

矿用新型水泥-粉煤灰基喷涂堵漏风材料性能研究*

王桐¹, 孟祥豹^{1,2,3}, 张延松¹, 刘丽¹, 吴阳¹, 石磊¹, 吴琦岩¹

(1. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛市 266590;

2. 矿山灾害预防控制重点实验室, 山东 青岛市 266590;

3. 山东科技大学 青岛市生产安全火灾重大事故智能控制工程研究中心, 山东 青岛市 266590)

摘要:采空区自燃是煤炭开采中面临的重大灾害之一,不仅会浪费煤炭资源、造成大量经济损失,还会引发事故导致人员伤亡。为了减少氧气向采空区泄漏,常常沿采空区侧煤壁喷涂堵漏风材料,以封堵因采掘活动产生的煤壁裂隙。以水泥-粉煤灰为基体材料,用羟丙基甲基纤维素(HPMC)和磷酸三丁酯(TBP)共同改性制备新型喷涂堵漏风材料。通过析水率测试、保水率测试、力学性能测试和水泥基材料与煤界面接触角测试,得出了不同掺量的 HPMC 和 TBP 对涂层性能的影响。试验结果表明,当水固比为 0.5、粉煤灰掺量为 20%、HPMC 掺量为 0.2%、TBP 掺量为 0.08% 时,材料综合性能最佳。浆液析水率低于 5%,材料 7 d 抗压强度和抗折强度可分别达到 16.70 MPa 和 5.02 MPa,相比于纯水泥-粉煤灰材料提高了 6.57% 和 2.87%,改性后浆液与煤的初始接触角降低了 21.83°。最终,根据 X 射线衍射分析、傅里叶红外光谱分析和扫描电子显微镜分析,得出了外加剂对水泥水化机理及微观结构的影响。

关键词:新型喷涂堵漏风材料;采空区自燃;水泥-粉煤灰基材料;羟丙基甲基纤维素;磷酸三丁酯

中图分类号:TD753 **文献标识码:**A

文章编号:1005-2763(2024)03-0225-07

0 引言

我国煤矿火灾非常严重,有 56% 的煤矿存在自然发火问题,而国有重点煤矿中存在自然发火危险的矿井占 54% 以上。矿井由自然发火引起的火灾占煤矿火灾总数的 90% 以上,其中采空区自燃就占内因火灾的 60%^[1-2]。煤矿采空区是发生煤矿自燃的高危区域,由于采空区空腔体积比较大,漏风比较严重,而且该区域往往还存在较多开采过程中留下的浮煤,这些都为煤矿自燃提供了良好的基础

条件^[3-5]。

喷涂技术是井下常用的堵漏风技术,通过隔绝氧气进入采空区来达到防治火灾的目的,其突出优势在于成本低、堵漏效果明显、对不平整岩面适应性强^[6-7]。堵漏风材料一般分为有机材料和无机材料两大类。有机材料由树脂、发泡剂和固化剂混合制成,常见的有聚氨酯泡沫、酚醛泡沫和脲醛泡沫三类。此类材料具有发泡倍数大、固化速度快和堵漏效果优异的特点,但其会在使用时放热且成本较高^[8-9]。无机材料包括水泥、粉煤灰、砂子及黄土等,此类材料价格低廉、取材方便、无毒无害,但容易开裂漏风且煤的疏水性会阻碍材料向煤壁渗透,使涂层与煤壁之间出现缝隙^[10-11]。

粉煤灰是由煤经过高温燃烧后捕获的细小颗粒,密度小、隔热、耐高温,将其代替部分水泥既可以优化堵漏风材料性能,又可节约成本^[12]。纤维素醚由天然纤维素加工而成,属于绿色环保型外加剂,甲基纤维素、乙基纤维素及羟丙基纤维素等都属于常见的纤维素醚材料^[13]。不同的纤维素醚在水泥材料中可以起到缓凝、促凝、保水、引气、减水的作用。羟丙基甲基纤维素(Hydroxypropyl methyl cellulose, HPMC)是纤维素醚材料的一种,可以改善材料保水性、和易性及其与基材的附着性,提升拌和砂浆材料颗粒之间的黏性^[14-16]。刘鹏飞等^[17]研究表明,将 HPMC 掺入水泥材料中可以提升水泥韧性。此外,通过添加表面活性剂可以改善煤的疏水性问题。林明磊等^[18]研究了非离子、阴离子及其复合表面活性剂对疏水煤润湿效果的影响,结果表明,复合表面活性剂对疏水煤体具有良好的协同润湿效

* 收稿日期:2023-08-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51974179)。

作者简介:王桐(1999—),女,山西晋中人,硕士研究生,主要从事矿井水泥基堵漏风材料研究,E-mail:wangtong1783@163.com。

通信作者:孟祥豹(1980—),男,山东济宁人,博士,副教授,主要从事矿井灾害防治及气体粉尘爆炸等研究,E-mail:mxb@sdu.edu.cn。

应。SONG Huiping 等^[19]研究得出在水泥-粉煤灰材料中加入磷酸三丁酯(Tributyl phosphate, TBP)表面活性剂可以降低材料与煤的接触角,且相较于其他类表面活性剂, TBP 性能不受基础溶液浓度的影响。此外, TBP 还被用作工业消泡剂应用于建筑生产中,具有做密封涂层外加剂的潜力。

本文选取水泥和粉煤灰为基料, HPMC 和 TBP 为辅料来提升浆液稳定性和保水性,增加材料力学强度,减小涂层与煤壁间的缝隙。通过 SEM 扫描电镜观察材料与煤界面微观形态, X 射线衍射(XRD)图及傅里叶红外光谱(FT-IR)图分析改性后材料物相结构及官能团变化情况,得出 HPMC 和 TBP 在水泥-粉煤灰基材料中的协同作用机理。

1 材料和方法

1.1 试验材料

P·O 42.5 硅酸盐水泥、一级粉煤灰、HPMC (黏度为 200 Pa·s)、TBP、褐煤。

1.2 试验方法

标准条件:温度(23±2)℃,相对湿度 45%~70%。将不同质量的水泥、粉煤灰、HPMC、TBP 和水称好备用,将 HPMC 倒入水中用玻璃棒搅拌溶解后,添加已充分混合的水泥和粉煤灰,最后滴入 TBP,用玻璃棒充分搅拌均匀。析水率和保水率试验直接对浆液进行测试;力学强度、XRD、FT-IR 和 SEM 测试将浆液静置 1 min 后,倒入模具中,养护至各试验规定龄期使用。

1.2.1 析水率试验

对水泥与粉煤灰配比和浆液水固比进行优选。水固比设计为 0.5, 1, 1.5, 粉煤灰的掺量分别为水泥质量的 0、20%、40%、60%。共设置 12 个对照组进行析水率测试,将各组分材料混合倒入 100 mL 烧杯中,记录此时悬浊液高度,静置 2 h 后再次记录悬浊液高度,用式(1)计算出浆液析水率。重复 3 次,取平均值为试验结果。

$$\alpha = (h_0 - h_1) / h_0 \quad (1)$$

式中, α 为浆液析水率; h_0 为初始悬浊液高度, mm; h_1 为静置 2 h 后悬浊液高度, mm。

1.2.2 保水率试验

按 1.2.1 节中确定的水固比和粉煤灰掺量,分别加入水泥和粉煤灰质量总和的 0、0.2%、0.4% 和 0.6% 的 HPMC,制备 4 组样品。根据《石切筑水泥》(GB/T 3183—2017)进行保水率试验。

1.2.3 力学性能试验

按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999),将混合好的浆液倒入 40 mm×40 mm×160 mm 的三联试模中,24 h 后脱模,在标准条件下养护至 7 d。用电子万能试验机测得试件的抗折破坏荷载和抗压破坏荷载,在万能压力试验机上放置带有两根金属棒的金属底板,两金属棒的间距 L_f 为 100 mm,试件两端距离金属棒 30 mm。先做抗折试验,随后将折断的两部分试件分别做抗压测试,分别得到材料的抗折破坏荷载和抗压破坏荷载。用式(2)、式(3)计算试件抗折和抗压强度。

$$R_f = 1.5 \cdot F_f \cdot L_f / b^3 \quad (2)$$

$$R_c = F_c / A \quad (3)$$

式中, R_f 为抗折强度, MPa; F_f 为抗折破坏荷载, N; b 为棱柱体正方形截面边长, mm; R_c 为抗压强度, MPa; F_c 为抗压破坏荷载, N; A 为受压部分面积, mm²。

1.2.4 接触角测量

将煤块破碎研磨至 100 目过筛,取 200 mg 煤粉用台式压片机在压力为 20 MPa 的条件下压制 2 min,制得上下表面光滑的直径为 15 mm、厚度为 2 mm 的煤片。将不同量的 TBP 添加到 0.006 g/mL 的 HPMC 溶液中进行测试。在室温下,用 DSA100 光学接触角测定仪,使用悬滴法测定液滴与煤表面之间的接触角。

1.2.5 XRD、FT-IR 测试

将养护 7 d 后的涂层样品破碎成小块放入无水乙醇中 24 h 终止水化反应,再放入 40℃ 干燥箱中除去无水乙醇。将试块研磨至 200 目,用 X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪和扫描电子显微镜对其进行测试。

2 结果与讨论

2.1 涂层最佳配比的确定

2.1.1 水固比对浆液稳定性的影响

在喷浆过程中,保证浆液在输送管道内稳定性强、不沉淀堵管是十分必要的,浆液稳定性可以通过析水率试验来测定。瑞士学者 Lombardi 最早提出浆液类型划分的标准,认为静置 2 h 析水率不超过 5% 的浆液可视为稳定性浆液,反之则为非稳定性浆液,这一判断标准在中国依然沿用至今^[20]。分别测试了水固比为 0.5, 1, 1.5 时浆液析水率随粉煤灰掺量变化的情况。观察图 1 可知,浆液析水率受水

固比影响较大,析水率随着水固比增加显著增大,当水固比取 1 以上时,浆液析水率可达 25%~45%,此时浆液在管道内容易分层堵管,阻碍施工效率。当水固比为 0.5 时,析水率随粉煤灰掺量的增加逐渐上升。当粉煤灰掺量为 20% 时,析水率为 4.44%,浆液稳定不易分层沉淀,最终确定浆液水固比为 0.5,粉煤灰掺量为 20%。

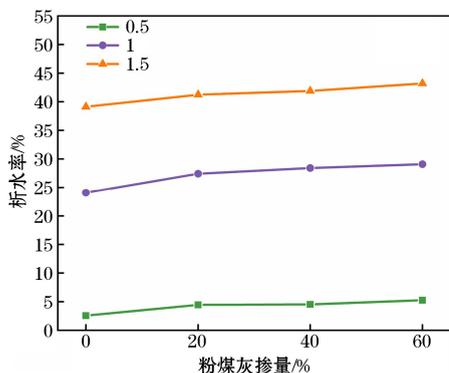


图 1 水固比和粉煤灰掺量对浆液 2 h 析水率的影响

2.1.2 HPMC 对浆液保水性的影响

水泥砂浆保水性是指浆液保全水分的能力。保水性差,不仅会使水泥砂浆在输送和存放过程中泌水离析,还会导致水泥失水开裂、水化不充分,从而降低力学性能。图 2 是不同 HPMC 掺量下浆液失水率情况。分析图 2 可知,HPMC 可明显提升浆液保水性,添加 0.2% HPMC 可将浆液失水率降低到 1% 以下。当添加量大于 0.4% 时,浆液失水率接近 0。高保水率限制了基质对材料中水分的吸收,使材料充分水化。

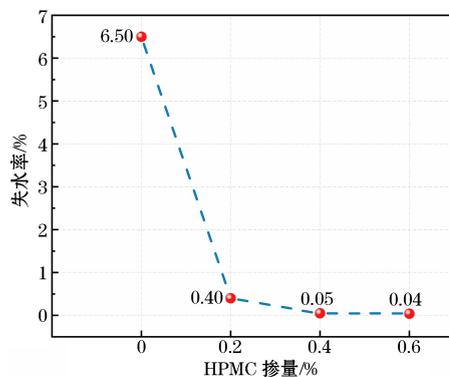


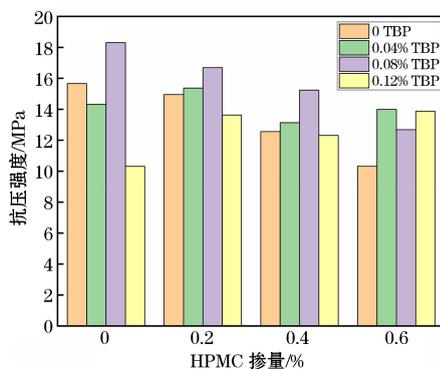
图 2 HPMC 掺量对浆液失水率的影响

2.1.3 HPMC 和 TBP 对涂层力学性能的影响

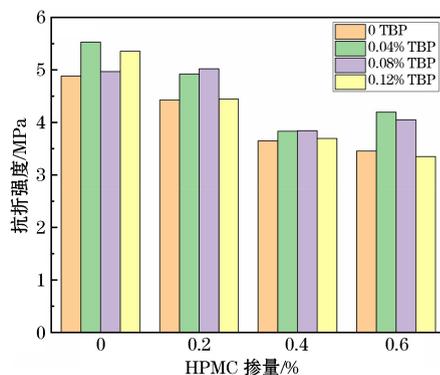
力学性能是衡量煤矿堵漏风材料密封性的重要指标。随着时间的推移,密封材料在矿压作用下容易产生裂隙,导致风流流向采空区,这就要求其需具

备一定的强度。由图 3(a)可知,纯水泥-粉煤灰试件(HPMC 和 TBP 掺量均为 0)抗压强度为 15.67 MPa。在不添加 TBP 时,试件的抗压强度随 HPMC 掺量的增加而逐渐降低。在添加 TBP 后,试件抗压强度大体呈现先增加后降低的趋势。在 HPMC 掺量为 0、TBP 掺量为 0.08% 时,试件抗压强度达到最高的 18.31 MPa;其次是掺加 0.2% HPMC 和 0.08% TBP 的试件,抗压强度为 16.70 MPa,相较于初始材料抗压强度提升了 6.57%。

由图 3(b)可知,在不添加 TBP 的情况下,试件的抗折强度随 HPMC 掺量的增加逐渐降低,且在掺量大于 0.4% 时更为明显,加入 TBP 后,抗折强度有不同程度的提高。纯水泥-粉煤灰试件的抗折强度为 4.88 MPa。试件不掺加 HPMC 和掺加 0.04% TBP 时抗折强度最高,达到 5.53 MPa;不掺加 HPMC 和掺加 0.12% TBP 的试件抗折强度为 5.35 MPa。掺加 0.2% HPMC 和 0.08% TBP 的试件,抗折强度为 5.02 MPa,相较于纯水泥-粉煤灰试件抗折强度提升了 2.87%。



(a) 抗压强度



(b) 抗折强度

图 3 不同 HPMC 和 TBP 掺量下试件 7 d 抗压、抗折强度

2.1.4 TBP 对堵漏风材料与煤接触角的影响

煤属于疏水性物质,其表面润湿性较差,一般煤

与水的接触角为 $60^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 。当堵漏风材料喷涂在煤层表面时,不易与煤结合,涂层与煤表面存在微小缝隙,涂层密封性降低。TBP 作为一种表面活性剂可以降低水的表面张力,降低溶液与煤的接触角,使涂层与煤界面缝隙变小。

图 4 为水和不同 TBP 掺量下的 TBP-HPMC 溶液与煤接触角变化图。图 4 中(a)、(b)、(c)、(d)分别为水、掺加 0.04% TBP、0.08% TBP 和 0.12% TBP 时溶液与煤的初始接触角截图。从图 4 可以看出,水与煤的初始接触角(时间为 0 s 时)为 80.66° 。当掺入 0.04% TBP 时,溶液与煤的初始接触角降低到了 70.4° ,仅降低了 10.26° ;TBP 掺量为 0.08% 和 0.12% 时溶液与煤的初始接触角分别降低了 21.83° 和 22.77° 。随着时间的推移,不同溶液与煤的接触角都在逐渐降低。但水与煤接触角降低幅度小,这与煤的疏水性相印证,需要掺加表面活性剂来解决这一问题。另外还可观察到,当掺加 0.08% TBP 和 0.12% TBP 时,接触角降低程度较大且降低幅度几乎相同。这是由于达到了临界胶束浓度,当掺入 TBP 的量大于临界胶束浓度时,胶束数量随之增加,但水的表面张力不再降低。

综合涂料的保水性、力学性能及其与煤的接触

角考虑得出,在 HPMC 掺量为 0.2%、TBP 掺量为 0.08% 时,改性涂层的综合性能最强。

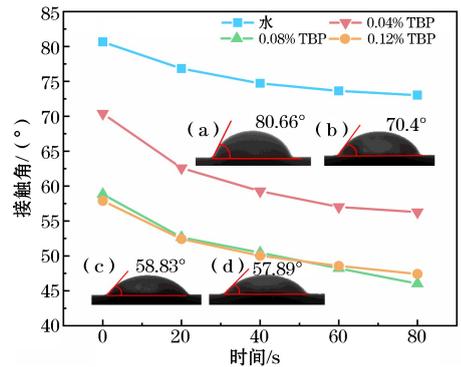
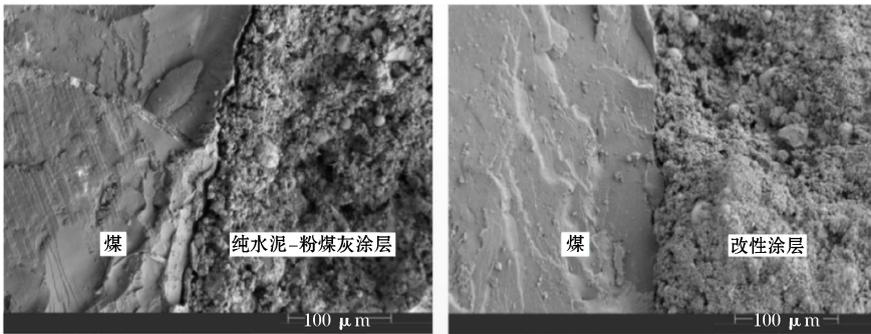


图 4 不同 TBP 掺量下接触角的变化

2.2 HPMC 与 TBP 对涂层结构与特性影响分析

2.2.1 HPMC 与 TBP 对涂层与煤界面形态影响

将少量煤破碎至 $1\sim 5$ mm 过筛,洗净干燥至恒重后,分别放置相同量的煤于两个试剂瓶中,轻轻摇晃使其致密。向试剂瓶中分别加入相同量的改性和未改性的涂层浆液,养护 7 d 后,将试剂瓶切割开。把样品破碎成小块,选取煤和涂层有黏连部分,用扫描电镜观察涂层与煤连接界面处的微观形态,如图 5 所示。



(a) 纯水泥-粉煤灰涂层与煤界面

(b) 改性涂层与煤界面

图 5 煤与涂层界面微观结构

由图 5 可以看到,纯水泥-粉煤灰涂层与煤块连接界面间有缝隙,这与上述煤的疏水性相对应,涂层不易与煤结合。二者之间有一定缝隙,在矿压作用下涂层容易开裂脱落,堵漏风效果不佳。图 5(b)中,加入 HPMC 和 TBP 后的改性涂层与煤界面连接紧密,几乎看不到缝隙。TBP 优化煤润湿性,降低了涂层与煤的接触角。HPMC 使涂层更具黏性的同时,其分子链中含有的大量羟基也可以和煤表面活性基团发生缩聚反应。二者共同作用使涂层与煤紧密结合,具有更强的密封性。

2.2.2 HPMC 与 TBP 对涂层水化过程的影响

图 6 为养护 7 d 后样品的 XRD 图像。由图 6 可知,样品主要物相包括钙矾石(Aft)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 、硅酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 简称为 C_3S)和硅酸钙水合物(C-S-H 凝胶),加入 HPMC 和 TBP 衍射峰的峰形状和位置上没有变化,没有新的物相产生。Aft、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 凝胶为水泥水化产物, SiO_2 和 C_3S 为水泥主要成分。对比发现,单掺 HPMC 时, C_3S 处形成小尖峰, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Aft 衍射峰相对较弱,对水泥水化产生了一定的抑制作用。

HPMC 和 TBP 共同加入后, SiO_2 和 C_3S 衍射峰明显减弱、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰尖锐突出, 晶相含量高, AFt 处也形成小尖峰。加入 TBP 使得浆液中部分气泡被消除, 水泥颗粒与水接触更充分。

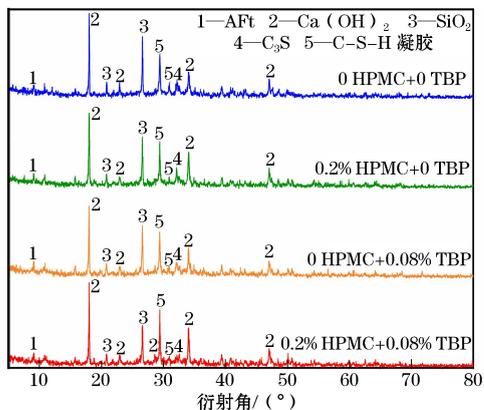


图 6 7 d 固化样品的 XRD 图像

通过 FT-IR 分析测定涂层官能团结构, 图 7 为 7 d 固化样品的 FT-IR 图。如图 7 所示, 两个样品主峰形状基本相同, 未发生位置偏移, 在 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 之间存在由分子间氢键和自由的羟基伸缩振动生成的强吸收峰, 水泥水化生成了大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。随着 HPMC 和 TBP 的加入, 吸收峰有一定收缩, HPMC 长分子链中含有的大量羟基可以与水分子形成氢键, 使得吸收峰变得平缓。 1640 cm^{-1} 附近出现较弱的 COO^- 键拉伸振动吸收峰, 表明样品水化过程中有少量碳酸盐产生。在 1420 cm^{-1} 附近为 $\text{Ca}-\text{O}$ 键拉伸振动产生的强吸收峰,

水泥水化时, CaO 的消耗、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 凝胶的生成均有可能影响吸收峰的变化。 1110 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的反对称伸缩振动峰, 其主要存在于 SiO_2 、 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 凝胶等物质中。

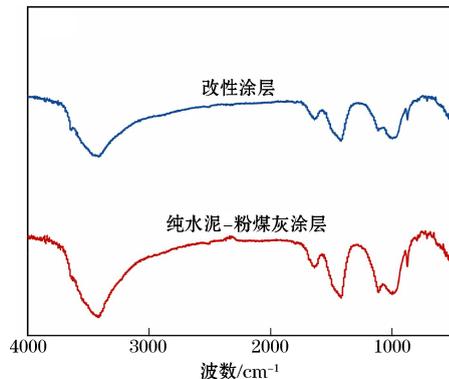
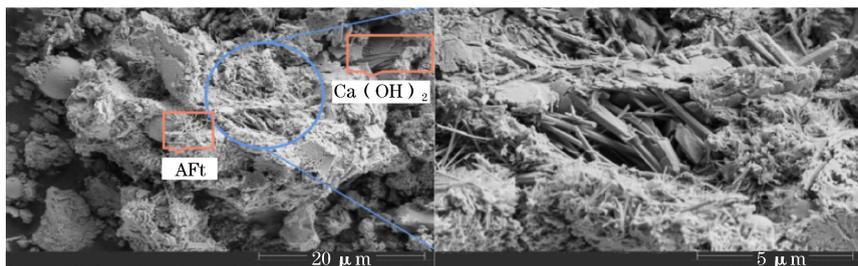
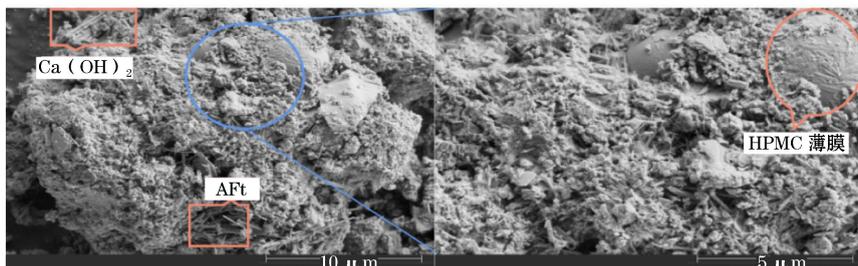


图 7 7 d 固化样品的 FT-IR 图像

图 8 为养护 7 d 样品 SEM 微观形貌图。由图 8 可以观察到, 球形颗粒 SiO_2 、板片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、针棒状 AFt 以及其他水化产物相互簇拥团状存在。纯水泥-粉煤灰涂层样品中棒状 AFt 和片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 排列混乱, 使样品形成较大孔隙, 未水化的 SiO_2 颗粒散落分布于水化产物中, 整体结构松散。加入 HPMC 和 TBP 改性后, SiO_2 颗粒表面附着一层网状 HPMC 薄膜。纤维素长分子链相互吸引缠绕, 形成网状薄膜结构, 附着在水泥颗粒和水化产物表面, 在各物质间起到黏接作用。水化产物紧密团结构围绕在水泥颗粒周围形成团聚体, 整体结构密实。



(a) 纯水泥-粉煤灰涂层样品



(b) 改性后涂层样品

图 8 养护 7 d 样品 SEM 微观形貌图像

2.3 HPMC 与 TBP 对涂层改性机理分析

HPMC 是纤维素醚的一种,属于高分子链状聚合物,其分子线状结构如图 9 所示。分子链中的羟基能与溶液中水分子形成分子内氢键和分子间氢键,提升材料保水性和黏性。

HPMC 与 TBP 二者协同作用机理如图 10 所

示。水泥遇水即刻发生水化反应,加入 HPMC 后,随着水化反应的进行,HPMC 长分子链在氢键作用下相互吸引缠结形成网状结构包裹在水泥颗粒和水化产物表面。具备黏性的网状结构不断缠绕运动使浆液中水泥颗粒与水化产物紧密团结在一起,在整个结构中起到“双面胶”的作用。

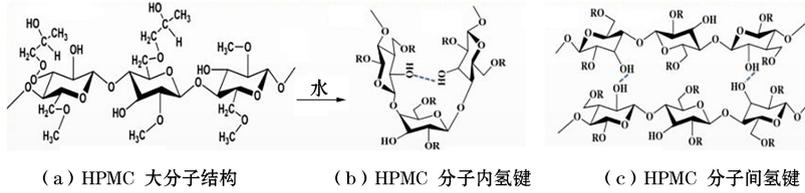


图 9 HPMC 分子及其氢键结构

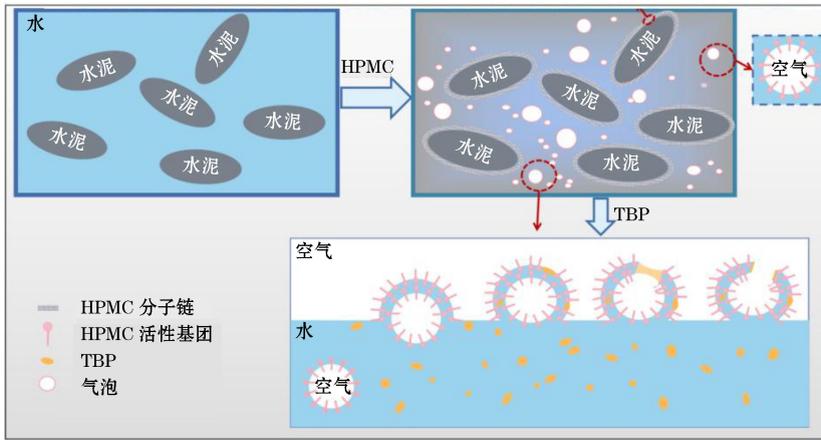


图 10 涂层改性机理示意

水泥与水一接触立刻开始水化,水泥浆在拌和过程中,空气被浆液包裹形成气泡,浆液中产生“气液”界面。HPMC 分子中含有疏水基团烷基和亲水基团羟基,两基团共同作用吸附于气液界面,形成一层吸附膜,保护气泡不易破裂,从而宏观表现为 HPMC 具有引气作用,力学性能降低。TBP 是疏水油,具有低的表面张力,微溶于水,可降低溶液表面张力,其分子结构如图 11 所示。TBP 磷酸 P(V) 结构具有很强的络合作用,容易被溶液表面吸附^[20]。由于马兰戈尼效应,TBP 向气泡膜表面吸附扩散,破坏气泡膜的弹性和稳定性,使气泡破裂起到消泡作用。同时浆液中加入 TBP 后,浆液表面张力降低,其与煤的接触角降低,起到润湿煤体的效果。

3 结论

本文研究了不同水固比及不同粉煤灰、HPMC 和 TBP 掺量对水泥-粉煤灰基堵漏风材料析水率、保水率、力学性能和涂层与煤接触角的影响,得出如下结论。

(1) 不同水固比对浆液析水率有较大影响,仅在水固比为 0.5 时,2 h 析水率低于 5%,浆液稳定不易析水沉淀。

(2) HPMC 能起到良好的保水作用,掺加 0.2% HPMC 可将浆液失水率降低到 1% 以下,当掺量大于 0.4% 时,浆液失水率接近 0。

(3) 综合考虑材料力学性能及其与煤接触角的大小,最终优选出 HPMC 和 TBP 最佳掺量分别为 0.2% 和 0.08%。材料 7 d 抗压和抗折强度分别可达到 16.70 MPa 和 5.02 MPa。TBP 可将涂层与煤的初始接触角降低至 58.83°。通过 SEM 观察涂层与煤界面微观形态发现,改性后涂层与煤界面缝隙明显缩小。

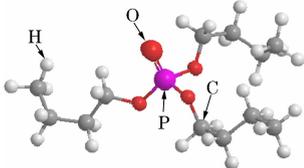


图 11 TBP 分子结构模型

(4) 通过 XRD、FT-IR 及 SEM 分析得出, HPMC 中的烷基基团会使得浆液在搅拌时形成气泡,抑制水泥水化。加入低表面张力的 TBP 后气泡破裂减少,水泥颗粒与水更充分接触。HPMC 长分子链在氢键作用下形成网状结构附着于水泥颗粒和水化产物表面,使涂层内部结构更紧密团聚。HPMC 与 TBP 可优势互补,协同作用于水泥-粉煤灰基堵漏风材料中。

参考文献(References):

[1] 骆大勇,秦汝祥,刘振.基于数值分析的煤炭自燃临界温度计算方法研究[J].矿业研究与开发,2022,42(10):132-136.

[2] 秦波涛,仲晓星,王德明,等.煤自燃过程特性及防治技术研究进展[J].煤炭科学技术,2021,49(1):66-99.

[3] 张子军,李正.浅埋深煤层采空区自燃危险区判定及防治技术[J].煤矿安全,2023,54(8):52-57.

[4] 刘红威,刘树锋,陈黎明,等.切顶沿空留巷采空区自燃带分布特征及喷涂堵漏防灭火技术[J].采矿与安全工程学报,2022,39(3):624-633.

[5] 曹凯.综放回撤面火区治理技术研究[J].煤炭技术,2020,39(11):109-111.

[6] 解文圣.粉煤灰基密封涂料的分散性、流变性与固化过程研究[D].太原:山西大学,2020.

[7] 张农,魏群,吴建生.煤矿巷道喷涂涂膜技术及适用性[J].煤炭科学技术,2022,50(1):78-85.

[8] 徐伏,冯云晓.聚氨酯材料在煤矿生产中的应用分析[J].化工管理,2020(33):44-45.

[9] 徐叶.矿用聚氨酯材料放热致灾成因及控制[D].北京:煤炭科学研究总院,2019.

[10] 张昊,胡相明,王伟,等.黄原胶和氧化镁改性黏土-水泥基新型喷涂堵漏风材料的制备及特征[J].煤炭学报,2021,46(6):1768-1780.

[11] 林明磊,刘建国,金龙哲,等.复合表面活性剂对疏水煤体协同润湿效应研究[J].煤矿安全,2023,54(4):1-10.

[12] 秦波涛,蒋文婕,史全林,等.矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展[J].煤炭科学技术,2023,51(1):329-342.

[13] 徐玲琳,杨肯,穆帆远,等.纤维素醚对硫铝酸盐水泥浆体水组分及水化产物演变的影响[J].材料导报,2022,36(10):57-62.

[14] 唐明,李晓明.羟丙基甲基纤维素对水泥基材料的改善效应[J].混凝土,2009(10):50-52.

[15] 赵跃奇,彭振斌,刘良平,等.高抗硫酸盐水泥稳定浆液的研究与应用[J].水资源与水工程学报,2014,25(6):176-178+183.

[16] 朱艳梅,张翼,蒋正武.羟丙基甲基纤维素对 3D 打印砂浆性能的影响[J].建筑材料学报,2021,24(6):1123-1130.

[17] 刘鹏飞,兰明章,项斌峰,等.羟丙基甲基纤维素醚对机喷水泥砂浆性能的影响[J].新型建筑材料,2016,43(7):49-52.

[18] 林明磊,刘建国,金龙哲,等.复合表面活性剂对疏水煤体协同润湿效应研究[J].煤矿安全,2023,54(4):1-10.

[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] 徐斌,董书宁,徐路路,等.水泥基注浆材料浆液稳定性及其析水规律试验[J].煤田地质与勘探,2019,47(5):24-31.

Study on the Properties of New Sprayed Gas-Sealing Material Modified by Cement-Fly Ash in Mine

WANG Tong¹, MENG Xiangbao^{1,2,3}, ZHANG Yansong¹, LIU Li¹, WU Yang¹, SHI Lei¹, WU Qiyan¹

(1.College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of

Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

2.Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control, Qingdao, Shandong 266590, China;

3.Qingdao Intelligent Control Engineering Center for Production Safety Fire Accident, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: Spontaneous combustion of coal in goaf is one of the major disasters faced in coal mining. It not only wastes coal resources, causes significant economic losses, but also leads to accidents and casualties. To minimize the leakage of oxygen into the goaf, gas-sealing materials are frequently sprayed on the coal wall adjacent to the goaf, aiming to seal the coal wall cracks generated by mining activities. A new type of sprayed gas-sealing material was prepared by modifying cement-fly ash as matrix materials with hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and tributyl phosphate (TBP). The effects of different contents of HPMC and TBP on the coating properties were derived from the water precipitation rate tests, water retention rate tests, mechanical strength tests and contact angle tests of cement-based material and coal interface. The tests results show that the best comprehensive performance of the material can be achieved when the water-solid ratio is 0.5, the content of fly ash is 20%, the content of HPMC is 0.2% and the content of TBP is 0.08%. When the water precipitation rate of the slurry is lower than 5%, the 7 d compressive strength and flexural strength of the material can reach 16.70 MPa and 5.02 MPa, respectively, which are increased by 6.58% and 2.87% compared with the pure cement-fly ash material. After modification, the initial contact angle between the slurry and the coal is reduced by 21.83°. Finally, the effect of admixtures on the hydration mechanism and microstructure of cement was derived from X-ray diffraction analysis, Fourier infrared spectrum analysis and scanning electron microscope analysis.

Key words: New sprayed gas-sealing material, Spontaneous combustion in goaf, Cement-fly ash based material, Hydroxypropyl methyl cellulose, Tributyl phosphate