

水灰比和粉煤灰对静态破碎剂反应温度影响研究

张嘉勇¹, 关联合², 张新双², 张文彬¹, 艾子博¹

(1. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210; 2. 开滦(集团)有限责任公司
技术中心, 河北 唐山 063000)

摘要: 静态膨胀剂致裂增透可以解决高瓦斯低渗透性煤层的瓦斯治理难题。为避免膨胀剂水化反应温度过高导致煤层自然发火, 探究了膨胀材料的水化温度随时间的变化规律, 分析了水灰比和粉煤灰掺料对水化反应温度影响。结果表明: 在水温和气温一定时, 随水灰比的增大, 最高反应温度和最大升温速率逐渐降低, 到达温峰所需时间增长; 相同水灰比条件下, 随着粉煤灰掺量的增加, 反应的升温速率和温度峰值减小, 并延长了反应所达到最高温度的时间。

关键词: 水灰比; 粉煤灰; 静态破碎剂; 反应温度; 低渗透煤层

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.035

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0173-05

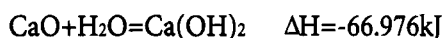
我国 70% 以上煤系地层属于低渗透煤层, 其渗透率变化范围为 0.002 ~ 16.17 mD, 平均为 1.273 mD^[1-2]。煤层增透是解决高瓦斯低透气性煤层瓦斯治理难题主要技术措施之一。膨胀致裂增透是一种新型的煤层增透技术, 主要通过合理布置钻孔, 将膨胀剂注入钻孔中, 依靠其产生的 30 ~ 50 MPa 膨胀力促使煤岩体致裂^[3-7]。它还具有使用安全、操作简单、无噪声、廉价、来源广等优点^[8]。但其水化反应过程中会产生大量热, 钻孔内积聚热量会造成某一局部温度过高, 容易诱导煤层自然发火。为了降低水化反应过程释放的热量, 许多学者进行了研究。卢飞峰人等对硅酸盐水泥中加入缓凝型减水剂和粉煤灰进行研究, 结果发现缓凝型减水剂能够减缓水泥水化放热的过程; 粉煤灰也能显著的降低水泥水化产生的热量^[9]。杨建明等研究了缓凝剂硼砂对磷酸镁水泥水化硬化特性的影响, 发现硼砂在水化过程中能够吸热, 降低反应过程中释放的热量^[10]。黄学辉等人研究了粉煤灰、矿渣、DN-5 型减水剂、糖蜜缓凝剂和 Na₂SO₄ 早强剂等外加剂对水泥水化热的影响, 认

为除 Na₂SO₄ 早强剂有提高水泥水化热外, 其余的外加剂皆能不同程度降低水化反应热^[11]。

本文通过对不同水灰比和粉煤灰掺量进行水化反应温度测定试验, 为实施高瓦斯低渗透煤层膨胀致裂增透技术时, 配制合理温度的膨胀剂提供了借鉴意义。

1 无声破碎剂水化反应机理

破碎剂水化反应化学公式如下,



基于 B·B·奥新在 A·A·巴依科夫胶凝物质硬化理论的基础上提出磨细生石灰硬化理论, 将其硬化过程分为溶解期、胶化期、凝聚期、结晶期、干燥期和碳化期, 而且其硬化过程的六个时期同时交错进行^[12]。

通过试验现象及数据分析可将水化反应温度变化分为四个阶段: 第一阶段为温度缓慢升高阶段, 这时期主要包括溶解、凝聚和结晶, 使拌合物硬化; 第二阶段为反应温度快速升高阶段, 原因是 Ca(OH)₂ 到达其溶液饱和浓度后不能继续溶

收稿日期: 2018-10-23; 改回日期: 2018-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (51374089); 河北省自然科学基金资助 (E2016209249)

作者简介: 张嘉勇 (1977-), 男, 博士, 主要研究方向为矿井瓦斯防治。

解, 会直接以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 胶体形式析出, 并释放大
量热; 第三阶段为缓慢升温阶段, 到达 100°C 左右
时, 水蒸气气化后带走一部分热量, 从而降低升
温速率, 直至到达最高反应温度; 第四阶段为降
温阶段, 反应温度升到最高后, 反应不在放热,
温度开始逐渐降低^[13]。

2 试验设计

2.1 试验材料及装置

试验中所用的材料及装置主要包括: 无声破
碎剂、粉煤灰、MIK210B 型温度记录仪、保温装置、
天平、搅拌棒、烧杯 (200 mL)。其中无声破碎
剂的主要成分见表 1。

表 1 无声破碎剂主要成分 /%
Table 1 Main components of SCA

氧化钙	三氧化 二铝	三氧化 二铁	三氧 化硫	二氧 化硅	氧化镁	其他
85.3	0.815	2.92	1.46	2.86	0.917	5.728

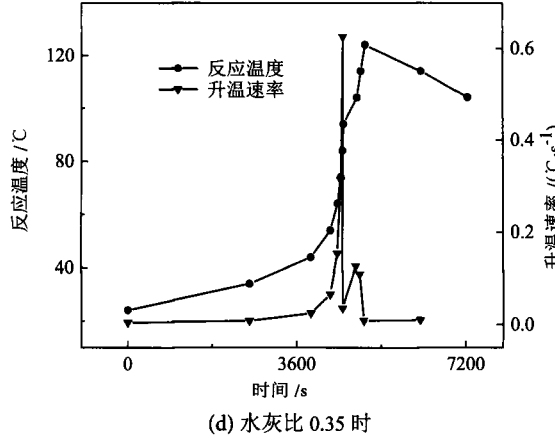
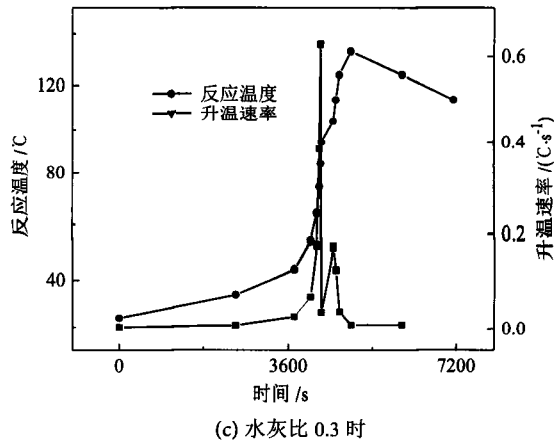
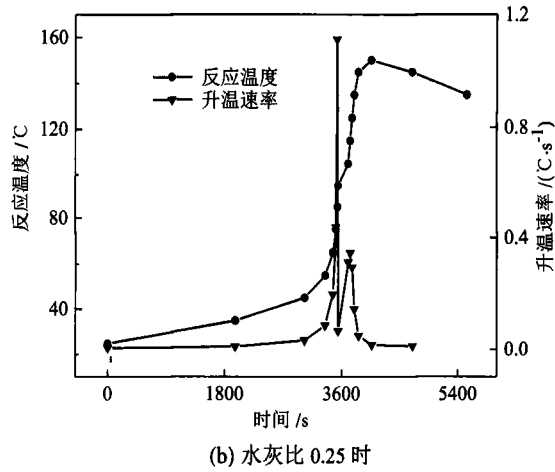
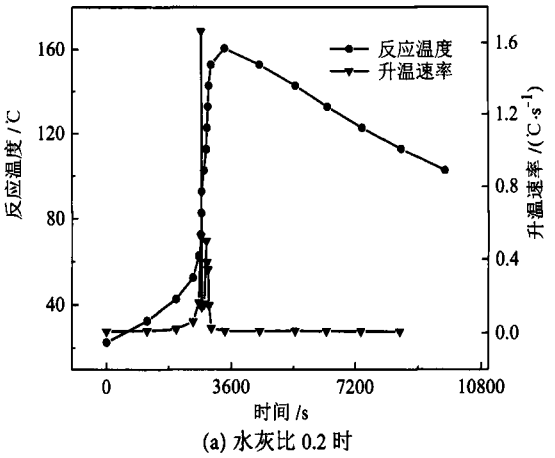
2.2 试验方案及过程

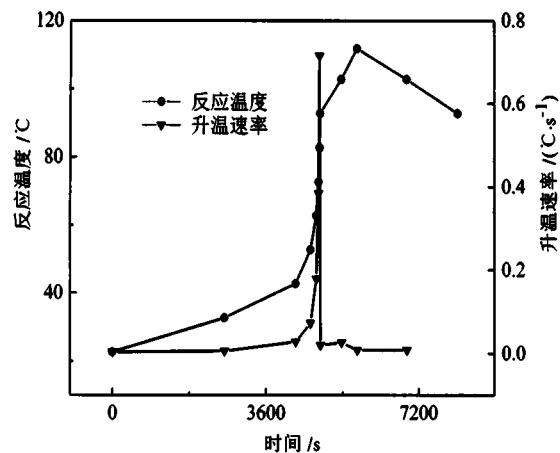
首先进行不同水灰比试验, 将水剂比分为 0.2、
0.25、0.3、0.35、0.4 等 5 种情况, 进行水化反应温
度监测试验; 然后选取水灰比为 0.35, 把外加剂粉
煤灰分为 5%、10%、20% 和 40% 等 4 种情况, 进
行反应温度测定试验。

实验室温度在 19°C 左右, 按试验方案称量混
合后共 300 g 膨胀材料放入保温装置, 然后把水倒
入其中, 用玻璃棒均匀搅拌后, 将与记录仪相连
Pt-100 引线式温度探头通过盖口预留孔插入到搅拌
后的膨胀剂中。试验装置采用 MIK 210B 型温度记
录仪, 实时记录膨胀材料水化反应温度随时间的
变化情况。

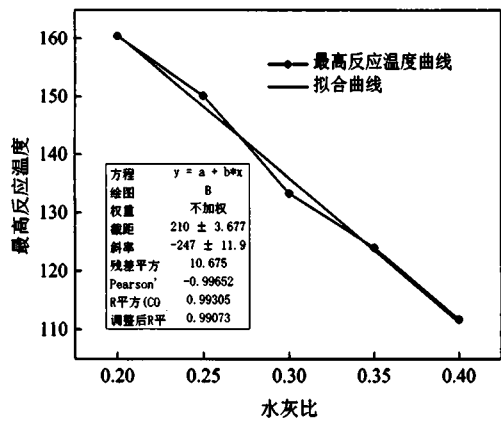
3 试验结果及分析

3.1 不同水灰比时, 水化反应温度测温试验





(e) 水灰比 0.4 时



(f) 不同水灰比与最高反应温度关系

图1 不同水灰比试验结果

Fig.1 Testresults of different water-cement ratios

表2 不同水灰比反应温度峰值及时间

Table 2 Peak temperature and time of reaction of different water-cement ratios

水灰比	膨胀材料 质量/g	最高反应 温度/°C	到达最高温 度所需时间/s	最大升温 速率/°C/s
0.20	300.0	160.4	3699	1.67
0.25	300.0	150.1	4063	1.11
0.30	300.0	133.3	4939	0.63
0.35	300.0	124.0	5030	0.59
0.40	300.0	111.7	5747	0.53

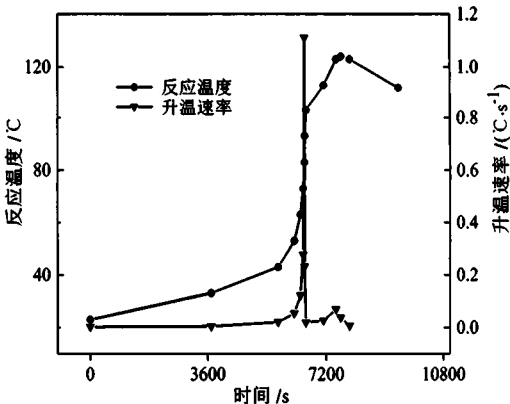
从图1中(a)~(e)可以看出,静态破碎剂反应产生的温度随时间的变化趋势大体一致,其反应最高温度随着水灰比的增大而逐渐降低,其升温速率随水灰比的增大而减小。当反应温度低于60℃时,不同水灰比的膨胀材料,其升温速率基本在0~0.2℃/s之间;当反应温度在60~80℃时,其升温速率基本保持在0.2~0.4℃/s,水化反应开始从缓慢向剧烈进行,在剧烈反应中释放水化热远远高于过程中散发的热量,造成大量热积聚,致使升温速率增大。在反应温度80~100℃范围时,其升温速率突增,由于水灰比的不同,导致最大升温率

也存在着差异,其主要原因可能是膨胀剂中的水自身吸收了反应释放的一部分水化热,加速硬化体内部水蒸气分子热运动,导致高速运动的水分子撞击硬化体内部表面产生的压力大于硬化物质的粘结力,并出现喷孔现象,从而带走大量的热,随后升温速率快速降低。到达100℃沸点时,造成大量水汽排出,持续一段时间后,内部剩余的水继续进行水化反应,升温速率再次小幅度增大,直至完全反应,到达水化反应温度的峰值,开始进入到降温过程。

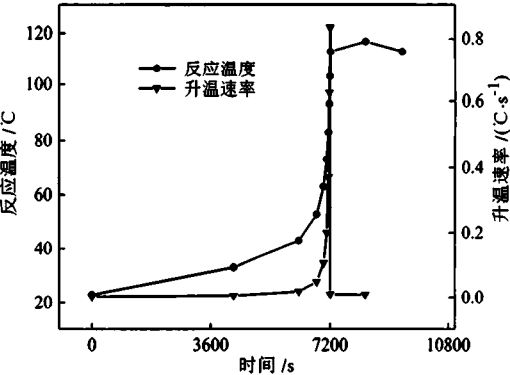
为了更直观的进行不同水灰比下水化反应温度峰值的对比分析,列出试验数据中水化反应最高温度及到达温度峰值所需时间(表2)。

同时为了进一步对温度与水灰比之间的规律性探究,将表中水灰比与最高温度数据绘制成图并进行线性拟合,见图2(f)。

从图1(f)中可看出,水灰比与水化反应最高温度存在着线性关系,其拟合方程为 $y=211-247x$,其相关性系数 $R_2=0.99305$,表明回归直线对观测值的拟合程度非常高。因此,可以通过试验数据基础上拟合的方程进行其它水灰比情况下膨胀剂水化温度的峰值预测。随着水灰比的增大,水化反应温度峰值呈线性递减。



(g) 5% 粉煤灰掺量



(h) 10% 粉煤灰掺量

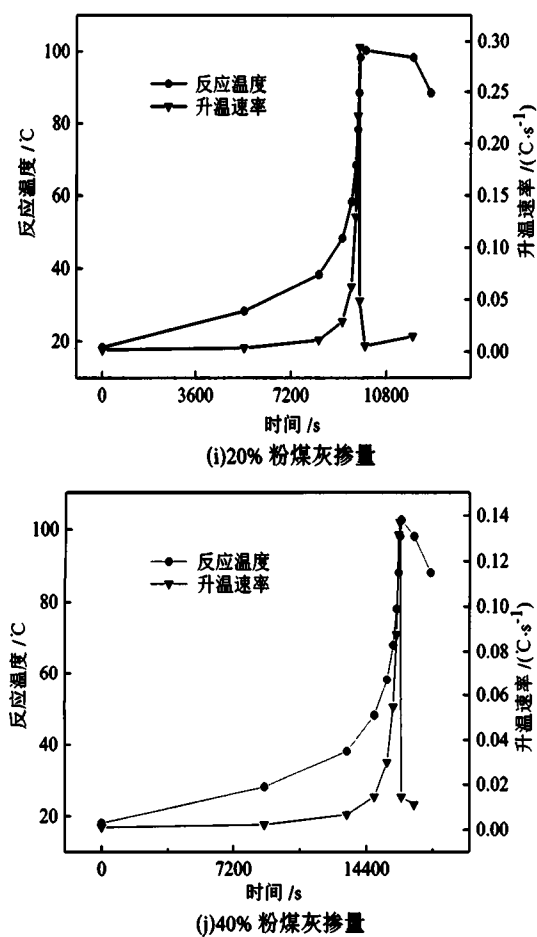


图 2 不同粉煤灰掺量的试验结果
Fig.2 Test results of different fly ash contents

从图 2 (g) ~ (j) 中可以看出，不同粉煤灰掺量的水化反应温度与升温速率曲线变化趋势大体相同，随着粉煤灰掺量的增加，无声破碎剂的最高反应温度先降低后升高，并且延长了温峰与升温速率峰值到达的时间；其升温速率随粉煤灰掺量的增加而减小。究其原因主要是粉煤灰掺量的增加，分散了破碎剂中的氧化钙颗粒，随着反应的进行，粉煤灰也开始加入反应，随着 CH 开始频繁的与粉煤灰颗粒接触，并与之反应生成 CSH 凝胶，逐渐包裹住氧化钙颗粒，形成一层保护膜，阻止氧化钙与水接触反应，其过程释放的热量远小于氧化钙与水反应所释放的热量，此外，形成 CSH 凝胶的时间也较长，证明了升温速率和温峰滞后这一现象。

表 3 不同粉煤灰掺量反应温度峰值及时间

Table 3 Peak temperature and time of reaction of different content of fly ash

破碎剂 质量/g	粉煤灰掺 质量/g	最高反应 温度/℃	到达最高温度 所需时间/s	最大升温速 率℃·S ⁻¹
285	15	124.0	7636	1.11
270	30	117.0	8258	0.83
240	60	100.3	10001	0.29
180	120	102.6	16291	0.13

通过对表 3 中的数据分析，5% 掺量粉煤灰，最高反应温度为 124℃，在 90~100℃ 时的升温速率最大，其值为 1.11℃/s，到达温峰的时间约为 2.1h；10%、20% 和 40% 掺量的粉煤灰与之相比，最高反应温度分别降低了 5℃、23.7℃ 和 21.4℃；其最大升温速率分别为 0.83℃/s、0.29℃/s 和 0.13℃/s；到达温峰所需时间分别约为 2.29h、2.78h 和 4.53h。通过上述分析可得，粉煤灰掺量为 20% 时，其降温效果较佳，且到达温峰所需时间较为合理。

4 结 论

- (1) 在水温和气温相同的情况下，无任何外加剂的无声破碎剂 40~50℃ 时水化反应的升温速率突然变大，当到达 80~90℃ 温度段时，其升温速率最大，而且随着水灰比的增大，水化反应的最高温度呈线性递减关系。
- (2) 在相同水灰比条件下，一定范围内，随着粉煤灰掺量的增加，反应最高温度有所降低，水化反应各温度段的升温速率降低，而且延长了最高水化反应速率和温峰所到达的时间。比较分析得出，不同粉煤灰掺量的膨胀材料，20% 粉煤灰掺量时其最高反应温度最低，降温效果明显。

参考文献：

[1] 张子敏. 瓦斯地质学 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2011.

[2] 王兆丰. 我国煤矿瓦斯抽放存在的问题及对策探讨 [J]. 焦作工学院学报: 自然科学版, 2003,22(4):241-246.

[3] 谢雄刚, 陈学习, 刘锦伟. 静态膨胀生裂增透作用原理及影响因素研究 [J]. 煤矿安全, 2015,46(2):21-24.

[4] 谢雄刚, 陈学习, 刘锦伟, 等. 静态膨胀剂膨胀开裂突出煤层的测试研究 [J]. 煤炭学报, 2016,41(10):2620-2625.

[5] 李登平, 张嘉勇, 王晟硕, 等. 基于膨胀剂的二次封孔装置设计方案 [J]. 山西煤炭, 2018,38(5):55-57.

[6] 张嘉勇, 崔啸, 周凤增, 等. 煤层钻孔静态爆破致裂半径数值模拟 [J]. 煤矿安全, 2017,48(12):146-149.

[7] 张嘉勇, 崔啸, 郭达, 等. 基于静态压裂的瓦斯排放钻孔间距的数值模拟 [J]. 中国矿业, 2017,26(3):98-102.

[8] 王知深, 王海亮. 静态破碎技术在坚硬岩质矿井开挖中的应用 [J]. 爆破, 2013,30(3):58-61.

[9] 卢飞峰, 吴勇, 甘莉芬, 等. 掺粉煤灰和不同外加剂对水泥水化放热过程的影响 [J]. 材料导报 B: 研究篇, 2011,25(3):124-126,142.

[10] 杨建明, 钱春香, 焦宝祥, 等. 缓凝剂硼砂对磷酸镁水泥水化硬化特性的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2010,28(1):31-35,75.

[11] 黄学辉, 郑健, 马保国. 外加剂对水泥净浆水化热的影响 [J]. 武汉理工大学学报, 2003,25(1):26-29.

[12] 游宝坤. 静态爆破技术 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2008.

[13] 马冬冬, 马芹永, 袁璞. 气温和水温对静态破碎剂膨胀性能影响的试验分析 [J]. 爆破, 2014,31(4):124-128.

(下转至 106 页)

- [4] 王越. 新疆某铁铅锌多金属矿工艺矿物学研究 [J]. 矿产综合利用, 2013(3):64-66.

[5] 方明山. 云南某铅锌矿矿石工艺矿物学研究 [J]. 矿冶, 2011(1):15-18.

[6] 叶小璐. 广东某地铁铜锌多金属矿石工艺矿物学研究 [J]. 矿冶工程, 2011(2):54-56.
- [7] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律 [J]. 矿物学报, 2009, 29(4):471-480.

[8] 吕昶良, 邓明国, 胡伟. 云南镇康芦子园铅锌矿成矿条件及赋存规律研究 [J]. 地质找矿论丛, 2013, 28(4):529-534.

Study on Process Mineralogy of a Lead-zinc Ore in Guizhou Province

Hui bo, Wang Yue, Chen wei, Liang Youwei, Wang Xiaohui

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The process mineralogy characteristics of a lead-zinc mine in Guizhou were studied by means of mineral phase microscope, X-ray fluorescence spectrometry(XRF), SEM and EDS. The chemical analysis results of the crude ore show that the main elements in the ore that can be beneficiated and recovered are lead, zinc and sulfur, with grade of 2.767%,7.818% and 18.276% respectively. Rock ore identification results show that the main metal minerals are pyrite, galena and sphalerite, with mineral contents of 25.88%, 3.18% and 11.70% respectively. The grain size characteristics of mineral dissemination indicate that pyrite in metal minerals has a larger grain size, followed by sphalerite and galena. Pyrite, sphalerite and galena are often closely linked, and a small part of galena is distributed in calcite in a sparse disseminated structure. The results of element equilibrium distribution showed that the equilibrium coefficients of lead and zinc reached 99.31% and 98.93% respectively, and the occurrence regularity of lead and zinc in the test ore was basically found out.

Keywords: Lead-zinc ore ; Process mineralogy; Occurrence state; Ore

////////////////////////////////////
(上接 176 页)

Effect of Water-cement Ratio and Fly Ash on Reaction Temperature of Static Expansive Agent

Zhang Jiayong¹, Guan Lianhe², Zhang Xinshuang², Zhang Wenbin¹, Ai Zibo¹

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;2. Technology Center Kailuan (Group) Corporation Ltd., Tangshan,Hebei, China)

Abstract: The method of static expanding expansion and cracking technology can be used to solve difficult problem of gas control in high gas and low permeability coal seam. In order to avoid the hydration reaction temperature too high lead to spontaneous combustion of coal seam, we study the hydration of expansive agent temperature variation law with time and analysis the water cement ratio and the admixture of coal ash on hydration reaction temperature .The results show that, on certain air temperature and water temperature, with the increase of water-cement ratio, the maximum reaction temperature and the maximum heating rate gradually decrease, and the time required to reach the temperature peak increases; under certain conditions of water-cement ratio, with the increase of fly ash amount, the heating rate and temperature peak of the reaction decreased, and the maximum temperature of the reaction was prolonged.

Keywords: Water cement ratio; Coal ash; Static cracking agent; Reaction temperature; Low-permeability coal bed