

张辛亥, 胡震, 薛韩玲, 等. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性防灭火膏体流变特性研究[J]. 矿业安全与环保, 2020, 47(6): 54-58.

DOI: 10.19835/j.issn.1008-4495.2020.06.010

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性防灭火膏体流变特性研究

张辛亥^a, 胡震^a, 薛韩玲^b, 张国伟^a, 李经文^a, 尚治州^a

(西安科技大学 a. 安全科学与工程学院; b. 能源学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 为了研究阻燃材料氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对改性粉煤灰膏体防灭火剂流变特性的影响, 采用黏度计及塌落桶对改性后的多种配比的粉煤灰膏体的表观黏度、屈服应力、塌落度、扩展度及泌水率等流变参数进行检测, 结果表明: 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数(1%~5%)的增加, 膏体体系内部的颗粒质量分数增加, 膏体的表观黏度和屈服应力都有明显提高; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能够吸附更多的游离水, 导致膏体的塌落度、扩展度和泌水率相应减小, 膏体不易失去水分, 不发生沉淀、龟裂等; 在粉煤灰质量分数为60%~65%, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数小于3%时, 能够保证防灭火膏体流变特性, 同时可增强保水性, 减小颗粒团聚和絮凝, 使其不易发生离析和沉淀; 当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数大于4%时, 膏体泌水率小于1.5%的规定值, 使其失去膏体特性。

关键词: 防灭火; 粉煤灰; 复合添加剂; 氢氧化镁; 改性膏体; 流变特性; 表观黏度; 屈服应力

中图分类号: TD75⁺2.2

文献标志码: A

文章编号: 1008-4495(2020)06-0054-05

Study on rheological properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ modified fire prevention paste

ZHANG Xinhai^a, HU Zhen^a, XUE Hanling^b, ZHANG Guowei^a, LI Jingwen^a, SHANG Zhizhou^a

(a. College of Safety Science and Engineering;

b. College of Energy, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to explore the influence of flame retardant magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) on the rheological properties of the fire-fighting agent of modified fly ash paste, the rheological parameters such as apparent viscosity, yield stress, slump, expansion and bleeding rate of modified fly ash paste of various proportions were measured by viscosity meter and collapse barrel. The results show that with the increase of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mass fraction (from 1% to 5%), the particle mass fraction in the paste system increase, and the apparent viscosity and yield stress of the paste increase significantly; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ can absorb more free water, resulting in the slump, expansion and bleeding rate of the paste are correspondingly reduce, the paste does not easily lose moisture and precipitates, cracks, etc.; when the mass fraction of fly ash is from 60% to 65% and the mass fraction of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is less than 3%, the rheological properties of fire-fighting paste can be guaranteed, enhancing the water retention property and reducing agglomeration and flocculation of particles, and make it difficult to isolate and precipitate; when the mass fraction of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is greater than 4%, the paste bleeding rate is less than the specified value of 1.5%, which makes it lose the paste characteristics.

Keywords: fire prevention; fly ash; compound additive; magnesium hydroxide; modified paste; rheological property; apparent viscosity; yield stress

粉煤灰由于成本低且与水泥等材料拌和会表现出一定的活性, 可通过微集料效应改变其形成浆

体的流变性, 因而在国内外矿山充填中被广泛应用^[1-9]。

粉煤灰膏体流变性的改变可通过对减水剂、泵送剂等的调节实现^[10-13]。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是一种较为常见的阻燃剂, 用于煤矿防灭火充填堵漏的具有阻燃性能的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 被用以改变粉煤灰膏体流变性的研究并不多见。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 自身难溶于水, 不会对环

收稿日期: 2019-10-25; 2020-08-28 修订

作者简介: 张辛亥(1971—), 男, 陕西西安人, 博士, 教授, 主要从事煤田防灭火方面的科研与教学工作。E-mail: zhangxinh71@126.com。

境产生负面影响,并且其自身化学特性明显,所需添加量少,取材方便^[14-16]。鉴于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的上述优势,笔者以成本低、来源广、浆液黏度较好、不易发生沉淀且易于流动的粉煤灰为膏体骨料,研究 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对膏体防灭火剂的流变性能的影响。

1 实验材料及基本特征

本次防灭火膏体流动性测试实验所用材料主要包括骨料粉煤灰、复合添加剂、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等。

复合添加剂由水玻璃、聚丙烯酰胺、复合膏体剂以等比例混合组成。复合添加剂占膏体总质量的0.06%。

1.1 工业分析

应用5E-MAG6700型全自动工业分析仪对巩义电厂粉煤灰进行工业分析,结果如表1所示(表中数据为质量分数)。

表1 巩义电厂粉煤灰工业分析结果 单位:%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	烧失量
53.4	24.4	10.3	7.1	2.4	0.7	3.3

1.2 粒径分布

采用LS13320型激光粒度仪,在室温条件下测试粉煤灰粒径分布,结果如图1所示。

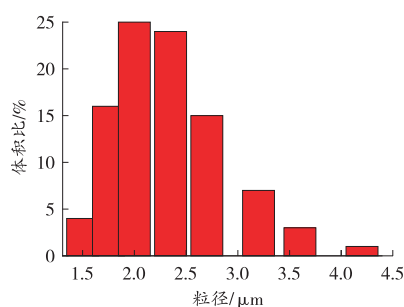
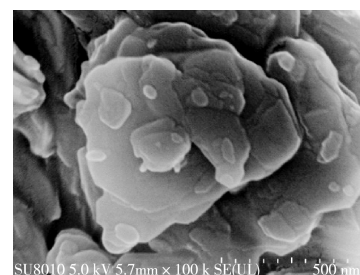


图1 粉煤灰粒径分布图

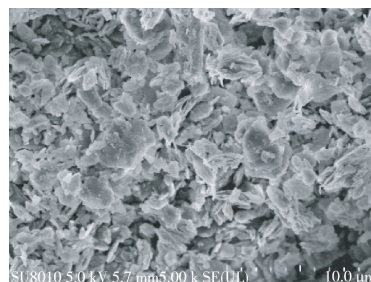
由图1可见,样品经超声分散后进行测试,粒子直径主要集中分布在一个范围,即 $2.0\ \mu\text{m}$ 附近。样品平均粒径为 $2.6\ \mu\text{m}$,样品粒径在 $1.6\sim 2.8\ \mu\text{m}$ 内时所占的体积比最大,约占到总数的79%。

1.3 形貌分析

应用JSM-IT300扫描电子显微镜(SEM)对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的表观形貌进行测试,结果如图2所示。图2(a)为粒径 $500\ \text{nm}$ 的单颗粒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 放大100 000倍的颗粒形貌图,图2(b)为粒径 $10\ \mu\text{m}$ 的单颗粒 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 放大5 000倍的颗粒形貌图。



(a) 100 000 倍



(b) 5 000 倍

图2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌图

由图2可知,在5 000倍放大率下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒形貌均以豆状等不规则颗粒形状呈现;在100 000倍放大率下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒以不规则的团聚体状态呈现,且其表面粗糙、形状不规则。

2 性能测试

2.1 黏度实验

采用SNB-2型黏度测试仪对防灭火膏体的黏度进行检测,其测量范围为 $1\sim 106\ \text{MPa}\cdot\text{s}$,标配1~4号转子,转子转速分别为1.5、3.0、6.0、12.0、30.0、60.0 r/min,测量精度为 $\pm 2\%$ (牛顿流体)。SNB-2型黏度测试仪如图3所示。



图3 SNB-2型黏度测试仪

其测试过程为:配制黏度测试仪所规定的一定高度和体积的待测溶液,将匹配型号的转子安装在黏度测试仪上,并置于待测浆液或膏体剂中;启动黏度测试仪并使其旋转,每隔一定时间记录一次黏度值,直至黏度不再变化^[17]。

2.2 塌落度及扩展度实验

圆柱塌落实验采用自制的测试仪器,如图4所示。

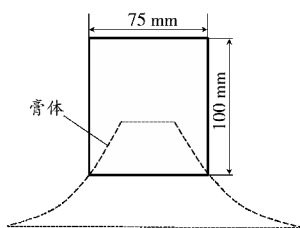


图4 圆柱塌落实验仪器示意图

圆柱形塌落桶直径为75 mm,高为100 mm。实验时将粉煤灰膏体倒入塌落桶中,然后立即提起塌落桶离开测试面,使膏体完全脱离塌落桶即可,粉煤灰膏体自由落下,测量其塌落度及扩展度^[18]。

3 实验结果与分析

3.1 流变特性

3.1.1 表观黏度

在研究 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对粉煤灰膏体黏度的影响时,设定粉煤灰的质量分数为60%、65%、70% 3个规格;复合添加剂的质量分数为0.06%; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数为1%、2%、3%、4%、5%等5个水平,并设立质量分数为0作为空白对照实验。黏度随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的变化情况如图5所示。

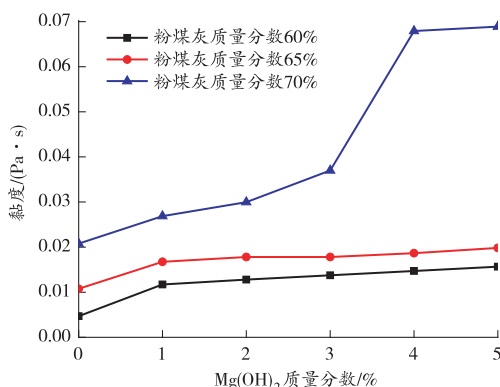


图5 黏度随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的变化曲线

由图5可知,黏度随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的增大而呈现出不同的增长趋势。

由爱因斯坦公式可知含颗粒流体的黏度与颗粒体积分数之间的关系,见式(1):

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\varphi) \quad (1)$$

式中: η 为颗粒流体的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; η_0 为不含颗粒流体的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; φ 为颗粒的体积分数, %。

当粉煤灰质量分数为60%、65%时,与不添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相比,添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后其黏度会有小幅度增加,这归因于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的增加使得膏体剂中颗粒的体积分数增大,从而导致粉煤灰膏体的黏

度有所增加。当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数持续增大时,粉煤灰膏体的黏度呈现缓慢增大趋势,黏度的变化与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数变化的趋势相一致。

但当颗粒的体积分数较大时,爱因斯坦公式则变为牛顿推导公式,见式(2):

$$\eta = \eta_0 (1 - A\varphi)^{-2.5} \quad (2)$$

式中 A 为高质量分数流体的黏度系数,一般取1.35。

当粉煤灰质量分数为70%时,与不添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相比,随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的增大,其黏度大幅度增大。当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数为3%~4%时膏体黏度急剧增大,由 $0.035 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增大到 $0.070 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,这归因于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒的增加使得膏体剂中颗粒的体积分数急剧增大,从而导致粉煤灰膏体的黏度值激增。

3.1.2 屈服应力

屈服应力是描述膏体的一项重要指标^[19],采用黏度测试仪测定不同剪切速率下粉煤灰膏体的流变性能,粉煤灰膏体一般表现为非牛顿型流体^[20]。

在不同剪切速率下所对应的剪切应力关系拟合曲线如图6~8所示。粉煤灰膏体流变特性拟合参数见表2。

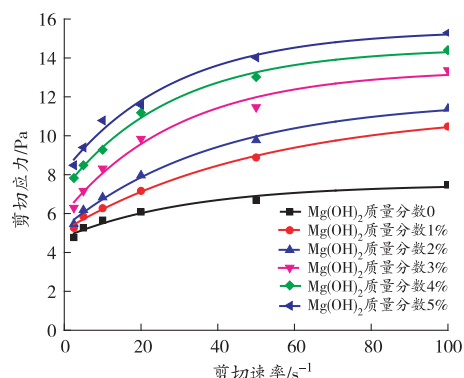


图6 不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的粉煤灰膏体(60%)的流变特性拟合曲线

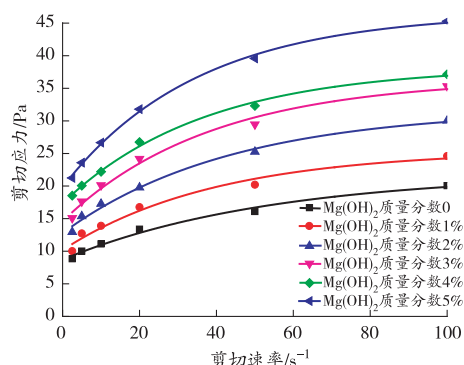


图7 不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的粉煤灰膏体(65%)的流变特性拟合曲线

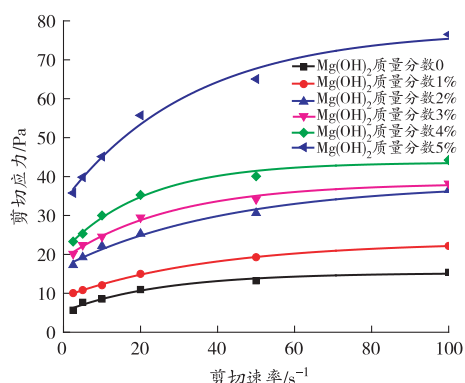


图8 不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的粉煤灰膏体(70%)的流变特性拟合曲线

表2 粉煤灰膏体流变特性拟合参数

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数/%	60% 粉煤灰			65% 粉煤灰			70% 粉煤灰		
	τ	η	R^2	τ	η	R^2	τ	η	R^2
0	4.35	0.11	0.99	6.96	0.22	0.98	5.24	0.24	0.98
1	4.20	0.19	0.97	8.39	0.22	0.99	7.69	0.23	0.98
2	4.40	0.20	0.99	10.30	0.20	0.99	13.90	0.20	0.99
3	5.20	0.20	0.99	12.10	0.20	0.99	17.20	0.17	0.99
4	6.50	0.17	0.99	14.70	0.20	0.99	20.00	0.17	0.98
5	7.10	0.16	0.99	16.80	0.21	0.99	28.30	0.20	0.99

注: τ 为屈服应力, Pa; η 为表观黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; R^2 为相关系数。

由表2中 Bingham 模型参数值及 Bingham 模型与实验数据的相关系数 R^2 值可知, 相关系数为 0.97 ~ 0.99, 并且平均分布在 0.98 左右, 这种粉煤灰膏体可以被认为宾汉流体。

由图6~8可知, 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的添加, 屈服应力相应增大。当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸收水分时, 可以使颗粒间的作用力变大^[14], 这是屈服应力增大的原因。当不含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时屈服应力约为 8~16 Pa, 但当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数为 5% 时, 屈服应力约为 8~40 Pa。

3.2 塌落度与扩展度

塌落度与扩展度是描述膏体流动性能的重要性能指标。塌落度、扩展度随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的变化曲线如图9~10所示。

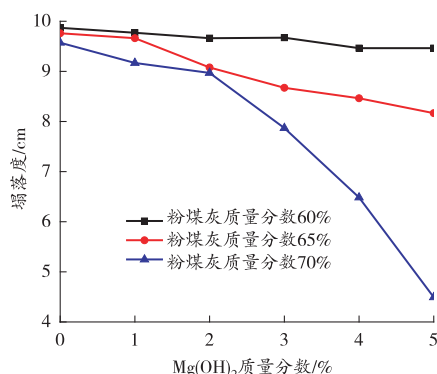


图9 塌落度随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的变化曲线

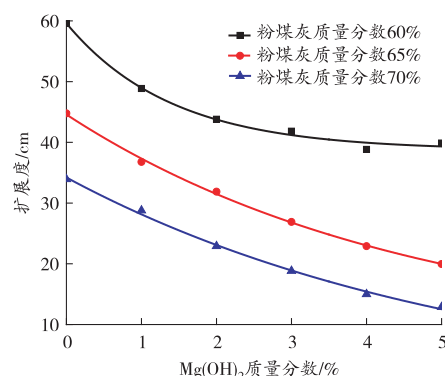


图10 扩展度随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的变化曲线

由图9可知, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的添加使得不同质量分数的粉煤灰膏体与不添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时相比塌落度有一定减小, 不同的是随着粉煤灰膏体质量分数的增加, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的添加对塌落度的影响增大, 尤其在粉煤灰膏体质量分数为 70% 时, 塌落度的变化最大。这是因为粉煤灰膏体质量分数较低(60%~65%)时膏体中含有大量的游离水, 添加的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不能够使膏体中的水分被过度消耗, 使其继续保持良好的膏体特性; 反之, 当粉煤灰膏体的质量分数较高(70%)时, 膏体中自身的游离水含量较少, 添加的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会吸附一部分游离水, 从而使其失去膏体特性, 甚至会出现龟裂、凝结成块等现象。

由图10可知, 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的添加, 不同质量分数的粉煤灰膏体的扩展度都大幅度降低, 这是由于加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后膏体的质量分数增大, 使得膏体内部聚合力增强, 流动性变差。而且在不同的粉煤灰质量分数条件下, 其扩展度变化趋势相同。

3.3 泌水率

泌水率是衡量材质能否被定义为膏体的重要技术指标。采用称重法对膏体泌水率进行测量, 泌水率随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的变化曲线如图11所示。

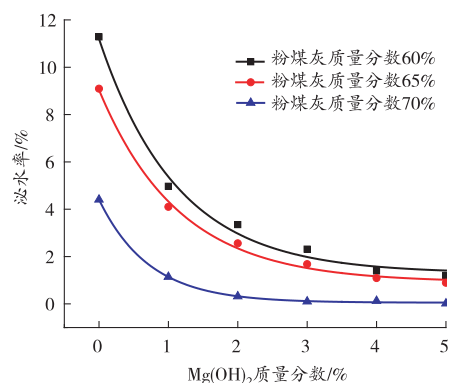


图11 泌水率随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的变化曲线

由图11可知, 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数的增大, 不同质量分数的粉煤灰膏体的泌水率会大幅下降,

尤其是当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数达到 1% 之后,与不添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时相比泌水率有大幅度的下降。在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数大于 1% 后,泌水率的变化相对较为平缓,这是因为添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会增加粉煤灰颗粒的比表面积,同时能吸附更多的水分,减少游离水的存在,使膏体体系内的水分增加,从而增强其保水性,减少泌水发生的机会;当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 1% ~ 3% 时,对质量分数较低(60% ~ 65%)的粉煤灰膏体的成膏质量影响较大,且泌水率在粉煤灰膏体所规定的范围之内(1.5% ~ 5.0%),此时成膏质量较好,膏体不易失去水分而发生龟裂,能够更长时间保持膏体的良好特性;但当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数大于 4% 时,泌水率会低于 1.5%,不符合膏体对泌水率的定义,失去膏体特性。

4 结论

1) 利用 SNB-2 型黏度仪对防灭火膏体的表观黏度、屈服应力进行检测,发现粉煤灰膏体的表观黏度、屈服应力、塑性黏度增大的原因是由于膏体体系内部颗粒的质量分数的增大。

2) 采用塌落桶,对膏体的塌落度和扩展度进行测量,结果表明随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的添加,膏体的塌落度和扩展度都相应减小。

3) 通过称重的方式对膏体泌水率进行测量,结果表明添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会使膏体的保水性能大大增加,使膏体不易发生龟裂、离析、沉淀等,但是当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数大于 4% 时,膏体的泌水率会小于 1.5% 的规定值,使其失去膏体特性。

参考文献:

- [1] 许红英,苗梦露,陈鹏.复合阻化剂抑制煤自燃的红外光谱实验研究[J].矿业安全与环保,2019,46(4):40-44.
- [2] 钱鸣高,缪协兴,许家林,等.论科学采矿[J].采矿与安全工程学报,2008,25(1):1-10.
- [3] 陈明河,熊云威,郭雄宝,等.新型防灭火胶体材料在文明矿的应用[J].矿业安全与环保,2010,37(2):38-43.
- [4] 姬建虎,王长元,陆伟,等. JTJ 煤矿防灭火胶体材料的研制[J].矿业安全与环保,2008,35(2):19-21.
- [5] 陆胜利.世界能源问题与中国能源安全研究[D].北京:中共中央党校,2011.
- [6] 王绪友.新型煤矿用高分子防灭火凝胶的应用[J].矿业

安全与环保,2003,30(1):42-43.

- [7] DENG Jun, ZHANG Guangqian, CHEN Xiaokun, et al. Study of the spontaneous combustion mechanism in coalfield [J]. Journal of Coal Science & Engineering (China), 2004, 10(2): 47-49.
- [8] 邵振鲁,王德明,王雁鸣.煤田火灾探测方法研究进展[J].煤矿安全,2012,43(8):189-192.
- [9] WANG Jiren, SUN Yanqiu, ZHAO Qingfu, et al. Basic theory research of coal spontaneous combustion [J]. Journal of Coal Science & Engineering (China), 2008, 14(2): 239-243.
- [10] 毋林林.粉煤灰充填材料的井下安全性研究[D].太原:太原理工大学,2015.
- [11] 邓军,徐精彩.国内外煤炭自然发火预测预报技术综述[J].西安矿业学院学报,1999,19(4):293-297.
- [12] 尹博,康天合,康健婷,等.粉煤灰膏体充填材料水化动力过程与水化机制[J].岩石力学与工程学报,2018,37(增刊2):4384-4394.
- [13] ZHANG Shuai, QIAO Weiguo, CHEN Pengcheng, et al. Rheological and mechanical properties of microfine-cement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nano-silica and superplasticizer [J]. Construction and Building Materials, 2019, 212: 10-18.
- [14] 齐德香.新疆煤田火灾的危害及其防治[J].中国煤炭,2005(6):34-36.
- [15] 邓军,肖畅,张辛亥,等.煤火灾防治技术的研究与应用[J].煤矿安全,2012,43(增刊1):58-61.
- [16] PASHIAS N, BOGER D V, SUMMER J. et al. A fifty cent rheometer for yield stress measurement [J]. Journal of Rheology, 1996, 40(6): 1179-1189.
- [17] CLAYTON S, GRICE B T G, BOGER D V. Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 70(1): 3-21.
- [18] 张小闯,王旭,董祥武.粉煤灰轻质膏体充填防灭火技术应用[J].山东煤炭科技,2012(5):202-203.
- [19] 吴爱祥,艾纯明,王贻明,等.泵送剂改善膏体流变性能试验及机理分析[J].中南大学学报(自然科学版),2016,47(8):2752-2758.
- [20] MIYAKOSHI Hiroshi, ISOBE Toshiro, OTSUKA K. Relationship between heat by oxygen adsorption and physico-chemical properties of coal [J]. Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan, 1984, 100: 643-650.

(责任编辑:逢锦伦)