



防治煤自燃的高堆积固化泡沫的制备及应用

胡相明 王凯 薛迪 孙公正

引用本文:

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. Preparation and application of high accumulation solidified foam for preventing coal spontaneous combustion[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(2): 159–170.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1393>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

防治煤自燃的泡沫凝胶防火特性研究

Study on characteristics of foam gel for prevention and control of coal spontaneous combustion

煤炭科学技术. 2019(10) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/b700f5c9-dad5-4933-970e-c905c568a34e>

煤自燃过程特性及防治技术研究进展

Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology

煤炭科学技术. 2021, 49(1): 66–99 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.01.005>

CMC/ZrCit/GDL防火凝胶泡沫的制备及特性研究

Study on preparation and characteristics of CMC/ZrCit/GDL fire-fighting gel foam

煤炭科学技术. 2023, 51(6): 122–129 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-1132>

基于萃取技术的煤自燃抑制机理研究及展望

Research and prospect of coal spontaneous combustion inhibition mechanism based on extraction technology

煤炭科学技术. 2021, 49(3): 92–99 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.03.011>

复合催化剂改性矿用酚醛树脂低热值及发泡性能研究

Study on low calorific value and foaming property of phenolic resin modified by compound catalyst

煤炭科学技术. 2022, 50(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/c01b64dd-ab0d-4c5f-8ffe-d16a444215c4>

矿井粉煤灰基防火技术研究进展

Research progress on fly ash foundation technology to prevent and control spontaneous combustion of coal in mines

煤炭科学技术. 2023, 51(1): 329–342 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-2117>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

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.

防治煤自燃的高堆积固化泡沫的制备及应用

胡相明^{1,2}, 王 凯¹, 薛 迪¹, 孙公正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: 漏风是引发矿井煤自燃的重要原因, 而煤自燃火灾影响了矿井的正常生产。为解决传统无机固化泡沫 (TISF) 在充填堵漏过程中存在胶凝时间长、堆积能力弱的问题, 提出经液态硅酸钠 (LSS) 改性制备的速凝无机固化泡沫 (RISF)。研究了不同掺量的 LSS 对泡沫浆液胶凝时间、堆积能力等性能的影响规律, 采用抗压强度、稳定性测试等表征手段, 确定了 LSS 的最优添加量为 5% (质量分数), RISF 的 28 d 抗压强度达 2.49 MPa, 是 TISF 的 1.7 倍, 最大密度比 R 为 1.11, 稳定性提升 20% 左右; 胶凝时间和堆积能力的测试结果表明, 与 TISF 相比, RISF 的凝结时间大幅缩短 (从 683 s 缩短到 52 s), 堆积能力提升 (最大堆积高度提高 1.9 倍)。基于此, 结合扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对 RISF 的速凝固化机理进行了探究。试验结果表明, RISF 具有更多的水化产物且不同的水化产物紧密交织, 颗粒水化过程中, LSS 水解生成原硅酸根与溶液中的钙离子结合, 加快水化反应, 缩短了泡沫浆液的胶凝时间。但也发现, 当 LSS 添加量超过 5% 时, RISF 的抗压强度降低, 稳定性下降, 这主要是因为过量的 LSS 使溶液中的钙硅比例低于 1.0, 导致生成了低强度的水化产物。堵漏风试验和灭火试验结果表明, 与 TISF 相比, RISF 具有较高的堵漏效率和优良的防灭火性能, 堵漏效率最高提升 26.3%, 并且在扑灭煤火时未出现复燃。RISF 在利民煤矿矸石山的现场应用表明, 其具有良好的降温灭火效果, 有效解决了矸石山的高温难题, 确保了矿井的正常生产。

关键词: 煤自燃; 无机固化泡沫; 快速凝固机理; 充填堵漏材料

中图分类号: TD752

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)02-0159-12

Preparation and application of high accumulation solidified foam for preventing coal spontaneous combustion

HU Xiangming^{1,2}, WANG Kai¹, XUE Di¹, SUN Gongzheng¹

(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: Air leakage is an important cause of coal spontaneous combustion in mines, which affect the normal production of the mine. In order to solve the problems of long gelling time and weak stacking ability of traditional inorganic solidified foam (TISF) in the process of filling and plugging, a rapid setting inorganic solidified foam (RISF) modified by liquid sodium silicate (LSS) was proposed. The influence of different dosages of LSS on the gelling time, stacking capacity and other properties of foam slurry was studied. By means of compressive strength, stability test and other characterization methods, the optimal addition amount of LSS was determined to be 5% (mass fraction). The 28 d compressive strength of RISF reached 2.49 MPa, 1.7 times that of TISF. The maximum density ratio R was 1.11, and the stability increased by about 20%; The test results of gelation time and stacking ability showed that compared with TISF, the setting time of RISF was significantly shortened (from 683 s to 52 s), and the stacking ability was improved (the maximum stacking height is in-

收稿日期: 2023-10-20

责任编辑: 常 琛

DOI: 10.12438/cst.2023-1393

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52274216); 山东省青年杰出基金资助项目 (ZR2021JQ19)

作者简介: 胡相明 (1981—), 男, 山东肥城人, 教授, 博士。Tel: 0532-86058180, E-mail: xiangming0727@163.com

通讯作者: 薛 迪 (1994—), 男, 山东安丘人, 博士研究生。E-mail: xuedi0806@163.com

creased by 1.9 times). Based on this, the rapid curing mechanism of RISF was explored by combining scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The test results showed that RISF had more hydration products and different hydration products were closely intertwined. During the particle hydration process, LSS hydrolyzed to generate the orthosilicate and combined with calcium ions in the solution, which accelerated the hydration reaction and shortened the gelling time of foam slurry. However, it was also found that when the amount of LSS added exceeded 5%, the compressive strength and stability of RISF decreased. This is mainly because excessive LSS caused the calcium silicon ratio in the solution to be lower than 1.0, resulting in the formation of low strength hydration products. The results of air blockage and fire extinguishing tests showed that compared with TISF, RISF had higher air blockage efficiency and excellent fire prevention and extinguishing performance, with a maximum increase of 26.3% in blockage efficiency, and no reignition occurred when extinguishing coal fires. The on-site application of RISF in the gangue hill of Limin Coal Mine has shown that it has good cooling and fire extinguishing effects, effectively solving the high temperature problem of the gangue hill, and ensuring the normal production of the mine.

Key words: coal spontaneous combustion; inorganic solidified foam; rapid solidification mechanism; filling and plugging materials

0 引言

煤炭是我国的主体能源, 2022 年我国煤炭消费约占一次能源消费总量的 56.2%^[1]。此外, 我国“富煤、贫油、少气”的能源特点决定了煤炭资源将在我国的能源结构中中长期处于主体地位^[2]。然而, 煤自燃火灾是严重威胁矿井安全生产的主要灾害之一。因此, 煤自燃火灾防治工作是煤矿安全生产面临的一项艰巨任务^[3]。

研究表明, 充填堵漏是防治煤自燃的关键技术之一^[4]。目前, 最常用的堵漏材料主要包括: 水泥^[5]、凝胶^[6]、泡沫^[7]。其中, 无机固化泡沫具有成本低、产热量小和抗压强度大的性能优势, 广泛应用于充填煤矿巷道高冒区、密闭墙以及封堵工作面“两端头”的漏风通道。目前, 研究人员主要通过改变泡沫添加量、填料或水固比制备传统无机固化泡沫 (TISF)。例如, 金永飞等^[8]以水泥和粉煤灰为骨料制备了无机固化膨胀充填材料, 研究了发泡剂、粉煤灰、聚丙烯纤维掺量对泡沫抗压强度和收缩率的影响规律; 鲁义等^[9]研究了水基泡沫、水灰比以及粉煤灰掺量对无机固化泡沫孔隙率的影响, 试验结果表明: 当泡沫掺量为水泥基浆液体积的 8 倍, 水灰比 0.4, 粉煤灰添加量为水泥质量的 30% 时, 闭孔率高达 66.89%; 马砺等^[10]通过单因素法, 以材料流动度、初凝时间、抗压强度为指标进行配比优选, 研发出大掺量粉煤灰无机固化泡沫充填堵漏新材料。但也发现, 上述 TISF 普遍存在稳定性差、胶凝时间长 (均大于 10 min)、堆积能力弱的问题, 难以在工作面端头、巷道高冒区等受限空间迅速堆积, 无法高效堵漏防治煤自燃^[11]。基于此, 缩短 TISF 胶凝时间和提高堆积能力将成为下一步研究的重点。

促进硅酸盐水泥水化的速凝剂主要包括两大类: 无机盐和有机化合物。HEIKAL 等^[12]研究表明, 甲

酸钙质量为水泥质量的 0.5% 时, 胶凝时间为 70 min, 但也发现, 增加甲酸钙的含量无法继续缩短泡沫浆液的胶凝时间。张慢^[13]研究表明硫酸铝质量为水泥的 2% 时, 胶凝时间约为 7 min, 但反应热量大; 液态硅酸钠 (LSS) 为水泥质量的 6% 时, 胶凝时间为 2 min, 且随 LSS 掺量的增加, 胶凝时间不断减小。QI 等^[14]向掺有黄原胶的水泥浆中加入 LSS, 当 LSS 掺量从 10% 增加到 70%, 黄原胶混合缓凝水泥的初凝时间从 700 s 缩短到 20 s。孙星亮等^[15]将 LSS 掺量从 10% 增至 15% 时, 浆液胶凝时间急剧缩短; 掺量 15% 以后, 随着 LSS 掺量的增加胶凝时间进一步增长, 但变化相对平缓。基于此, 结合矿井对 TISF 封堵漏风通道的要求, 使用 LSS 缩短 TISF 的胶凝时间具有应用潜力。

基于上述研究, 笔者设想在优化 TISF 的基础上, 利用 LSS 改性制备速凝无机固化泡沫 (RISF)。首先通过研究不同浓度 LSS 对固化泡沫抗压强度、胶凝时间、堆积性以及稳定性的影响规律, 确定了充填采空区“两端头”的最优 LSS 添加量。其次, 利用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等技术手段阐明了 RISF 的速凝固化机理。此外, 利用小型的堵漏风试验和灭火试验测试 RISF 的堵漏和灭火效果。最后, 通过利民煤矿的矸石山治理工程, 检验 RISF 的现场应用效果。

1 材料及试验方法

1.1 材料

PO42.5 水泥 (POC)、粉煤灰 (FA)、表面活性剂 (十二烷基硫酸钠 (SDS)、聚乙烯醇 (PVA))、纳米二氧化硅 (NS)、黄原胶 (GX)、氧化镁 (MgO)、聚羧酸减水剂 (PCE)、液态硅酸钠 (LSS, 波美度: 40°13e、模量: 3.3)。使用 X 射线荧光光谱仪和激光粒度仪研

究水泥和粉煤灰的物理和化学特性 (表 1)。

1.2 样品的制备

首先,在室温下称取一定量的表面活性剂加入水中,利用恒速搅拌机以 1 500 r/min 搅拌 3 min 制备水基泡沫 (AF),同时,将 POC, FA, GX, MgO, PCE 和水制备水泥基浆液。其次,将 AF 添加到水泥基浆液中,并以 100 r/min 的速度混合 3 min,获得均匀的新拌泡沫浆液。然后,将 LSS 倒入泡沫浆液中并迅速搅拌。最后,将其浇注到特定的模具中并用塑料薄膜覆盖。1 d 后,将固化泡沫试样从模具中取出并在标准固化养护箱内进行养护。传统无机固化泡沫与添加 1%, 3%, 5%, 7% LSS 所制备的无机固化泡沫分别标记为 TISF, R₁, R₃, R₅ 和 R₇。固化泡沫的制备流程如图 1 所示,不同固化泡沫的混合设计见表 2,干、湿密度及抗压强度见表 3。

表 1 不同粉体材料的化学成分和物理性能
Table 1 Chemical composition and physical properties of different powder materials

材料	水泥	粉煤灰
CaO质量分数/%	53.08	1.75
MgO质量分数/%	12.55	0.641
Al ₂ O ₃ 质量分数/%	6.00	32.59
Fe ₂ O ₃ 质量分数/%	3.67	2.36
SO ₃ 质量分数/%	3.60	0.318
Na ₂ O质量分数/%	0.33	0.431
SiO ₂ 质量分数/%	19.12	58.93
TiO ₂ 质量分数/%	0.38	1.06
体积密度/(kg·m ⁻³)	875	715
比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	341	4 569
中值粒径d ₅₀ /nm	2 901	1 540

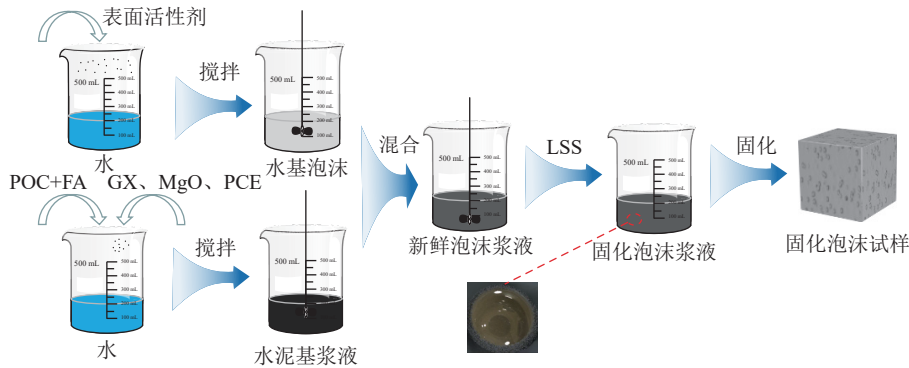


图 1 固化泡沫制备流程
Fig.1 Preparation process of solidified foam

表 2 固化泡沫的混合设计
Table 2 Mixed design of cured foam

编号	水泥质量/g	粉煤灰质量/g	水灰质量比	水质量/g	泡沫添加量		质量分数/%			
					SDS	PVA-NS	LSS	GX	MgO	PCE
TISF	67.33	32.67	0.5	50	2.2V	—	—	—	—	—
R ₁	67.33	32.67	0.5	50	—	2.2V	1	0.5	2	0.45
R ₃	67.33	32.67	0.5	50	—	2.2V	3	0.5	2	0.45
R ₅	67.33	32.67	0.5	50	—	2.2V	5	0.5	2	0.45
R ₇	67.33	32.67	0.5	50	—	2.2V	7	0.5	2	0.45

注: V为水泥基浆液的体积。

表 3 固化泡沫的干、湿密度及抗压强度
Table 3 Dry and wet density and compressive strength of cured foam

编号	湿密度/(kg·m ⁻³)	干密度/(kg·m ⁻³)	抗压强度/MPa		
			7 d	14 d	28 d
TISF	782	704	0.714 39	1.065 06	1.444 45
R ₁	803	735	1.215 38	1.596 65	1.795 12
R ₃	812	744	1.402 29	1.777 75	2.055 54
R ₅	825	745	1.598 22	2.010 20	2.497 55
R ₇	808	736	1.489 31	1.853 94	2.230 26

其中, GX, PCE, MgO 分别占胶凝材料质量的 0.5%, 0.45%, 2%。胶凝材料指水泥与粉煤灰质量之和。 V 为水泥基浆液的体积。

1.3 测试方法

1.3.1 抗压强度

按照 JGJ/T 70—2009 测定试样的抗压强度。首先, 将泡沫浆液倒入 $70.7\text{ mm} \times 70.7\text{ mm} \times 70.7\text{ mm}$ 的立方体试模中, 标准条件下养护 1 d 后脱模, 然后在 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 和 95% 湿度的标准养护箱中养护至 7, 14, 28 d 龄期时进行抗压强度试验。使用电子万能材料试验机 (Japan, AG-X250) 测得抗压破坏载荷, 每组试块测试 3 次, 抗压强度取平均值^[16]。

1.3.2 胶凝时间

采用倒杯法测量泡沫浆液的初凝和终凝时间。将一定量的泡沫浆液分别置于 2 个烧杯中, 然后重复交替进行倒杯, 直至烧杯倾斜 45° 时浆液无法流动为止记作初凝时间; 在 GB/T 17671—1999 条件下固化, 温度保持在 $(20 \pm 1.0)^\circ\text{C}$, 湿度应不低于 90%, 浆体硬度处于结石状态的时间为终凝时间^[14]。

1.3.3 稳定性

固化泡沫稳定性测试使用圆柱形模具。首先将样品制成直径 50 mm、高度为 1 m 的圆柱体 (图 2), 7 d 后将样品从模具中取出, 并以 250 mm 的间隔切成 30 mm 厚的圆盘。然后, 将切割的样品干燥达到恒质, 测量干燥后圆盘的质量和体积以计算密度。固化泡沫的稳定性见式 (1)^[17]:

$$R = \frac{\rho_x}{\rho_0} \quad (1)$$

式中: R 为密度比; ρ_x 为位置 x 处试样的密度; ρ_0 为试样底部的密度。

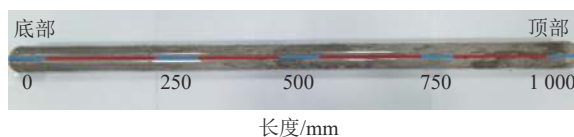


图 2 稳定性试验示意

Fig.2 Schematic of stability experiment

1.3.4 流动堆积性

采用 JGJ/T 341—2014 试验方法测定泡沫浆液的流动堆积性。首先, 将直径和高度均为 80 mm 的开口圆筒放置在 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 的亚克力板上, 然后, 将泡沫浆液倒入其中, 移除圆筒使其自由扩散。最后, 记录泡沫浆液自由铺摊 60 s 后的水平距离为流动性^[18], 圆心处的最大垂直高度为堆积性。

1.3.5 微观结构

首先, 将标准条件下养护 14 d 的试件取出制造

断面, 用小锤敲去断面, 选取较为平整的块做样品, 浸泡在无水乙醇中脱水 24 h, 停止水化反应, 然后, 置于真空干燥箱 (设定温度 40°C) 至恒重, 除去所有无水乙醇, 最后, 将材料表面喷金处理, 利用扫描电镜 (SEM, $2\text{ }\mu\text{m}$) 观察样品表面的形貌特征^[19]。

1.3.6 XRD 测试

首先, 将养护 14 d 的样品浸泡在无水乙醇中脱水 24 h, 终止水化反应后真空干燥 (40°C) 至恒重, 然后, 将样品研磨至 40 ~ 60 目, 储存于密封袋中备用。利用 X 射线衍射仪 (XRD, 扫描角度: $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$) 对样品进行测试^[20]。

1.3.7 堵漏风效率

通过小型堵漏风试验评估固化泡沫的封堵效率, 封堵效率定义为在材料封堵情况下的气体流量与预设气体流量的比值。首先, 检验装置的气密性, 然后将煤样 (直径为 2 ~ 3 cm) 填充在封堵压力测试管中, 分别灌注不同的试样。试验时, 通过改变进入装置的压力和流速并记录管道中流速的差异来计算固化泡沫的堵漏风效率。设置好稳压阀与玻璃转子流量计, 确定压力, 调整流量, 记录相关数据, 然后调整压力进行新一轮的测试。每组测试 3 次, 结果取平均值。无机固化泡沫的堵漏风效率由式 (2) 计算得出:

$$\eta = 1 - \frac{Q - q}{q} \quad (2)$$

式中: η 为固化泡沫的堵漏风效率; Q 为不加固化泡沫的流量, L/min; q 为加入无机固化泡沫后的流量, L/min。

1.3.8 灭火试验

为了比较 TISF 和 RISF 抑制煤自燃的性能, 进行了灭火试验测试。灭火试验平台包括 3 个热电偶、一根灌浆管和一个数据采集系统。从上到下放置 3 个热电偶 T_1 , T_2 和 T_3 并将其固定在平台上。 T_1 , T_2 和 T_3 分别位于煤堆的底部、中间和表面。试验持续 16 min, 灌浆速度为 1.0 kg/s 。首先, 用汽油点燃煤并使其燃烧 10 min, 然后, 通过灌浆管输送不同的泡沫浆液来扑灭煤火并用热电偶监测煤的温度, 最后, 通过煤温变化分析泡沫浆液对煤自燃的抑制效果。

1.3.9 相似模拟试验

为了验证 TISF 和 RISF 的堆积扩散能力, 建立了一个长 2.4 m、宽 1.2 m、高 1.2 m 的模拟采空区, 进行相似模拟试验。采空区底板铺有 0.2 m 高的碎煤, 注浆口位于模拟采空区一侧端头高 0.3 m 的位置处。按照 0.6 的水固比制备水泥浆, 使用发泡机产生新鲜泡沫, LSS 的用量为 5%, 注浆速率为 0.8 kg/s , 相似模拟试验如图 3 所示。

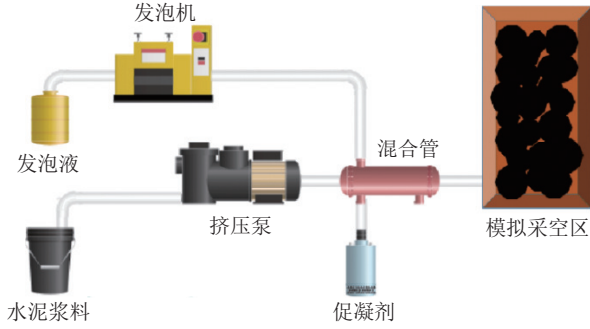


图 3 相似模拟试验示意

Fig.3 Schematic of similar simulation experiments

2 结果与讨论

2.1 抗压强度分析

防灭火封堵材料浆液凝固体的抗压强度是其性能的重要指标之一,因为它间接反映了浆液各组分胶结凝聚的效果,如果内部有裂隙、孔缝,抗压强度必然会小。图 4 为固化泡沫不同龄期的抗压强度,从误差棒可知,各组数据的变异系数均在 0.1 以下,证明试验结果可靠。所有龄期样品的抗压强度均出现先升高再降低的趋势, R_1 , R_3 , R_5 和 R_7 的抗压强度都高于 TISF,其中 R_5 的 28 d 抗压强度达到 2.5 MPa,是 TISF 的 1.7 倍,这表明 LSS 的加入能够显著提高材料的抗压强度。LSS 的添加能够提供可溶性的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$,与水泥水化产生的氢氧化钙反应形成水化硅酸钙凝胶 (C-S-H) 或硅铝酸钙凝胶 (C-A-S-H),这种水化产物可以填充固化泡沫内部的孔隙,改善固化泡沫的力学性能^[21]。但是,所有固化龄期 R_7 试样的抗压强度都略低于 R_5 , 28 d 抗压强度为 2.23 MPa,相比 R_5 下降 10.8%,说明 LSS 超过 5% 并不会继续提高抗压强度。产生的原因可能是添加过量的 LSS 会使溶液中硅和钠含量上升,导致钙硅比例下降,会产生低强度的 C-S-H 凝胶^[22],因此添加过多的 LSS

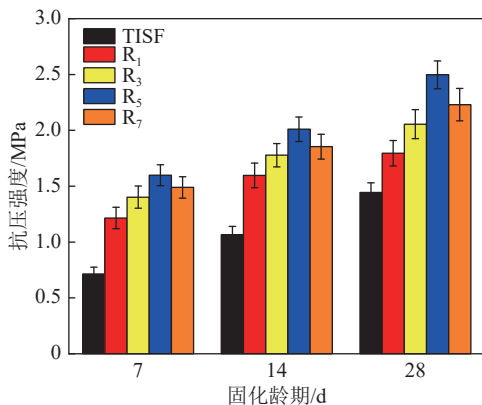


图 4 固化泡沫不同龄期的抗压强度

Fig.4 Compressive strength of solidified foam at different ages

会对强度发展产生不利影响。

2.2 胶凝时间分析

不同浓度 LSS 对泡沫浆液的胶凝时间影响如图 5 所示。可以看出对照组 TISF 的泡沫浆液初凝时间为 683 s 左右,终凝时间为 180 min,添加 LSS 后所有泡沫浆液的凝结时间(初凝时间和终凝时间)都大幅度缩短,说明 LSS 促进了水泥的早期水化。当 LSS 掺量从 1% 增加至 7% 时,泡沫浆液的初凝时间从 103 s 缩短到 22 s,终凝时间也从 90 min 减少到 32 min。LSS 的加入显著缩短了泡沫浆液的凝结时间,且随着 LSS 用量的增加影响更为明显。这是由于 LSS 在水化反应中为 C-S-H 凝胶的形成提供了硅源,从而加速了水化产物的成核和生长^[23]。

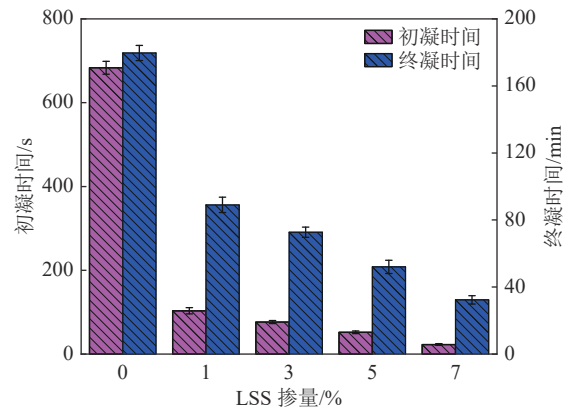


图 5 LSS 掺量对泡沫浆液胶凝时间的影响

Fig.5 Effect of LSS dosage on setting time of foam slurry

2.3 稳定性结果分析

固化泡沫的稳定性试验结果如图 6 所示。圆柱体密度随着浇注高度的增加而逐渐减小, TISF 表现出明显不稳定,圆柱底部的密度最大,为顶部的 1.42 倍。当 NS 与 LSS 稳定的泡沫加入到浆料中时,所得到的固化泡沫稳定性更好。对于 R_1 , R_3 和 R_5 固化泡沫,最大密度比分别为 1.34, 1.28 和 1.11,说明泡沫的稳定性越来越好, R_7 略微下降,这与抗压强度规律保持一致。图 7 为添加 LSS 所制备的泡沫在浆体内的受力示意。当 AF 掺入到水泥浆体内时,气泡会被浆体所分离,受到图中这些力的限制。当所有的力达到平衡时,泡沫就会保持稳定的状态。然而,由于 TISF 凝结缓慢,表面张力会随时间逐渐降低,限制力增长缓慢,导致气泡在浮力作用下上浮直至破裂,浆体表面就会出现“塌陷”现象,从而使得固化泡沫的孔径分布变得不均匀^[17]。由于 LSS 增强了液膜的强度,并且提高了混合浆体的黏度与屈服应力,表面张力随着时间降低变得缓慢,增加了气泡在浆体中移动的限制力,气泡能够稳定的排布在水泥基

浆体内,所以制备的无机固化泡沫气泡尺寸均一细化,力学性能、稳定性得到提升。

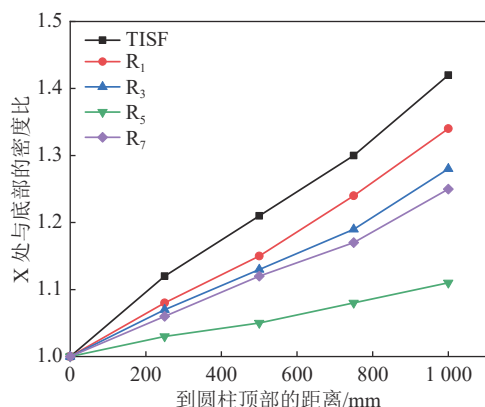


图 6 固化泡沫稳定性测试结果

Fig.6 Stability test results of solidified foam

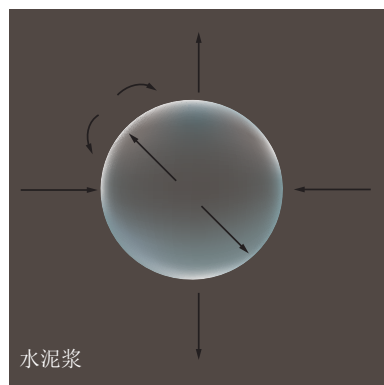


图 7 气泡在水泥浆中的受力情况

Fig.7 Force distribution of bubbles in cement slurry

2.4 流动堆积分析

连续供氧是煤层自燃的必要条件,由于漏风通道的存在,为松散浮煤提供氧气。煤易自燃区域的裂隙通道复杂交错,且裂隙纵向延伸至高位处,这就要求制备的材料具有一定流动性的同时具有可堆积性^[24],这样材料才可以有效封堵漏风区域。图 8 显示了 LSS 掺量对不同固化泡沫流动性与堆积性的影响。如图 8 所示,随着 LSS 含量的增加,泡沫浆液的流动性越来越差,堆积高度逐渐增加。当 LSS 掺量从 1% 增加至 7% 时,堆积高度从 10.9 mm 增加到 29.2 mm(图 9)。LSS 浓度为 5% 时,堆积高度是对照组的 1.9 倍,同时还保持一定的流动性;当 LSS 浓度为 7% 时,虽然其堆积能力是对照组的 2.4 倍,但是流动性大大降低,不利于材料的实际应用。

2.5 SEM-EDS 分析

图 10 显示了固化 14 d 后不同固化泡沫的 SEM-EDS 结果。由图 10 可以观察到主要的水化产物包括针棒状的钙矾石 (Aft)、片层状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体

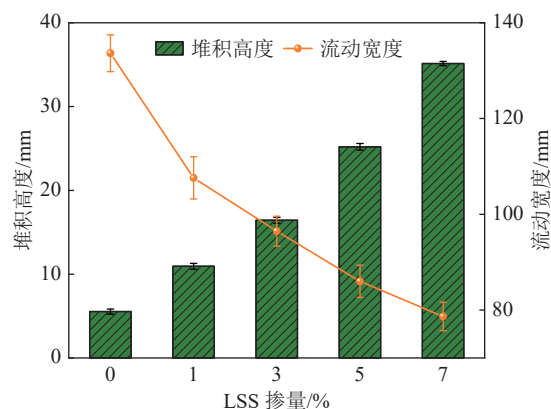


图 8 LSS 掺量对泡沫浆液流动与堆积性的影响

Fig.8 Effect of LSS dosage on flow and accumulation of foam slurry

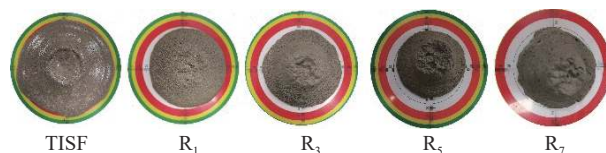


图 9 不同浓度 LSS 掺量泡沫浆液的堆积扩散示意

Fig.9 Schematic of accumulation and diffusion of foam grout with different concentrations of LSS

和无定形的 C-S-H 凝胶。样品 TISF(10a) 具有不均匀的形貌特征且存在较宽的空隙,典型的水化产物(如 C-S-H 凝胶)较少,说明水化反应程度较低。相比之下, LSS 的掺入使得固化泡沫样品的微观结构更加致密和均匀,可以发现许多针棒状的 Aft 和 C-S-H 凝胶(如样品 c,d),水化程度加深。其中 10a、10c、10d 对应样品 TISF(对照组)、R₃(适量 LSS)、R₇(过量 LSS)的 EDS 能谱图。可以看到基体中含有大量的钙,硅,氧,铝等元素。对照组样品中钙和氧的质量比分别为 23.69% 和 50.31%,然而硅、钠、铝的质量比只有 9.28%、0.49% 和 3.13%。样品 TISF 的钙硅比 (Ca/Si) 高达 2.55,说明聚合度不足是因为缺硅造成的^[25]。从微观结构来看 R₅ 水化产物明显增多,表明聚合程度进一步提高;而 R₇ 的水化产物明显较 R₅ 更少,说明更多的 LSS 并不能够继续增加水化程度。因为过高的钙硅比不利于聚合产物的形成,材料中几乎所有聚合产物 (C-S-H, C-A-S-H 凝胶) 都是由硅形成的,硅的短缺将严重影响这些产物的形成和聚合^[26];随着 LSS 的加入,溶液中硅的质量比增加至 16.75%,硅钙比例降至 1.50,有相关文献表明,钙硅比在 1.0~2.0 更有利于形成高强度 C-S-H 凝胶,而低强度的 C-S-H 凝胶在钙硅比小于 1.0 时容易形成^[27],进一步添加 LSS,硅的质量比增加至 22.08%,钙硅比降至 0.95,形成了低强度的水化产物。

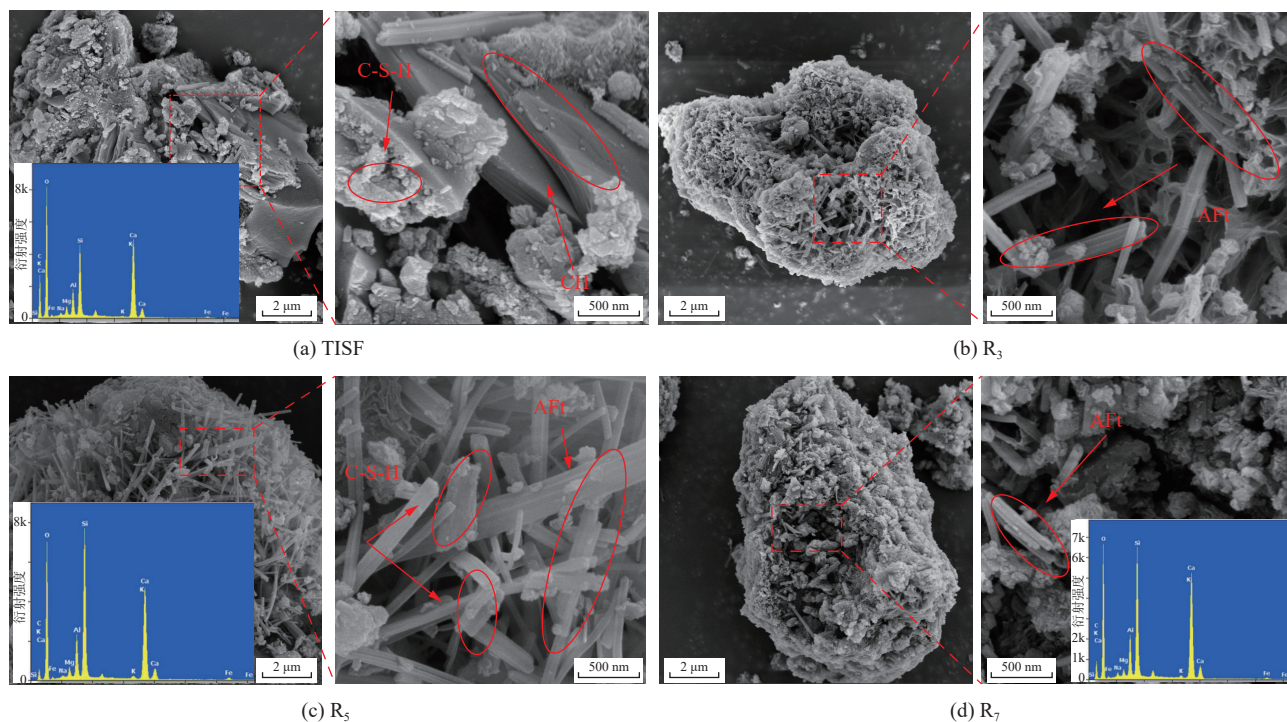


图 10 不同固化泡沫 14 d 的 SEM-EDS 图像

Fig.10 SEM-EDS images of different solidified foam for 14 days

这就是试样 R_7 的抗压强度不升反降的原因, 添加过多的 LSS 会对强度发展产生不利影响。

2.6 XRD 分析

图 11 为不同固化泡沫 14 d 龄期的 XRD 图谱。结果表明, 检测到的相为水泥中的矿物和一些典型的水化产物如 C-S-H 凝胶、AFt 等, 并且衍射峰的位置没有明显变化, 说明 LSS 的加入没有产生新的物相。由图 11 可以看出, 与 TISF 相比, RISF 的 CH, AFt 和 C-S-H 凝胶的特征衍射峰强度不同程度的增大, 说明 LSS 的加入促进了这些凝胶的形成^[28], 这也是试样抗压强度提高的原因之一。而硅酸三钙 (C_3S) 的特征峰强度略微减弱, 这表明部体系中仍残余未反应的 C_3S 。然而 R_7 试样的 C-S-H 凝胶特

征峰并没有随着 LSS 增加而增大, 反而出现了明显的下降, 这与 SEM 的分析结果对应一致。由于对照组样品中未添加 LSS, 硅仅来源于水泥和粉煤灰中, 因此 C-S-H 凝胶的形成和发展会受到硅短缺的限制^[26]。

2.7 速凝固化机理

图 12 阐述了 RISF 的发泡以及固化机理。首先, 由 12a 所示, 两亲性的表面活性剂分子产生稳定的水基泡沫 AF; 水泥与水相接触后, 其本身所含的矿物如硅酸三钙 (C_3S)、硅酸二钙 (C_2S) 遇水会发生缓慢的水化反应, 溶液的碱性增强, 水泥颗粒带负电荷, 游离的 Ca^{2+} 会在静电作用下被吸附, 生成 $Ca(OH)_2$ 等水化产物, 主要反应式见式 (1), 将 AF 与水泥浆液充分混合后, 将 LSS 加入混合体系中, 如过程 12d 所示, 水泥的水化产物 $Ca(OH)_2$ 与 LSS 会迅速反应, 生成大量具有一定强度的水化 C-S-H 凝胶^[29], 加速钙离子的消耗, 促进水化反应进程; 同时溶液中的 Na^+ 与 OH^- 结合生成 NaOH, 能够消除石膏产生的缓凝效果, 促进了水泥相的迅速水化, 进而引起浆体速凝。

2.8 堵漏风效果分析

图 13 与表 4 为不同固化泡沫 7 d 龄期时的堵漏风效果, 显示了在不同压力下的流速变化和阻断漏风效率。由表 4 可以看出, 随着气压和通过管道的流速增加, 5 种固化泡沫的漏风阻断效率都不同程度

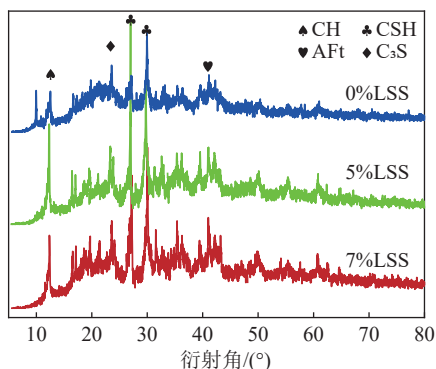
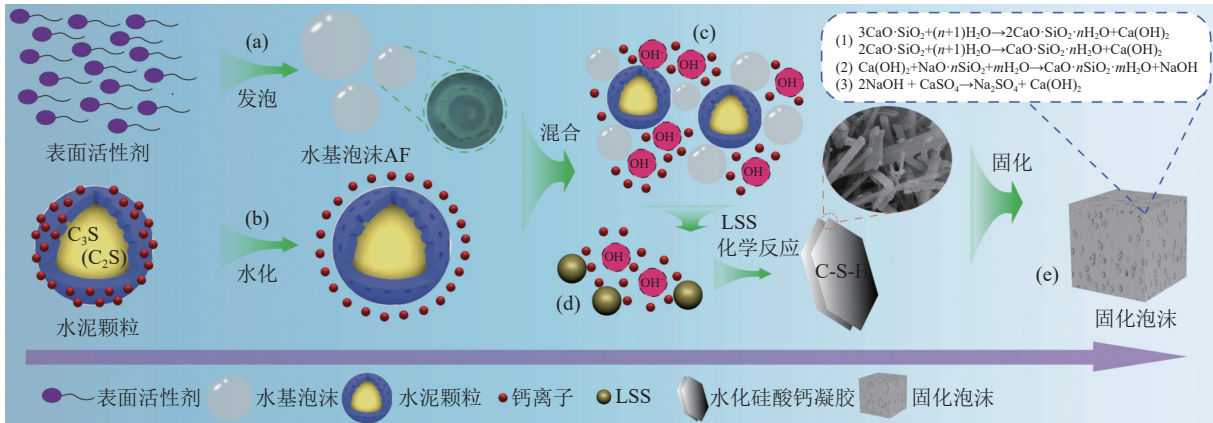


图 11 不同固化泡沫 14 d 的 X 射线衍射图像

Fig.11 X-ray diffraction images of 14 days different solidified foam



(a) (b) (c) (d) (e) 是 RISF 形成的 5 个阶段, 分别是水基泡沫, 水泥水化, 混合阶段, 反应阶段与固化阶段

图 12 RISF 的形成机理

Fig.12 Formation mechanism of RISF

的降低。如图 13 所示, 当预设气压和气体流速分别为 0.06 MPa 和 2.00 L/min 时, TISF 的漏风速率为 0.23 L/min, 平均封堵效率为 87.17%, 在保持气压和气流不变的情况下, 随着 LSS 添加量的增多 (1% ~ 5%), 所有的 RISF 样品的堵漏风效率均得到了不同程度的提高, 其中 R_5 在 0.06 MPa 和 0.12 MPa 的堵漏风效率基本保持在 100%, 比 TISF 分别提高了

12.83% 和 15.1%。而当 LSS 添加量为 7% 时, 由图中可以看出, R_7 在各个压力下的漏风速率均有所升高, 对应堵漏风效率下降, 降幅在 5% 左右。与 TISF 相比, RISF 堵漏风效率提高的原因是由于 LSS 的添加, 发泡固化反应速度快, 水化产物数量变多, 反应形成的固化泡沫试样的孔径更窄且分布均匀, 对应堵漏性能的提高。

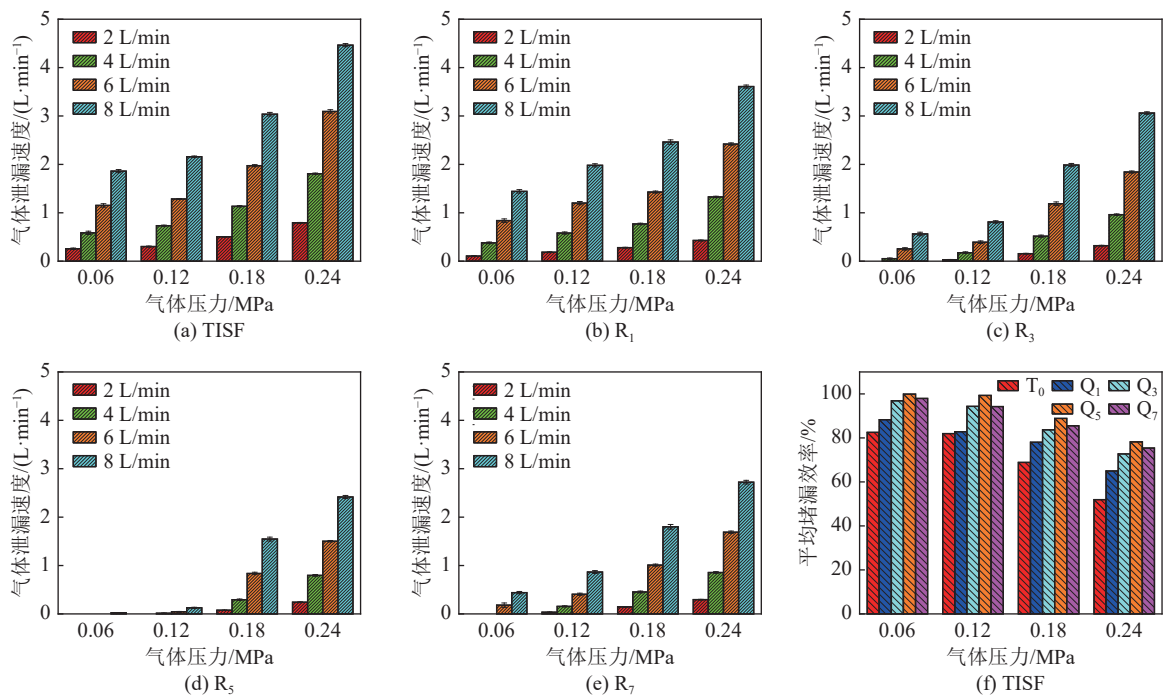


图 13 不同固化泡沫 7 d 的堵漏风效率

Fig.13 Air plugging efficiency of different curing foam 7 days

2.9 灭火实验分析

图 14 显示了 2 种固化泡沫灭火时不同阶段对应的温度随时间变化曲线。由图可知整个过程可大致分为 3 个阶段: 燃烧阶段 (0 ~ 600 s), 灭火阶段

(600 ~ 700 s) 和完全扑灭或煤堆复燃 (700 ~ 960 s)。其中, 热电偶 T_3 位于煤堆表面且温度最高, 约为 950 °C, 这是因为点火源位于煤堆表面。2 种固化泡沫前 2 个阶段的 3 条温度曲线的变化趋势基本相同,

表 4 不同固化泡沫的堵漏风效率
Table 4 Air plugging efficiency of different solidified foam

编号	预设气体流速/(L·min ⁻¹)	平均堵漏风效率/%			
		气体压力0.06 MPa	气体压力0.12 MPa	气体压力0.18 MPa	气体压力0.24 MPa
TISF	2.00	87.17	84.90	74.77	60.37
	4.00	85.37	81.67	71.63	54.83
	6.00	80.80	78.33	67.10	48.43
	8.00	76.73	73.03	62.03	44.20
R ₁	2.00	94.67	90.73	86.03	78.60
	4.00	90.53	85.47	80.77	66.80
	6.00	86.03	80.00	76.20	59.67
	8.00	81.97	75.23	69.23	54.90
R ₃	2.00	100.00	98.53	92.23	83.97
	4.00	98.70	95.60	87.10	75.97
	6.00	95.77	93.47	80.20	69.30
	8.00	92.97	89.87	75.17	61.73
R ₅	2.00	100.00	100.00	96.20	87.93
	4.00	100.00	99.60	92.63	80.10
	6.00	100.00	99.33	86.07	74.97
	8.00	99.70	98.43	80.67	69.80
R ₇	2.00	100.00	98.27	92.70	85.23
	4.00	100.00	96.10	88.67	78.60
	6.00	97.30	93.23	83.20	71.87
	8.00	94.50	89.43	77.50	65.97

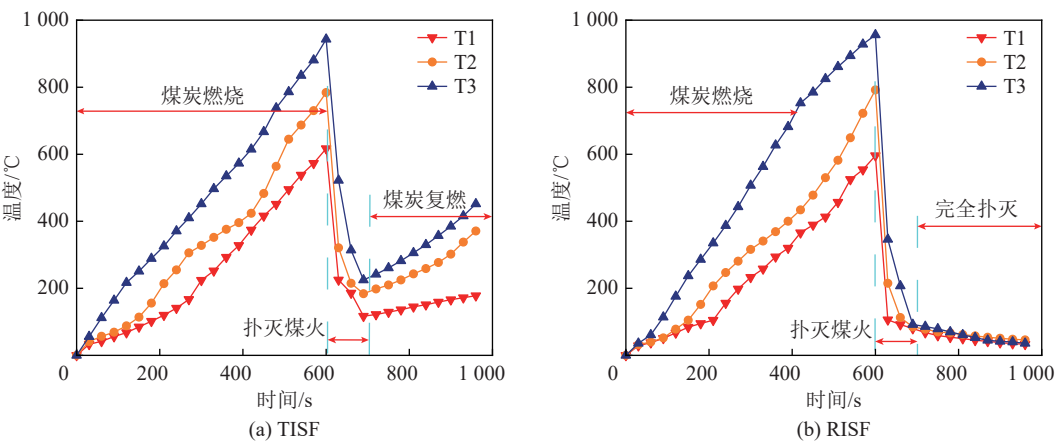


图 14 煤堆温度随时间变化曲线
Fig.14 Temperature variation curve of coal pile over time

注入浆液后,煤堆底部(T₁)、中部(T₂)和表面(T₃)的温度同时开始骤降,TISF(图 14a)从最高温度 943 ℃ 降至 225 ℃, RISF(图 14b)从 956 ℃ 降至 92 ℃,从温度下降趋势来看 RISF 的灭火效果更好一些;但是 TISF 在灭火后出现了一定程度的复燃,温度逐渐上升到 452 ℃,相比之下 RISF 的温度继续下降至稳定,最后稳定在 40 ℃ 左右。这主要是因为 RISF 具有很

强的黏附性,能够覆盖在煤堆表面形成一层附着物,可以起到阻隔氧气和冷却降温的效果;然而 TISF 不能通过煤堆渗透冷却到内部,最终导致局部产生复燃现象(图 15)。

2.10 相似模拟试验分析

图 16 显示了 TISF 和 RISF 的堆积高度和扩散距离随时间的变化情况。随着灌浆时间的延长

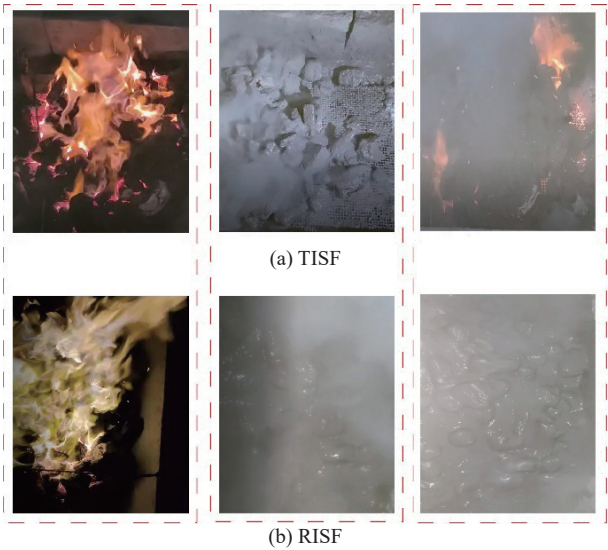


图 15 TISF 与 RISF 灭火的 3 个阶段
Fig.15 Three stages of TISF and RISF fire extinguishing

(0 ~ 90 s), TISF 的堆积高度没有明显变化并且出现了“渗漏”的现象,浆液从板和灌浆孔的裂缝中流失;而 RISF 的堆积高度从 22 cm 增加到 30 cm,然后衰减到 25 cm(图 17),最大堆积高度是原高度的 1.8 倍。因为 LSS 能够促进水化反应,形成钙硅酸盐水合物,快速增加泡沫浆液的黏度并影响其流动性,使其能够迅速堆积起高保证浆液不会向低处渗漏。

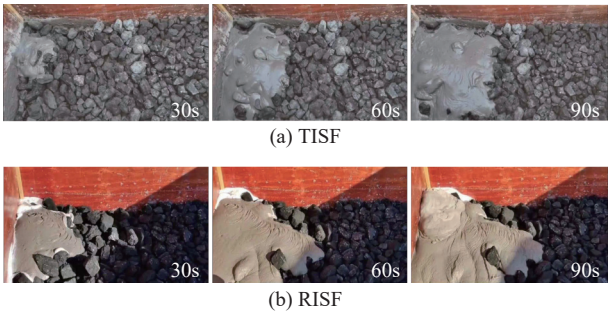


图 16 相似模拟试验结果
Fig.16 Schematic of similar simulation experiments

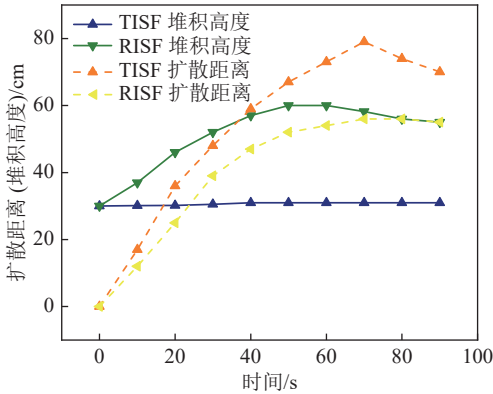


图 17 TISF 与 RISF 堆积扩散距离
Fig.17 Stacking diffusion distance between TISF and RISF

3 RISF 的现场应用

3.1 应用背景

利民煤矿位于内蒙古自治区鄂尔多斯市鄂托克旗,矸石山自燃治理主要采用沙土覆盖,容易导致空气进入到矸石山内部,引起矸石山复燃,特别是矸石山的边坡部分,边坡中下部沙土覆盖厚度有限,普遍存在着自燃高温现象(局部区域已燃烧冒烟,如图 18 所示),对当地大气造成了严重污染,因此必须进行治理。



图 18 煤矿现场照片
Fig.18 Photos of coal mine site

3.2 现场应用

RISF 的应用地点选在矸石山高温区域的北侧二平台。为保证灭火降温的效果,注浆孔呈五花眼排布,中间为监测孔,监测孔周围布置 4 个注浆孔,深度为 15 m,平均每个孔的注泡浆量为 3 ~ 3.5 m³,注泡浆总量 12 ~ 15 m³(图 19)。



图 19 RISF 的现场应用
Fig.19 On site application of RISF

3.3 温度与有害气体监测

注泡浆完成后,为了检验应用效果,需对监测孔的温度以及有害气体进行监测。注泡浆前在监测孔深度 5, 10, 15 m 和孔口处分别进行温度和有害气体浓度测试,记录初始温度与浓度。注泡浆后每隔 3 d 进行监测,持续时间 30 d。

3.4 应用效果

图 20 显示了注泡浆后经过 30 d 监测所得到的温度和有害气体浓度的变化情况。由图 20 可知,注泡浆前 15 m 处初始温度最高为 315 °C,推测该处可能已经发生煤自燃。注泡浆完成后随着监测时间的

延长,不同深度处的温度都开始下降,30 d 后的最高温度基本保持在 90 °C 左右,CO 和 H₂S 的浓度分别从 567 和 52×10⁻⁶ 降至 82 和 0,均已达到工程验收标准,证明效果良好。

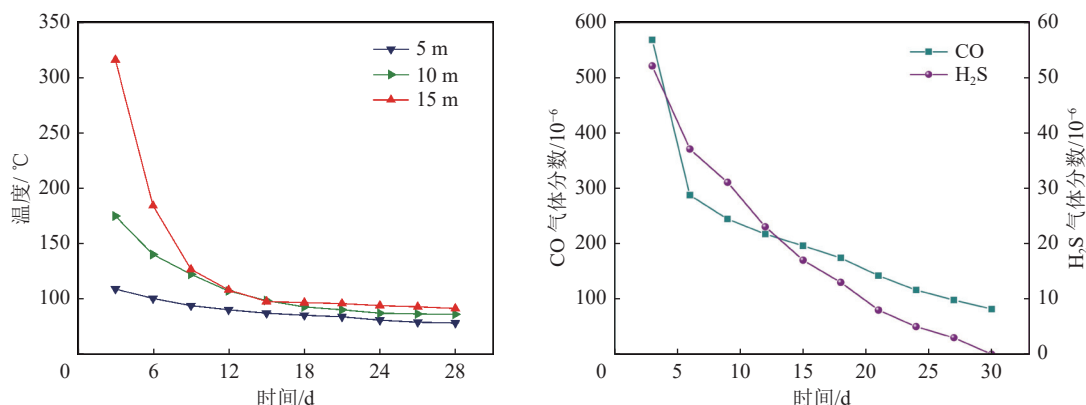


图 20 温度与有害气体浓度变化

Fig.20 Temperature and harmful gas concentration changes

4 结 论

1) 制备了一种新型的速凝无机固化泡沫 RISF 并与 TISF 性能进行对比。试验结果表明, RISF 在抗压强度、堆积高度、稳定性以及堵漏效率等方面均得到改善, 28 d 抗压强度提高 1.7 倍, 堆积能力是 TISF 的 1.9 倍且稳定性提高 20%; 在不同预设压力下平均堵漏风效率提高 17.5% ~ 26.3%。

2) RISF 胶凝时间较 TISF 均不同程度缩短, 初凝时间从原来的 680 s 左右缩短到了 50 s, 终凝时间也相应减少到 30 min。LSS 解离提供大量的 [SiO₄]⁴⁻, 其与水化颗粒表面高浓度的 Ca²⁺ 结合, 实现了 RISF 的速凝。

3) 通过对不同浓度 LSS 制备的 RISF 进行分析得出, 5%LSS 所制备的固化泡沫性能优异; XRD 和 SEM 试验结果表明, RISF 的典型水化产物 (如 C-S-H 凝胶、AFt) 数量更多, 水化程度更深; LSS 添加量为 7% 时, 抗压强度下降 10.8%, 过量的硅会使溶液中的钙硅比降到 1.0 以下, 不利于水化产物强度的发展, 导致了抗压强度下降。

4) 相似模拟试验与灭火效果的测试结果表明, RISF 在扑灭煤火的过程中能够黏附在煤表面防止其再次复燃并且保持堆积能力, 不会出现渗漏; 现场应用结果表明, RISF 能够较好的充填煤自燃高温区域, 监测孔内的温度以及有害气体的浓度均达到安全范围以内, 具有良好的应用前景。

参考文献(References):

- [1] 林 刚, 付晶莹, 江 东, 等. 中国煤炭去产能的水资源协同效益分析[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(7): 187-196.
LIN Gang, FU Jingying, JIANG Dong, *et al.* Analysis of water synergy benefits of coal de-capacity in China [J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(7): 187-196.
- [2] 刘 峰, 曹文君, 张建明, 等. 我国煤炭工业科技创新进展及“十四五”发展方向[J]. 煤炭学报, 2021, 46(1): 1-15.
LIU Feng, CAO Wenjun, ZHANG Jianming, *et al.* Current technological innovation and development direction of the 14th Five-Year Plan period in China coal industry [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 1-15.
- [3] XI Xian, SHI QuanLin. Study of the preparation and extinguishment characteristic of the novel high-water-retaining foam for controlling spontaneous combustion of coal [J]. Fuel, 2021, 288: 119354.
- [4] 胡相明. 矿用充填堵漏风新型复合泡沫的研制 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013: 1-4.
HU Xiangming. Study on a new composite foam for air-leakage blocking in mine [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013: 1-4.
- [5] SHE Wei, ZHENG Zhihao, ZHANG Qunchao, *et al.* Predesigning matrix-directed super-hydrophobization and hierarchical strengthening of cement foam [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 131: 106029.
- [6] XUE Di, HU Xiangming, CHENG Weimin, *et al.* Development of a novel composite inhibitor modified with proanthocyanidins and mixed with ammonium polyphosphate [J]. Energy, 2020, 213: 118901.
- [7] 王毅泽, 董凯丽, 张玉龙, 等. CMC/ZrCit/GDL 防灭火凝胶泡沫的制备及特性研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 122-129.

- WANG Yize, DONG Kaili, ZHANG Yulong, *et al.* Study on preparation and characteristics of CMC/ZrCit/GDL fire-fighting gel foam[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(6): 122–129.
- [8] 金永飞, 李传省, 程明. 发泡水泥固化充填材料的研究及应用[J]. *煤矿安全*, 2020, 51(6): 37–42.
- JIN Yongfei, LI Chuansheng, CHENG Ming. Study and application of foamed cement solidified filling materials[J]. *Safety in Coal Mines*, 2020, 51(6): 37–42.
- [9] 鲁义. 防治煤炭自燃的无机固化泡沫及特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015: 43–47.
- LU Yi. Study on the inorganic solidified foam and its characteristics for preventing and controlling spontaneous combustion of coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2015: 43–47.
- [10] 马砾, 杜素, 张照允, 等. 采空区大掺量粉煤灰无机固化泡沫制备及特性研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(2): 243–251.
- MA Li, DU Su, ZHANG Zhaoyun, *et al.* Preparation and characteristics of inorganic curing foam with large-volume fly ash in goaf[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(2): 243–251.
- [11] 房秀政, 鲁义, 王刚, 等. 矿井火灾防治材料研究现状及展望[J]. *能源与环保*, 2020, 42(8): 164–167.
- FANG Xiuzheng, LU Yi, WANG Gang, *et al.* Research status and prospect of mine fire prevention materials[J]. *China Energy and Environmental Protection*, 2020, 42(8): 164–167.
- [12] HEIKAL M. Effect of calcium formate as an accelerator on the physicochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34: 1051–1056.
- [13] 张慢. 化学外加剂对水泥水化历程的调控及作用机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- ZHANG Man. Regulation and mechanism of chemical admixtures on cement hydration process[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [14] QI Yanhan, LI Shucai, LI Zhao Feng, *et al.* Hydration effect of sodium silicate on cement slurry doped with xanthan[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 233: 967–985.
- [15] 孙星亮, 张岳峰. 富水隧洞注浆用水泥-水玻璃浆液室内配比试验研究[J]. *铁道建筑*, 2019, 59(4): 83–86.
- SUN Xingliang, ZHANG Yuefeng. Experimental Study on Cement-water Glass Composite Slurry Indoor Proportioning for Water-rich Tunnel Grouting[J]. *Railway Engineering*, 2019, 59(4): 83–86.
- [16] HUANG G, PUDASAINEE D, GUPTA R, *et al.* Utilization and performance evaluation of molasses as a retarder and plasticizer for calcium sulfoaluminate cement-based mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243: 118201.
- [17] SHE Wei, DU Yi, MIAO Changwen, *et al.* Application of organic and nanoparticle-modified foams in foamed concrete: reinforcement and stabilization mechanisms[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 106: 12–22.
- [18] XIONG Yuanliang, LI Baoliang, CHEN Chun, *et al.* Properties of foamed concrete with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as foam stabilizer[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 118: 103985.
- [19] XUE Di, HU Xiangming, DONG Hao, *et al.* Examination of characteristics of anti-oxidation compound inhibitor for preventing the spontaneous combustion of coal[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122160.
- [20] YANG Renhe, HE Tingshu, GUAN Mengqin, *et al.* Preparation and accelerating mechanism of aluminum sulfate-based alkali-free accelerating additive for sprayed concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234: 117334.
- [21] TOBIAS Dorn, OLIVER Blask, DIETMAR Stephan. Acceleration of cement hydration – a review of the working mechanisms, effects on setting time, and compressive strength development of accelerating admixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 323: 126554.
- [22] BARBARA Lothenbach, ANDRE Nonat. Calcium silicate hydrates: solid and liquid phase composition[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78: 57–70.
- [23] ZHANG Shaofeng, NIU Ditao. Hydration and mechanical properties of cement-steel slag system incorporating different activators[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 363: 129981.
- [24] 奚弦. 工业固废基复合浆泡材料的研制及堵漏防火特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- XI Xian. Study on the preparation and fire prevention characteristics of industrial solid waste based composite slurry foam materials[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [25] HUANG Guodong, JI Yongsheng, LI Jun, *et al.* Improving strength of calcinated coal gangue geopolymers via increasing calcium content[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 166: 760–768.
- [26] HAMED Maraghechi, FARSHAD Rajabipour, CARLO G. Pantano, *et al.* Effect of calcium dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 87: 1–13.
- [27] HUANG Guodong, JI Yongsheng, LI Jun, *et al.* Effect of activated silica on polymerization mechanism and strength development of MSWI bottom ash alkali-activated mortars[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 201: 90–99.
- [28] KAPELUSZNA E., KOTWICA L., RÓŻYCKA A., *et al.* Incorporation of Al in C–A–S–H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 155: 643–653.
- [29] 王海, 许刚刚, 王晓东, 等. 低温环境下添速凝剂的水泥浆凝结特性试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(8): 78–83.
- WANG Hai, XU Ganggang, WANG Xiaodong, *et al.* Experimental study on coagulation characteristics of cement slurry with quick-setting agent at low temperature[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(8): 78–83.