



固体废弃物制备矿用防灭火复合凝胶研究进展

李倓 赵恒泽 李晔 赵艺

引用本文：

李倓, 赵恒泽, 李晔, 等. 固体废弃物制备矿用防灭火复合凝胶研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(8): 96–105.
LI Tan, ZHAO Hengze, LI Ye. Research progress in preparation of mine fire prevention composite gel from solid waste[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(8): 96–105.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1364>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤矿固体废弃物流态化浆体充填技术

Fluidization slurry backfilling technology of coal mine solid waste
煤炭科学技术. 2021, 49(3): 83–91 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.03.010>

CMC/ZrCit/GDL防灭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>

矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展

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>

防治煤自燃的泡沫凝胶防灭火特性研究

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>

新疆煤基固体废弃物处置与资源化利用研究

Prospects of resource utilization and disposal of coal-based solid wastes in Xinjiang
煤炭科学技术. 2021, 49(1): 319–330 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.01.030>

煤基固废矿化封存CO₂技术研究进展

Research progress of CO₂ storage technology by mineralization of coal-based solid waste
煤炭科学技术. 2024, 52(2): 309–328 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0988>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李 倏,赵恒泽,李 畔,等.固体废弃物制备矿用防灭火复合凝胶研究进展[J].煤炭科学技术,2024,52(8):96–105.

LI Tan, ZHAO Hengze, LI Ye, et al. Research progress in preparation of mine fire prevention composite gel from solid waste[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(8): 96–105.

固体废弃物制备矿用防灭火复合凝胶研究进展

李 倏^{1,2},赵恒泽^{1,2},李 畔^{1,2},赵 艺^{1,2}

(1. 华北理工大学 应急管理与安全工程学院,河北唐山 063210;2. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室,河北唐山 063210)

摘要: 我国工业固体废弃物排放量大,容易对生态环境造成破坏并威胁人类健康,工业固体废弃物的资源化再利用已引起社会的广泛关注。根据固体废弃物的潜在防灭火特性,其可以作为原材料用于制备矿用防灭火复合凝胶,在实现废弃资源循环再利用的同时还能达到防治煤矿自燃火灾的目的。为了进一步推动工业固体废弃物在矿用防灭火复合凝胶材料中的资源化利用,完善和发展其在煤矿火灾防治中的应用,总结了矿用防灭火复合凝胶的防灭火机理,归纳了固体废弃物的防灭火特性,讨论了固体废弃物制备矿用防灭火复合凝胶的成胶机理和影响因素,阐述了矿用防灭火复合凝胶的注胶工艺及应用现状。基于当前的研究,发现固体废弃物复合凝胶的成胶机理不明确、固体废弃物胶凝活性未有效激发、固体废弃物复合凝胶的运输过程存在沉淀管堵以及固体废弃物应用时的安全性等问题,针对性提出了解决方向,如微尺度模拟、复合激活、新型激活材料、智能化注胶及离子固化等。并在以上解决方向基础上展望了今后固体废弃物制备矿用防灭火复合凝胶的研究重点,未来将围绕固体废弃物在制备防灭火复合凝胶的高效利用、固体废弃物复合凝胶的长效防灭火、智能凝胶防灭火监控一体化系统等展开研究。这些研究方向有助于工业固体废弃物在矿用防灭火复合凝胶材料方面的高附加值利用,并规模化用于煤矿自燃火灾的防治,保障国家财产及工人生命安全。

关键词: 固体废弃物;复合凝胶;防灭火;成胶机理;注胶工艺

中图分类号:T0752; x705 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2024)08-0096-10

Research progress in preparation of mine fire prevention composite gel from solid waste

LI Tan^{1,2}, ZHAO Hengze^{1,2}, LI Ye^{1,2}, ZHAO Yi^{1,2}

(1. School of Emergency Management and Safety Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;
2. Hebei Key Laboratory of Mining Development and Safety Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: The discharge of industrial solid waste in China is large, which is easy to cause damage to the ecological environment and threaten human health, so the resource reuse of industrial solid waste has aroused widespread concern in society. According to the potential fire prevention and extinguishing characteristics of the solid waste, the solid waste can be used as a raw material for preparing the mine fire prevention and extinguishing composite gel, so that the recycling of the waste resource can be realized, and the purpose of preventing and controlling the spontaneous combustion fire of the coal mine can also be achieved. In order to further promote the resource utilization of industrial solid waste in mine fire prevention and extinguishing composite gel materials, and improve and develop its application in mine fire prevention and control, the fire prevention and extinguishing mechanism of mine fire prevention and extinguishing composite gel was summarized, the fire prevention and extinguishing characteristics of solid waste were summarized, and the gelling mechanism and influencing factors of mine fire prevention and extinguishing composite gel prepared by solid waste were discussed. This paper expounds the glue-injecting technology and the present application situation of the compound gel for mine fire prevention and extinguishing. In view of the current research, it is found that the gelling mechanism of solid waste composite gel is not clear, the gelling activity of solid waste is

收稿日期:2023-09-22 责任编辑:宫在萍 DOI:10.12438/cst.2023-1364

基金项目:中央引导地方科技发展专项资助项目(236Z7603G);河北省自然科学基金资助项目(E2022209101, E2020209038)

作者简介:李 倏(2000—),女,河北石家庄人,硕士研究生。E-mail: 2314359208@qq.com

通讯作者:李 畔(1987—),男,河北唐山人,副教授,博士。E-mail: liye@ncst.edu.cn

not effectively stimulated, the sedimentation tube is blocked in the transportation process of solid waste composite gel, and the safety of solid waste application, and the solution direction and future research focus are put forward. Such as micro-scale simulation, composite activation, novel activation materials, intelligent glue injection, ionic curing and the like. On the basis of the above solutions, the future research focus of the preparation of mine fire prevention and extinguishing composite gel from solid waste is prospected, and the future research will focus on the efficient utilization of solid waste in the preparation of fire prevention and extinguishing composite gel, the long-term fire prevention and extinguishment of solid waste composite gel, and the integrated monitoring system of intelligent gel fire prevention. These research directions are conducive to the high value-added utilization of industrial solid waste in mine fire prevention and extinguishing composite gel materials, and large-scale use in the prevention and control of coal mine spontaneous combustion fires, to ensure the safety of national property and worker's lives.

Key words: solid waste; composite gel; fire prevention and extinguishment; gelatinization mechanism; gluing technology.

0 引言

工业固体废弃物是工业活动中排入环境的各种废渣、粉尘及其他固体废物。随着工业化的进一步发展,固体废弃物日益增多,尤其是冶金、火力发电、采矿工业等行业排放量最大。大量排放的固体废弃物不仅会造成生态环境的破坏,其中的有害物质如重金属等还会威胁人们的身体健康^[1-2]。因此,固体废弃物的处置一直是亟待解决的问题。但固体废弃物复杂的成分和种类限制了其应用范围,目前也只是粉煤灰、钢渣、矿渣等有限的几种固体废弃物得到了比较广泛的开发利用。由于固体废弃物是无机材料,具有不燃性,阻燃效果较好,加之部分固体废弃物如粉煤灰、钢渣等表现出火山灰特性,具有较好的胶凝性,使其具备了制备防灭火凝胶材料的可能。因此,矿山防灭火逐渐成为固体废弃物应用的方向之一。煤炭是我国的主体能源,在工业生产中占有重要地位。煤炭矿山采空区火灾是威胁矿山安全的主要灾害,需要重点预防和控制,以保证企业工人的生命安全和国家能源安全。为了应对这一问题,惰性气体防灭火^[3]、灌浆防灭火、物理阻化剂(铵盐和氯盐等)防灭火、化学阻化剂(高锰酸钾、磷酸二胺等)防灭火、凝胶防灭火^[4-5]、泡沫防灭火^[6-7]等技术被用于预防和控制煤炭矿山采空区火灾^[8]。其中,凝胶防灭火技术因其对采空区遗煤隔氧降温作用显著而被广泛应用。凝胶防灭火技术的核心是防灭火凝胶,它是一种具有三维结构的聚合物,是溶胶失去流动性后,在三维网状结构的空隙中充满液体的非流动半固态分散体系。防灭火凝胶一方面能够覆盖煤体,充填、封堵煤体孔隙,进而隔绝氧气;另一方面其还具有良好的保水性,能在高温下长期冷却火区,在煤体自身发热时吸收煤体表面的热量,降低煤体温度。防灭火凝胶材料中应用最广的是无机硅酸凝胶,是一种由水玻璃作为基料、碳酸氢铵作为促凝剂,经过一系列物理化学变化后形成的胶凝材料^[9-10]。硅酸

凝胶内部存在的盐离子和硅胶可以把水分子固定在胶体内部,使其具有很好的保水性。而在成胶过程中形成的副产物又使其具有一定的阻化作用。但利用水玻璃制成的凝胶存在流动性弱、脆化易裂等问题,主要原因是无机硅凝胶属于水硬性凝胶,在失水后不会随水分的减少而改变形态。此外,凝胶材料相对昂贵,导致其成本过高。为了改善无机硅凝胶的性能,降低其成本,固体废弃物被引入作为主要材料制备新型矿用防灭火凝胶。

为了推进固体废弃物在防灭火复合凝胶的应用,笔者综述了固体废弃物在防灭火凝胶领域的最新研究进展,总结了固体废弃物用于防灭火凝胶的制备原理和影响因素,指出了现存问题和未来的发展趋势。

1 煤层防灭火原理

煤氧复合学说是认可度较高的用于解释煤自燃原理的学说^[11]。根据煤氧复合学说,煤中活性基团与氧气反应产热,导致煤层不断蓄热积聚能量,到一定程度后会引起煤炭自燃。因此,煤炭自燃包括以下条件:煤与氧气接触之后,氧化产生大量的热以及热量的积聚。而复合凝胶正是从这2个方面出发,通过减少热量的产生以及加快散热的方式抑制煤炭自燃。其主要的作用原理包括物理作用和化学作用。

1.1 物理作用

1)吸热降温。由于凝胶三维网状结构之间的作用力大于水分子间作用力,其可以将水分子固定在凝胶内部。因此,凝胶的脱水速率很慢,具有强大的保水性能。注胶后凝胶会在煤层中流动,胶体内保存的水分在高温下蒸发,吸收大量热量降低煤体温度。温度的降低导致化学反应速率下降,从而抑制了煤氧反应过程^[12-13],图1为凝胶保水降温示意。

2)堵漏隔氧。喷洒在煤体表面的凝胶能覆盖煤体并渗透进入煤体内部,在煤层裂隙中流动逐渐成胶,形成包裹煤体的胶体膜。此过程能够驱赶煤体孔隙中的气体并隔绝氧气,导致煤氧反应大幅度降

低^[12]。并且凝胶的注入会使煤氧接触界面从气-固界面转变为液-固界面,加速气体的解吸。**图2**为凝胶堵漏隔氧示意。

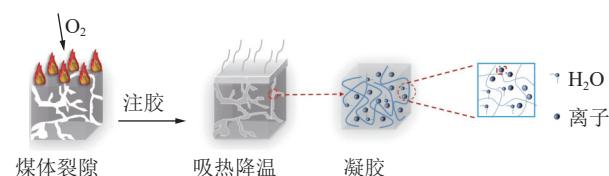


图1 凝胶保水降温示意

Fig.1 Schematic diagram of gel water retention and temperature reduction

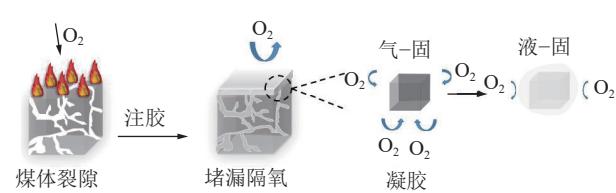
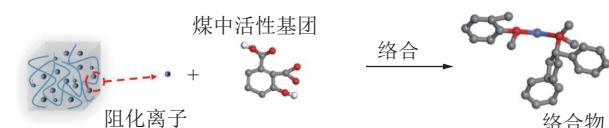


图2 凝胶堵漏隔氧示意

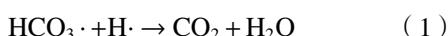
Fig.2 Schematic diagram of gel plugging and oxygen isolation

1.2 化学作用

1) 惰化活性官能团。制备凝胶的基料和促凝剂是阻化材料,本身起阻化作用。同时2者所制凝胶作用在燃烧煤体上,受热分解出的无机盐离子可以通过取代作用、络合作用消减惰化煤中低温氧化的活性官能团^[14-15],降低煤氧反应强度。最后生成稳定的络合物,使煤体表面性质更加稳定,难以吸附氧气进而抑制煤自燃。**图3**为凝胶化学阻化示意。

图3 凝胶化学阻化示意^[16]Fig.3 Chemical inhibition diagram of gel^[16]

2) 中断链式反应。煤自燃是链式反应,会产生大量自由基促进煤自燃发展。凝胶受热分解出的阻化离子可以捕捉链式反应中产生的大量自由基如羟基,并进行重组^[15],生成新的稳定物如H₂O、CO₂等,能够中断链式反应,阻碍煤自燃进程。



2 固体废弃物的种类及特点

2.1 固体废弃物的防灭火特性

防灭火复合凝胶可以通过隔氧和降温作用抑制

煤炭自燃。为了取得良好的效果,其原料需要具有优良的防灭火特性,而固体废弃物在防灭火凝胶制备与应用方面具有以下特征:

1) 阻燃性。固体废弃物具有较强的热稳定性,在高温条件下不易发生分解也不易反应。并且固废材料内部含有很多熔融后结晶形成的矿物成分,使其以凝胶形式注入到裂隙后具有足够的强度,不会由于受热而被破坏。高钙的固体废弃物在凝胶过程中会生成碳酸盐类物质,这类物质在着火时会释放大量CO₂,能够起到稀释氧气的作用,在反应过程中也会吸收大量的热。

2) 胶凝性^[17]。作为制备防灭火复合凝胶的主要原料,其胶凝性的强弱对复合凝胶的性能有着显著影响。固体废弃物中含有二氧化硅、氧化铝、氧化钙等化学成分,以及硅酸二钙、硅酸三钙等矿物成分,可以在碱性环境下发生胶凝反应,产生的凝胶结构中能够保留大量水分,有利于降低煤体温度。

除了以上防灭火特性外,固体废弃物成本低廉,产量丰富,还具有经济环保性^[1-2]。随着工业的发展,固体废弃物的排放量日渐增多,对其有效处理成为亟待解决的问题之一。利用固体废弃物制备防灭火凝胶是变废为宝的一种方式,不仅能够响应国家的“双碳”政策,实现废弃物循环再利用,还能实现煤矿灾害防治,保护人民生命财产安全。

2.2 常用固体废弃物种类及其胶凝性

2.2.1 粉煤灰

粉煤灰是煤体燃烧后从烟气中收捕的固体残渣,呈黑色或灰黑色,粒径一般在0.5~300μm,孔隙率在40%~70%,具有较小的细度、较高的比表面积。粉煤灰的成分非常复杂,含有大量的矿物,且矿物种类与煤种息息相关。目前我国使用最多的是粉煤炉粉煤灰^[17],其化学成分主要包括SiO₂、Al₂O₃、FeO和Fe₂O₃,而CaO含量较低。该粉煤灰具有显著的火山灰特性,矿物成分主要以石英、莫来石及玻璃相为主。

粉煤灰能增强凝胶材料的强度并降低成本,但在使用之前需要激发粉煤灰的胶凝活性。由于粉煤灰本身具有一定数量的Si、Al等活性物质^[18-19],可以通过这些活性物质激发粉煤灰的胶凝活性^[20]。然而这些活性物质大部分被禁锢在粉煤灰内部的玻璃网状结构中,需要破坏粉煤灰的玻璃体结构将这些活性物质释放出来。张振乾^[21]利用氢氧化钠对粉煤灰进行激发,产生了大量的金属阳离子,之后利用HCl复合激发,最终得到了活化粉煤灰胶体。刘杰等^[22]

以水玻璃为激发剂, 以粉煤灰和钠基膨润土为原料制备出可复吸水的复合凝胶。

2.2.2 钢 渣

钢渣是炼钢产业中的一种副产品, 由于钢渣的生成温度高达 1 600 ℃, 其主体的化学成分和矿物成分大多以晶体方式存在。钢渣的化学成分主要包括 CaO、Fe₂O₃、MgO 以及 SiO₂ 等金属氧化物, 矿物组成主要是硅酸二钙(C₂S)、硅酸三钙(C₃S)、钙镁橄榄石、游离氧化钙(f-CaO)以及玻璃相^[23-24]等。这些矿物与水泥熟料的组成类似, 因此钢渣可以部分替代水泥。由于钢渣颗粒大, 难磨, 并存在大量结晶相, 其水化反应难度大, 胶凝活性低。

因此, 提高钢渣的活性是利用钢渣制备胶凝材料的前提^[25-26]。刘淑贤等^[27]根据钢渣及炉渣的矿物特性和胶凝活性, 按照 2 者矿物成分互补、胶凝活性协同互补的原则, 探索复合凝胶材料的活性激发方法, 提出了新型钢渣-矿渣复合胶凝材料的最佳掺量和配比。施惠生等^[28]以钢渣和粉煤灰为主要矿物掺合料, 添加少量硅酸盐水泥和脱硫石膏, 辅以化学激发剂, 研制出少熟料的复合凝胶材料, 其力学性能也得到改善。

2.2.3 矿 渣

矿渣是高炉炼铁的废渣, 是以硅铝酸盐为主的熔融物淬冷形成的多孔粒状物质, 具备潜在的胶凝活性和火山灰特性。矿渣的化学组成和水泥类似, 主要含有 SiO₂、CaO 和 Al₂O₃, 但 SiO₂ 的含量要比水泥高, CaO 较之偏低^[29]。矿渣中的矿物组成与生产过程中的冷却方式以及生产原料有关。在慢冷结晶态的矿渣中, 除高铝渣外, 仅碱性高炉渣含有硅酸二钙, 具备水硬性, 其余几乎不具备水硬性。水硬性较好的矿渣多属于急冷渣, 急冷处理过后的矿渣含有较高的玻璃体, 而这些玻璃体结构具有潜在的水化活性。

碱性环境对矿渣活性的激发是有利的。刘仍光在碱性条件下制备出水泥-矿渣复合凝胶材料并探究水泥水化产生的 Ca(OH)₂ 对炉渣水化反应产物 C-S-H 凝胶的影响, 同时分析了矿渣的水化特性^[30], 发现矿渣水化后期会生成低钙硅比的 C-S-H 凝胶, 且随着反应程度的增加, 钙硅比降低, 此时矿渣不再需要 Ca(OH)₂ 的参与就能保证复合凝胶的长期稳定性。另外刘树龙等^[31]以矿渣为基料, 用石膏和石灰在碱性环境下对矿渣进行协同激发, 发现矿渣中活性可溶离子在碱的作用下会不断分解聚合, 结晶度也随着矿渣玻璃体的解聚而不断增大。

2.2.4 污 泥

污泥是污水处理厂处理污水过程中产生的废弃物, 是一种由有机残片、细菌菌体、无机颗粒、胶体等组成的极其复杂的非均质体。污泥通常呈固液混合的絮状, 亲水且不宜脱水, 本身含水量很高, 有机物含量也高达 40%^[32-33]。污泥相比以上提到的固体废弃物有很大的区别, 属于胶状液体, 是一种有机无机混合的固体废弃物。因此, 污泥本身在不需要激活的情况下就具有一定的胶凝性, 但由于其含有重金属、有机污染物、病源微生物等有害物质, 在利用前要进行无害化处理。

结合污泥本身的凝胶结构, 以及内含的硅铝质无机物, 其可以看作一种良好的胶凝材料。马其华以水玻璃等为基料, 以污泥作为填料制备出防灭火复合凝胶, 实现了污泥的资源化利用^[32]。REN 等^[34]研究了污泥对煤氧化的抑制作用, 发现污泥的加入在增强凝胶结构机械强度的同时也会加大复合凝胶间交联作用的强度, 进而更好地抑制煤自燃进程。

另外像膨润土、偏高岭土等含有蒙脱石成分的黏土矿物类原料^[35], 本身具有硅酸盐结构, 具备火山灰特性、良好的吸水性和黏性。添加这种黏土矿物类制备的凝胶材料具有脱水后不干裂的优势, 表现出良好的封堵能力。刘杰等^[22]以钠基膨润土为主体, 掺入粉煤灰和水玻璃, 制备出可复吸水和耐压的复合凝胶, 发现这 3 种原料形成的凝胶结构可以相互交联, 最终形成致密的网络结构。

3 防灭火复合凝胶的制备

3.1 成胶机理

图 4 为防灭火复合凝胶成胶机理。防灭火复合凝胶的成胶机制包括水化反应和地质聚合反应, 而这 2 种反应的发生会受到原料成分的影响, 主要与钙含量有关。高钙铝硅酸盐材料如钢渣等主要发生水化反应, 生成水化硅酸钙(C-S-H)和水化硅酸铝(C-A-H)。PURDON^[36]在 20 世纪 40 年代提出的碱激发高钙胶凝材料理论表明, 在碱性环境下, 固体铝硅酸盐能够反应生成 Si(OH)₄、Al(OH)₃ 和 Ca(OH)₂ 等物质, 而在 NaOH 作用下 Si(OH)₄ 和 Al(OH)₃ 会进一步反应生成 Na₂SiO₃ 和 NaAlO₂, 这 2 类产物与 Ca(OH)₂ 反应最后形成水化硅酸钙(C-S-H)和水化硅酸铝(C-A-H)。此外, 高钙铝硅酸盐材料中具有胶凝性的 C₂S、C₃S 等在胶凝过程中也会发生水化反应生成无定形的 C-S-H 凝胶相。而低钙(无钙)铝硅酸盐材料如粉煤灰、矿渣等应用

在防灭火胶凝材料领域主要依靠其在碱性条件下的地质聚合反应。根据 Davidovits 理论^[37], 低钙(无钙)的固体废弃物材料可以通过在碱性溶液中的溶解络合、分散迁移、浓缩聚合等过程发生地质聚合反应, 形成具有高聚物形态的三维网络结构。

由于固废原料的成分比较复杂, 所以水化反应发生的同时也会伴随地质聚合反应, 由此水化产物和三维网络结构相互交联, 从而得到更加致密的凝胶结构。

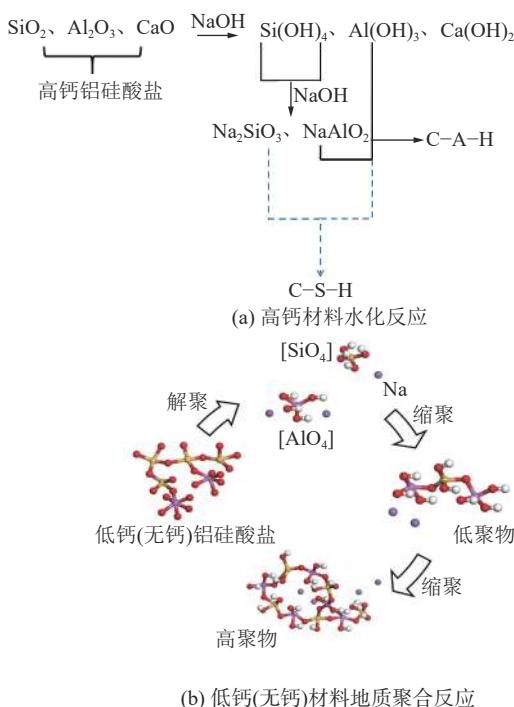


图 4 防灭火复合凝胶成胶机理

Fig.4 Mechanism of gel formation in fire-prevention composite gels

3.2 影响因素

3.2.1 固体废弃物掺量

适当增加固体废弃物掺量有利于提高复合凝胶材料的抗压强度。凝胶抗压强度会随着固废掺量的增大而增大, 但过量的添加反而会导致抗压强度降低。多余的原料不仅无法参与水化反应, 还会阻碍胶凝产物的生成, 甚至引起凝胶失水开裂。因此, 确定合适的固废掺量是有必要的。康健^[38]通过研究煤气化渣掺量对复合胶凝材料的细度、用水量、凝结时间和力学特性的影响规律, 明确了煤气化渣的最佳掺量为 20%, 并以此实现了煤气化渣的二次利用。余俊辉等^[39]通过对不同水灰比下无机聚合物浆料剪切应力和塑性黏度的研究, 发现随着水灰比的增大, 无机聚合物浆料的黏度不断下降直到趋于稳定, 而剪切屈服应力则先增加后降低, 并认为在水灰质量

比 0.4 时无机聚合物浆料性能最好。

3.2.2 钙硅比

由复合凝胶的成胶机理可知, 高钙固废原料的胶凝性很大程度上取决于 C-S-H 和 C-A-H 无定形凝胶相的生成量, 而钙硅质量比对水化硅酸钙的生成有着重要的影响。钙硅质量比是 CaO 和 SiO₂ 物质的量比。钙硅比的改变会引起凝胶材料物相组成和微观结构的变化, 而最佳钙硅比下能够生成更多的水化产物。在铝硅酸盐凝胶的形成和特性研究中, 覃丽芳等^[40]发现随着钙硅质量比的增加, 反应产物从无定形的 N-A-S-H 向相对有序的 C-A-S-H 凝胶转变, 并且在钙硅质量比大于 1.4 的情况下, 会出现富硅凝胶。

3.2.3 Al 掺杂

活性 Al 含量的增多能够改变 C-S-H 凝胶结构, 使其转变为水化铝硅酸钙(C-A-S-H)凝胶^[41]。RICHARDSON^[42]研究了 Al 掺杂对 C-S-H 凝胶结构的影响, 发现 Al 会在“桥接”四面体结构中取代 Si 配位, 形成 C-A-S-H 凝胶相, 而形成的 C-A-S-H 链长要比 C-S-H 长。Al 的掺杂除了会对 C-S-H 凝胶结构产生影响外, 还能够增加材料的力学性能。杨军^[43]利用分子动力学模型分析不同硅铝比下 C-S-A-H 凝胶沿不同方向的力学性能, 认为 Al 的掺杂能有效提高 C-A-S-H 凝胶沿 y 轴方向的力学性能, 并且高温条件下形成的交联 C-A-S-H 能进一步提高凝胶的力学性能。

3.2.4 化学激活

固体废弃物中的玻璃体结构会导致其胶凝活性较低, 所以需要通过化学激活的手段来激发固废原料的活性。化学激活主要通过添加化学激发剂完成, 而常见的化学激发剂主要包括酸和碱。酸性激活是利用酸对颗粒的侵蚀来增大比表面积, 并使颗粒表面产生更多的孔和凹槽, 进而出现更多的活性位点。盐酸、硫酸和硝酸是最常见的酸性激发剂。此外, 为了发挥不同类型酸的优点, 复配酸性激发剂也被开发, 其中盐酸 : 硫酸按照质量比的 1 : 1 的比例复配出的酸性激发剂能更好地对粉煤灰进行激活^[18]。

相比酸性激活, 碱性激活的应用更加广泛。固体废弃物在碱性环境下能更好地激活, 主要体现为碱性环境可以破坏材料表层保护膜并对其内部致密的四面体结构造成影响。其可以导致结构中 Si—O 键和 Al—O 键断裂, 从而释放更多的活性物质。碱性无机盐如水玻璃以其优良的成胶特性和低廉的价格成为目前应用最广的碱性激发剂。其中, 水玻璃

的模数对水化反应强度具有显著影响,且模数的增加会降低环境碱度,导致水化反应速度变慢。徐宁^[24]通过调节 Na^+ 浓度改变水玻璃模数,发现水玻璃模数在 1.25~1.50 对钢渣激活效果最好。刘扬等^[25]制备出碱激发矿渣-粉煤灰复合凝胶材料,并发现随着水玻璃模数的增加,其抗压强度会不断降低。此外,氢氧化钠和氢氧化钙也是常见的碱性激发剂,而无水石膏则可以用于钢渣的激活,其能够加快水化反应产物中钙矾石的生成,进而增加凝胶强度。

3.2.5 养护温度

在一定的养护温度下,矿粉中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 四面体结构可以被破坏,导致 Si 、 Al 等活性物质从网格结构中释放出来,加快水化反应的程度^[44-45]。阎培渝对高温养护条件下复合凝胶的水化程度进行研究^[46-47],发现高温养护能够激活粉煤灰的火山灰特性,显著提高其早期水化反应强度,但对后期水化强度的影响并不明显。

4 注胶工艺及应用

对于防灭火复合凝胶的开发,同样需要考虑其后续应用的问题。从工艺复杂度和成本 2 方面考虑,目前应用最多的是移动式注胶和管网式注胶 2 种注胶工艺。图 5 为防灭火复合凝胶注胶工艺。移动式注胶工艺流程分为地面和井下 2 部分,其中地面部分主要是基料和水的混合配制,之后混合溶液经管路输送至井下,与促凝剂和水的混合溶液经混合器充分混合后注入煤层。移动式注胶流程主要在井下完成最后的混合搅拌,压注距离短。因此,该工艺要求凝胶材料的成胶时间控制在 3 min 以内,若是起封堵作用,则需缩短在 0.5~1 min^[48]。移动式注胶工艺快速便捷,可广泛用于采空区等发火隐患区域。其缺点也比较明显,如仅适用于局部火区,且需要人力使其移动,运输成本较高等。

而管网式注胶工艺主要步骤在地面完成,包括基料混合与促凝剂混合。之后两种混合溶液分别从地面输送至地下混合器中,并通过高压流量表控制成胶比例。管网式注胶工艺的输送管路比移动式注胶工艺的输送管路更长,这就要求复合凝胶材料在凝胶之前具有更长的溶胶状态,防止出现堵塞管路的问题。此外,管网式注胶工艺的注胶过程可实现无人操作,安全系数相对较高。由于该工艺的主要化学反应在地面完成,其对井下密闭空间灭火环境的影响较小。管网式注胶工艺常用于冲击地压危险区,可以实现无人灭火,减少人力成本和人员伤害。

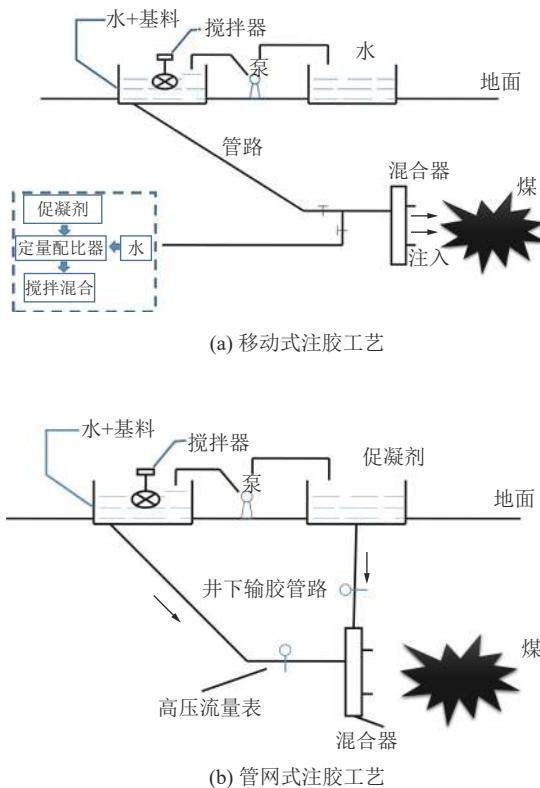


图 5 防灭火复合凝胶注胶工艺^[49]

Fig.5 Glue injection process^[49]

5 固体废弃物制备防灭火复合凝胶存在的问题及解决方向

5.1 固体废弃物复合凝胶的成胶机理不明确

固体废弃物的成分复杂,种类繁多,因此其在凝胶过程中不会只发生一种化学反应。尽管固体废弃物制备防灭火复合凝胶的成胶机理根据原料钙含量的不同进行了区分,但是两种反应并不是完全独立进行的,而可能会同时发生,即在高钙材料发生水化反应的同时也可能发生地质聚合反应。如何判断每种反应发生的程度,反应原料是如何参与的,反应产物又是如何共存的等问题并没有清晰的答案。因此,对成胶机理的探究需要进入更加微观的层次,如微米级或纳米级,这就需要结合数值模拟的方法,建立微观尺度的固体废弃物的成胶模型,并以此进行动态模拟,从而认识微观尺度下的固体废弃物分解、反应、成胶过程,揭示其成胶机理。

5.2 固体废弃物的胶凝活性并未做到有效激发

由于固体废弃物的活性较低,固体废弃物在矿井防灭火凝胶制备方面主要起骨料填充作用,自身的水化作用不易体现。而碱激活是固体废弃物激活中应用最多的一种激活方式,能够做到不影响固体废弃物本身胶凝特性的同时更好地强化固体废弃物

的水化反应性能。然而,目前通过碱激发的方式活化固体废弃物并没有达到理想的效果,并且高碱性激发剂在应用时也会遇到困难。因此,寻找固废材料的有效激活方式以及新的天然化学激发剂成为两个主要研究方向。在活性激发上,可以利用多因素复合作用模式,使固废材料的激活方式向组合化、复合化发展,如复合原料的协同激发、碱和固废材料的共同煅烧、以及一定温度下的碱性激发等。如张振乾^[21]利用氢氧化钠对粉煤灰进行激活后,再使用盐酸进行复合激活,增强了粉煤灰活性。而在激发剂方面,开发环保低碳的天然化学激发剂不仅可以降低成本、保护环境,也是目前活性激发的一个新突破点。

5.3 固体废弃物复合凝胶的运输过程存在沉淀管堵现象

固体废弃物制备防灭火凝胶不仅要达到变废为宝的目的,更重要的是实现其在防灭火方面的作用,达到良好的防灭火效果。然而,在固体废弃物制备防灭火复合凝胶的现实应用上,存在一个关键问题,即管道运输过程会产生沉淀管堵。产生这种现象主要有3个原因:①是如果在制备防灭火复合凝胶时添加过量固体废弃物,会造成浆料黏度过大,导致其流动性欠佳进而管堵;②是如果添加的固体废弃物太少,其自身水化凝胶黏度不够,会导致输送时大部分固体废弃物分层沉降,堵塞管路;③是添加无机促凝剂不当会导致材料胶凝反应过快而堵塞管路。解决这一问题可以从2个方面着手:①是在制备时延长浆料处于溶胶状态的时间,如添加增稠剂等增加浆料的黏度;②是采用智能化方式注胶。智能化移动式注胶能够从根本上减少管路输送,并在短时间内完成注胶工作,在减少人力的同时提高注胶效率。

5.4 固体废弃物应用时的安全性问题

随着复合凝胶在井下的使用,固体废弃物中重金属及放射性元素等有害成分会逐渐渗出,从而导致安全性问题。因此,需要对复合凝胶中重金属及放射性离子的浸出规律进行详细的研究,并通过完善配方、功能化处理等手段加强复合凝胶对重金属及放射性离子的固化能力,增加其稳定性。

6 展望

6.1 固体废弃物在制备防灭火复合凝胶的高效利用

固体废弃物种类繁多,成本低廉,但在防灭火复合凝胶制备方面利用率不高。这主要是因为固体废弃物成分复杂、活性差异较大。为了在制备防灭火

复合凝胶中高效利用固体废弃物,需要对各类固体废弃物的物相组成及特征结构进行统计分析,并结合其水化活性成分的含量、碱环境下释放 $[AlO_4]$ 四面体、 $[SiO_4]$ 四面体的浓度等参数建立固体废弃物活性评价指标,创建各类固体废弃物的活性数据库,并以此为基础探索固体废弃物的有效激活方式,开发绿色高效低成本的激发剂,使固体废弃物在激活过程中能够释放更多活性成分参与水化和地质聚合反应,从而形成更加牢固稳定的三维网络,并实现固体废弃物的高效利用。

6.2 固体废弃物复合凝胶的长效防灭火

目前固体废弃物复合凝胶易失水粉化,无法满足矿山采空区长效防灭火需求。为了实现固体废弃物复合凝胶的长效防灭火,需要完善固体废弃物复合凝胶的网络结构,提高其保水性和稳定性。通过6.1节中所述的对固体废弃物组成结构、激发方式及激发剂的研究,能够实现复合凝胶保水性和稳定性的提升。此外,还可以通过开发高效添加剂,促进固体废弃物水化产物与三维网络结构之间的黏附性,形成互穿网络结构以增强凝胶三维结构的稳定性,提高复合凝胶保存水分的能力,增大凝胶强度。

6.3 智能凝胶防灭火监控一体化系统

目前矿山防灭火系统智能化程度低,凝胶材料在应用时很多环节如混合加料、注胶等仍然需要人工操作,损耗人力的同时也存在安全问题。而智能化矿山防灭火^[50-51]是未来矿山防灭火技术的必然发展趋势,通过巡检机器人监测系统监测标志性气体产生和实时温度变化,进行大数据智能分析反馈,对采空区火源部位进行定位识别,进而实施智能化灌注灭火。因此,建立集监测^[52]、报警、制备、自动注胶灭火于一体的智能凝胶防灭火监控一体化系统就成为今后的研究重点,其对矿山防灭火意义重大。

参考文献(References):

- [1] 顾晓薇,张延年,张伟峰,等.大宗工业固废高值建材化利用研究现状与展望[J].金属矿山,2022,51(1): 2-13.
GU Xiaowei, ZHANG Yannian, ZHANG Weifeng, et al. Bulk of industrial solid waste building materials, high value using the research status and prospect[J]. Journal of Metal Mine, 2022, 51(1): 2-13.
- [2] 唐刚,杨亚东,刘秀玉,等.工业固体废弃物在阻燃材料领域的应用进展[J].化工矿物与加工,2022,51(11): 13-18.
TANG Gang, YANG Yadong, LIU Xiuyu, et al. Application of industrial solid waste in the field of flame retardant materials[J]. Chemical Minerals and Processing, 2022, 51(11): 13-18.
- [3] 王涛,董哲,盛禹淮,等.卤代烷气体灭火剂促进-抑制瓦斯燃爆

- 特性试验[J].*煤炭科学技术*,2024,52(4):265–274.
- WANG Tao, DONG Zhe, SHENG Yuhuai, et al. Experiment on the promoting-inhibiting effects on methane explosion by using haloalkanes[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(4): 265–274.
- [4] NIU Huiyong, SUN Qingqing, BU Yunchuan, et al. Review and prospects of research on materials to prevent and extinguish mine fires[J]. *Fire and Materials*, 2023, 47(6): 739–757.
- [5] SHI Quanlin, QIN Bobtao, HAO Yinshao, et al. Experimental investigation of the flow and extinguishment characteristics of gel-stabilized foam used to control coal fire[J]. *Energy*, 2022, 247: 123484.
- [6] ONIFADE, MOSHOOD, BEKIR Genc. A review of research on spontaneous combustion of coal[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2020, 30(3): 303–311.
- [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] LI Q W, XIAO Y, ZHONG K Q, et al. Overview of commonly used materials for coal spontaneous combustion prevention[J]. *Fuel*, 2020, 275: 117981.
- [9] 徐精彩,邓军.凝胶防灭火技术在南屯矿综放面的应用[J].焦作矿业学院学报,1995,14(4):43–48.
- XU Jingcai, DENG Jun. Application of gel fire prevention technology in Nantun Mine caving face[J]. *Journal of Jiaozuo Mining Institute*, 1995, 14(4): 43–48.
- [10] 黄白泉,黄翰文,陈尚华,等.凝胶防灭火技术在刘家桥煤矿的应用[J].*煤矿安全*,1993(5):9–10,16.
- HUANG Baiquan, HUANG Hanwen, CHEN Shanghua, et al. Application of gel fire prevention technology in Lujiaqiao Coal Mine[J]. *Safety in Coal Mines*, 1993(5): 9–10, 16.
- [11] 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.
- QIN Botao, ZHONG Xiaoxing, WANG Deming, et al. Research progress of coal spontaneous combustion process characteristics and prevention technology[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 66–99.
- [12] WANG Liang, LIU Zhongyong, YANG Hongyu, et al. A novel biomass thermoresponsive konjac glucomannan composite gel developed to control the coal spontaneous combustion: fire prevention and extinguishing properties[J]. *Fuel*, 2021, 306: 121757.
- [13] 李旭东,蒋曙光,刘松,等.煤自燃反应微观机理过程论[J].*煤矿安全*,2011,42(2):117–121.
- LI Xudong, JIANG Shuguang, LIU Song, et al. History of microscopic mechanism of spontaneous combustion of coal[J]. *Safety in Coal Mines*, 2011, 42(2): 117–121.
- [14] CAI Jiawen, YANG Shengqiang, HU Xincheng, et al. Forecast of coal spontaneous combustion based on the variations of functional groups and microcrystalline structure during low-temperature oxidation[J]. *Fuel*, 2019, 253: 339–348.
- [15] LI Zhenghua, KONG Biao, WEI Aizhu, et al. Free radical reaction characteristics of coal low-temperature oxidation and its inhibition method[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(23): 23593–23605.
- [16] 秦波涛,冯乐乐,蒋文婕,等.矿井泡沫防灭火技术研究进展[J].*煤炭科技*,2022,43(5):1–12,26.
- QIN Botao, FENG Lele, JIANG Wenjie, et al. Research progress of mine foam fire prevention and extinguishing technology[J]. *Coal Science and Technology Magazine*, 2022, 43(5): 1–12, 26.
- [17] 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.
- QIN Botao, JIANG Wenjie, SHI Quanlin, et al. Research progress of fire prevention and extinguishing technology of fly ash foundation in mine[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(1): 329–342.
- [18] 孟晓静,陈华.粉煤灰改性方法及机理的研究进展[J].*广州化工*,2022,50(9):20–22.
- MENG Xiaojing, CHEN Hua. Research progress on modification method and mechanism of fly ash[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(9): 20–22.
- [19] 康华,李新甜.粉煤灰改性及其应用研究现状[J].*炭素*,2022(1):42–45.
- KANG Hua, LI Xintian. Research status of fly ash modification and its application[J]. *Carbon*, 2022(1): 42–45.
- [20] 樊富强.粉煤灰复合胶体注浆防灭火技术在矿井的应用[J].*山西化工*,2023,43(3):127–128,131.
- FAN Fuqiang. Application of fly ash composite colloidal grouting technology for fire prevention in mine[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2023, 43(3): 127–128, 131.
- [21] 张振乾.矿用防灭火活化粉煤灰胶体的制备及特性研究[D].太原:太原理工大学,2020.
- ZHANG Zhenqian. Study on preparation and properties of fire-fighting activated fly ash colloid for mining [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [22] 刘杰,窦国兰,赵云峰,等.矿用复合防灭火凝胶的制备与特性研究[J].*煤矿安全*,2022,53(9):177–185.
- LIU Jie, DOU Guolan, ZHAO Yunfeng, et al. Study on the preparation and characteristics of compound anti-fire gel used in mines[J]. *Safety in Coal Mines*, 2022, 53(9): 177–185.
- [23] 曹巍,宗兰,张士萍,等.钢渣活性激发及评价研究综述[J].*江苏建材*,2015(5):26–29.
- CAO Wei, ZONG Lan, ZHANG Shiping, et al. Review on activation and Evaluation of Steel slag[J]. *Jiangsu Building Materials*, 2015(5): 26–29.
- [24] 徐宁.钢渣胶凝性激发的研究进展[J].*河南科技*,2021,40(35):67–70.
- XU Ning. Research progress of gelling excitation of steel slag[J]. *Henan Science and Technology*, 2021, 40(35): 67–70.
- [25] 刘扬,陈湘,王柏文,等.碱激发粉煤灰-矿渣-电石渣基地聚物的制备及强度机理[J].*硅酸盐通报*,2023,42(4):1353–1362.
- LIU Yang, CHEN Xiang, WANG Bowen, et al. Preparation and strength mechanism of alkali-activated fly ash-slag-calcium carbide slag based polymers[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic*

- Society, 2023, 42(4): 1353–1362.
- [26] 刘奎生, 段劲松, 孙建伟. 不同碱性环境对转炉钢渣水化和微观结构的影响[J]. 电子显微学报, 2021, 40(6): 687–694.
LIU Kuisheng, DUAN Jinsong, SUN Jianwei. Effects of different alkaline environments on hydration and microstructure of converter steel slag[J]. Journal of Electron Microscopy, 2021, 40(6): 687–694.
- [27] 刘淑贤, 苏严, 杨敏, 等. 钢渣: 矿渣复合胶凝材料的制备及胶凝活性激发试验研究[J]. 金属矿山, 2022(11): 252–258.
LIU Shuxian, SU Yan, YANG Min, et al. Study on preparation and activation of cementing activity of steel slag and slag composite cementing materials[J]. Metal Mines, 2022(11): 252–258.
- [28] 施惠生, 郭晓璐, 张迪. 钢渣-粉煤灰复合胶凝材料的试验研究[J]. 水泥, 2010, 402(12): 1–4.
SHI Huisheng, GUO Xiaolu, ZHANG Di. Experimental study on composite cementing materials of Steel slag and fly ash[J]. Cement, 2010, 402(12): 1–4.
- [29] BAKHAREV T, SANJAYAN J G, CHENG Y. Alkali activation of Australian slag cements[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(1): 113–120.
- [30] 刘仍光, 阎培渝. 水泥-矿渣复合胶凝材料中矿渣的水化特性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1112–1118.
LIU Renguang, YAN Peiyu. Hydration characteristics of slag in cement-slag composite cementitious materials[J]. Journal of Silicate, 2012, 40(8): 1112–1118.
- [31] 刘树龙, 李公成, 刘国磊, 等. 石膏-矿渣-石灰复合胶凝体系早期水化作用机理[J]. 有色金属工程, 2021, 11(4): 102–109.
LIU Shulong, LI Gongcheng, LIU Guolei, et al. Early hydration mechanism of gypsum, slag and lime composite gelling system[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4): 102–109.
- [32] 马其华, 马尉翔. 矿用污泥基防灭火复合凝胶特性研究[J]. 科学技术创新, 2022(15): 127–130.
MA Qihua, MA Weixiang. Research on properties of mine sludge based composite gel for fire prevention[J]. Science and Technology Innovation, 2022(15): 127–130.
- [33] 卢前明, 王雪晴, 付少君, 等. 脱硫石膏对污泥灰胶凝体系强度及微观结构的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2021, 42(3): 99–104.
LU Qianming, WANG Xueqing, FU Shaojun, et al. Effect of desulfurized gypsum on the strength and microstructure of sludge ash gelling system[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Edition), 2021, 42(3): 99–104.
- [34] REN Xiaofeng, HUA Xiangming, CHENG Weimin, et al. Study of resource utilization and fire prevention characteristics of a novel gel formulated from coal mine sludge (MS) [J]. Fuel, 2020, 267: 117261.
- [35] 李兴维. 丙烯酸/丙烯酰胺/蒙脱石三元共聚高吸水凝胶泡沫在煤矿防灭火的应用研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2011.
LI Xingwei. Research on application of acrylic / acrylamide / montmorillonite terpolymer superabsorbent gel foam in coal mine fire prevention [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2011.
- [36] PURDON A O. The action of alkalis on blast-furnace slag[J]. Journal of the Society of Chemical Industry, 1940, 59: 191–202.
- [37] DAVIDOVITS J. Recent progresses in concretes for nuclear waste and uranium waste containment[J]. Acta Physiologae Plantarum, 1994, 19(3): 285–293.
- [38] 康健. 煤气化渣掺量对其复合胶凝材料的性能影响分析[J]. 西部交通科技, 2020 (8): 61–64.
KANG Jian. Analysis of influence of coal gasification slag content on properties of composite cementing materials[J]. Western Transportation Science and Technology, 2020 (8): 61–64.
- [39] 余俊辉, 詹镇峰, 李兆恒, 等. 水灰比对无机聚合物胶凝材料浆体流变性能的影响[J]. 混凝土, 2017, 334(8): 37–41, 51.
SHE Junhui, ZHAN Zhenfeng, LI Zhaocheng, et al. Effect of water-cement ratio on rheological properties of inorganic polymer cementing materials[J]. Concrete, 2017, 334(8): 37–41, 51.
- [40] 覃丽芳, 曲波, 史才军, 等. 钙硅比对铝硅酸盐凝胶形成与特性的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(12): 12057–12063.
QIN Lifang, QU Bo, SHI Caijun, et al. Effect of calcium-silicon ratio on the formation and properties of aluminosilicate gel[J]. Materials Review, 2020, 34(12): 12057–12063.
- [41] 杨敬斌, 方媛, 李东旭. 碱胶凝材料水化产物C-A-S-H与N-A-S-H的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(10): 3292–3297, 3310.
YANG Jingbin, FANG Yuan, LI Dongxu. Research progress of hydration products C-A-S-H and N-A-S-H of alkali gelling materials[J]. Silicate Bulletin, 2017, 36(10): 3292–3297, 3310.
- [42] I G Richardson. The nature of C-S-H in hardened cements[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 1131–1147.
- [43] 杨军, 张高展, 丁庆军, 等. 铝掺杂水化硅酸钙的分子结构和力学性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(6): 565–571, 584.
YANG Jun, ZHANG Gaozhan, DING Qingjun, et al. Molecular structure and mechanical properties of aluminum-doped calcium silicate hydrate[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(6): 565–571, 584.
- [44] 李响, 阎培渝. 高温养护对复合胶凝材料水化程度及微观形貌的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(6): 2321–2326.
LI Xiang, YAN Peiyu. Effect of high temperature curing on hydration degree and micromorphology of composite cementified materials[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2010, 41(6): 2321–2326.
- [45] ESCALANTE J I, GOMEZLY, JOHAL K K. Reactivity of blast furnace slag Portland cement blendhydrated under different conditions[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(10): 403–409.
- [46] 阎培渝, 韩建国. 复合胶凝材料的初期水化产物和浆体结构[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(2): 202–206.
YAN Peiyu, HAN Jianguo. Initial hydration products and slurry structure of composite cementitious materials[J]. Journal of Building Materials, 2004, 7(2): 202–206.
- [47] 阎培渝, 王强. 高温下矿渣复合胶凝材料早期的水化性能[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(1): 1–5.
YAN Peiyu, WANG Qiang. Early hydration properties of slag

- composite cementing materials at high temperature[J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(1): 1–5.
- [48] 冯良兵, 徐超, 高星星, 等. 胶体防灭火技术在深井综放工作面的应用[J]. 煤矿安全, 2016, 47(9): 79–81.
- FENG Liangbing, XU Chao, GAO Xingxing, et al. Application of colloid fire prevention technology in deep mine caving face[J]. Safety in Coal Mines, 2016, 47(9): 79–81.
- [49] 师文杰, 马磊. 移动式注胶工艺和管网式注胶工艺在千秋煤矿的应用及对比分析[J]. 内蒙古煤炭经济, 2015(2): 97, 138.
- SHI Wenjie, MA Lei. Application and comparative analysis of mobile cementing Process and pipe network cementing process in Qianqiu Coal Mine [J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2015(2): 97, 138.
- [50] 姜青峰. 浅谈煤矿采空区防灭火技术研究现状与发展趋势[J]. 中国设备工程, 2021(22): 195–196.
- JIANG Qingfeng. Discussion on the research status and development trend of fire prevention and extinguishing technology in coal mine goaf [J]. China Equipment Engineering, 2022(22) : 195–196.
- [51] 陈晓晶. 基于“云-边-端”协同的煤矿火灾智能化防控体系建设[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(12): 136–143.
- CHEN Xiaojing. Construction of coal mine fire intelligent prevention and control system based on “cloud-edge-end” collaboration[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(12): 136–143.
- [52] 邓军, 李鑫, 王凯, 等. 矿井火灾智能监测预警技术近20年研究进展及展望[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(1): 154–177.
- DENG Jun, LI Xin, WANG Kai, et al. Research progress and prospect of mine fire intelligent monitoring and early warning technology in recent 20 years[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(1): 154–177.