水泥基喷涂堵漏风材料脆性大、易开裂、堵漏风效果差的弊端, 提出以微生物及结晶矿物为自愈合剂, 研制出生物胶囊和矿物胶囊以及一种生物-矿物-纤维协同自修复材料。研究了不同养护湿度和养护时间对材料裂缝自修复能力的影响。结果表明: 当养护湿度为 100% 相对湿度、养护时间为 35 d 时, 研制的生物胶囊和矿物胶囊可以将裂缝完全修复, 裂缝最大修复宽度为 1260 μm 。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)探究了自修复材料裂缝区域修复产物的晶型及元素组成, 发现裂缝处的修复产物为球碳镁石、花瓣状的水菱镁矿以及大量由细菌矿化产生的球形方解石, 这些修复产物在一定程度上起到了密闭裂缝的作用; EDS 能谱分析证实了修复产物为 MgCO_3 和 CaCO_3 。当养护湿度为 100% 时, 材料具有最高的堵漏风率(97.15%), 比同养护条件的对照组试样高出 73.62%。最后将自修复材料用于沿空煤柱喷涂堵漏风, 结果显示该材料在 6 个月内未发现明显裂隙, 与传统水泥砂浆相比, 该材料具有更长的使用寿命和更好的预防效果。

关键词: 喷涂堵漏风材料; 煤自燃; 裂缝修复; 愈合剂; 微生物; 结晶矿物

中图分类号: TD752 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2024)08-0083-13

Research on performance and engineering application of spray air leakage plugging self-healing material for mining

HU Xiangming^{1,2}, JIANG Yongmao¹, WU Mingyue¹, ZHANG Qian¹, YANG Zhenyu¹

(1. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Spray air leakage plugging is one of the effective means to prevent coal spontaneous combustion. Aiming at the drawbacks of high brittleness, easy cracking, and poor air leakage plugging effectiveness of traditional cement-based spraying air plugging material, biological capsule, mineral capsule and bio-mineral-fiber synergistic self-healing material were developed with microorganisms and crystalline minerals as self-healing agents. The influence of different curing humidity and curing time on the self-healing ability of material cracks was studied. The results showed that when the curing humidity was 100%, and the curing time was 35 days, the biological and mineral capsules could completely heal the cracks, with a maximum healing width of 1 260 μm . Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to investigate the crystal structure and elemental composition of the healing products in the crack area of self-healing material. It was found that the healing products at the crack were spherical magnesite, petal-shaped hydro-magnesite, and a large amount of spherical calcite produced by bacterial mineralization, which to some extent played a role in sealing the crack. EDS analysis confirmed that the healing products were MgCO_3 and CaCO_3 . When the curing humidity was 100%, the material had the highest air leakage plugging rate (97.15%), which was 73.62% higher than the control group samples under the same curing conditions.

收稿日期: 2023-09-15 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.12438/cst.2023-1328

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42077444, 52304242, 42307585)

作者简介: 胡相明(1981—), 男, 山东肥城人, 教授, 博士。E-mail: Xiangming0727@163.com

通讯作者: 吴明跃(1992—), 男, 山东冠县人, 讲师, 博士。E-mail: Mywu1212@163.com

Finally, self-healing material was used for spraying and plugging air leakage along the coal pillar, and the results showed that no obvious cracks were found within 6 months. Compared with traditional cement mortar, self-healing material has a longer service life and better prevention effect.

Key words: spray air leakage plugging material; coal spontaneous combustion; crack repair; healing agent; microorganism; crystalline minerals

0 引言

煤炭作为我国的基础能源和重要的工业原料,为我国国民经济和社会发展提供了可靠的能源保障^[1]。2016年以来,我国原煤年产量呈现稳步增长的趋势,近10年平均年产量达34.1亿t。据预测,到2035年,我国煤炭消费量将占全球煤炭消费量的52%^[2]。由此可以看出,煤炭在我国能源生产、利用等方面的主体地位短期内不会发生明显改变。然而,煤自燃火灾严重威胁着矿井的安全生产^[3]。煤炭自燃不仅会释放有毒有害气体,造成人员伤亡,而且还会引发瓦斯爆炸等一系列严重事故^[4-6]。喷涂堵漏风技术可有效防止煤炭自燃^[5]。目前,喷涂堵漏风材料种类繁多,水泥基材料因其强度高、成本低等特点在煤矿井下喷涂堵漏风方面得到了广泛应用^[7]。然而,在矿压作用下,水泥基材料会不可避免地产生大量裂缝,这些裂缝若不能得到及时修复将会形成漏风通道,进而引发煤炭自燃。因此,煤矿堵漏风材料裂缝的修复非常关键。目前,常用的裂缝修复方法是在水泥基材料搅拌过程中加入愈合剂,当裂缝产生时愈合剂发生作用并将其封堵^[8]。常用的愈合剂包括结晶矿物^[9-10]和微生物^[11]等,其中结晶矿物有硫铝酸钙^[12-13]、粉煤灰^[9]以及高炉水渣^[14]等。HUANG等^[15]将高炉水渣加入到水泥基材料中,发现材料在前50 h内的自修复速率较快,而后50 h的修复速率有所降低。HUNG等^[16]也研究了高炉水渣对水泥基材料自修复的影响。他们分别将砂浆试样置于水和硫酸盐溶液中,发现对于宽度为60~120 μm的裂缝,在硫酸盐溶液中的愈合率是水中的2倍以上。虽然引入矿物愈合剂后水泥基材料裂缝前期的愈合速率较快^[17-18],但裂缝的愈合宽度却十分有限。因此,亟需研发一种更高效的水泥基材料裂缝愈合剂。

近年来,微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)技术因具有快速高效、环境友好等特点在混凝土裂缝修复领域得到了广泛关注^[19]。MICP技术的原理如下:首先将脲解细菌(如巴氏芽孢杆菌^[20]、球形芽孢杆菌^[21]和巨大芽孢杆菌^[22]等)加入到混凝土中,当混凝土产生裂缝后,细菌代谢活动产生的脲酶能够将尿素分

解并最终转化为NH₄⁺和CO₃²⁻,CO₃²⁻能够和环境中的Ca²⁺/Mg²⁺等二价阳离子结合生成碳酸盐沉淀,最终将裂缝封堵^[23-24]。然而,研究发现如果在水泥砂浆中直接加入细菌孢子则会大大降低孢子的存活时间。这是因为水泥基材料的高碱性环境(pH高达10~13)会严重损害细菌孢子的活性^[25]。为保护细菌免受水泥高碱性环境的损害,WANG等^[26]使用再生混凝土骨料(RCAs)作为细菌载体,研究了其保护细菌的潜力,发现细菌吸附在RCAs中后脲酶活性不会降低,并能够在混凝土搅拌过程中保持足够活力。另外,RCAs中的细菌在混凝土试样开裂后的7 d内就已完成大部分裂缝的修复。BANG等^[27]研究了聚氨酯(PU)保护细菌的潜力,结果表明聚氨酯泡沫中的孔隙不仅能增加细菌的附着面积,还能使细菌和营养物质的损失达到最小化。罗园春等^[28]以环氧树脂为壁材制备了一种生物微胶囊,并研究了该微胶囊的性能及其对细菌和混凝土的影响,发现该生物微胶囊是一种理想的细菌包覆材料。BHASKAR等^[29]采用沸石作为细菌载体用于修复普通砂浆和纤维增强砂浆裂缝,研究发现由于细菌矿化产生的碳酸钙能够增大砂浆的抗压强度并降低氯离子的渗透性。尽管上述研究采用的载体材料在一定程度上能够保护细菌,但微生物却存在愈合裂缝速率慢的缺点。因此,需要研发一种更高效的水泥基材料裂缝修复方法。

通过前期研究发现,纤维和矿物以及生物胶囊在裂缝修复过程中具有协同作用^[30-32]。因此,笔者首先结合矿物结晶速度快以及脲解细菌能够愈合较宽裂缝的优势,分别研制矿物胶囊和生物胶囊,然后将其与聚乙烯醇(PVA)纤维和剑麻纤维掺加到水泥砂浆中制备生物-矿物-纤维协同自修复喷涂材料;研究自修复材料裂缝在不同养护条件下的愈合性能;最后通过现场应用探究该材料对采空区及煤柱自燃的预防效果及使用寿命。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验原料包括蜡状芽孢杆菌CS1^[33]、多孔火山岩材料、低碱性硫铝酸盐水泥、水玻璃、普通硅酸盐

水泥(P.O.42.5)、天然砂、聚羧酸减水剂、PVA纤维(20 mm)和剑麻纤维(20 mm)等。**表 1** 为试验用普通硅酸盐水泥的化学组成。

表 1 水泥的化学组成
Table 1 Chemical composition of cement

材料	质量分数/%	材料	质量分数/%
CaO	53.08	SO ₃	3.60
MgO	12.55	Na ₂ O	0.33
Al ₂ O ₃	6.00	K ₂ O	0.70
SiO ₂	19.12	TiO ₂	0.38
Fe ₂ O ₃	3.67	—	—

选用的蜡状芽孢杆菌 CS1 为脲解细菌, 其能够通过细菌矿化技术产生碳酸盐沉淀^[23-24]。

所用 PVA 纤维和剑麻纤维均为具有一定吸水性的纤维, 其通过吸收水分可以使裂缝区保持湿润^[34], **图 1** 为 PVA 纤维和剑麻纤维的红外光谱图, 其中 3 325.75、1 151.45、3 281.68、1 141.17 cm⁻¹ 处均为—OH 的特征峰。

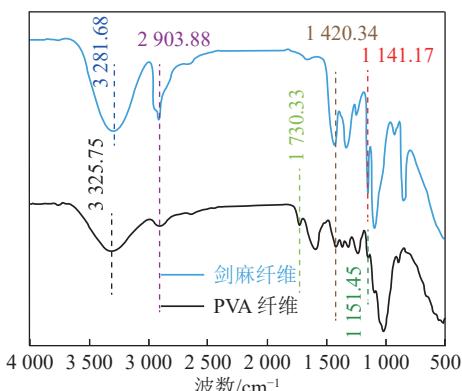


图 1 PVA 纤维和剑麻纤维的红外光谱图
Fig.1 Infrared spectrum of PVA fiber and sisal fiber

1.2 材料的制备

1.2.1 生物胶囊的制备工艺

首先, 配制成分为 5 g/L 酵母提取物、10 g/L 蛋白胨、10 g/L 氯化钠、0.1 g/L MnSO₄·H₂O 的液体培养基, 然后将液体培养基置于高温灭菌器中以 121 °C 灭菌 30 min, 完成后将液体培养基冷却至 30 °C, 并在超净工作台上将细菌孢子接种在液体培养基中, 随后将液体培养基置于 30 °C、150 r/min 的恒温振荡箱中振荡培养 7 d。然后采用巴氏灭菌法^[35-36]得到灭菌后的细菌孢子, 将得到的细菌孢子 30 °C 真空干燥 3 d, 最后将干燥的细菌孢子轻轻研磨得到细菌孢子粉, 并将其置于 4 °C 的冰箱中备用。

配制成分为 5 g/L 酵母提取物、10 g/L 蛋白胨、20 g/L 琼脂粉和 10 g/L 氯化钠的固体培养基, 然后将菌粉均匀分散在无菌水中并稀释, 完成后将其加入到固体培养基中, 并将固体培养基置于生化培养箱中以 28 °C 培养 24 h, 最后采用菌落计数法确定固体培养基中菌落个数。

选择多孔火山岩作为细菌孢子载体。火山岩在使用前进行人工破碎并且干燥至恒重, 然后将火山岩置于负压环境下吸附细菌孢子并按照**表 2** 的配比在火山岩表面喷洒营养物质, 随后将火山岩再次干燥并在其表面包覆一层水玻璃和低碱性硫铝酸盐水泥, 最后干燥得到生物胶囊, 该生物胶囊的粒径在 2 ~ 3 mm。**图 2** 为生物胶囊的制备流程。

表 2 生物胶囊组成
Table 2 Composition of biological capsule

物质	含量
细菌孢子	约 10 ⁷ 个/mL
酵母提取物	0.2 g
蛋白胨	0.4 g
氯化钠	0.4 g
尿素	1.04 g
氯化钙	2.66 g
低碱性硫铝酸盐水泥	85 g

1.2.2 矿物胶囊制备工艺

表 3 为矿物胶囊组成。选择粒径为 200 μm 左右的天然砂作为“成核剂”, 按照**表 3** 的配比在“成核剂”表面均匀喷洒蒸馏水并将 MgO 等矿物混合物和“成核剂”混合均匀, 得到矿物愈合剂颗粒, 随后将愈合剂干燥并按照**表 3** 的配比在愈合剂表面包覆一层水玻璃和低碱性硫铝酸盐水泥, 最后再次干燥并过筛得到矿物胶囊, 该胶囊的粒径在 2 ~ 3 mm。**图 3** 为矿物胶囊的制备流程。

1.2.3 砂浆试样的制备

采用普通硅酸盐水泥(P.O.42.5)、天然砂、聚羧酸减水剂、水、PVA 纤维(20 mm)、剑麻纤维(20 mm)、生物胶囊和矿物胶囊制备砂浆试样。其中砂浆试样的水灰质量比为 0.55, 砂胶质量比为 3, 聚羧酸减水剂的掺量为水泥质量的 1%。

制备 2 种系列的水泥砂浆试样, 即不添加任何胶囊的对照组砂浆试样(记为 CK)以及掺加 PVA 纤维、剑麻纤维、生物胶囊和矿物胶囊的砂浆试样(记为 CFBM), 砂浆形状为长方体试样(40 mm×40 mm×160 mm)和圆柱试样($\phi=100$ mm, $H=50$ mm), 试样混

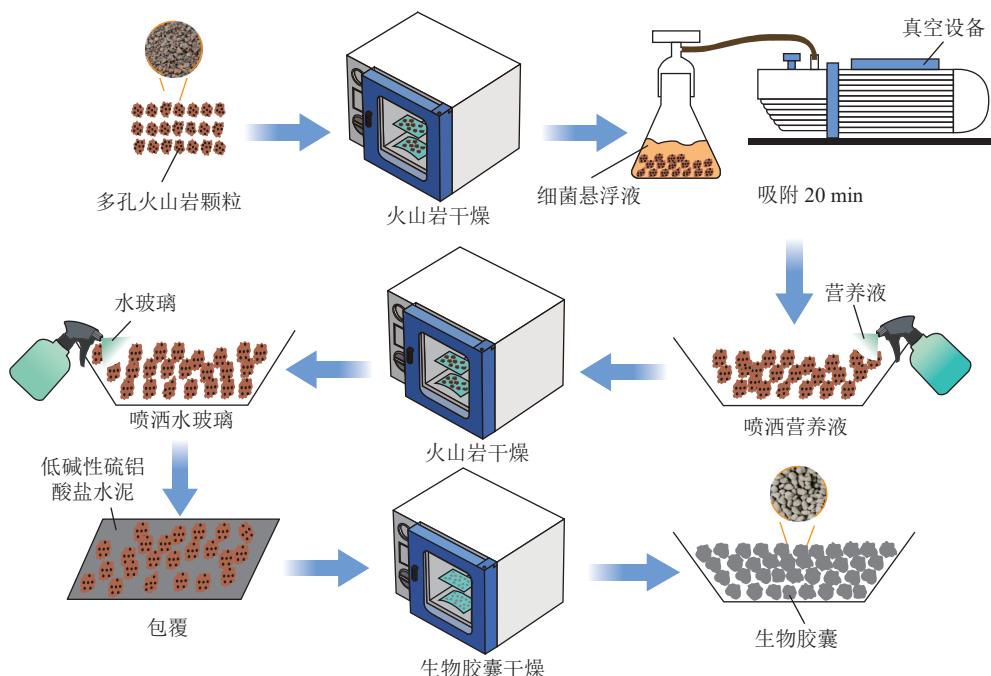


图2 生物胶囊制备流程

Fig.2 Preparation process of biological capsules

表3 矿物胶囊组成

Table 3 Composition of mineral capsule

物质	质量/g
成核剂	20
蒸馏水	12.5
MgO	13.3
电石渣	13.3
蒙脱石	13.3
水玻璃	5
低碱性硫铝酸盐水泥	35

合程序遵循国家标准 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》，表4 为试样的材料配比，其中长方

体试样用以测试裂缝的修复效果，圆柱试样用以测定堵漏风效果。新拌砂浆拌和浇筑后，立即采用塑料薄膜将试样暴露面覆盖以防止其水分蒸发，然后将试样连同模具置于 20 ℃、100% (相对湿度) 养护箱中养护 28 d。

1.2.4 裂缝的产生及养护

养护完成后，将试样脱模，采用三点弯曲法使长方体试样产生裂缝，采用劈裂拉伸法使圆柱试样产生裂缝，并在试样侧面粘贴防水胶带以固定裂缝。对于产生裂缝后的试样，将其置于养护箱中养护，然后观察试样的愈合效果。

其中对照组试样的养护条件为 20 ℃、100% 相对湿度，CFBM 试样的养护温度为 20 ℃，养护湿度

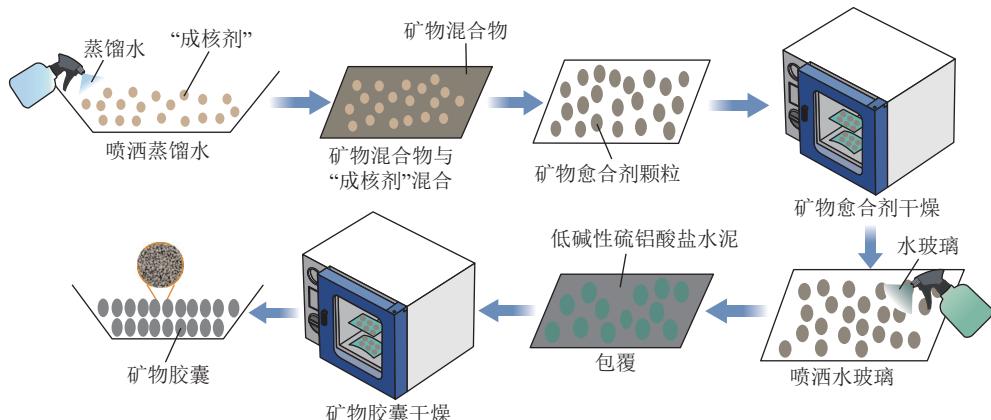


图3 矿物胶囊制备流程

Fig.3 Preparation process of mineral capsules

表 4 砂浆试样的材料配比
Table 4 Mix proportions of mortar samples

试样编号	材料掺量/(kg·m ⁻³)						
	水泥	砂	水	聚羧酸减水剂	PVA纤维	剑麻纤维	生物胶囊
CK	495	1 500	275	4.95	1.0	1.0	—
CFBM	495	1 500	275	4.95	1.0	1.0	75

分别为 20%、40%、60%、80% 和 100%，并将其记为 CFBM-20%、CFBM-40%、CFBM-60%、CFBM-80% 和 CFBM-100%。

1.3 裂缝的愈合效果

分别在试样养护 0、7、14、21、28、35 d 时拍摄试样标本，并对试样裂缝进行面积和宽度愈合率分析、SEM 分析和堵漏风测试。

1.3.1 面积愈合率

采用 Image J 软件计算试样在不同养护时间时的裂缝面积，采用式(1)计算面积愈合率。裂缝的面积愈合率计算 3 次，并取平均值作为最终结果。

$$A = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中， A 为裂缝的面积愈合率； A_0 为未养护时的裂缝面积， mm^2 ； A_t 为养护 t 天后的裂缝面积， mm^2 。

1.3.2 宽度愈合率

采用 Image J 软件计算试样在不同养护时间时的裂缝宽度，采用公式(2)计算宽度愈合率。裂缝的宽度愈合率计算 3 次，并取平均值作为最终结果。

$$W = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中， W 为裂缝的宽度愈合率； W_0 为试样养护 0 天时的裂缝宽度， μm ； W_t 为试样养护 t 天时的裂缝宽度， μm 。

1.3.3 SEM 分析

采用 APREO 场发射扫描电子显微镜在 2 kV 加速电压下观察愈合产物的微观形貌。测试之前将愈合产物放在干燥箱中以 60 ℃ 干燥 24 h 并在其表面进行喷金处理，以避免在测试过程中放电。采用 EDS 对愈合产物进行元素分析，以确定其化学元素的比重和原子百分比。

1.3.4 堵漏风测试

采用图 4 所示装置测试试样的堵漏风量，该装置由试样密闭舱、氮气瓶、转子流量计等组件构成。在测试之前，首先测试装置的气密性，并使用防水密封胶将试样与密闭舱内表面接触处密封。然后打开气瓶上的减压阀，使出口压力稳定在 0.08 MPa，并将转子流量计的流量设置为 100 mL/min，然后将流量

计上的橡胶管接到密闭舱中，待流量计中转子稳定后开始读数，最后计算 5 min 内从流量计中流出的气体量。每组试样测试 3 次，结果取平均值。采用式(3)和式(4)计算试样的堵漏风量和堵漏风率。

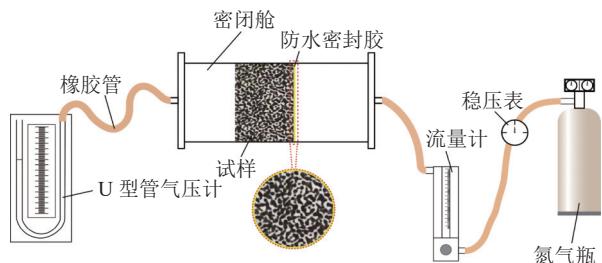


图 4 堵漏风性能测试装置
Fig.4 Test device for plugging air performance

$$Q = \frac{q_0 - q_t}{n} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{q_0 - q_t}{q_0} \times 100\% \quad (4)$$

其中， Q 为单位时间内的堵漏风量， mL/min ； η 为堵漏风率，%； q_0 为未接入密闭舱时的气体流量， mL ； q_t 为接入密闭舱后的气体流量， mL ； n 为测试时间， min 。

2 结果与讨论

2.1 裂缝的填充

图 5 为不同养护条件时裂缝的愈合情况。从图中可以看出，试样 CK 在养护的 35 d 内几乎没有发生愈合，愈合效率极低；试样 CFBM-20% 在前 14 d 内没有观察到明显的愈合，直至第 21 天时裂缝开始愈合；而试样 CFBM-40% 在前 7 d 内没有发现明显的愈合，而第 14 天时在裂缝中发现愈合产物，并且在随后的时间内裂缝的愈合效果明显提升；试样 CFBM-60% 在养护第 7 天时裂缝开始愈合，并在养护的第 35 天时具有较高的面积愈合率；另外，试样 CFBM-80% 和 CFBM-100% 的裂缝均在养护的第 7 天发生愈合，并且试样 CFBM-100% 在养护 35 d 后裂缝被完全愈合。另外还可以发现，部分试样如 CFBM-60%、CFBM-100% 的微小裂缝在前期就已发生愈合，这是因为掺加的矿物胶囊虽然愈合宽度有限，但却具有愈合速率快的特点^[17]。综上所述，养护条

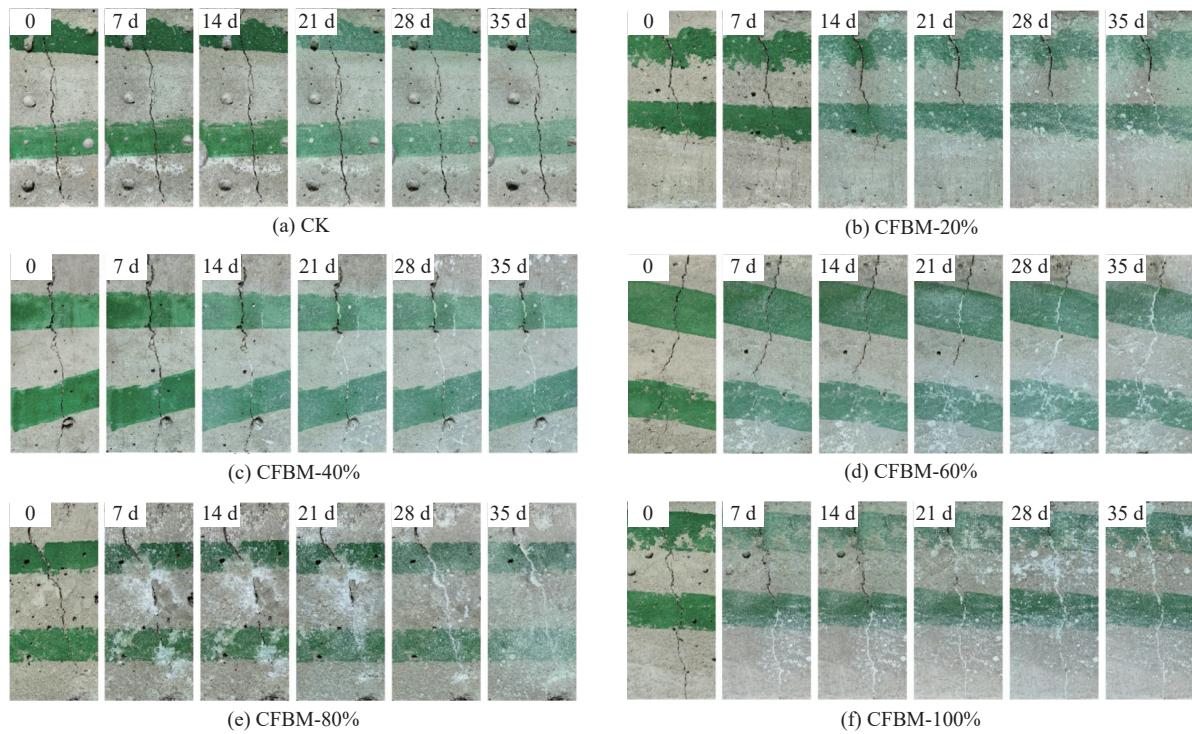


图 5 不同湿度条件下及不同养护时间时裂缝的愈合情况

Fig.5 Healing of cracks under different humidity conditions and different curing time

件为 20 °C、100% 相对湿度、35 d 的试样具有最好的愈合效果, 并可以推断, 本研究制备的生物-矿物-纤维堵漏风自修复材料在煤矿井下堵漏风领域具有良好的应用潜力。

2.2 裂缝的愈合效率

图 6 和图 7 为裂缝的面积和宽度在不同湿度条件下随养护时间的变化情况。由图 6 可知, 试样 CK 由于未添加任何胶囊, 在养护 35 d 后裂缝的面积愈合率仅为 5.28%; 试样 CFBM-20% 在养护的前 14 d 内几乎没有观察到裂缝的愈合, 但在第 21 天时面积愈合率却达到了 45.69%, 宽度愈合率达到了 69.31%; 试样 CFBM-40% 在养护的第 14 天时就已观察到有部分裂缝愈合, 并且可以发现在第 35 天时大部分裂缝被愈合, 此时面积愈合率达 73.73%; 此外, 试样 CFBM-60%、CFBM-80% 和 CFBM-100% 在养护的第 7 天时裂缝发生愈合, 此时的面积愈合率分别为 10.90%、32.74% 和 48.94%, 这是因为掺加的矿物胶囊在前期发生作用, 将微小裂缝愈合; 试样 CFBM-100% 在养护 35 d 后的面积愈合率和宽度愈合率均为 100%, 愈合效果达到最佳。另外, 从图 7 中可以看出, 在养护 35 d 后, 试样 CFBM-100% 能够修复的最大裂缝宽度为 1 260 μm。

试样 CFBM 之所以能够发生愈合, 是因为试样破裂后掺加的矿物胶囊会随之发生破裂, 其内部的

愈合剂被释放, 并立即和养护液中的 CO_3^{2-} 发生反应, 产生碳酸盐沉淀; 此外, 掺加的生物胶囊破裂后, 其内部的细菌孢子会逐渐复苏并进行新陈代谢活动进而将尿素分解为 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与养护液中的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子发生反应生成碳酸盐沉淀, 并将裂缝封堵^[23-24]。另外还可以发现, 养护湿度的增加能够显著提高胶囊对裂缝的愈合效率, 这是因为高湿度的环境更加有利于生物胶囊中细菌的增殖以及裂缝区域中离子的迁移^[37-38]。

2.3 SEM 分析

将愈合后的 CFBM 试样人工破裂, 取出裂缝处的矿化产物进行 SEM 分析(图 8)。从图中可以看出, 愈合产物中含有针棒状的钙矾石(AFt), 这是由于未参与反应的蒙脱石和部分水化产物存留在了样品中。另外, 从图中还观察到了球碳镁石和花瓣状的水菱镁矿, 这是由于水泥和矿物胶囊中的 MgO 和水发生反应生成水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$)^[39], 水镁石进一步碳酸化所致。图 8b 和图 8c 中还发现了球形方解石以及明显的棒状孔洞, 这是由于细菌在矿化过程中, 其细胞表面的生物膜呈负电性, 能够吸引环境中的 Ca^{2+} 在其表面螯合。另外, 细菌将尿素分解后会形成 CO_3^{2-} 。最后, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 相遇并以细菌细胞的生物膜为成核位点形成矿化产物沉淀^[40-41]。

图 9 为试样 CFBM 裂缝处愈合产物的 EDS 能

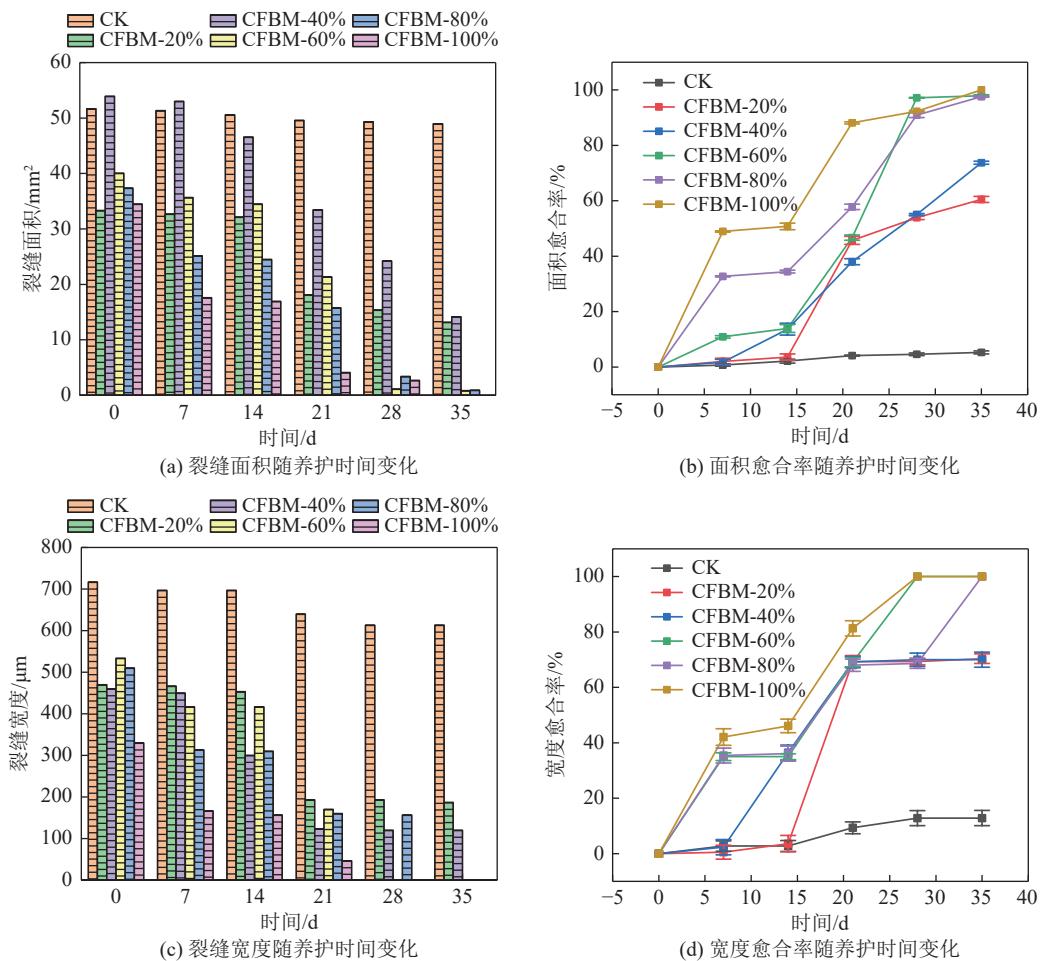


图 6 裂缝面积及宽度(愈合率)随养护时间的变化情况

Fig.6 Variation of crack area and width(healing rate) with curing time

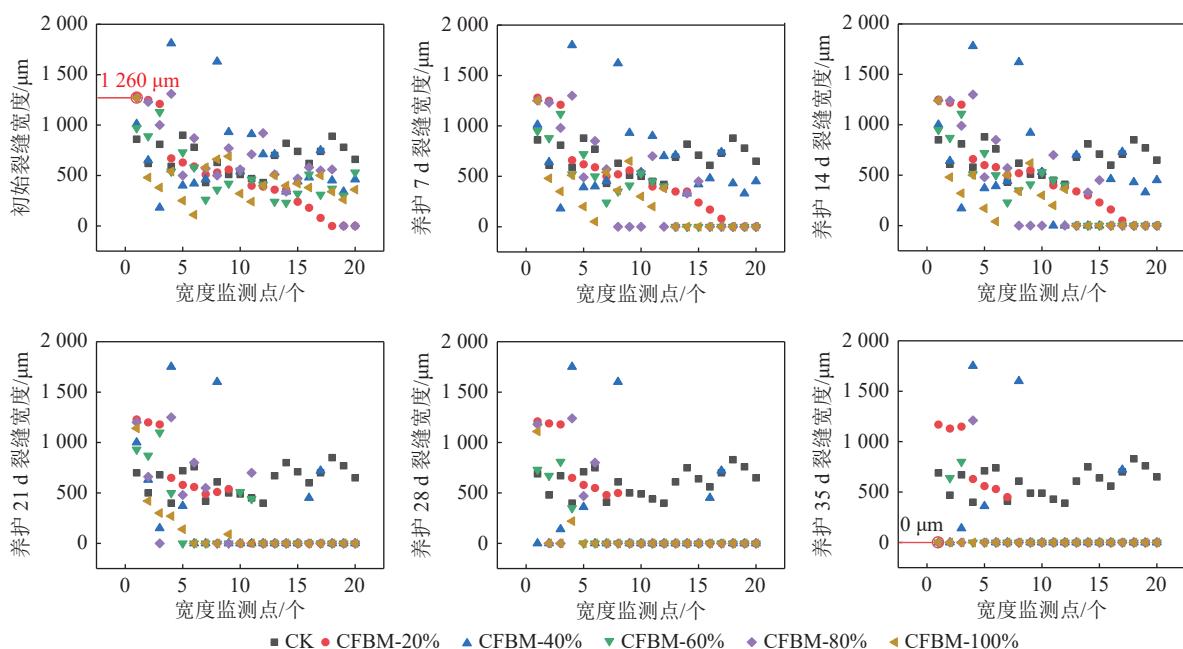


图 7 裂缝宽度随养护时间的变化情况

Fig.7 Variation of crack width with curing time

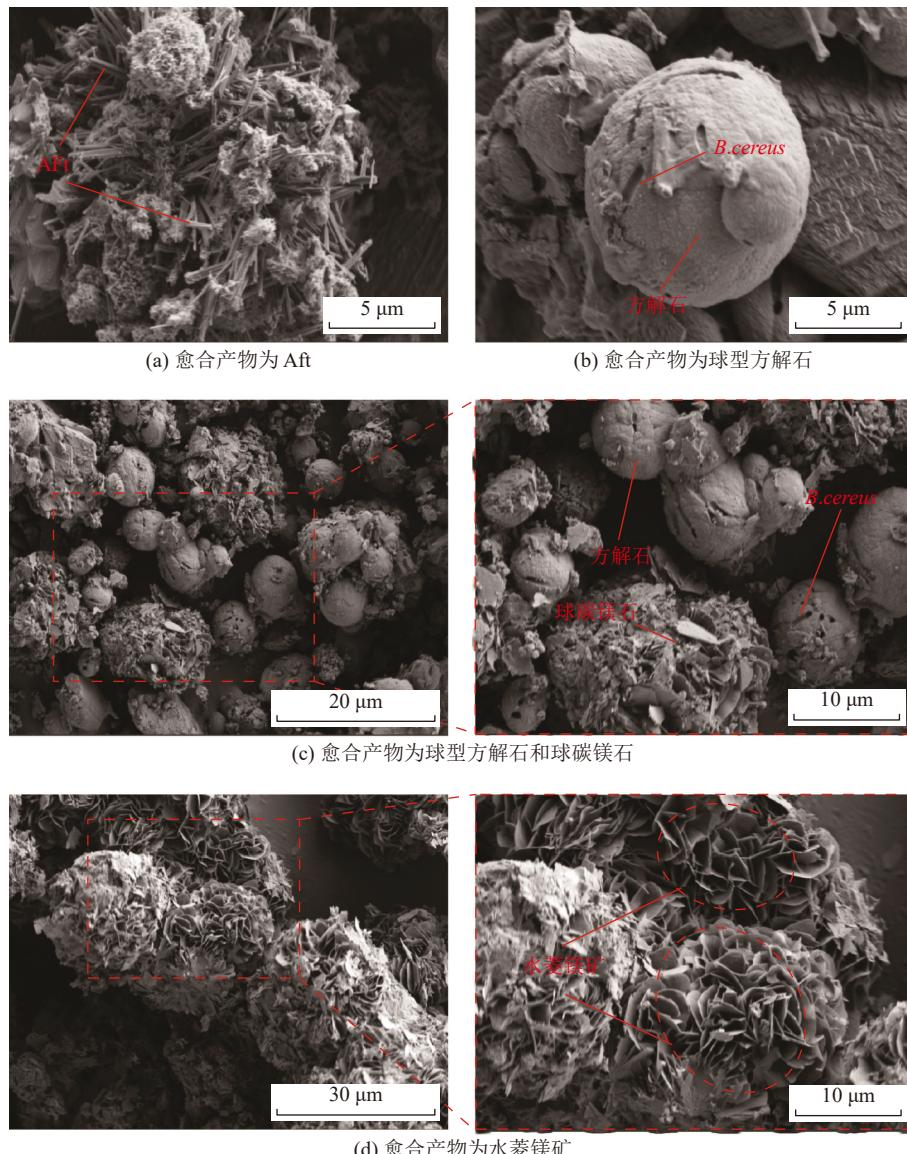
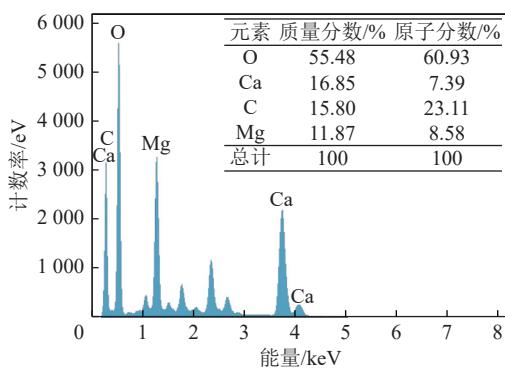


图8 试样CFBM裂缝处愈合产物的SEM图像

Fig.8 SEM images of healing products at cracks in CFBM specimens

图9 试样CFBM裂缝处愈合产物的EDS能谱图
Fig.9 EDS spectrum of healing products at cracks in CFBM specimens

谱图。由图可知,愈合产物中的氧元素质量分数为55.48%、钙元素质量分数为16.85%、碳元素质量分

数为15.80%、镁元素质量分数为11.87%;以上结果进一步证实了愈合产物由 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 组成。

2.4 堵漏风率

图10为养护35 d后试样的堵漏风量和堵漏风率。从图中可以看出,CK组试样具有最低的堵漏风量,其堵漏风率仅为23.53%;而随着养护湿度的增加,试样CFBM的堵漏风量也依次增加,与CK组试样相比均有不同程度的提高,其堵漏风率分别为44.69%(CFBM-20%)、56.61%(CFBM-40%)、82.49%(CFBM-60%)、95.16%(CFBM-80%)和97.15%(CFBM-100%),分别比CK组试样高出21.16%、33.08%、58.96%、71.63%和73.62%。以上结果表明试样CFBM的裂缝得到了不同程度的封堵。

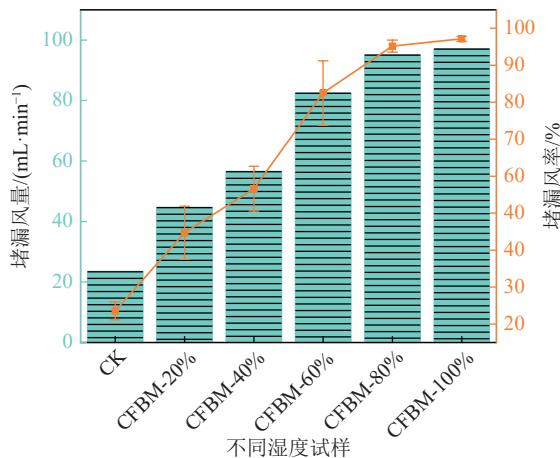


图 10 养护 35d 时试样的堵漏风量和堵漏风率

Fig.10 Air plugging volume and air plugging rate of specimens after curing for 35 d

2.5 裂缝的自修复机理

在材料内部微裂纹发展阶段, PVA 和剑麻纤维共同约束裂纹的扩展并延缓裂纹宽度的增加, 这在一定程度上增加了材料的韧性。当微裂纹发展成为宏观裂纹后, 环境中的水分和氧气进入裂纹, PVA 纤维和剑麻纤维含有大量—OH, 其能够吸收水分使裂纹区域保持湿润, 这为愈合剂的释放以及离子传输

提供了条件。另外, 由于 PVA 纤维和剑麻纤维具有一定的极性, 因此其容易吸引 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 等离子。在裂缝产生时, 生物胶囊和矿物胶囊被裂缝处的尖端应力击中, 胶囊破裂并释放出内部的愈合剂。

生物愈合剂中的细菌和环境中的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 等离子被吸附到纤维周围, 细菌会逐渐复苏并产生脲酶, 脲酶分解尿素并最终将尿素转化为 CO_3^{2-} 和 NH_4^+ 。另外, 细菌的生物膜表面带有负电荷, 能够与环境中的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 等二价阳离子螯合, 最终 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 与 CO_3^{2-} 发生反应并以生物膜为成核位点、以纤维为结晶模板生成碳酸盐沉淀, 沉淀附着在裂缝周围及纤维表面, 最终填充整条裂缝。

矿物愈合剂中的 MgO 和 CaO 与水反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 溶于水生成 CO_3^{2-} 。随后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会进一步碳酸化并生成 MgCO_3 和 CaCO_3 沉淀, 沉淀附着在裂缝及纤维的边缘, 不断填充裂缝。生物和矿物胶囊的协同自修复机理如图 11 所示。

在矿物和生物愈合剂协同自修复裂缝的过程中, 矿物愈合剂能够为生物愈合剂提供更多的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 等二价阳离子, 生物愈合剂中细菌呼吸作用和尿素

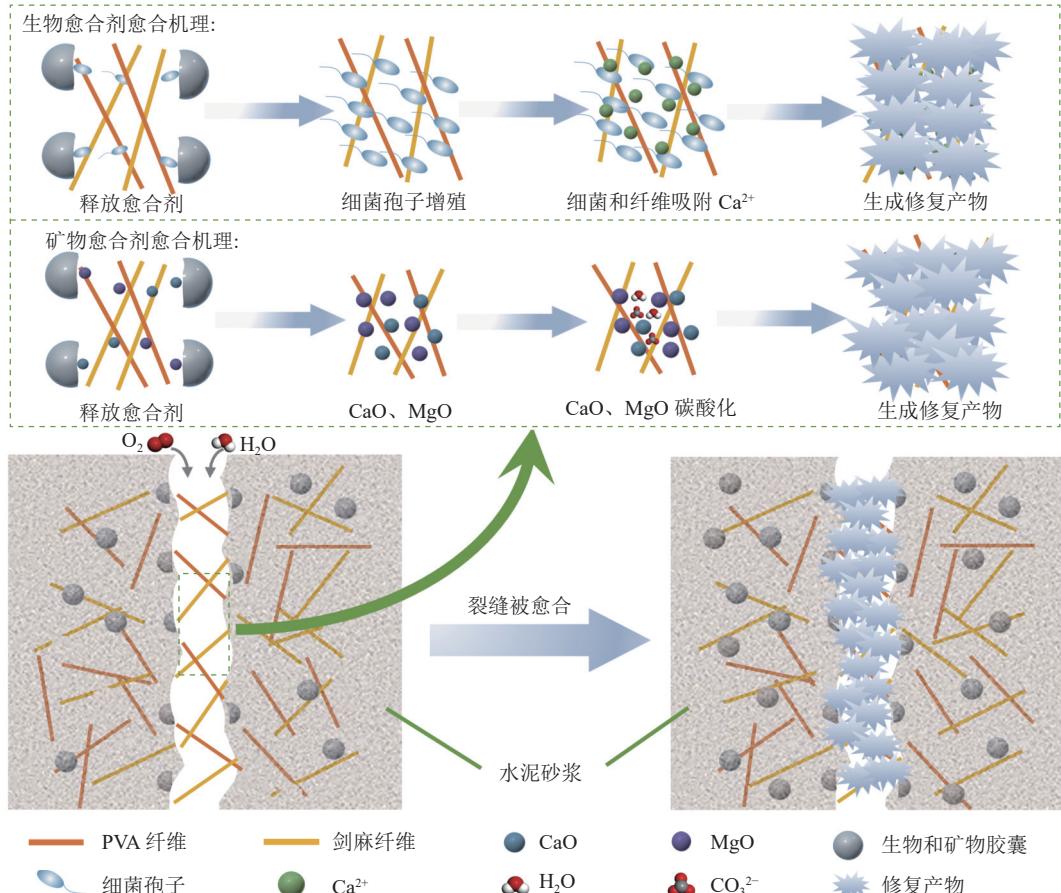


图 11 生物胶囊和矿物胶囊协同自修复机理示意

Fig.11 Synergetic self-healing mechanism schematic drawing of biological capsule and mineral capsule

分解能够为矿物愈合剂中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的矿化提供更多的 CO_3^{2-} 。在 2 种愈合剂的协同作用下,生成更多的碳酸盐沉淀,填充裂缝。碳酸盐沉淀在填充裂缝后还能将砂浆裂缝处的孔隙填充,这不仅能够起到密闭裂缝的作用,还能够有效堵漏风,达到防治煤自燃的目的。

3 自修复材料的工程应用

3.1 自修复材料的流挂性能研究

选择砂浆墙壁作为受喷面,在喷涂前先将受喷面喷水湿润,然后将原料按配比混合均匀并置于喷涂机的料仓中,最后启动喷涂机进行喷涂作业。

图 12a 为自修复材料喷涂过程,从图中可以看出该材料在喷涂过程中回弹很少,由于胶囊粒径在 2~3 mm,而所用砂颗粒粒径小于 4 mm,因此喷涂后的胶囊几乎不会产生回弹现象,能够很好地附着在受喷面。当沿着受喷面均匀喷涂时,几乎不会出现材料流挂现象,产生这种现象的原因是材料中的纤维能够起到锚固作用,该作用克服重力避免材料流失,且矿物和生物胶囊粒径与掺加砂的粒径相似,也不会因胶囊粒径过大导致流挂现象。但是,在测试过程中也发现,当长时间喷涂同一个位置时则会出现明显的流挂现象。图 12b 为材料喷涂后的涂层厚度,从图中可以看出涂层厚约为 5 mm。在实际应用中如需较厚涂层,在避免材料浪费的条件下,可采取分层喷涂的方式。

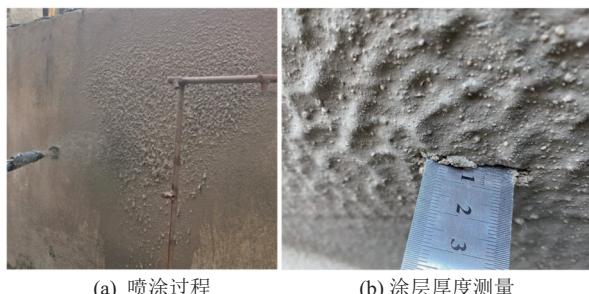


图 12 喷涂过程和涂层厚度测量

Fig.12 Spraying process and coating thickness measurement

3.2 工作面回采期间堵漏风

3.2.1 工程概况

山东某矿 3 煤层 1308 工作面于回采期间的 6 月 20 日发现采空区密闭内 CO 浓度异常,采空区遗煤出现自燃前兆。发现该情况后,工作人员对沿空侧巷帮及顶板进行全面排查,发现采用传统水泥砂浆喷涂堵漏的浆皮出现脱落和开裂现象(图 13),导致采空区内漏风严重。于是,工作人员决定向对传



(a) 浆皮脱落

(b) 产生裂缝

图 13 沿空煤柱上开裂和脱水的水泥砂浆

Fig.13 Peeled and cracked cement mortar on coal pillar along goaf

统水泥砂浆开裂严重的位置进行复喷。

3.2.2 煤柱复喷

经矿上技术人员研究决定,从终采线开始的 400 m 内采用本研究制备的自修复材料进行复喷,其余位置采用传统水泥砂浆复喷,以对比自修复材料与传统水泥砂浆的使用寿命及其对煤柱和采空区的预防效果。喷涂前先将要喷涂的位置喷水湿润,然后将原料混合均匀并置于喷涂机的料仓中开始喷涂,在喷涂过程中均匀移动,直至喷涂厚度约为 5 mm。

3.2.3 处理后效果

图 14 显示了从 6 月 20 日到 10 月 18 日期间 1308 采空区内 CO 体积分数变化趋势,图中 CO 体积分数为所有观测孔中同次检测的最大值。从图中可以看出,在 6 月 20 日监测到 CO 体积分数异常时,此时的 CO 体积分数已达到 104×10^{-6} ,在采取注液态 CO_2 措施后,CO 体积分数在 22 d 内逐渐降至正常水平,且在随后的 4 个月内未发现 CO 体积分数异常。

在采用自修复材料和传统水泥砂浆喷涂后,通过在第 2、4 和 6 个月对喷涂面进行检查,查看材料是否出现裂缝。从图 15 可以看出,在喷涂自修复材料后的 6 个月内,材料未发现明显裂隙,喷涂传统水泥砂浆的喷涂面在 2 个月后未发现裂隙,但在第 4 个月检查时发现部分位置产生了裂隙,在第 6 个月检查时,产生裂隙的位置更多,且有些裂隙比 4 个月时扩展的更大。这表明采用自修复材料可以长时间保持喷涂面不产生裂隙,或产生微小裂隙后其内的愈合剂发挥作用将裂隙封堵,同时也表明本文研制的自修复材料相对于传统水泥砂浆具有更长的使用寿命和更好的预防效果。

4 材料的经济、环保性分析

4.1 经济性分析

本研究制备的自修复材料成本约为 951 元/t,虽然与传统水泥基喷涂材料的成本(约 293 元/t)相比更高,但是本自修复材料具有更好的力学性能,且不易开裂,这将节省大量材料在服役期间的维护和保

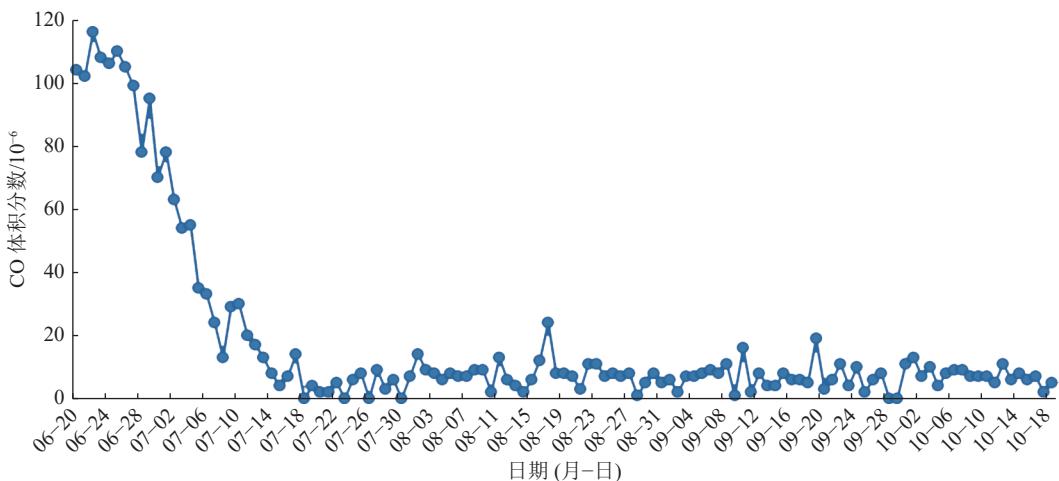


图 14 1308 采空区内 CO 浓度变化趋势
Fig.14 Variation trend of CO concentration in 1308 goaf

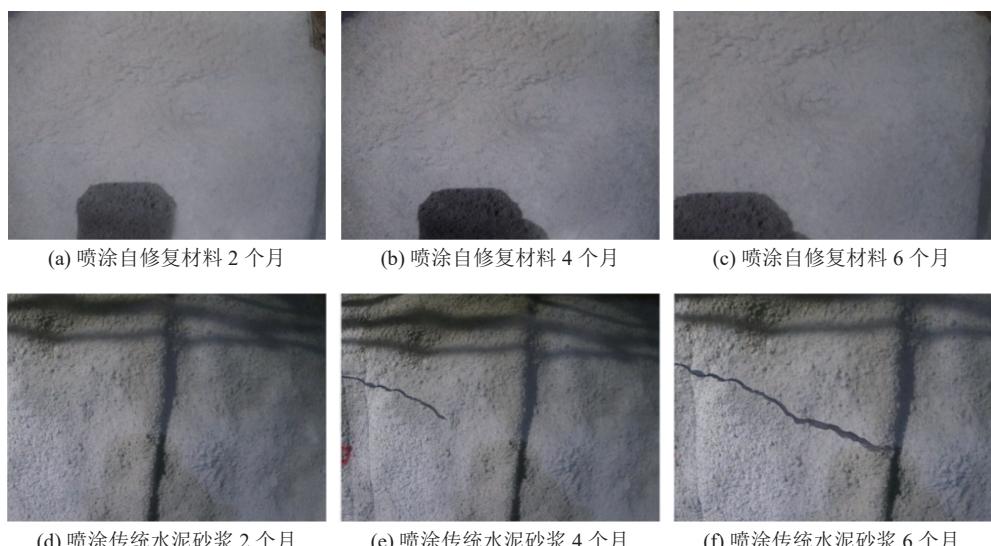


图 15 喷涂自修材料和传统水泥砂浆后的开裂情况
Fig.15 Cracking after spraying self-healing material and traditional cement mortar

养成本。另外,在喷涂工艺方面,自修复材料无需复杂的喷涂装备,只需便携式气动喷浆设备即可完成喷涂作业。综上所述,自修复材料具有较好的应用前景和较高的推广价值。

4.2 环保性分析

一方面,与传统水泥基材料相比,自修复材料具有更长的使用寿命,这将减少对材料的复喷次数,减少了水泥用量,从而降低了 CO_2 的排放;另一方面,自修复材料的应用能够有效防止煤自燃火灾的发生,减少了因煤自燃而产生的有毒有害气体(CO 、 CO_2 、 CH_4 、 SO_2 等)的释放。综上所述,该自修复材料的应用可有效减少 CO_2 的排放并抑制有毒有害气体的产生,保障煤矿的安全生产以及人员的生命健康。

5 结 论

1) 养护湿度为 100%、35 d 时,裂缝的面积愈合率和宽度愈合率达到最高,并且裂缝的自愈合效率随着相对湿度的提高而显著增加。

2) 在生物胶囊和矿物胶囊的耦合作用下,材料裂缝处的愈合产物为球碳镁石和花瓣状的水菱镁矿以及大量由细菌矿化产生的球形方解石,这些矿化产物在一定程度上起到了封堵裂缝的作用;EDS 能谱分析证实了愈合产物为 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 。

3) 试样 CFBM 的堵漏风量随着养护湿度的增加而增加,与 CK 组试样相比均有不同程度的提高。当养护条件为 20 °C、100% 相对湿度、35 d 时 CFBM 的堵漏风率为 97.15%,比同养护条件的 CK 组试样

高出 73.62%。

4) 自修复材料在喷涂时具有回弹率少、挂壁性能好的特点;将自修复材料与传统水泥砂浆用于沿空煤柱喷涂堵漏风时,该材料在 6 个月内未发现明显裂隙,相比于传统水泥砂浆该材料具有更长的使用寿命和更好的预防效果。

参考文献(References):

- [1] 武强,涂坤,曾一凡,等.打造我国主体能源(煤炭)升级版面临的主要问题与对策探讨[J].煤炭学报,2019,44(6):1625–1636.
WU Qiang, TU Kun, ZENG Yifan, et al. Discussion on the main problems and countermeasures in building the upgraded version of main energy(coal) in China[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(6): 1625–1636.
- [2] 冯国瑞,张玉江,戚庭野,等.中国遗煤开采现状及研究进展[J].煤炭学报,2020,45(1):151–159.
FENG Guorui, ZHANG Yujiang, QI Tingye, et al. Status and research progress for residual coal mining in China[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 151–159.
- [3] 胡相明,王凯,薛迪,等.防治煤自燃的高堆积固化泡沫的制备及应用[J].煤炭科学技术,2024,52(2):159–170.
HU Xiangming, WANG Kai, XUE Di, et al. Preparation and application of high accumulation solidified foam for preventing coal spontaneous combustion[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(2): 159–170.
- [4] 郭军,王凯旋,蔡国斌,等.声发射信号研究进展及其在煤温感知领域应用前景[J].*煤炭科学技术*,2022,50(11):84–92.
CUO Jun, WANG Kaixuan, CAI Guobin, et al. Research progress of acoustic emission signal and its application prospect in coal temperature sensing field[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(11): 84–92.
- [5] 胡相明,祝富盛,凌青,等.复合催化剂改性矿用酚醛树脂低热值及发泡性能研究[J].*煤炭科学技术*,2022,50(5):179–189.
HU Xiangming, ZHU Fusheng, LING Qing, et al. Study on low calorific value and foaming property of phenolic resin modified by compound catalyst[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(5): 179–189.
- [6] XU Xuchang, CHEN Change, QI Haiying, et al. Development of coal combustion pollution control for SO_2 and NO_x in China[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 62(2/3): 153–160.
- [7] 吴明跃.煤矿堵漏风自修复喷涂材料的制备及相关性能研究[D].青岛:山东科技大学,2019.
WU Mingyue. Study on preparation and related properties of self-repairing spray material for plugging air leakage in coal mine[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2019.
- [8] 张猛,王永海,冷发光,等.水泥基材料裂缝自修复技术的研究与进展[J].*混凝土*,2023(4):149–154.
ZHANG Meng, WANG Yonghai, LENG Faguang, et al. Research and progress of crack self-repairing technology for cement-based materials[J]. *Concrete*, 2023(4): 149–154.
- [9] JIANG Zhengwu, LI Wenting, YUAN Zhengcheng. Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 57: 116–127.
- [10] SISOMPHON K, COPUROGLU O, KOENDERS E. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 26(4): 566–574.
- [11] CHOI S G, CHANG I, LEE M, et al. Review on geotechnical engineering properties of sands treated by microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP) and biopolymers[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 246: 118415
- [12] AHN T H, KISHI T. Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2010, 8(2): 171–186.
- [13] LEE K M, KIM H S, LEE D K, et al. Self-healing performance evaluation of concrete incorporating inorganic materials based on a water permeability test[J]. *Materials*, 2021, 14(12): 3202.
- [14] SISOMPHON K, COPUROGLU O, FRAAIJ A. Application of encapsulated lightweight aggregate impregnated with sodium monofluorophosphate as a self-healing agent in blast furnace slag mortar[J]. *Heron*, 2011, 56(1/2): 13–32.
- [15] HUANG Haoliang, YE Guang, DAMIDOT D. Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 60: 68–82.
- [16] HUNG CC, HUNG HH. Potential of sodium sulfate solution for promoting the crack-healing performance for strain-hardening cementitious composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 106: 103461.
- [17] 常洪雷,李晨晓,王晓龙,等.复合矿物掺合料对砂浆自修复性能的影响[J].*材料导报*,2023,37(2):62–68.
CHANG Honglei, LI Chencong, WANG Xiaolong, et al. Effect of composite mineral admixtures on self-healing properties of mortar[J]. *Material Guide*, 2023, 37(2): 62–68.
- [18] HUANG Haoliang, YE Guang, QIAN Chunxiang, et al. Self-healing in cementitious materials: materials, methods and service conditions[J]. *Materials and Design*, 2016, 92: 499–511.
- [19] QIAN Chunxiang, ZHENG Tianwen, RUI Yafeng. Living concrete with self-healing function on cracks attributed to inclusion of microorganisms: theory, technology and engineering applications:a review[J]. *Science China-Technological Sciences*, 2021, 64(10): 2067–2083.
- [20] CHAHAL N, SIDDIQUE R, RAJOR A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 28(1): 351–356.
- [21] WANG Jianyun, SOENS H, VERSTRAETE W, et al. Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 56: 139–152.
- [22] ANDALIB R, ABDMAJID M Z, HUSSIN M W, et al. Optimum concentration of bacillus megaterium for strengthening structural concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 118: 180–193.
- [23] RYPAROVA P, PROSEK Z, SCHREIBEROVA H, et al. The

- role of bacterially induced calcite precipitation in self-healing of cement paste[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 39: 102299.
- [24] OUALHA M, BIBI S, SULAIMAN M, et al. Microbially induced calcite precipitation in calcareous soils by endogenous *bacillus cereus*, at high pH and harsh weather[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 257: 109965.
- [25] JONKERS H M, THIJSSEN A, MUYZER G, et al. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2): 230–235.
- [26] WANG Xianzhi, XU Jing, WANG Zhongping, et al. Use of recycled concrete aggregates as carriers for self-healing of concrete cracks by bacteria with high urease activity[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 337: 127581.
- [27] BANG S S, GALINAT J K, RAMAKRISHNAN V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized *bacillus pasteurii*[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28(4/5): 404–409.
- [28] 罗园春, 朱光明, 汤皎宁, 等. 环氧树脂及其固化剂对生物微胶囊性能的影响[J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2015, 32(4): 371–377.
- LUO Yuanchun, ZHU Guangming, TANG Jiaoning, et al. Influence of epoxy resin and its curing agent on the properties of bio-microcapsule[J]. *Journal of Shenzhen University(Science and Engineering)*, 2015, 32(4): 371–377.
- [29] BHASKAR S, HOSSAIN K M A, LACHEMI M, et al. Effect of self-healing on strength and durability of zeolite-immobilized bacterial cementitious mortar composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 82: 23–33.
- [30] WU Mingyue, HU Xiangming, ZHANG Qian, et al. Synergistic effect of OH-rich fibers and mineral capsules on the self-healing properties of cement mortar[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 137: 104913.
- [31] WU Mingyue, HU Xiangming, ZHANG Qian, et al. Synergistic self-healing effect of fiber and bio-capsule on mortar cracks[J]. *Smart Materials and Structures*, 2022, 31(9): 095038.
- [32] WU Mingyue, HU Xiangming, ZHANG Qian, et al. Self-healing performance of concrete for underground space[J]. *Materials and Structures*, 2022, 55(4): 122.
- [33] WU Mingyue, HU Xiangming, ZHANG Qian, et al. Growth environment optimization for inducing bacterial mineralization and its application in concrete healing[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 209: 631–643.
- [34] FENG Jianhang, SU Yilin, QIAN Chunxiang. Coupled effect of PP fiber, PVA fiber and bacteria on self-healing efficiency of early-age cracks in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 228: 116810.
- [35] WU Mingyue, HU Xiangming, ZHANG Qian, et al. Application of bacterial spores coated by a green inorganic cementitious material for the self-healing of concrete cracks[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 113: 103718.
- [36] WANG Jianyun, DEWANCKELE J, CNUDDE V, et al. X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 53: 289–304.
- [37] SOURADEEP G, KUA H W. Encapsulation technology and techniques in self-healing concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2016, 28(12): 04016165.
- [38] SU Yilin, QIAN Chunxiang, RUI Yafeng, et al. Exploring the coupled mechanism of fibers and bacteria on self-healing concrete from bacterial extracellular polymeric substances (EPS)[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 116: 103896.
- [39] XIONG Yongliang, LORD A S. Experimental investigations of the reaction path in the $MgO-CO_2-H_2O$ system in solutions with various ionic strengths, and their applications to nuclear waste isolation[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(6): 1634–1659.
- [40] SEIFAN M, SAMANI A K, BERENJIAN A. Bioconcrete: next generation of self-healing concrete[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(6): 2591–2602.
- [41] PHILLIPS A J, GERLACH R, LAUCHNOR E, et al. Engineered applications of ureolytic biomineratization: a review[J]. *Biofouling*, 2013, 29(6): 715–733.