



中国矿业大学
CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY

本科生毕业设计（论文）

张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化 设计

Mixing Recipe Design of the Backfilling
Materials with High Thermal Conductivity in
Zhangshuanglou Coal Mine

作 者：吴胜昌
导 师：方 坤 副教授

中国矿业大学
2025 年 6 月

中国矿业大学

本科生毕业设计（论文）

张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计
Mixing Recipe Design of the Backfilling Materials
with High Thermal Conductivity in Zhangshuanglou
Coal Mine

作	者	吴胜昌	学	号	01210277
导	师	方坤	职	称	副教授
学	院	矿业工程学院	专	业	新能源科学与工程

二〇二五年六月

毕业设计（论文）原创性声明

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文）《张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计》，是本人在指导教师指导下，在中国矿业大学攻读学位期间进行的研究工作所取得的成果。据我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

年 月 日

中国矿业大学

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文）是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的内容外，本设计（论文）不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本设计（论文）所涉及的研究工作作出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

年 月 日

中国矿业大学

本人完全了解中国矿业大学有关收集、保留和使用本人所送交的毕业设计（论文）的规定，即：本科生在校攻读学位期间毕业设计（论文）工作的知识产权单位属中国矿业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交毕业设计（论文）的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编论文。保密的论文在解密后适用本声明。

☐ 不保密

☐ 保密，保密期（起讫日期：_____）

作者签名：
年 月 日

导师签名：
年 月 日

致谢

毕业论文的撰写也来到了终章，预示着我的求学生涯也即将面临新的转变。看着镜子里的自己，回想起大一开学时匆匆踏入校园的自己，许是又成长了几分。四年的旅程与经历，对我而言是一场美丽的邂逅，我想我始终对于未来抱有谢意与敬意。

首先，十分感谢我的指导老师方坤副教授。回想与方老师的讨论交流的过程，我在潜移默化中受到鼓舞。犹记中期汇报前，方老师在出差途中抽出时间修改我的论文并提出完善建议；难忘实验在遇到困难时，也是方老师亲自协调材料购买与仪器使用。此外，方老师教导我的“要认真、善于思考、勤于实践”等方针也时刻在督促我端正自己，这将是我一生的财富。

毕业设计的完成得到了众多学长和同学的帮助。感谢段刚、于奇龙学长在实验仪器操作和提供实验工具方面的指导与帮助；感谢何洋学长在实验内容的解惑；感谢李加隆、郭宇鸣学长在试验方面给予的意见与支持。感谢陈鑫文同学在实验过程中同行，奋战到半夜的场景历历在目；同时感谢我的室友，在论文撰写的过程相互探讨与理解。

感谢严红副教授、冯晓巍副教授、梁顺副教授和任伊苏老师在论文开题方面给予的指导和建议。感谢培养我的母校中国矿业大学，感谢矿业工程学院，感谢充填开采实验室提供的实验设备与场地。

感谢父母在我求学期间的理解支持与默默付出，你们的辛劳永远是我的前进动力，感谢姐姐在我面临困境时的帮助与鼓励，在求学这条路上，永远如同灯塔般为我指明前进方向。

中国矿业大学本科毕业设计（论文）任务书

设计（论文）题目：张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计			
学院	矿业工程学院	专业年级	新能源科学与工程 2021 级
学生姓名	吴胜昌	学号	01210277
1、设计（论文）的主要内容 （1）介绍国内外热能开采现状，重点论述导热材料研发现状。 （2）介绍张双楼煤矿地热地质条件及热源分析，提出不同地热开采思路和技术关键。 （3）基于充填采热提出高导热充填材料配比，分析高导热充填材料的传热性能、流变性能、力学强度特性和微观力学特性。 （4）确定高导热充填采热材料配比设计优化方案。			
2、设计（论文）的基本要求 （1）学生在指导教师指导下独立完成论文，正文字数一般不少于 15000 字，英语翻译原文不少于 7000 词，翻译成中文后不少于 3000 字，查阅参考文献不少于 20 篇，其中查阅的外文文献不少于 5 篇； （2）学生注重分析问题、解决问题和创新思维能力的培养； （3）学生恪守学术道德和学术规范。 指导教师签字：			

中国矿业大学毕业设计（论文）指导教师评阅书

学生姓名	吴胜昌	学号	01210277
设计（论文）题目	张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计		
指导教师评语（①基础理论及基本技能的掌握；②独立解决实际问题的能力；③研究内容的理论依据和技术方法；④取得的主要成果及创新点；⑤工作态度及工作量；⑥总体评价及建议成绩；⑦存在问题；⑧是否同意答辩等）： 该生基于充填采热技术系统分析了不同配比条件下的高导热充填材料的热力学性能和力学特性，训练了一定的科研素养，设计达到了本科毕业的水平，准予进行答辩，希望以后在数据分析部分进一步挖掘规律，并能有揭示数据背后的机理的意识			
成绩：88.0		指导教师签字： 2025 年 05 月 13 日	

中国矿业大学毕业设计（论文）评阅教师评阅书

学生姓名	吴胜昌	学号	01210277
设计（论文）题目	张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计		
评阅教师评语（①选题的意义；②基础理论及基本技能的掌握；③综合运用所学知识解决实际问题的能力；④工作量的大小；⑤取得的主要成果及创新点；⑥写作的规范程度；⑦总体评价及建议成绩；⑧存在问题；⑨是否同意答辩等）： 评阅人 1：该同学在"双碳"战略背景下开展矿山地热开发与固废利用研究，选题紧扣国家能源战略需求，具有显著工程应用价值。论文基于张双楼煤矿地质构造提出充填埋管采热技术体系，实现热害治理与固废利用的协同优化。通过正交试验揭示材料配比调控规律，建立多因素耦合的 BP 神经网络预测模型，形成兼顾热力性能与经济性的优化配比方案。完成实验方案设计、试件测试及工程系统设计，数据详实、论证严谨，工作量饱满，达到本科毕业水平。同意推荐答辩。存在的问题如下：(1)摘要继续凝练。在摘要中，不应出现第几章做了哪些工作，应该整体介绍本论文或研究先后做什么，不要出现章节的概念；(2)每一章节题目的英文翻译与中文题目有出入，比如第二章题目中“关键”在英文题目中没有翻译，而且题目为“技术关键”而后续章节为“。。关键技术”表述不一致；(3)文章做了大量实验工作，工作很饱满，但是未明确阐明做这些实验的直接目的是什么，比如力学实验，这一实验的目的是什么？作者需要阐明实验目的；（4）第五章“充填采热设计”内容相对较少，在设计过程中，应给出具体设计参数，使得设计更加合理、具体。			
成 绩：合格		评阅教师签字：盲审	
		2025 年 05 月 20 日	

中国矿业大学毕业设计（论文）评阅教师评阅书

学生姓名	吴胜昌	学号	01210277
设计（论文）题目	张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计		
评阅教师评语（①选题的意义；②基础理论及基本技能的掌握；③综合运用所学知识解决实际问题的能力；④工作量的大小；⑤取得的主要成果及创新点；⑥写作的规范程度；⑦总体评价及建议成绩；⑧存在问题；⑨是否同意答辩等）： 评阅人 2：该同学基于张双楼煤矿地质条件，综合采用实验室试验、理论分析等方法，对张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计，将所得结果进行分析总结获得最优材料配比方案，为煤矿采空区充填采热提供一定技术支持与应用探索。论文工作量饱满，数据翔实，达到本科毕业水平。同意推荐答辩。存在的问题或建议如下：（1）建议将第 2 章题目修改为“张双楼煤矿地热地质条件与充填采热技术关键”、第 3 章题目修改为“高导热充填采热材料热物性能分析”、第 4 章题目修改为“高导热充填采热材料力学与流变性能分析”、第 5 章题目修改为“高导热充填采热材料配比及矿井地热开发方案优化设计”；（2）将正文里的“功能充填体”改为“高导热充填采热材料”；（3）每个章节均要补充“本章小结”；（4）论文里涉及到的数据只要保留两位有效数据即可，如抗压强度“1.6868MPa”修改为“1.69MPa”。			
成 绩：合格		评阅教师签字：盲审	
		2025 年 05 月 23 日	

中国矿业大学毕业设计（论文）答辩及综合成绩

答 辩 情 况					
提 出 问 题	回 答 问 题				
	正 确	基本 正确	有一 般性 错误	有原 则性 错误	没 有 回 答
研究内容之间的联系程度如何	√				
参考文献格式需要修改	√				
正文中出现少数错别字	√				
导热系数能否突破 3 以上	√				
摘要的结构如何考虑	√				
答辩委员会评语及建议成绩： 该生完成了张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计的毕业设计，选题具有较好的实际意义，汇报思路清晰、回答问题正确、说明书符合规范，翻译了Manufacturing of nano-enhanced shape stabilized phase change materials with montmorillonite by Banbury oval rotor mixer for buildings applications，译文准确。答辩委员会委员一致认为，该设计达到了新能源科学与工程专业毕业设计（论文）的要求，说明作者具有良好的专业知识和解决复杂性问题的能力。 成绩：92.0 答辩委员会主任签字： 2025 年 06 月 08 日					
成绩评定：					
成绩组成	指导教师	评阅教师	答辩成绩	其他	总评
成绩比例	0.13	0.27	0.60	0.00	优秀
评分	88	88	86	0	
学院领导签字： 2025 年 06 月 08 日					

摘要

在“双碳”战略目标的提出与推进背景下，对于清洁稳定可持续的地热能进行开发利用是实现该目标的有效途径之一。同时，深部矿井高温热害与煤基固废堆积造成的地质水文环境污染亟需解决。矿山充填埋管采热技术的研究与推进，能有效解决上述难题，实现两大转变：热害向热源转变、固废向资源转变。本文以张双楼煤矿为研究对象，研究高导热充填材料最优配比与材料性能调控规律。

本文分析了张双楼煤矿的地质概况与地热资源分布特征，发现其井下封闭水文地质单元及热源富集区——东翼采区（地温梯度： $3.8^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ），这为充填采热提供了良好环境条件。针对现有 HEMS 系统传热效率低的问题，替换采用更高效的充填埋管采热系统。而针对该系统的导热薄弱环节——充填体。后续内容采用实验手段进行重点研究，选取清水、煤矸石、粉煤灰、水泥和石墨作为基础原料，通过正交试验设计 16 组配比方案，测试料浆的输送性能，同时，针对固化后试件测试其热物性能与抗压强度。研究发现，石墨含量是导热系数的主控因素，其颗粒充填孔隙形成导热网络，显著提升热传递效率，在平衡成本的情况下含量占比越多越好；水泥含量是力学强度的主控因素，水化反应的水化产物为充填体提供更高强度特征，在满足采空区充填安全支撑工作能力下用料越低越好；浓度则是流变性能的主控因素，自由水比例提高会利于充填泵送，但是过高时会影响力学强度，推荐浓度在 72%-74%；煤矸石与粉煤灰含量对于力学强度与流变性能有但非主要影响，故在确定石墨、水泥含量后依据矿山实际情况添加两者的含量比例。基于上述实验数据分析规律，提出试验内最优充填材料配比方案（72%浓度、54%矸石、18%粉煤灰、14%水泥和 14%石墨）；同时采用神经网络拟合预测，获得优化后预测最优方案（72%浓度、50.5%矸石、17.2%粉煤灰、15.8%水泥和 16%石墨），导热系数分别为 $2.75\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 与 $2.76\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，兼顾热物性能与力学性能。最后结合张双楼煤矿井下实际环境工况，设计了充填料浆运输与采热系统的工程布置方案以及工艺流程，为深部矿井地热高效开发与煤基固废利用提供一定理论依据与科学方法。

关键词：高导热充填材料；地热开采；正交试验；性能优化；煤基固废

Abstract

Under the background of proposing and promoting the "dual carbon" strategic goal, the development and utilization of clean, stable and sustainable geothermal energy is one of the effective ways to achieve this goal. At the same time, the geological and hydrological environmental pollution caused by high-temperature heat damage in deep mines and the accumulation of coal-based solid waste needs to be solved urgently. The research and promotion of mine filling and buried pipe heat extraction technology can effectively solve the above problems and achieve two major transformations: the transformation of heat damage to heat source and the transformation of solid waste to resources. This paper takes Zhangshuanglou Coal Mine as the research object to study the optimal ratio of high thermal conductivity filling materials and the material performance regulation law.

This article analyzes the geological profile and geothermal resource distribution characteristics of Zhangshuanglou Coal Mine, and finds that its underground closed hydrogeological unit and heat source-rich area-East Wing Mining Area (geothermal gradient: $3.8^{\circ}\text{C}/100\text{m}$) provide good environmental conditions for filling heat extraction. In view of the low heat transfer efficiency of the existing HEMS system, a more efficient filling buried pipe heat extraction system is adopted. As for the weak link of thermal conductivity of this system-the filling body, this paper uses experimental methods to conduct key research. Clean water, coal gangue, fly ash, cement and graphite are selected as the basic raw materials. 16 groups of proportion schemes are designed through orthogonal experiments to test the transportation performance of the slurry. At the same time, the thermal properties and compressive strength of the cured specimens are tested. The study found that graphite content is the main controlling factor of thermal conductivity. Its particles fill the pores to form a thermal network, which significantly improves the heat transfer efficiency. The higher the content, the better while balancing the cost. Cement content is the main controlling factor of mechanical strength. The hydration products of the hydration reaction provide the filling body with higher strength characteristics. The lower the material used, the better while meeting the safe support working capacity of the goaf filling. Concentration is the main controlling factor of rheological properties. Increasing the proportion of free water will facilitate filling pumping, but when it is too high, it will affect the mechanical strength. The recommended concentration is 72%-74%. The content of coal gangue and

fly ash has some but not the main influence on mechanical strength and rheological properties. Therefore, after determining the content of graphite and cement, the content ratio of the two is added according to the actual situation of the mine. Based on the above experimental data analysis rules, the optimal filling material ratio scheme in the experiment (72% concentration, 54% gangue, 18% fly ash, 14% cement, 14% graphite) was proposed. At the same time, the neural network fitting prediction was used to obtain the optimal predicted scheme after optimization (72% concentration, 50.5% gangue, 17.2% fly ash, 15.8% cement, 16% graphite). The thermal conductivity coefficients were $2.75 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and $2.76 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, respectively, taking into account both thermal and mechanical properties. Finally, combined with the actual environmental conditions of Zhangshuanglou Coal Mine, the engineering layout scheme and process flow of the filling slurry transportation and heat extraction system were designed, providing a certain theoretical basis and scientific method for the efficient development of deep mine geothermal energy and the utilization of coal-based solid waste.

Keywords: High thermal conductivity filling material; Geothermal recovery; Orthogonal experiment; Performance optimization; Coal-based solid waste

目录

摘要	I
目录	IV
1 绪论	1
1.1 选题背景及意义.....	1
1.2 国内外研究现状.....	2
1.3 主要内容和技術路线.....	5
2 张双楼煤矿地热地质条件与充填采热技术关键	7
2.1 张双楼煤矿地质条件.....	7
2.2 张双楼煤矿地热赋存情况.....	8
2.3 充填采热技术关键.....	9
2.4 本章小结.....	10
3 高导热充填采热材料热物性能分析	12
3.1 样品制备与配比方案设计.....	12
3.2 热物性能测试.....	15
3.3 热物性能调控规律.....	16
3.4 本章小结.....	19
4 高导热充填采热材料力学与流变性能分析	20
4.1 不同配比充填体力学强度特征.....	20
4.2 力学强度调控规律.....	22
4.3 不同配比料浆流变性能特征.....	25
4.4 流变参数调控规律.....	27
4.5 本章小结.....	30
5 高导热充填采热材料配比优化及矿山采热线路设计	31
5.1 充填材料配比优化与最优方案.....	31
5.2 充填采热线路设计.....	36
5.3 本章小结.....	38
6 结论	40
6.1 主要结论.....	40
6.2 不足与展望.....	41

参考文献	42
翻译部分	45

Contents

Abstract.....	II
Contents	VI
1 Introduction.....	1
1.1 Background and Significance of The Topic Selection.....	1
1.2 Research Status at Home and Abroad	2
1.3 Main Content and Technical Route.....	5
2 Geothermal Geological and Heat Extraction Technology with Backfilling Method in Zhangshuanglou Coal Mine	7
2.1 Geological Conditions of Zhangshuanglou Coal Mine	7
2.2 The Occurrence of Geothermal Energy in Zhangshuanglou Coal Mine	8
2.3 Key Points of Filling Heat Collection Technology	9
2.4 Summary of this Chapter	10
3 Thermal Physical Properties Analysis of High Thermal Conductivity Filling Heat Collection Materials.....	12
3.1 Sample Preparation and Design of Mixing Recipe.....	12
3.2 Thermal Performance Test	15
3.3 The Regulation Law of Thermal Physical Properties	16
3.4 Summary of this Chapter	19
4 Analysis of The Mechanical and Rheological Properties of High Thermal Conductivity Filled Heat Collection Materials.....	20
4.1 Physical Strength Characteristics of Fillers with Different Ratios	20
4.2 The Regulation Law of Mechanical Strength	22
4.3 Rheological Property Characteristics of Slurries With Different Ratios	25
4.4 The Regulation Law of Rheological Parameters	27
4.5 Summary of this Chapter	30
5 Optimization of The Proportion of High Thermal Conductivity Filling Heat Extraction Materials and Design of Heating Lines for Mining	31
5.1 Optimization of Filling Material Ratio and The Optimal Scheme	31
5.2 Design of The Filling Heating Wire Circuit.....	36
5.3 Summary of this Chapter	38

6 Conclusion	40
6.1 Main Conclusion.....	40
6.2 Deficiencies and Prospects	41
References	42

1 绪论

1 Introduction

1.1 选题背景及意义 (Background and Significance of The Topic Selection)

1.1.1 选题背景

基于国家“双碳”战略发展方向，新能源行业出现极大发展潜力。地热作为一种稳定、清洁且储量丰富的绿色能源，逐渐受到重视。近年来，国家出台了一系列政策法规以支持地热能的发展，如《关于促进地热能开发利用的若干意见》提出了地热能行业发展的各时段目标与发展方向，同时《“十四五”可再生能源发展规划》也明确了“推进地热能多元化利用”，目标 2025 年地热供暖面积增至 16 亿平方米，地热发电装机突破 100 MW。此外，国家还推动地方试点工作，在雄安新区打造全球首个“地热+”清洁能源城市，2023 年地热供暖覆盖 90% 城区。在西藏推进羊八井 EGS 试验电站，攻关高温地热发电技术。

矿井热害是矿山开采过程中面临的重要问题，尤其在深部矿井中更为严重。随着矿井开采深度的增加，煤炭开采环境愈发恶劣，这不仅对矿工的健康和安全造成损害，还对矿山生产效率产生了极大的影响。随着矿山地热资源潜力评估与地热资源的开发利用技术不断更新，虽然学者针对矿山地热资源开发利用的研究取得一定成果^[1]，但对于矿山地热科学且有效的开采利用仍存在不足，亟需拓宽更多矿山地热开采利用模式使该研究方向走向实际应用。

矿产资源的开采过程中不可避免的会产生较多固体废弃物，如开采金属矿山时出现的尾砂堆积，不仅受到自然情况（暴雨、地震等）会发生尾矿库溃坝事故，残留的化学试剂也会造成环境污染^[2]。再如煤矿开采后产生的煤矸石、粉煤灰等煤基固废，未经处理同样也会造成环境污染与自然灾害。在国家自然环境保护政策与绿色矿山理念的影响下，较多学者针对矿山副产品（尾砂、煤矸石、粉煤灰等）进行大量研究，探寻让其变废为宝的处置与利用途径^[3]。目前，煤矸石、粉煤灰主要用来制备建筑材料、吸附剂和矿井充填材料，也可以提取其中的高价值成分^[4,5]。在充填材料研究方面，学者展开大量研究使其体积充填逐渐向功能性填充转变，创新煤基固废充填材料功能^[6,7]。

充填开采是原位开发矿山地热能的有效途径^[8]，不仅能顺利开采潜在地热资源，促进矿山“热害”向“热能”转变，亦能使煤基固废得到处置利用，降低环境污染与自然灾害的发生风险，具有较高的社会与经济收益。相变蓄热功能充填

采热技术具有单位质量和体积蓄热量大、蓄热和放热过程温度波动小且近似恒温、化学稳定性好及安全性高等特点^[9]。

综上所述，相变蓄热充填材料的提出与研发是地热开采的重要前提，良好的储热导热性能能够有效提升充填体的储热能力和采热效率。设计将以张双楼煤矿为例，分析矿山地热资源开发不同地热开采思路和技术关键，明确高导热材料在矿山地热开采过程中的重要作用，开展相变蓄热功能充填材料配置及其物性参数测试的实验，获得各材料占比对整体热物性参数的影响，提出以“高导热”为重要权重的最优充填材料配比方案，以期为煤矿采空区充填采热提供技术支持与应用探索。

1.1.2 选题意义

充填材料在充填开采原位开发矿山地热能中作为一种中间材料介质，不仅需要采空区围岩吸收、储存热能，还需要作为导热路径向存放流体介质的管道传输热能。传统充填材料仍主要作为支撑材料，未关注其热物性参数，造成地热开采效率较低的问题，本文以高导热作为高权重标准研究最优充填材料配比方案，对于创新煤基固废资源化利用途径与实现矿山地热高效采热工程技术具有重要指导与现实意义。具体表现为：

（1）促进煤基固废资源化利用

本研究将煤基固废作为充填材料的主要成分，是煤基固废重要的资源化利用途径之一。这不仅能够减少煤基固废在土地资源、水资源上的污染，同时还可以将其转化为储热导热介质进行矿山地热能的开采。

（2）提高地热能开采效率

通过优化充填材料的热物性参数，特别是提高其导热性能，旨在显著提升地热能的开采效率。传统充填材料出于综合因素进行研究配比，矿井地热开采的效率低下。通过本研究提出的高导热充填材料配比方案，可以将采空区围岩中吸收的热能快速传递至管道中流体介质，使整体地热能采热效率得到提升。

（3）推动矿山地热能开发技术的进步

矿山地热在能源开采中展现巨大潜力，充填采热技术作为有效途径之一。本研究通过实验对胶结充填材料进行各物性参数测试，兼顾经济、安全、运输和工作能力，可以有效分析获得不同配比对充填材料性能的作用规律，为矿山地热开发工程中充填采热技术的材料选择和工艺优化提供数据支撑与科学参考。

1.2 国内外研究现状（Research Status at Home and Abroad）

本节主要从矿山充填开采发展历程、矿山地热开采技术和地热开采充填材料三个方面进行国内外研究现状综述，分析当前国内外在以上三个方面的研究进展

及不足，从而确定本文的研究主题与内容。

1.2.1 矿山充填技术发展历程

充填技术是一种用于矿山开采中的岩层控制方法，主要是通过在采空区填充材料以达到支撑围岩、控制地压和防止岩石移动的目的。充填技术在煤炭、金属矿及其他矿山中的广泛运用，促进了绿色矿山建设工程和可持续发展战略的实践。充填技术的研发历史进程在不同学者的研究中相似又不尽相同，刘浪等人^[10]研究将矿山充填技术演进历程划分为体积性充填、结构性充填、功能性充填和智能性充填四个阶段，而刘恒凤^[11]将其分为处置性充填、保护性充填、功能性充填三个阶段。

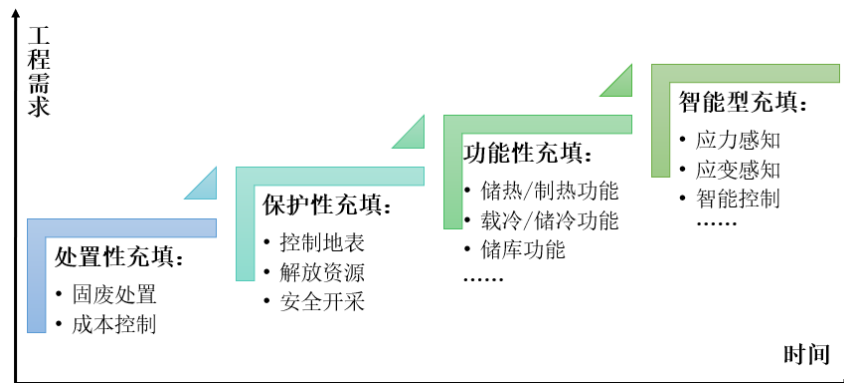


图 1-1 矿山充填技术发展历程

Figure 1-1 Development history of mine filling technology

（1）处置性充填：将尾砂、废石、煤矸石等物料的充填作业实现采空区治理，这是矿山开采工程中处理固体废弃物的基础性措施——体积性充填技术。具体实施时，尤其是该技术早期应用阶段，受技术条件限制而采用人工搬运、机械输送或重力自流等方式，将强度较低的松散物料注入地下空间，进行固体废弃物的井下空间填充和开采成本控制。同时也会因配套设备与工艺尚不完善，其充填的物料抗压强度普遍较低，充填材料压缩率高（水砂充填可达 10%）。

（2）保护性充填：随着工程力学科学的革新以及工程需求的发展，一种新型回填工艺技术应运而生——保护性充填。这项技术利用基础材料制备具有一定流变、强度特性的充填浆料（如尾砂胶结料浆、膏体材料等），去满足工程实际需要。制备完成的料浆利用水泵输送或重力自流方式实施井下采空区的充填，充填体在一定时间后会固化形成具有较高承载能力的支撑结构。区别于传统的体积性充填，在实现尾矿、煤矸石等工业固废资源化利用的基础上，再起到控制地表下沉与安全开采的作用。我国是目前开展相关技术研发最多的国家，主要涉及流变学、抗压强度、机械性能以及充填工艺等方面^[12]。学者针对充填材料性能方面存在较多研究成果。文志强^[13]开展了不同养护温度下煤基固废充填体的力学性

能试验,得出当养护温度提高至 50℃时,充填体试样产生损伤,并出现大面积孔隙,导致耗散能在总应变能中的占比增大,试样强度下降的规律。孙浩^[14]对于矿用发泡充填材料研制与力学性能的测试,得出水灰比为 0.5 与发泡剂对水泥浆的作用机理。

(3) 功能性充填:功能性充填是在保护性充填技术基础上发展形成的复合型充填体系,除具备围岩支护、地压控制等基础功能外,进一步拓展了载冷/蓄热功能、能量存储、战略资源封存及放射性物质地质处置等延伸功能。载冷/蓄冷功能性充填是在保传统充填采矿对充填料浆流动特性、充填体强度特性需求的同时,加入蓄存了冷量的相变物质,在井下从采场间隔的隔板吸收采场热量,热传递方式是热辐射。蓄热/储能功能性充填与储冷类似,主要是相变材料针对井下高温热源吸热蓄热,在需要时提取至地面利用。储库化功能充填技术是一种基于“采矿-充填-储库”一体化理念,通过选用具备高强度与抗渗特性的专用充填材料,在完成矿产资源开采后,于地下空腔群内构建结构稳定的密闭空间体系。该空间系统可适配战略能源储备需求,用于封存石油、天然气等流体能源,或安全处置放射性核废料。

(4) 智能性充填:随着大数据、物联网、自动化、智能化不断发展,逐渐向绿色、高效和安全发展的矿业表现出智能充填的发展趋势。主要体现在两方面:智能充填材料,在原本的胶结充填材料基础上加入敏感材料使其具备感知温度、应力、应变等条件;智能控制,将大数据、物联网、自动控制等科技手段融入矿山充填技术,使整个矿山充填系统流程具有感知、反馈、调整的能力。

1.2.2 矿山地热研究现状

矿山地热能至提出以来,已经历长足的发展,国外在该方面的研究要早于国内,从 18 世纪 40 年代开始逐渐对于矿产资源的环境温度进行测量并数据归纳分析。国内尽管相关研究起步晚于国外,但经国家与科研人员的持续关注,同样高速发展取得不菲成果。

汪集暘院士等^[15]评估获得我国主要赋煤区地热资源热储量为 1.12×10^{19} kJ,折合标煤 3795.39 亿 t,可采热储量 1.71×10^{18} kJ,折合标煤 569.31 亿 t。并认为煤田规模化储能与热害防治和地热利用将成为煤田地热研究和开发利用的主要方向。张丽雯^[16]则对于淮南煤田废弃矿井区进行地热资源评价并构建地热数据库。蔡美峰等人^[17]同样深耕深部矿产和地热资源共采战略,研究从地质勘查、科技创等全方面提出发展建议。Hall 等人^[18]在 2011 年分析了 11 个使用矿井水与热泵结合利用地热的案例。2016 年,Loredo 等人^[19]对 28 个有记录的矿井水基地热系统进行了基于开采矿物的分类。在深部矿山地热与煤炭资源协同开发领域,张吉雄等人^[20]提出了充填埋管采热、采空区储水采热、采动区封闭采热及深部原

位钻井采热 4 种采热方法，为采热提供技术指导。张波等人^[21]构建出矿床-地热协同开采的总体方案和协同体系，提出矿床与地热开采、采场降温与地热开采以及充填体养护与地热开采 3 种基本协同模式，并建模评估潜在矿山地热价值。季科^[22]和李坤^[23]等人在深部干热岩钻井采热方面做出基础性研究。付海洋^[24]针对安居煤矿提出充填埋管采热与采空区储水采热工程方案设计，研究方法是利用数值模拟软件分析不同管道数量、不同管径和不同管道间距下热能的提取范围、提取周期和提取效率。王雪丽等人^[25]探讨采热充填体中热管换热器间距对其蓄释热性能的影响。

1.2.3 地热开采充填材料研究现状

针对工程布置的优化设计是提升矿山采热效率的有效手段，充填材料作为充填埋管采热系统的中间传热介质，在系统的整体传热过程中效率最低。从“木桶效应”理论出发可知，针对充填材料的优化研究设计是提高传热与采热效率的重要途径。国内外学者针对其做了较多研究：张波等人^[26]则解决深部矿井埋管充填体换热器蓄/释热过程中的热干扰问题。蒋旭、夏湘、曹天润等人均利用不同基础材料制备新型蓄热充填材料并对其热-力学性能进行研究测试总结规律^[2,27,28]。乔兰^[29]和李百宜^[30]分别探究了碳化硅、石英砂、石墨及钢纤维对于充填材料导热性能的强化作用。而在微观尺度上，Qi^[31]等人研究了水泥中铁素体相的结构和电子特性，并分析了其化学反应性的来源，Durgun 等人^[32]利用密度泛函理论（DFT）对 C_3S 和 C_2S 表面的特性、稳定性和反应性进行了研究。Zhang 等人^[33]从实际工程出发研究高温养护下岩石与水泥浆充填界面的粘结机理，He 等人^[34]研究了骨料粒径和碳纤维掺量对智能煤废料基胶结浆充填体压阻响应的影响。在煤矿充填开采方面，国内外学者不断探索和开发新的充填材料，创新充填采矿技术^[35-37]。

在充填材料的性能研究中，针对不同矿山采热选取不同充填基础材料，如尾砂、煤矸石、红沙等；鉴于此，本研究在选址张双楼煤矿背景下聚焦于煤矸石、粉煤灰、水泥和石墨作为充填材料基础原料的组分配比对充填体性能影响调控规律，为采空区高导热充填采热材料的设计与性能优化提供科学依据。

1.3 主要内容和路线（Main Content and Technical Route）

本文基于张双楼煤矿地质条件和充填采热技术关键，重点围绕充填材料的力学性能和导热性能，开展以下四个方面的研究：

（1）张双楼煤矿地质条件与充填采热技术关键分析

分析张双楼煤矿的地热地质条件，依据钻孔测温曲线地热资源的分布特征及其热源特征，对比充填埋管采热系统与传统热能利用系统的优劣，在实际系统传

热路径理论分析中确定导热薄弱环节——充填体,明确高导热材料在矿山地热开采过程中的重要作用。

(2) 高导热充填材料的选择和试件性能测试

依据张双楼煤矿现实条件与围岩物理性质,了解不同充填材料的物理化学性质,选择合适的材料,以正交实验设计原则设计不同材料配比方案制备高导热充填采热材料试件,并通过物理实验对其热物性能、流变性能、力学性能进行系统测试,为材料配比优化提供实验数据。

(3) 高导热充填材料导热性能影响因素

依据实验数据分析结果,分析充填材料导热性能的影响因素与调控机理,具体表现为:在力学性能与输送性能满足正常工作能力条件下,分析解答“哪些因素影响高导热充填材料的导热性能,这些因素如何影响导热性能,如何调控这些因素以优化充填材料的导热性能”等科学问题。

(4) 高导热充填材料配比及地热开采方案设计

本文将综合考虑材料的导热性能、工作性能和安全性,确定以“高导热”为高权重的最优充填材料配比方案,以实验或理论模型获得该配比方案下的充填体物性参数,并给出基于张双楼煤矿井下地质条件的地热开采方案设计。

本文综合采用校内试验、理论分析等方法,对张双楼煤矿高导热充填采热材料性能优化设计,将所得结果进行分析总结获得最优材料配比方案,为煤矿采空区充填采热提供一定技术支持与应用探索。具体技术路线如图 1-2 所示:

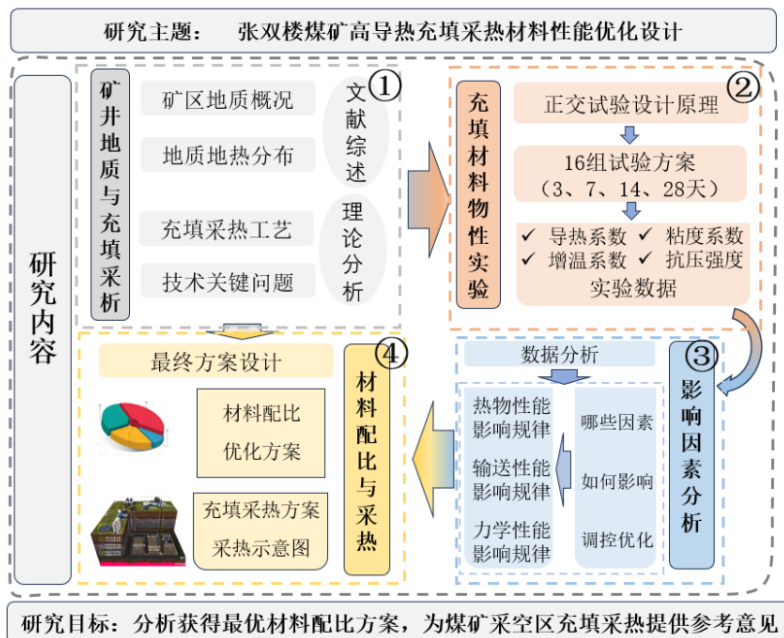


图 1-2 技术路线图

Figure 1-2 Technology Roadmap

2 张双楼煤矿地热地质条件与充填采热技术关键

2 Geothermal Geological and Heat Extraction Technology with Backfilling Method in Zhangshuanglou Coal Mine

2.1 张双楼煤矿地质条件 (Geological Conditions of Zhangshuanglou Coal Mine)

张双楼煤矿地层的类型属于华北型,煤系地层分别为石炭系和二叠系,上覆地层为侏罗-白垩系或第四系。现对含煤地层由老到新顺序叙述如下^[38]:

(1) 石炭系中统本溪组 (C_{2b})

本区为海陆交替相沉积,全组约 20~38/29 m 厚度。中上部为夹杂着灰绿色,杂色泥岩的浅灰色致密灰岩。下部是产状为绛紫色、褐黄色的铝土质泥岩,夹薄层灰岩。底部则是由绛紫色铁质泥岩与八陡组岩石呈假整合接触。

(2) 石炭系上统太原组 (C_{3t})

该组厚度 145~179/159 m,形成于海陆过渡相沉积环境,是主要含煤构造单元。沉积旋回清晰,标志层明显。岩层中累计揭露薄-厚层灰岩十三层及十一层薄煤,其中第一、第四及第十二层灰岩作为区域性标志层。本组的岩性组合以细粒至中粒砂岩、灰黑色泥质岩、砂质泥岩、碳酸盐岩及煤层为主。

(3) 二叠系下统山西组 (P_{1s})

全组厚 93~185/113 m。本组地层属过渡相沉积,即由泻湖海湾波浪带~泻湖海湾~滨海沼泽相组成。具有明显的沉积旋回特征,按区域大致可分为三个沉积旋回。拢共含煤矿共有 1~5 层,而本区主采煤层是 7、9 煤。

(4) 二叠系下统下石盒子组 (P_{1x})

本组同样作为研究区重要含煤建造层系,整体厚度介于 161~247/220 m,发育于典型陆相湖泊-沼泽沉积环境。上部层段岩性组合以杂色泥岩与砂质泥岩为主。底部发育稳定分布的浅灰色至灰白色中细粒砂岩层。下部层段主要由灰绿色含紫红色斑块泥岩、砂质泥岩及灰色砂岩构成。

(5) 二叠系上统上石盒子组 (P_{2s})

全组厚度 12~175/101 m。上部由杂色泥岩、砂质泥岩为主。下部由紫红、灰绿色中细粒砂岩为主。底部为紫色或灰白色中~粗粒含砾石英砂岩(奎山砂岩)与下伏下石盒子组地层呈整合接触。

张双楼井田基岩含水系统大体由煤系地层与奥陶系灰岩两套含水层共同构

成。第四系松散沉积物将其直接覆盖。区域地下水补给形式以大气降水入渗为主导模式。其中第四系Ⅲ段砂层是具有较高富水性的主要储水地层，但在其下部，发育厚度达 72 m 的连续粘土隔水层段，该层底部为砂泥质充填，透水性弱且含水性小^[39]。

井田在被第四系松散层覆盖的同时，除了接受大气降水入渗的补给模式。还与下伏基岩风化带含水层存在水力联系，部分地下水会通过侧向径流排泄至区外，或沿构造通道向下伏含水层运移。

综上所述，本井田含煤的地层及水文状况可具体描述为：一个四周隔水并且顶部弱透水的相对封闭的地质单元构造。四周隔水使得围岩受水力侵蚀较小保证了应有的抗压性能、而顶部弱透水使得围岩孔隙具备适量或少量自由水，为围岩的热传递提供帮助。故而张双楼井田具备充填采热的良好环境条件。

2.2 张双楼煤矿地热赋存情况（The Occurrence of Geothermal Energy in Zhangshuanglou Coal Mine）

根据中国科学院地质研究所地热组提供的资料：张双楼井田恒温带深度为 30 m，温度为 16.6℃。《张双楼井田精查地质报告》及《江苏省徐州矿务集团张双楼井补充勘探地质报告》介绍：井田内在地面进行了 10 个地质钻孔的测温工作，其中近似稳态测温孔 2 个，其余均为简易测温孔。张双楼煤矿地温随深度变化曲线如下图 2-1 所示，由中性点、恒温点及井底瞬时温度做校正温度曲线，计算出各测温孔地温梯度值平均为 2.52℃/hm，做为本矿区近似地温梯度。

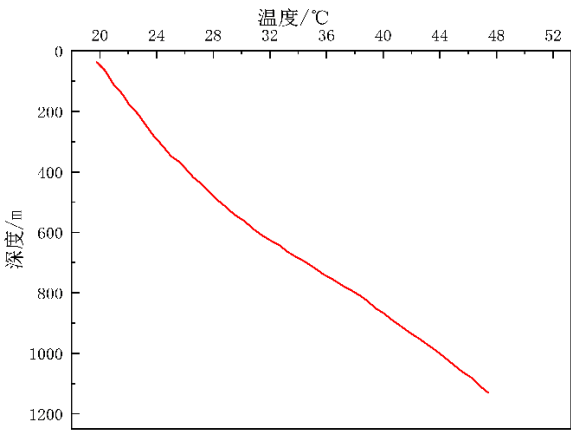


图 2-1 钻孔测温曲线
Figure 2-1 Temperature curve

张双楼煤矿东西两翼深井热害地温是随着深度的增加而增加的，且从大部分曲线的走势可较明显地看出越往深部走，深井热害地温的增加幅度越大。在张双楼煤矿井田，东翼深井热害地温与西翼深井热害地温同一深度温度不在同一层面，深井热害地温东翼高于西翼，井下钻孔实测东、西翼地温梯度为：其中西翼采区

2.3 充填采热技术关键 (Key Points of Filling Heat Collection Technology)

然而此套采热用热系统存在一定缺陷与不足：在传热介质方面，空气的导热系数（约 $0.024 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）和比热容（约 $1.005 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ ）较低，需更大的接触面积或流速才能达到所需吸热效果；在设备方面，为弥补低效性，需大型散热片或高速风机，导致设备体积增大，且强制对流需大功率风扇，长期运行能耗显著；在热损失方面，长距离输送热量时，风道散热热损失较大会导致效率下降。本文研究采用充填埋管采热的方式对张双楼煤矿热源进行采热用热，解决上述系统存在的不足：传热介质具有高热容与稳定性，水的比热容高（ $4.18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ ），可携带更多热量，对围岩热量提取更高效更完全；设备紧凑设计，高传热效率允许更小体积的热交换器（如板式换热器），同时可通过调节流量和温度，可精确控制传热效果；在长距离输送能力更有优势。

图 2-2 降温与热能利用系统

本文将采用功能型充填埋管采热的技术对张双楼煤矿进行采热用热,进行张

双楼煤矿充填采热方案设计。该系统通过在充填结构中埋设换热管道，利用充填体吸收围岩热能，借助循环工质完成热量交换后，将热能输送至地面，经换热器提升温度后进行高效利用。此时存在的技术问题是采热性能的调控，为了有效的开发地热能就需要从采热结构（充填埋管擦传热路径示意图如图 2-3）入手，从而得出矿山功能充填采热热量补给机制。

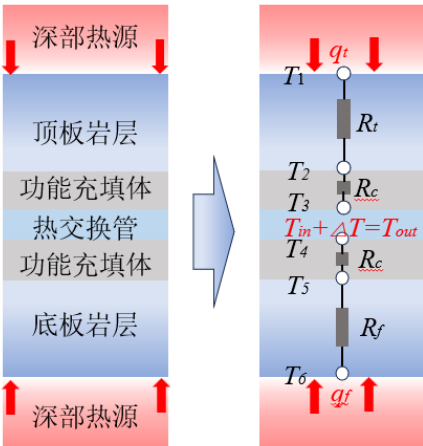


图 2-3 传热路径示意图

Figure 2-3 Schematic diagram of heat transfer path

热力学传热路径分析表明，总热阻与围岩-充填体导热性能呈负相关。理论分析表明，当围岩地质温度场与充填体热环境处于稳定时，增强复合体系的导热系数可显著提升地热交换系统的水温。而依据工程实践，围岩导热特性的工程强化涉及高昂的工程改造成本，相比之下，通过地质勘查优选高导热性岩层实施地热开发更具经济可行性，在上述低质介绍中提到张双楼井田具备此良好环境条件。而功能型充填采热材料的导热性能调控则为更具操作性的技术突破口。

高导热充填采热材料的工作性能（抗压强度大小、管道输送难易）和导热性能是安全绿色开采与提高采热效率的主控因素，在尽可能满足抗压强度与输送性能的需求下，获得高导热性能的采热充填体。因此，高导热充填采热材料的基础材料参数选择成为该技术的关键点。论文后续章节针对高导热充填采热材料的设计方案与性能优化展开研究，研究体系构建包括：基于组分设计与材料配伍，通过实验对充填体样品进行性能参数测试，分析充填材料性能参数与组分参数的响应关系，提出多目标约束（热物性能、力学性能）下的优化材料配比，采用神经网络拟合实验数据预测优化后材料配比方案的性能参数，运用在张双楼充填采热方案设计中。

2.4 本章小结（Summary of this Chapter）

本章分析了张双楼煤矿的地质背景与地热赋存特征。煤矿地层以石炭系和二叠系为主，水文地质单元相对封闭。东翼采区地温梯度高达 $3.8^{\circ}\text{C}/\text{hm}$ ，是地热开

发的优选区域。对比于传统 HEMS 系统的不足（空气传热效率低、设备能耗高），采用充填埋管采热技术，具备导热介质高导热系数与设备紧凑设计等优势。理论模型分析表明：充填体是充填采热路径中的传热薄弱环节。因此，针对充填采热材料性能的研究是解决该问题的关键点，通过优化基础材料配比提高导热性能达到提升整体采热效率的目的。

3 高导热充填采热材料热物性能分析

3 Thermal Physical Properties Analysis of High Thermal Conductivity Filling Heat Collection Materials

3.1 样品制备与配比方案设计 (Sample Preparation and Design of Mixing Recipe)

3.1.1 样品制备

基础材料主要有煤矸石、粉煤灰、水泥和石墨。其中，煤矸石和粉煤灰均来自某煤矿；普通硅酸盐水泥(P.O 42.5)采购自徐州建材市场，石墨采购自青岛腾盛达公司。

煤矸石的矿物组成为石英，其次为黏土矿物，并含有少量的斜长石、菱铁矿和方解石，其化学成分主要组成是 SiO_2 和 Al_2O_3 ，大致成分百分率为： SiO_2 为 52~65； Al_2O_3 为 16~36； Fe_2O_3 为 2.28~14.63； CaO 为 0.42~2.32； MgO 为 0.44~2.41； TiO_2 为 0.90~4； P_2O_5 为 0.007~0.24； $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 为 1.45~3.9； V_2O_5 为 0.008~0.03。实际利用时会使用破碎机将其破碎，并筛分出 2 mm 以下颗粒，

粉煤灰的外表特征与水泥具有相似性，其色泽呈现从乳白至深灰的渐变特征。颗粒微观结构呈现独特的蜂窝状多孔形态，表面孔隙率可达 50%-80% 的区间范围，显著提升了材料吸水性能。其颗粒尺寸分布介于 0.5-300 微米之间，较大的比表面表征出优异的吸附能力。主要化学成分组成为： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 CaO ，还具有少量 TiO_2 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等碱金属氧化物等成分。

水泥中则含有大量的硅酸三钙 ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)、硅酸二钙 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)、铝酸三钙 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) 和铝酸四钙 ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)，其中硅酸二钙含量最多。主要化学成分： CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 。

膨胀石墨的细观结构是由鳞片状结构叠加形成的多孔疏松的网状结构，孔隙直径在 20.00 μm 左右，这种网状孔隙结构不仅使膨胀石墨具有较强的表面张力，增大了表面积和内部孔洞容积增加了吸附空间。通过对膨胀石墨的热物性能测试得出其导热系数和比热容分别为 377.70 W/(m·K) 和 6.23 kJ/(kg·K)，因此膨胀石墨由于特殊的孔隙结构和高热物性作为导热增强材料。

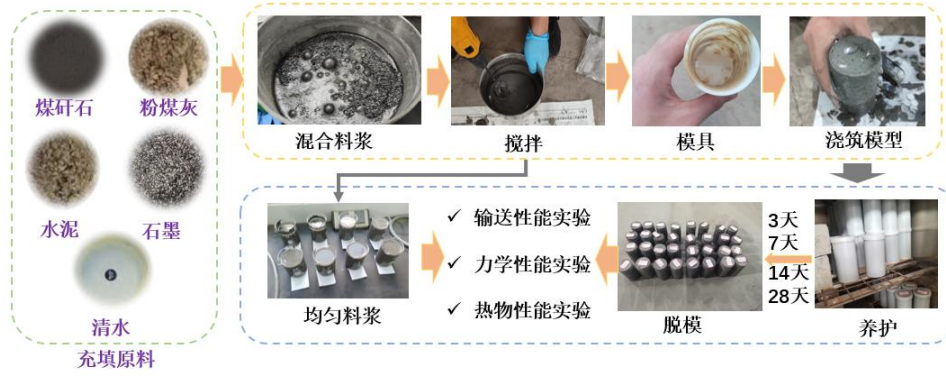


图 3-1 试样制备流程图

Figure 3-1 Sample preparation flowchart

样品制备流程图如图 3-1 所示，具体操作为煤矸石颗粒、粉煤灰、水泥和石墨经清水混合后搅拌 5 min 后形成均匀料浆，针对均匀料浆进行流变性能测试获得屈服应力与粘度系数。将模具内壁涂抹润滑油底部小孔封上热熔胶后，将料浆浇筑至 50 mm×100 mm 模具中放在温度 20 ℃、湿度 95 %rh 的养护箱中成型并脱模，通过 3 天、7 天、14 天及 28 天的分段养护获得不同养护时间下的试件，而后进行力学性能（抗压强度）和热物性能（导热系数、导温系数）实验。

3.1.2 实验配比设计方案

在功能型充填材料的制备过程中，其本质是通过多组分的水化反应形成复合产物。该材料的配合比设计属于多组分混合体系的优化问题，需综合考察单一组分的独立影响与多组分间的协同效应。鉴于正交试验设计方法具有数据分布均衡、对比分析便利的特征，因此，本研究采用正交试验法构建试验配比方案，旨在分析各原料组分间的作用影响规律。

针对于正交试验获得的实验结果通常采用主效应分析与方差分析（ANOVA），其中主效应分析需要计算各因素在不同水平下的平均值：

$$k_{ij} = 0.25 \times \sum_{k=1}^n X_{ijn} \quad (3-1)$$

式中 X_{ijn} 为 i 影响因素在第 j 个水平下的第 n 个试验数据。

通过计算获得的各因素在不同水平下的平均值绘制主效应折线图，可以直观看出各因素在水平改变情况下对实验参数的影响大小，进而判断各因素对实验参数影响的主次关系。为避免实验误差需对试验数据进行方差分析，其中总平方和（SST）、组间平方和（SSA）和组内平方和（SSE）公式为：

$$\begin{aligned}
SST &= \sum_{i=1}^4 \sum_{m=1}^4 (X_{im} - \bar{X}_{\text{总}})^2 \\
SSA &= \sum_{i=1}^4 4 \times (X_i - \bar{X}_{\text{总}})^2 \\
SSE &= SST - SSA
\end{aligned} \tag{3-2}$$

自由度:

$$\begin{aligned}
df_A &= 4 - 1 = 3 \\
df_{\text{误差}} &= df_{\text{总}} - df_A
\end{aligned} \tag{3-3}$$

均方差与 F 检验值:

$$\begin{aligned}
MS_A &= \frac{SSA}{df_A} \\
MS_{\text{误差}} &= \frac{SSE}{df_{\text{误差}}} \\
F &= \frac{MS_A}{MS_{\text{误差}}}
\end{aligned} \tag{3-4}$$

F 检验值可以衡量各因素水平变化对实验数据的影响程度大小, 通过对比 F 值与 F 检验临界值可以得知因素水平改变对实验数据的显著性影响

表 3-1 F 检验显著程度划分与临界值

Table 3-1 The significance division and critical value of the F-test

F 值范围	显著程度	编注	F 检验临界值
$F > F_{0.01}(3,3)$	高度显著	****	$F_{0.01}(3,3) = 29.46$
$F_{0.01}(3,3) > F > F_{0.05}(3,3)$	较显著	***	$F_{0.05}(3,3) = 9.28$
$F_{0.05}(3,3) > F > F_{0.1}(3,3)$	显著	**	$F_{0.10}(3,3) = 5.36$
$F_{0.10}(3,3) > F > F_{0.25}(3,3)$	不显著但有影响	*	$F_{0.25}(3,3) = 2.36$
$F_{0.25}(3,3) > F$	无显著影响		

充填采热材料的基础原料有五个: 水、破碎矸石、粉煤灰、水泥、石墨, 本文主要考虑的影响因素有四个, 分别为料浆浓度(固液比)、破碎矸石含量、水泥含量与石墨含量, 给每个因素配置四个水平, 选用 L16 (4^4) 的正交表去分析研究各因素对材料的物性参数的影响规律, 依照正交表获得 16 组试验配比, 具体正交试验因素与水平情况见下表 3-2

实验基础材料配比方案(正交试验设计, 如下表 3-3),

表 3-2 原料占比水平表

Table 3-2 Table of raw material proportion levels

水平	浓度/%	破碎矸石/%	水泥/%	石墨/%
一	72	54	14	14

二	70	50	12	11
三	76	46	10	8
四	74	42	8	5

表 3-3 配比实验方案

Table 3-3 Proportioning experimental scheme

方案编号	浓度/%	矽石/%	粉煤灰/%	水泥/%	石墨/%
1	72	54	18	14	14
2	72	50	27	12	11
3	72	46	36	10	8
4	72	42	45	8	5
5	70	54	26	12	8
6	70	50	31	14	5
7	70	46	32	8	14
8	70	42	37	10	11
9	76	54	31	10	5
10	76	50	34	8	8
11	76	46	29	14	11
12	76	42	32	12	14
13	74	54	27	8	11
14	74	50	26	10	14
15	74	46	37	12	5
16	74	42	36	14	8

根据正交试验方案称量对应质量分数的原料进行混合搅拌, 针对均匀料将进行流变性能测试, 针对不同养护时间下固化样品进行热物性能与力学性能测试。

3.2 热物性能测试 (Thermal Performance Test)

根据标准 GB/T 32064-2015, 使用湘科 DRE-III 导热系数测试仪测试充填材料的导热系数与导温系数。并根据导热系数与导温系数计算获得体积比容(ρc):

$$\rho c = \frac{\lambda}{a} \quad (3-5)$$

基于瞬态平面热源法 (TPS/Hot Disk 技术), 核心优势包括直接测量热传播 (避免接触热阻影响)、无需复杂样品制备 (仅需表面平整), 以及 1-600 秒快速测试。可测试导热系数范围 0.01~300 W/(m·K) (分辨率 0.0001 W/(m·K))、准确度优于 5%, 支持室温标准测试或选配扩展温度段 (如 -20 °C~120 °C)。样品要求

直径 ≥ 45 mm、厚度 ≥ 15 mm（可叠加），探头可选 7.5 mm 或 15 mm 直径。

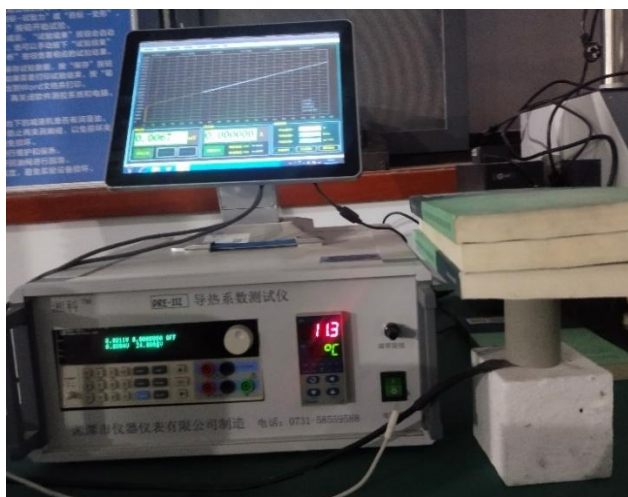


图 3-2 湘科 DRE-III 导热系数测试仪

Figure 3-2 Xiangke DRE-III Thermal Conductivity Tester

测试之前，需要对样品进行预处理，确保样品被测试表面平整，本试验采用的探测器直径为 15 mm，测试样品为尺寸 50 mm $\times$ 100 mm 的圆柱体，将一个圆形的传感器夹在样品与泡沫之间，测试电流为 0.19 A，调零电流为 0.002 A，安放好样品后进行机械调零，控制在 ± 0.0005 A 内，调零完成等待 5 min 温度稳定时间，温度稳定偏差不超过 0.02 μ V 即为稳定，进入 2 min 的测试阶段，测试完成获得导热系数与导温系数。

3.3 热物性能调控规律（The Regulation Law of Thermal Physical Properties）

石墨是一种高导热的六方晶系片层状结构，在本研究中作为高导热材料增加充填体的导热系数，以提高充填采热的效率。

除石墨本身具有高导热系数的热物性参数外，随石墨含量的增加，充填体内部的石墨颗粒具有从无序离散态向接触联通网络的组织排列过程，形成导热路径，加快了充填体内容传热速率。此外水泥水化反应后内部存在大量孔隙，这些空隙内容空气会阻碍热量传导。石墨颗粒则对其导热能力的增强具有双重作用：较大颗粒像“桥墩”横跨孔隙形成导热桥梁，微小颗粒则像“碎石”填充孔隙间隙，增加多孔结构密实度^[40]。作用机理如图 3-3 所示

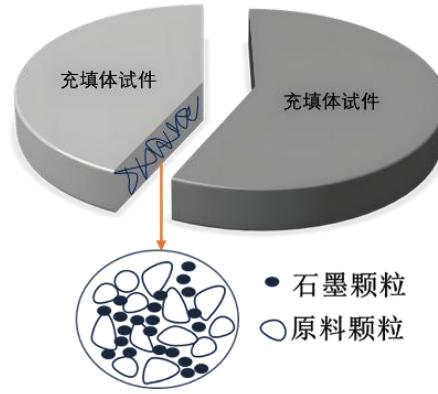


图 3-3 石墨充填示意图

Figure 3-3 Schematic diagram of graphite filling

石墨含量增加是提高导热系数有效手段之一，但兼顾工作性能与成本，需要具体考虑各组分水平对于整体物性参数的影响规律，找寻最优配比。故导热系数具体影响规律通过下述主效应分析与方差分析方法揭示。

以各组分的水平值为横坐标，对应导热系数、导温系数和体积比容的平均值为纵坐标，得出充填材料热物性能的主效应折线图，如图 3-4 所示

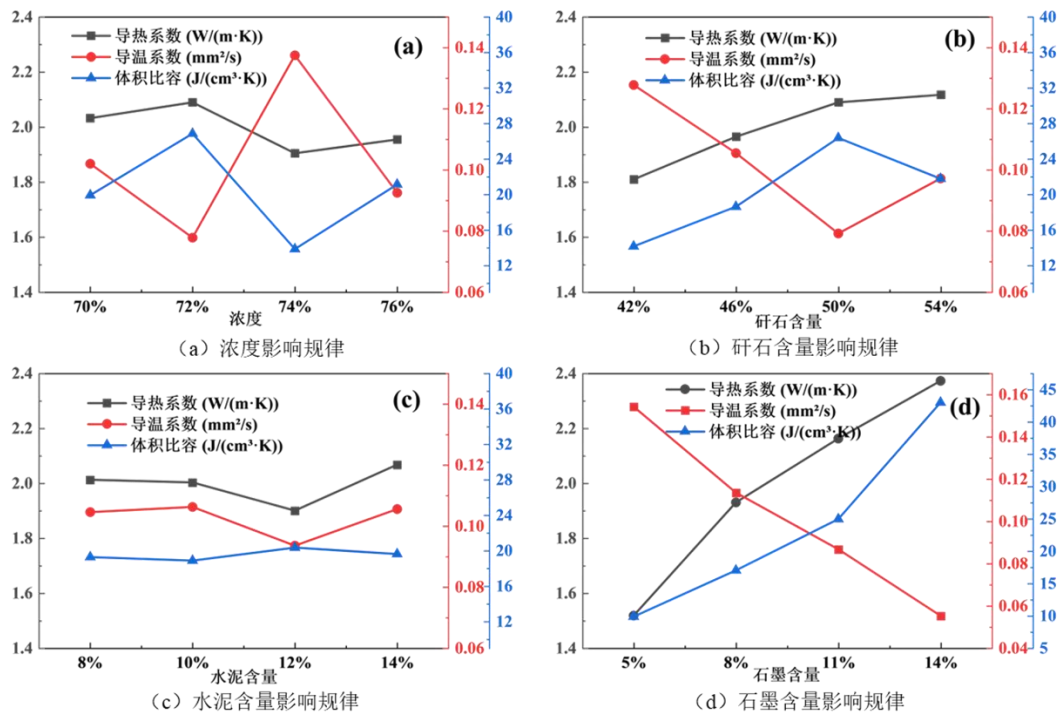


图 3-4 各因素不同水平下热物性能主效应折线图

Figure 3-4 Line graphs of the main effects of thermal physical properties at different levels of various factors

ANOVA 方差分析可对充填材料热物性能各组分的影响显著性进行定量分析，并依据直观分析确定空白列，计算出热物性能的组分方差分析结果，见表 3-4。

表 3-4 热物性能方差分析结果
Table 3-4 The result of variance analysis of thermal physical properties

指标	组分与误差	方差平方和	自由度	均方	F 值	显著性水平
导热系数	浓度	0.0805	3	0.0268	1.3748	
	矽石含量	0.2366	3	0.0789	4.0400	*
	误差	0.0586	3	0.0195	1.0000	
	石墨含量	1.6112	3	0.5371	27.5090	***
导温系数	浓度	0.0078	3	0.0026	17.9348	***
	矽石含量	0.0049	3	0.0016	11.2421	***
	误差	0.0004	3	0.0001	1.0000	
	石墨含量	0.0211	3	0.0070	48.8646	****

导热系数随石墨含量、矽石含量的增加而提升，随浓度、水泥含量的增加呈现上下波动式降低与提升。根据主效应折线图分析可得影响导热系数因素的主次顺序为石墨含量、矽石含量、浓度、水泥含量，石墨含量是影响导热系数的最主要因素（每 3% 含量水平提升带来导热系数平均提升 16.3%），矽石含量次之，这是由于石墨材料的导热系数在基础材料中是最大，同时根据石墨在充填体内部的导热路径理论、紧密堆积理论可知石墨在充填体内部构建导热通路并填充孔隙增强导热系数。矽石颗粒导热系数在基础材料中仅次于石墨，因此对充填体导热系数具有增强作用。浓度的降低与水泥含量的增加对导热系数的增强具有较小程度的提升作用，这可能是因为水泥与自由水含量的增加促进了水化反应产物的生成，代替充填体孔隙间的空气降低了导热路径热阻^[41]。故而在追求高导热性能的充填采热材料时，选择试验组配比为：72% 浓度、54% 矽石颗粒、18% 粉煤灰、14% 水泥和 14% 石墨，导热系数最高，为 2.75 W/(m·K)。

根据主效应折线图分析显示，水泥含量在导热性能参数中的贡献度最低，故选定该变量作为空白误差项进行方差分析，利用公式计算获得导热系数的方差分析结果，各因素方差平方和数值排序与主效折线图分析结论具有一致性。对比 F 值与临界 F 检验值大小可得：石墨含量对导热系数影响具有显著效果，煤矽石含量对导热系数虽存在弱相关性但未达显著性水平，而水泥含量与浆体浓度两参数对导热系数的影响均未通过显著性检验，无显著影响。

导温系数随石墨含量、矽石含量的增加而降低，随浓度增加出现较大上下波动，随水泥含量增加呈较小浮动。根据主效应折线图分析可得影响导热系数因素的主次顺序为石墨含量、浓度、矽石含量、水泥含量，石墨含量依旧是影响导温系数的最主要因素，石墨的导温系数较低。根据体积比容计算公式与主效应折线图可知，体积比容与导温系数呈现较强负相关。

根据主效应折线图分析显示，水泥含量在导温系数的贡献度最低，故选定该变量作为空白误差项进行方差分析，利用公式计算获得导热系数的方差分析结果，

各因素方差平方和数值排序与主效折线图分析结论具有一致性。对比 F 值与临界 F 检验值大小可得：石墨含量对导温系数影响具有高度显著效果，浓度与煤矸石含量对导温系数的影响较为显著，而水泥含量对导温系数的影响未通过显著性检验，无显著影响。

3.4 本章小结 (Summary of this Chapter)

本章对石墨、矸石、水泥含量及浓度设置四水平，通过正交表设计 16 组充填材料配比方案，通过实验室设备测试获得热物性能数据，利用主效应与方差分析获得不同配比对于热物性能的影响规律：

试验组配比方案中导热系数最高为 $2.75 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。石墨含量是导热系数的主控因素，每 3% 含量水平提升带来导热系数平均提升 16.3%。石墨作为一种疏松多孔的功能性碳素材料，对于提高复合材料热物性能具有较大帮助，其颗粒通过填充孔隙和形成导热网络显著提升热传递效率；矸石含量导热性能有影响但不显著，对充填材料的导热系数与体积比容也具有提升作用；而水泥与浓度对导热性能影响较小。导温系数与体积比容的调控规律与导热系数一致，同时体积比容与导温系数呈现较强负相关。

4 高导热充填采热材料力学与流变性能分析

4 Analysis of The Mechanical and Rheological Properties of High Thermal Conductivity Filled Heat Collection Materials

针对矿山井下采热的功能充填体除了追求较高的导热性能以提高采热效率，还需确保充填体本身其他工作性能满足实际工程需要。如充填采空区的支撑作用，需要一定的抗压强度；充填料浆管道输送时的难易程度将决定泵送动力的选择与成本。本章通过实验获得数据分析不同基础材料配比对充填体抗压强度与充填料浆屈服应力（粘度系数）的影响规律。

4.1 不同配比充填体力学强度特征（Physical Strength Characteristics of Fillers with Different Ratios）

4.1.1 单轴抗压强度实验设备

设备采用 TKA-WXY-1F 型全自动无侧限压力仪，实物如图 4-1 所示，采用液晶微机控制，240×128 以上高分辨率液晶显示，轴向力、轴向位移等值；剪切速度：0.00001-10 mm/min，无级调速，液晶显示；具有快进和快退功能，所有操作一键执行；配套 4 套 LED 状态指示灯，用于显示仪器工作状态；最大轴力 10kN，具备荷重传感器以及安装附件，0~10 kN，精度±0.1 %F.S；试样尺寸：最大 150 mm；自动控制和采集处理软件。可控制和采集处理试验数据、实时显示各类曲线（位移、应力、应变等参数曲线）、可控制剪切速度，实现全自动控制，自动出试验表格和绘制曲线。

样品为 50 mm×100 mm 的圆柱体，使用全自动无侧限压力仪对其进行压裂实验。对样品上下表面进行处理，尽可能光滑平整，放置在仪器底座，手动旋拧螺母，使上平台尽可能靠近样品上表面但不接触受力。打开控制软件，加载速度在 0.5 mm/min，加载时间大概为 10~15 min，样品破裂，停止加载，记录数据。



图 4-1 全自动无侧限压力仪

Figure 4-1 Fully automatic unconfined pressure gauge

4.1.2 其他因素对于单轴抗压强度的影响

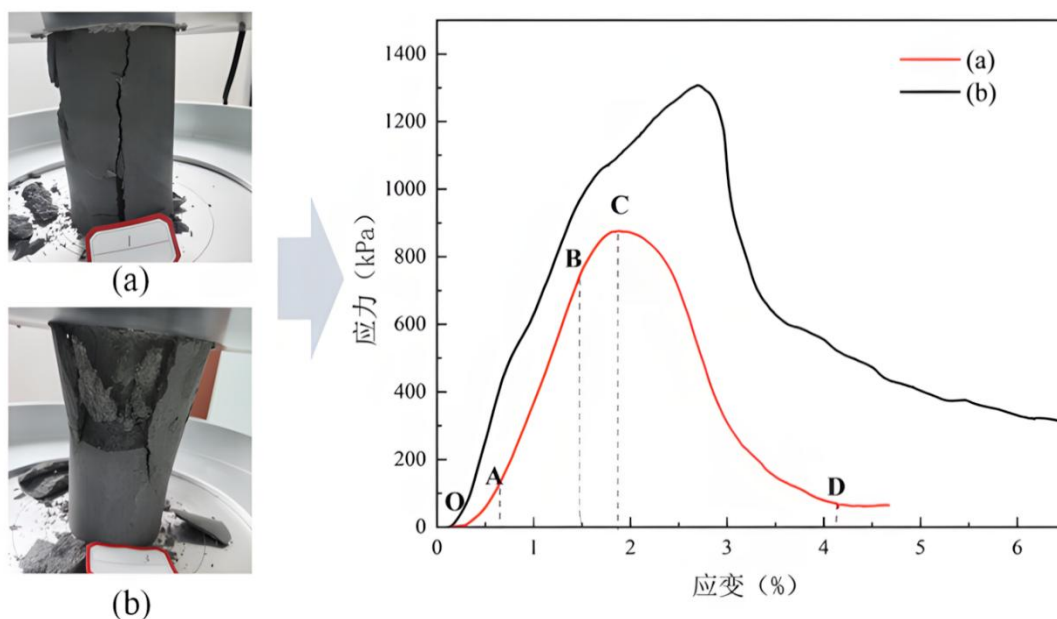


图 4-2 单轴压缩应力应变曲线与压裂实物图

Figure 4-2 Uniaxial compression stress-strain curve and physical diagram of fracturing

对充填体的应力-应变曲线进行分析，揭示单轴无侧限压缩下充填体应力-应变曲线变化特征。图 4-2 为单轴无侧限压缩下不同充填体应力-应变典型曲线类型多数呈现为 (a)，少数曲线呈现为 (b)。

由图 4-2 (a) 可知，充填体的变形破坏可分为四个阶段^[42]：

1) 初始孔隙压密阶段 (OA)。此时，由于外部载荷的逐渐增大，充填体的天然孔隙被逐渐压实，此时曲线呈“下凹”状。由于充填体是破碎煤矸石、粉煤

灰、水泥和石墨混合作为充填骨料，使得充填体内部的初始孔隙被扩大。

2) 线性弹性变形阶段(AB)。该阶段，充填体试件内部没有产生新的孔隙，同时应力随着应变增加而不断增加。但是当轴向应力值到达初裂应力值时，充填体内部出现新的裂隙，外边面出现线状裂纹，说明即将要进入屈服破坏阶段。

3) 屈服破坏阶段(BC)。此阶段，充填体内部产生新的裂隙，裂隙逐渐发育扩大，应力增长速率开始减缓，充填体在最高点达到峰值应力。

4) 峰后破坏阶段(CD)。此时随着应变的增大，充填体试件的应力迅速下降后又缓慢下降，且试件表面出现贯穿整个充填体的主裂缝。当应力值下降到稳定平缓时，充填体试件发生整体破坏，彻底失效。

同时在充填体破坏试样中出现少数样品，随着应变的持续增加应力未能完全释放的样品块，如图 4-2(b)所示，该类试件压裂特征呈上半部分压裂破坏严重，下半部分无明显破坏特征。

这可能是由于基础原料的粒径与孔隙度分布不均导致。若在浇筑模型后养护过程中出现沉降分层，导致上部强度弱化，优先破裂。又或是料浆流动性较差，浇筑时气泡上浮，可能成为薄弱区域，在压裂时率先发生压溃；而下半部分因致密度较高保持完整。

4.2 力学强度调控规律(The Regulation Law of Mechanical Strength)

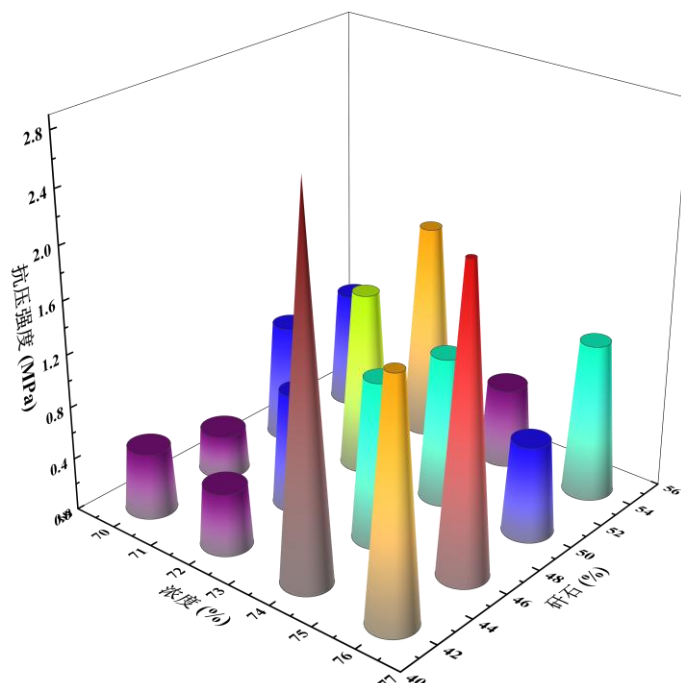


图 4-3 双因素下抗压强度直观图(浓度-矽石)

Figure 4-3 Intuitive graph of compressive strength under two factors (concentration - gangue)

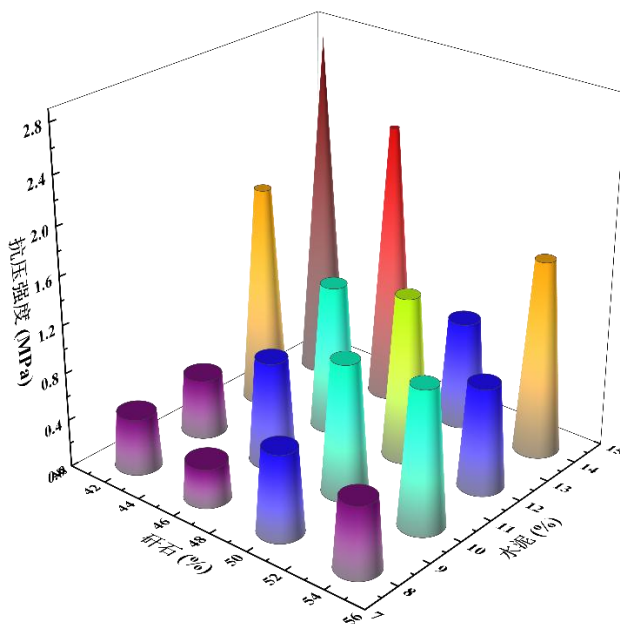


图 4-4 双因素下抗压强度直观图（矽石-水泥）

Figure 4-4 Intuitive graph of compressive strength under two factors (gangue - cement)

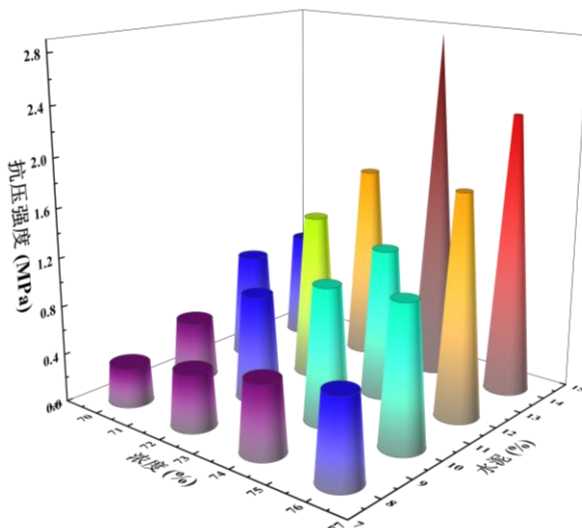


图 4-5 双因素下抗压强度直观图（浓度-水泥）

Figure 4-5 Intuitive graph of compressive strength under two factors (concentration - cement)

16 种正交试验配比 28 天养护时间抗压强度最大为 2.86 MPa，最小为 0.32 MPa。双因素（浓度-矽石、矽石-水泥、浓度-水泥）下抗压强度锥形如图 4-4、图 4-5 所示，图 4-5 中浓度-水泥图具有较明显影响规律特征，抗压强度随两者含量增加呈上升趋势，且抗压强度最小 0.32 MPa 一组即为浓度与水泥含量最少一组。具体影响规律以主效应分析与方差分析方法揭示。

以各组分的水平值为横坐标，对应后期强度（28 天）和早期强度（3 天）的平均值为纵坐标，得出充填材料力学性能的主效应折线图，如图 4-6 所示。

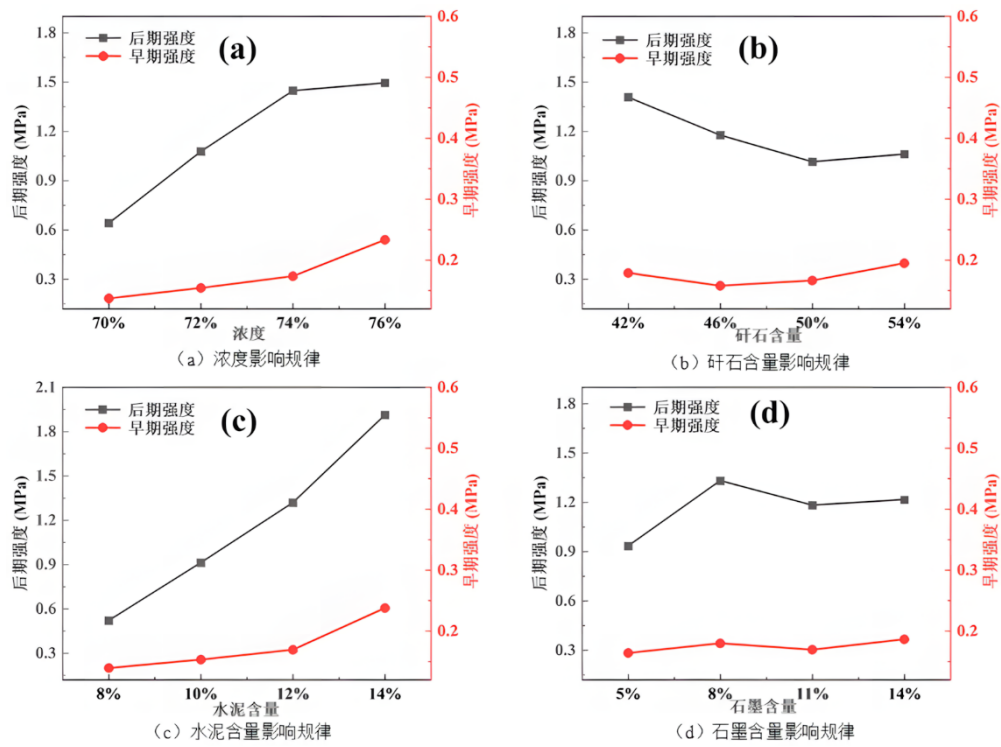


图 4-6 各因素不同水平下强度主效应折线图

Figure 4-6 Line graphs of the main effect of intensity at different levels for various factors

ANOVA 方差分析可对充填材料力学性能各组分的影响显著性进行定量分析，并依据直观分析确定空白列，计算出力学性能的组分方差分析结果，见表 4-1。

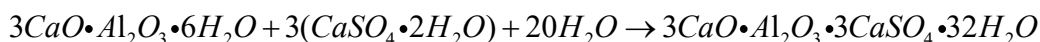
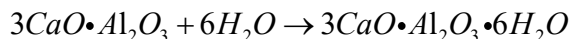
表 4-1 强度方差分析结果

Table 4-1 Results of intensity variance analysis

指标	组分与误差	方差平方和	自由度	均方	F 值	显著性水平
后期强度	浓度	1.8834	3	0.6278	5.6065	**
	矽石含量	0.3698	3	0.1233	1.1009	
	水泥含量	4.2494	3	1.4165	12.6495	***
	误差	0.3359	3	0.1120		
早期强度	浓度	0.0210	3	0.0070	17.2198	***
	矽石含量	0.0031	3	0.0010	2.5277	*
	水泥含量	0.0229	3	0.0076	18.7684	***
	误差	0.0012	3	0.0004		

后期强度与早期强度随各组分含量变化的影响规律相似，随水泥含量和浓度的增加而提升，随矽石含量增加先降低后提升，随石墨含量增加出现波动式缓慢提升，根据主效应折线图分析可得出后期、早期强度的影响的主次顺序为：水泥含量、浓度、矽石含量、石墨含量。16 组方案中水泥含量在 8% 时后期抗压强度均处于较低水平，分别为 0.461 MPa、0.320 MPa、0.708 MPa、0.590 MPa，当水泥含量在 8%、10%、12%、14% 水平下时，后期抗压强度平均值由 0.52 MPa 上升至 1.91 MPa，每 2% 水泥含量提升带来后期强度平均 55% 的提升。早期抗压强

度平均值由 0.14 MPa 上升至 0.24 MPa, 是影响抗压强度的最主要因素, 这是由于水泥含量越高水泥水化产生的碱性水化产物越多, 充填体内部结构致密程度越高, 使得充填体的抗压强度升高, 化学反应方程式如下:



浓度由 70%提升至 76%, 后期抗压强度平均值由 0.64 MPa 上升至 1.5 MPa、早期抗压强度平均值由 0.14 MPa 上升至 0.23 MPa, 这是由于料浆质量浓度增加, 料浆拌合过程中煤矸石颗粒沉降以及试样养护过程中自由水较少形成较小孔隙结构所造成的。

根据主效应折线图分析显示, 水泥含量在导热性能参数中的贡献度最低, 故选定该变量作为空白误差项进行方差分析, 利用公式计算获得导热系数的方差分析结果, 各因素方差平方和数值排序与主效折线图分析结论具有一致性。对比 F 值与临界 F 检验值大小可得: 水泥含量对后期强度、早期强度的影响较为显著, 浓度对早期强度的影响相较于后期强度更为显著, 这是由于早期阶段水化反应进行处于初期阶段, 而后期阶段的水化反应进行趋于完全, 含水量对其水化反应进行具有影响较小导致。矸石含量、石墨含量则对力学强度无显著影响。

4.3 不同配比料浆流变性能特征 (Rheological Property Characteristics of Slurries With Different Ratios)

4.3.1 流变性能测试实验设备

采用奥地利生产的 MCR72 型流变仪(ST22-4V-40, 如下图 4-7)对 16 种不同组分配比的料浆进行流变参数测试。MCR72 配备滚珠轴承马达, 支持旋转和振荡两种工作模式, 同时集成直接应变与应力控制功能。扭矩性能方面, 最大扭矩为 125 mN·m, 旋转和振荡模式的最小扭矩均为 200 μN·m, 分辨率可达 100 nN·m。偏转角设定范围从 1 μrad 至无穷大, 分辨率精度为 614 nrad。动态响应上, 步进速率和步进应变的时间常数均为 100 ms, 角速度范围覆盖 10⁻⁴至 157 rad/s, 角频率范围从 10⁻³至 628 rad/s。转速方面, 最低支持 10⁻³ r/min, 最高可达 1500 r/min。可测试最大温度范围为-50 至 400 °C。



图 4-7 MCR 72 型流变仪

Figure 4-7 MCR 72 rheometer

准备阶段，使用搅拌器搅拌料浆 5 min，使其充分混合均匀，装于 500 ml 标准烧杯中（实物可见下图 4-8），调整流变仪卡座，使转子位于烧杯圆心位置，并被料浆浸没约五分之三。具体操作步骤为：先预剪切 30 s，剪切速率为 60 s^{-1} ，静置 30 s 后进入正式测试阶段。剪切速率范围为 $0 \sim 120 \text{ s}^{-1}$ ，剪切时间为 2 min，每 2s 取 1 个数据点，测试阶段共取数据点 60 个^[43]。



图 4-8 均匀料浆

Figure 4-8 Uniform slurry

4.3.2 实验典型流变曲线分析

试验过程中的典型流变曲线如图 4-9 所示^[44]，可知，随着剪切速率的增加，混合料浆的表观黏度在短时间内迅速减小，然后逐渐减小至稳定水平，表现出剪切稀化现象。在剪切速率增加的较短范围内，转子剪切破坏了料浆的絮网结构，表观黏度呈现迅速减小的变化。剪切后期，料浆水泥水化反应产生的水化产物重构絮网结构，当絮网结构的重构与剪切破坏达到平衡时，使料浆表观粘度逐渐趋于稳定^[45]。此外，当剪切速率由 0.1 s^{-1} 逐渐增加时，剪切应力随剪切速率的增加在短时间内呈现出快速增加的应力激增现象，随后剪切应力逐渐降低后又呈近似线性趋势上升。料浆内部受沉积过程影响，保持初始料浆参数，在低转速下产生

一定的启动变形以应对转子剪切，呈现出剪切应力激增现象。在料浆的沉积状态被破坏而出现流态化，剪切应力逐渐降低并演化出正常的流动特性(剪切应力近似线性增加)。

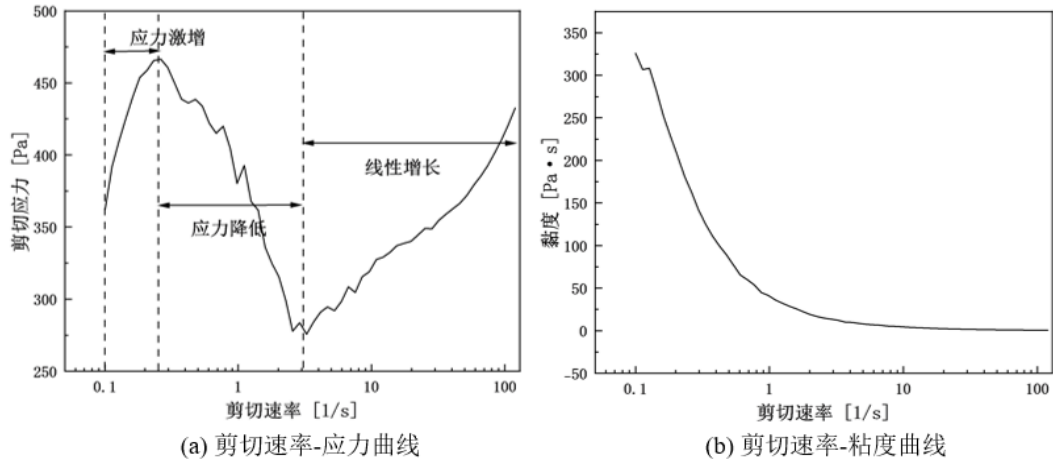


图 4-9 试验典型流变曲线

Figure 4-9 Test the typical rheological curve

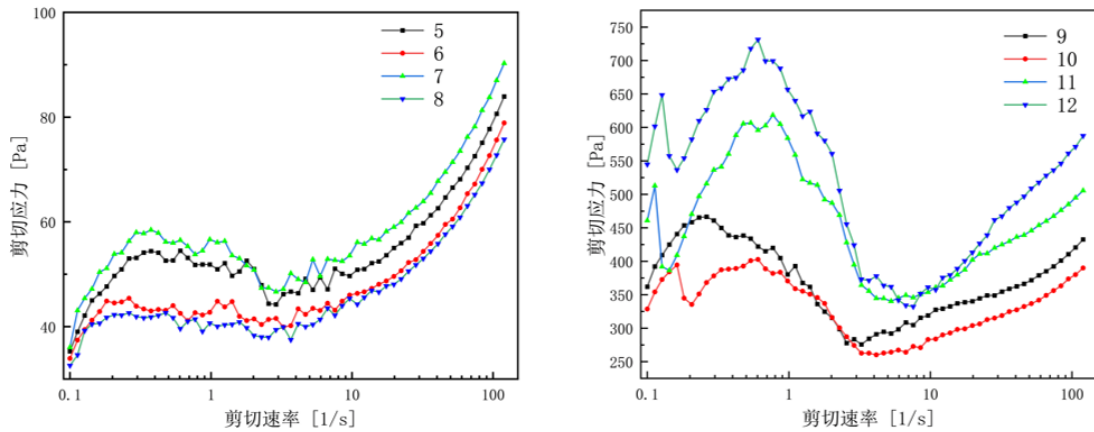


图 4-10 部分方案料浆剪切速率-应力曲线（左：浓度 70%；右：浓度 76%）

Figure 4-10 Shear rate-stress curves of slurry in some schemes (left: Concentration 70%; Right: Concentration 76%)

同时，如图 4-10 所示，随浓度降低，流动能力强，应力激增现象逐渐减弱，也体现上述规律，同时由图可知浓度对料浆流动性影响巨大，6%的浓度差在剪切应力上体现出一个数量级的差距。

4.4 流变参数调控规律（The Regulation Law of Rheological Parameters）

为了更具体地探究充填料浆的流变状态及参数，选取剪切应力线性上升时的曲线，引入宾汉姆模型对曲线进行拟合定量分析，确定料浆的流变特性参数(屈服应力和塑性黏度)，得出不同组分占比下的流变特性规律。理论公式为：

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (4-1)$$

式中, τ 为剪切应力; τ_0 为剪切初始应力; η 为粘度系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; γ 为流变剪切速率, s^{-1}

表 4-2 料浆流变参数及拟合方程

Table 4-2 Slurry rheological parameters and fitting equations

方案	屈服应力/Pa	粘度系数/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$	拟合方程	相关系数
1	159.5	0.7	$\tau = 159.5 + 0.7\gamma$	0.92525
2	87.54	0.59	$\tau = 87.54 + 0.59\gamma$	0.9584
3	68.79	0.53	$\tau = 68.79 + 0.53\gamma$	0.97128
4	70.43	0.59	$\tau = 70.43 + 0.59\gamma$	0.97456
5	47.23	0.33	$\tau = 47.23 + 0.33\gamma$	0.97641
6	42.35	0.329	$\tau = 42.35 + 0.329\gamma$	0.98173
7	50.26	0.37	$\tau = 50.26 + 0.37\gamma$	0.96872
8	42.21	0.31	$\tau = 42.21 + 0.31\gamma$	0.97193
9	304.26	1.19	$\tau = 304.26 + 1.19\gamma$	0.90166
10	272.55	1.11	$\tau = 272.55 + 1.11\gamma$	0.93148
11	362.73	1.37	$\tau = 362.73 + 1.37\gamma$	0.89536
12	365.71	2.2	$\tau = 365.71 + 2.2\gamma$	0.88329
13	159.21	0.84	$\tau = 159.21 + 0.84\gamma$	0.92777
14	199.6	0.94	$\tau = 199.6 + 0.94\gamma$	0.93602
15	124.2	0.8	$\tau = 124.2 + 0.8\gamma$	0.96516
16	169.11	1.09	$\tau = 169.11 + 1.09\gamma$	0.93533

各方案料浆流变参数及拟合方程如表 4-2 所示, 拟合相关系数 R^2 范围在 0.88~0.98, 表明模型拟合精度高, 可靠性强。以各组分的水平值为横坐标, 对应屈服应力与粘度的平均值为纵坐标, 得出充填材料流变性能的主效应折线图, 如图 4-11 所示。

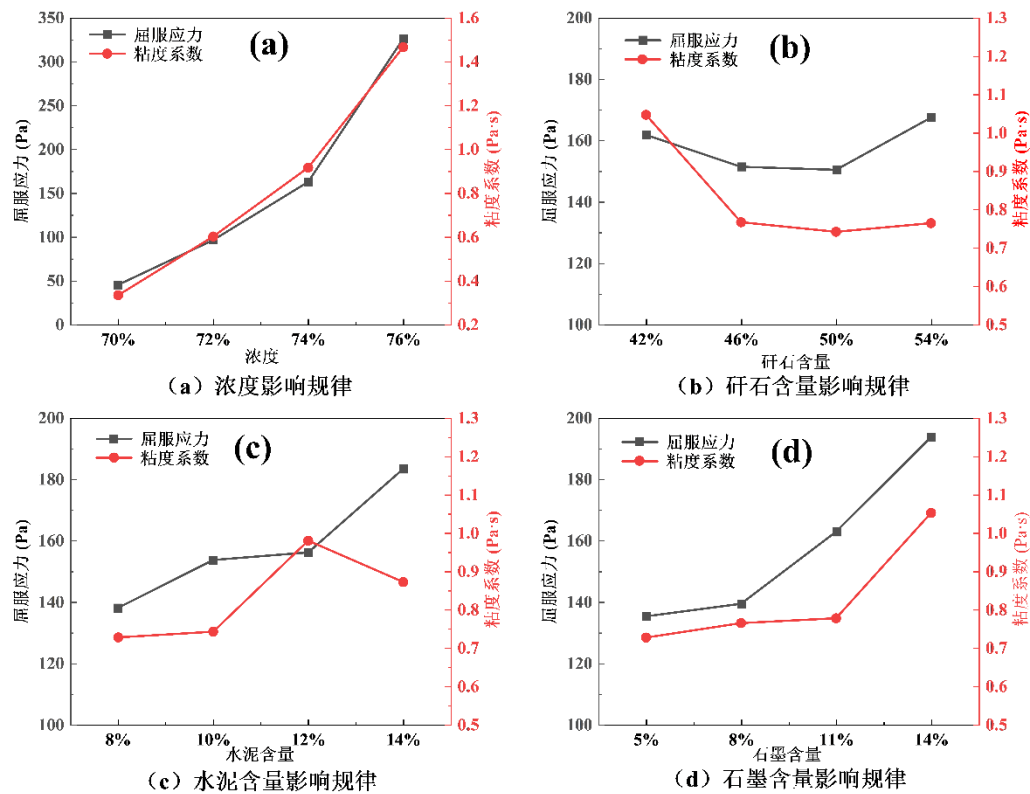


图 4-11 各因素不同水平下流变参数主效应折线图

Figure 4-11 Line graphs of the main effects of rheological parameters at different levels for each factor

ANOVA 方差分析可对充填材料流变性能各组分的影响显著性进行定量分析，并依据直观分析确定空白列，计算出流变性能的组分方差分析结果，见表 4-3。

表 4-3 流变参数方差分析结果

Table 4-3 Results of variance analysis of rheological parameters

指标	方差来源	方差平方和	自由度	均方	F 值	显著性水平
屈服应力	浓度	179128.05	3	59709.3485	219.0132	****
	误差	817.89	3	272.6290		
	水泥含量	4253.77	3	1417.9229	5.2009	*
	石墨含量	8654.05	3	2884.6846	10.5810	***
粘度系数	浓度	2.8444	3	0.9481	16.7527	***
	矽石含量	0.2525	3	0.0842	1.4874	
	误差	0.1698	3	0.0566		
	石墨含量	0.2682	3	0.0894	1.5795	

屈服应力随浓度、水泥和石墨含量的增大呈增大趋势，而矽石含量则对屈服应力影响较小，影响不明显。从主效应折线图可以看出影响屈服应力的大小顺序为：浓度、石墨含量、水泥含量、矽石含量，浓度是影响屈服应力的最主要因素，这主要是因为含水量对料浆和易性的影响较大。

根据主效应折线图分析显示，水泥含量在导热性能参数中的贡献度最低，故选定该变量作为空白误差项进行方差分析，利用公式计算获得导热系数的方差分

析结果,各因素方差平方和数值排序与主效折线图分析结论具有一致性。对比 F 值与临界 F 检验值大小可得:浓度对屈服应力的影响高度显著,水泥含量、石墨含量对屈服应力的影响较为显著,矽石含量对屈服应力无显著影响。

粘度系数随浓度、石墨含量的增加逐渐升高,随矽石含量的增加而降低至平稳,随水泥含量的增加出现先升高后降低的波动。筛选矽石粒径在 2 mm 以下,矽石含量的增加使得粗矽石颗粒含量增加,细矽石粉自絮凝作用产生的絮网结构强度减小且重构能力减弱,使絮网结构在转子的剪切作用下快速被破坏,因此,较高矽石含量的增加使料浆黏度系数降低^[46,47]。从主效应折线图可以看出影响粘度系数的大小顺序为:浓度、石墨含量、矽石含量、水泥含量,浓度依旧是影响粘度系数的最主要因素。

根据主效应折线图分析显示,水泥含量在导热性能参数中的贡献度最低,故选定该变量作为空白误差项进行方差分析,利用公式计算获得导热系数的方差分析结果,各因素方差平方和数值排序与主效折线图分析结论具有一致性。对比 F 值与临界 F 检验值大小可得:浓度对粘度系数的影响高度显著,矽石含量、石墨含量和水泥含量对粘度系数无显著影响。

4.5 本章小结 (Summary of this Chapter)

本章通过实验室设备测试了 16 组配比方案的抗压强度与流变力学特征,利用主效应与方差分析得出了不同材料配比对充填采热材料力学与流变性能的影响规律:

(1) 多数试样符合出现贯穿整个充填体的主裂缝,少数试样压裂特征呈上半部分压裂破坏严重,下半部分无明显破坏特征。这可能是由于基础原料的粒径与孔隙度分布不均导致。

(2) 早期强度与后期强度受影响规律相似,随水泥含量和浓度的增加而提升,随矽石含量增加先降低后提升,随石墨含量增加出现缓慢提升。水泥含量从 8%至 14%水平,后期抗压强度平均值由 0.52 MPa 上升至 1.91 MPa,每 2%水泥含量提升带来后期强度平均 55%的提升,是影响抗压强度的最主要因素。针对早期强度,浓度也是具有显著影响。其他材料含量对力学强度的影响较小。故针对力学性能指标,水泥含量、浓度越高性能越优异

(3) 流变参数的剪切速率-应力曲线表现出应力激增、应力降低和线性增长三个阶段;剪切速率-粘度曲线则表现出剪切稀化现象。

(4) 利用宾汉姆方程拟合后获得不同材料配比下屈服应力与粘度系数影响规律:浓度是影响屈服应力和粘度系数的高度显著因素,对二者具有较大提升作用,主要是因为含水量对料浆和易性的影响较大;其他组分对流变性能影响较小,同时矽石含量的增加具有降低粘度系数的能力。

5 高导热充填采热材料配比优化及矿山采热线路设计

5 Optimization of The Proportion of High Thermal Conductivity Filling Heat Extraction Materials and Design of Heating Lines for Mining

5.1 充填材料配比优化与最优方案 (Optimization of Filling Material Ratio and The Optimal Scheme)

5.1.1 试验最优方案

依据前两章节的实验数据分析,可总结以下结论

(1) 针对热物参数的导热系数指标时,调控充填采热材料配比可适当提升石墨与矸石含量。

(2) 针对力学性能指标,水泥含量越高抗压强度数值越高,于早期强度而言,增加浓度(固液比)也可作为提升抗压强度的有效手段之一。

(3) 针对流变性能,可通过降低浓度与适当提升矸石含量的调控手段,降低混合料浆的屈服应力与粘度系数。

此外需要注意的是,本文在设置正交试验设计原则安排试验方案时,将基础材料粉煤灰作为后补充材料,未设置四水平分析。依据众多学者研究^[45,48]发现,粉煤灰的导热系数较低,含量的增加会导致充填材料导热性能下降;充填料浆的屈服应力随粉煤灰掺量的增加而显著增加,这主要是由于粉煤灰粒径较细,大多数小颗粒均匀分散在充填料浆的孔隙,降低了混合料浆的流变性能;粉煤灰会与水水泥水化产生的水化产物进行二次水化反应,使充填材料内部更加致密,提高的充填材料的抗压能力,故而粉煤灰的含量设置需进行权衡同时满足力学与流变性能。

总结以上规律,追求高导热系数且力学性能与流变性能满足工作需求的试验最优设计方案为第一组:72%浓度、54%矸石颗粒、18%粉煤灰、14%水泥和14%石墨,导热系数最高,为 $2.75 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,抗压强度在 1.61 MPa ,屈服应力为 159.5 Pa ,粘度系数为 $0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

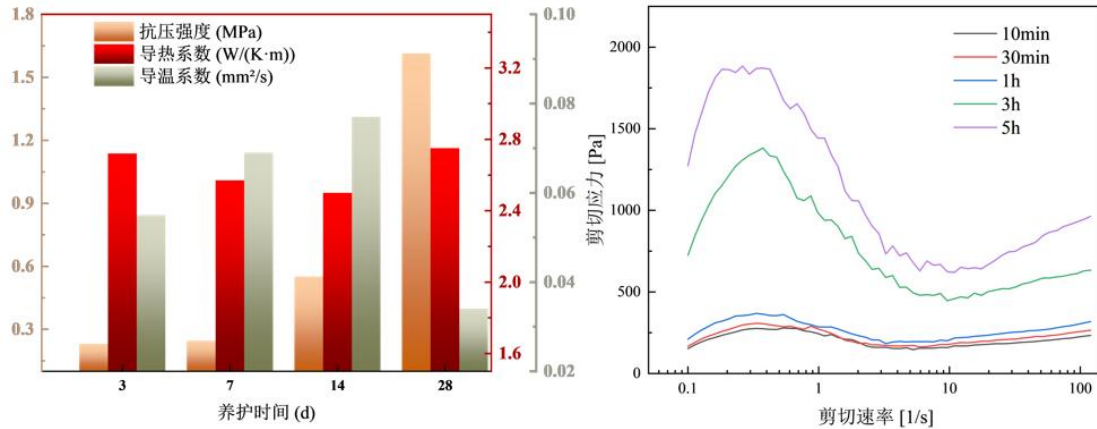


图 5-1 力学与热物性能随养护时间变化趋势与流变性能随静置时间变化趋势

Figure 5-1 The variation trends of mechanical and thermal physical properties with curing time and rheological properties with standing time

力学与热物性能随养护时间变化趋势与流变性能随静置时间变化趋势如图 5-1 所示, 由图中可以看出, 第一组方案配比试样 3 d、7 d、14 d、28 d 的抗压强度分别为: 0.23 MPa、0.25 MPa、0.55 MPa、1.61 MPa, 抗压强度随养护时间的增加呈增强趋势, 这是由于充填体内部水泥发生水化反应生成致密且力学性能更优异的水化产物, 同时粉煤灰与水化产物发生二次反应, 使得充填体抗压强度随养护时间逐步增强。下图 5-2 为典型普通硅酸盐水泥在 72 小时内测得的放热速率, 侧面体现水泥水化反应的进行过程^[49]。

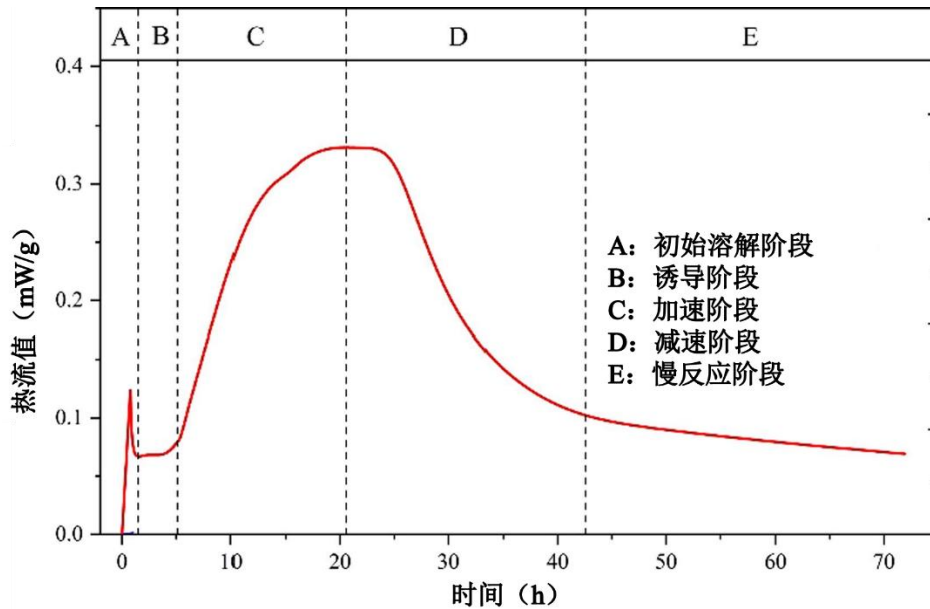


图 5-2 典型普通硅酸盐水泥 (OPC) 在 72 小时内测得的放热速率

Figure 5-2 Rate of heat evolution of a typical OPC measured up to 72 h.

石墨是导热系数的主控因素, 但其在充填体中并不与其他材料在正常条件下发生反应, 故导热系数随养护时间增加波动范围较小。导热系数在 3 d、7 d、14 d、28 d 的数值分别为 2.72 W/(K·m)、2.57 W/(K·m)、2.15 W/(K·m)、2.75 W/(K·m),

导热系数随养护时间的增加呈先降低后上升的趋势,在 16 组的配比方案中均呈现出该演变规律。主要原因可能在两方面:第一,随着水泥水化反应的持续进行,硅酸钙成分与水生成导热系数较小的水化硅酸钙和氢氧化钙,体现在导热系数上为由 $3.45 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ 、 $3.35 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ 降低为 $0.98 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ 、 $1.32 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$;第二,随时间推移,充填体孔隙中自由水逐渐减少由空气替代,增加了传热热阻,使得导热系数降低。剪切速率-应力曲线如图 5-1 所示,随静置时间 10 min、30 min、1 h、3 h、5 h 增加,1 h 内混合料浆流变性能无较大变化,前期水化反应速率较慢。1h 后应力激增现象、屈服应力与粘度显著增强。主要有两方面原因^[50]造成:其一,水泥水化反应生成絮网状结构的水化产物 C-S-H 凝胶,填充料浆原堆积形成的孔隙结构,在增加混合料浆絮网结构数量的同时又增强了矸石、粉煤灰、水泥颗粒间的相互作用力。其二,水泥在静置过程中水化反应消耗了自由水以及因颗粒沉降沁水出现固液相分层,固体颗粒水化膜厚度减小润滑效果下降,料浆内部自由水含量降低也使得质量浓度的增高,颗粒间的屈服应力和黏度有所增大,这与第四章中流变参数随浓度的影响规律相同。

5.1.2 优化后配比方案

浓度是流变参数的主要控制因素,并对力学性能具有显著影响,而对于热物参数无显著影响,因此浓度最优范围应在综合力学与流变性能获得:72%~74%。同时根据浓度对导热系数的影响趋势,选定最优浓度为 72%。

煤矸石含量对导热系数与粘度系数有影响但不显著,且能够处置该煤基固废,煤矸石含量占比越多越好,但影响效果较小且会减少其他成分(如水泥、石墨)占比,故最优取值范围选择在 50%~54%,考虑到同样作为煤基固废的粉煤灰含量占比,矸石含量可与之浮动。

水泥含量是力学性能的主要控制因素,对屈服应力与粘度存在提高效果,并对热物参数无影响。在能够满足实际工程输送性能要求下追求高力学性能以保证安全,水泥含量的最优取值为 14%及以上。

石墨含量是热物参数的主要控制因素,不与其他原料反应,故对于其他参数无明显影响。在追求高导热的充填采热材料的背景下,石墨含量越高越好,但仍需考虑材料成本,故石墨含量最优范围确定在 14%~16%。

在确定可优化调控范围后,为获得更多其他比例的性能参数,再进行实验测试需要消耗较大研究成本,此处依靠已测试获得的实验数据,借用 MATLAB 软件中神经网络拟合工具对充填采热胶结材料不同配比的性能参数进行预测,更准确分析规律,有利于节省人工实验时间与成本,提高工作效率。由于流变性能数据较少,易导致欠拟合现象,故仅对抗压强度与导热性能进行拟合预测。

神经网络模型包含三个层次，输入层：包含 n 个线性节点，与样本特征维度匹配，完成数据标准化转换；隐含层：包含 m 个带非线性激活函数（如 sigmoid/ReLU）的节点，通过权重矩阵提取高阶特征；输出层：配置 k 个节点，回归任务线性输出预测值，分类任务使用 softmax 归一化概率。具体结构示意图如图 5-3 所示。64 组数据拟合分配：85%训练、15%测试，经调试确定：隐含层设为 5 层，采用贝叶斯正则化法训练算法具有较好的拟合效果。

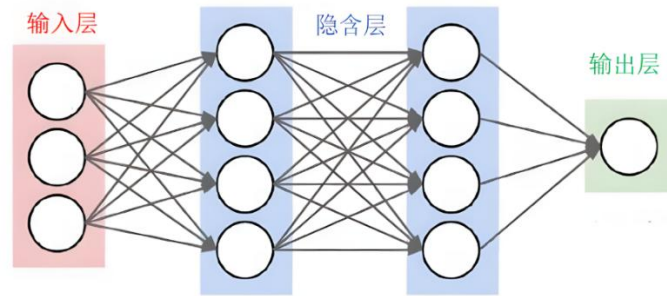


图 5-3 神经网络模型结构示意图

Figure 5-3 Schematic diagram of the neural network model structure

设置神经网络基本参数为：迭代上限设定为 10^4 步，学习速率 $lr=0.01$ ，训练过程中绝对误差维持控制在在 $\pm 10\%$ 范围以内。神经网络模型训练结果拟合如图 5-4 所示。贝叶斯正则化法训练算法在第 46 个训练周期训练集均方误差 MSE 持续稳定在 0.0256 以下，测试集均方误差 MSE 达到 0.017，性能优异。模型性能评估指标显示，相关系数 R^2 值普遍高于 0.98 ($0.98 < R^2 < 1$)。这些指标证实模型输出与实测数据间呈现高度线性相关性，印证了预测模型具备优异的泛化能力。

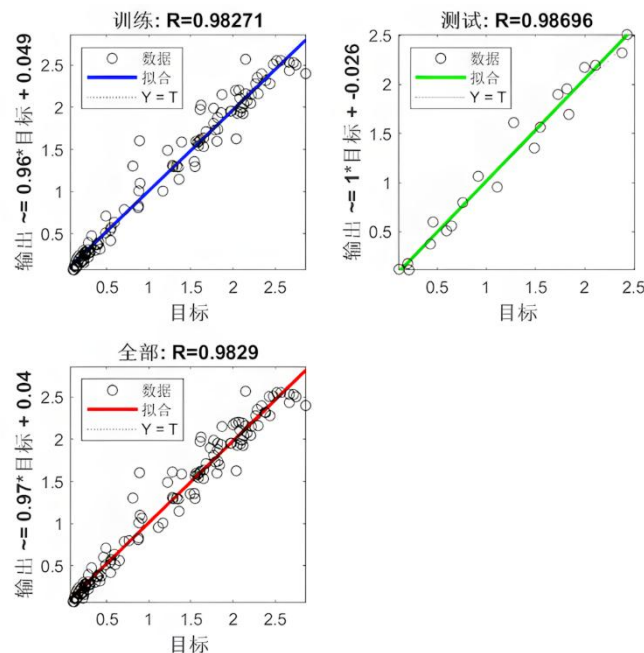


图 5-4 模型训练结果

Figure 5-4 Model training results

利用已经训练好的神经网络模型对可调控优化范围进行强度与导热预测。

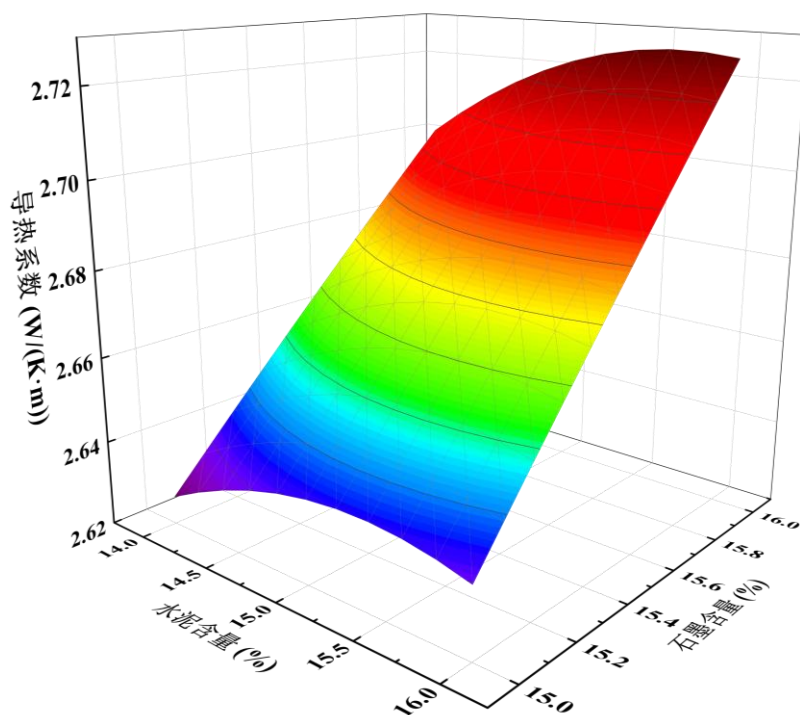


图 5-5 导热系数曲面图（浓度：50%）

Figure 5-5 Thermal conductivity surface graph (concentration: 50%)

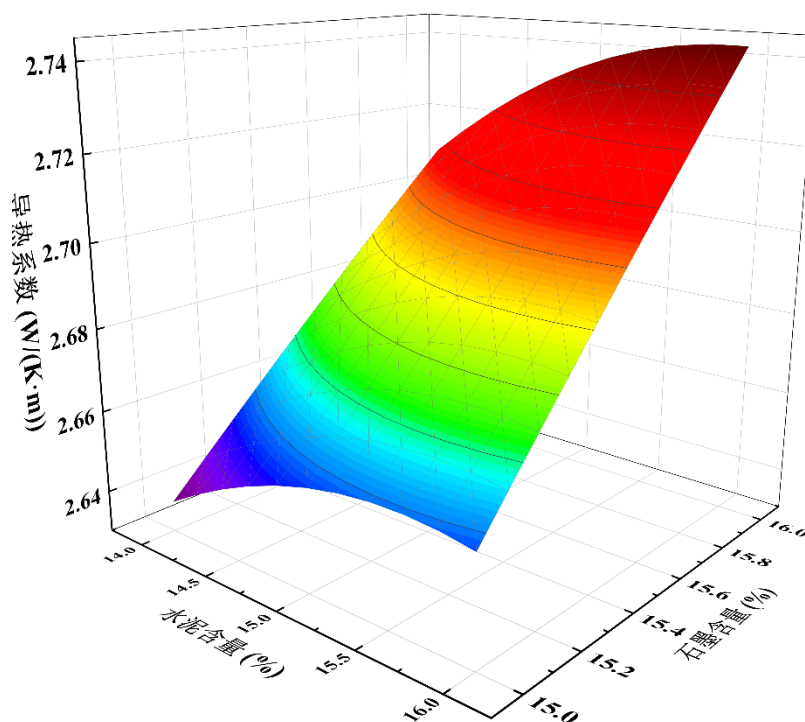


图 5-6 导热系数曲面图（浓度：50.5%）

Figure 5-6 Thermal conductivity surface graph (concentration: 50.5%)

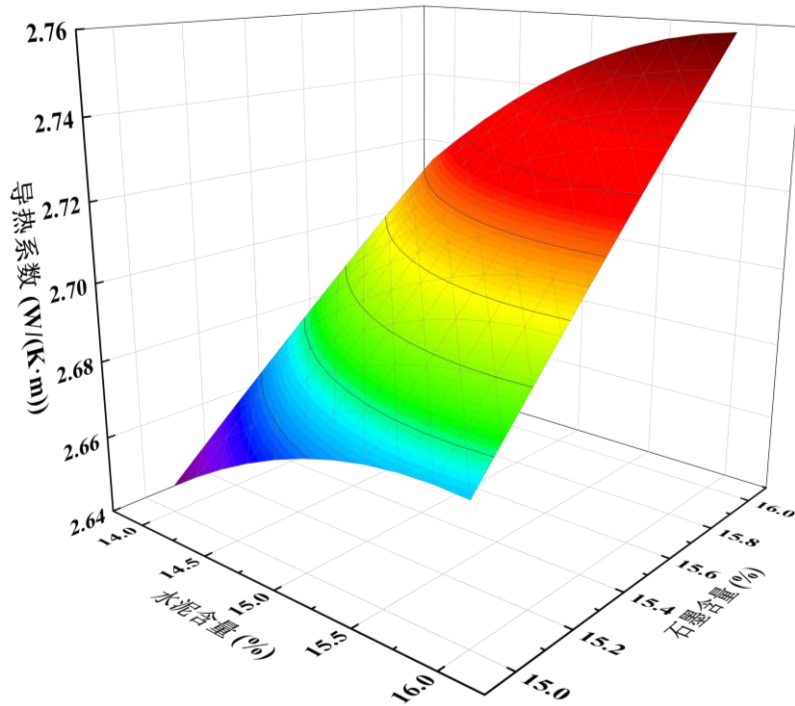


图 5-7 导热系数曲面图（浓度：51%）

Figure 5-7 Thermal conductivity surface graph (concentration: 51%)

预测方案：浓度确定为 72%，该数值浓度可以使料浆具有良好的输送性能；矸石含量分为 50%、50.5%、51% 三个水平；水泥含量由 14.0% 开始、以 0.2 为步长递增至 16.0（共 11 个值），石墨含量从 15.0% 开始、以 0.1 为步长递增至 16.0（共 11 个值）通过笛卡尔积生成的 121 个有序数对，其中每个 X 值（水泥含量）都会与全部 Y 值（石墨含量）进行一一配对组合，最终形成一个覆盖 X 轴 14.0-16.0 和 Y 轴 15.0-16.0 范围的规则网格数据矩阵。预测结果显示，抗压强度受水泥含量严重影响，抗压强度数值最高时均为水泥含量 16% 时；导热系数预测值与变量之间关系如图 5-5、图 5-6、图 5-7 所示。

依据神经网络模型预测结果可得，选择导热系数且抗压强度均由优的一组即为最优方案，故最终最优方案为 72% 浓度、50.5% 矸石颗粒、17.2% 粉煤灰、15.8% 水泥和 16% 石墨。导热系数为 2.76 W/(K·m)、抗压强度为 2.28 MPa。

相较于试验最优方案，抗压强度与导热系数均得到一定增强，抗压强度增加较明显，导热系数增加幅度较小，这可能是由于实验室中存在其他外在影响，即使相同配比再做实验依旧会测试结果小浮动现象。神经网络拟合确实是有效节省实验成本与预测额外性能参数的有效手段，但属于理论计算结果，具备参考价值。

5.2 充填采热线路设计 (Design of The Filling Heating Wire Circuit)

基于第二章所选张双楼矿井的现场地温监测结果，分析了井下地温梯度和热害分布特征，评估了地热资源可采量，确定了张双楼矿井的地热能优先开发区：

东翼。并依据采热技术关键在第三章、第四章分析了不同配比充填体性能参数，确定了充填采热材料最优配比方案。现根据张双楼井下采区情况设计充填采热系统布置。

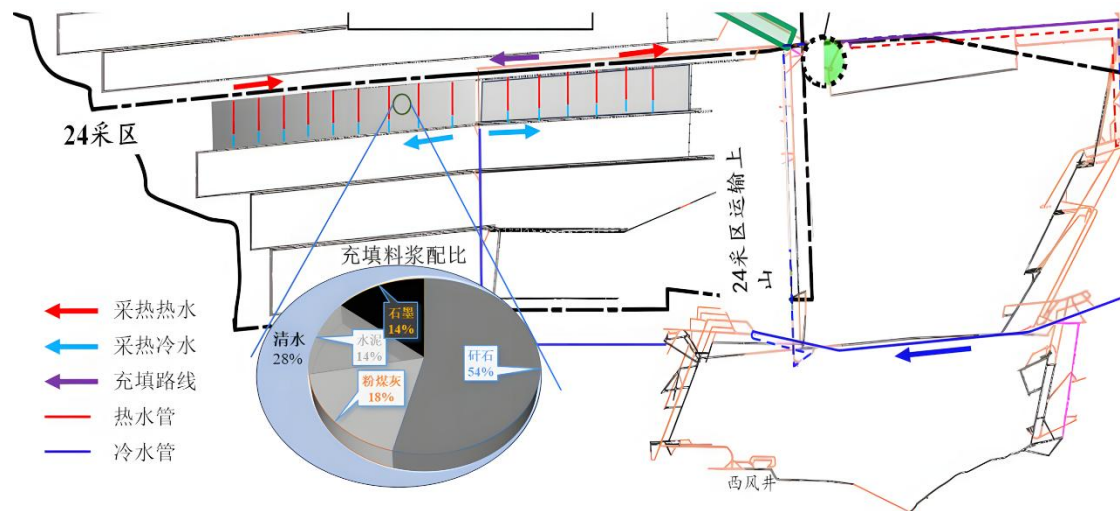


Figure 5-8 Fill the layout of the heat collection system lines

图 5-8 充填采热系统线路布置

由图 5-8 可知，充填采热系统布置线路为：

充填料浆运输系统：充填站→料浆管路→-750m 水平大巷→24 采区轨道上山→2401 轨道巷→工作面。

采热系统：采热冷水→地表泵站→副井→井底车场→-500m 水平大巷→24 采区轨道上山→2401 运输巷→2401 工作面热交换管→采热热水→2401 轨道巷→24 采区轨道上山→-750m 水平大巷→井底车场→副井→热能转换器→地表泵站。

充填工艺流程：首先，添加剂和水分别存储在罐/仓与水池中，通过泵或输送机进入称量斗称量；充填基础材料由前装机装载至喂料斗，经给料机、输送机送入分料器，通过振动筛分选后送至成品仓，最终由皮带称动态计量完成配比；所有原料汇入搅拌机混合成料浆，暂存于料浆斗后，由充填泵通过切换阀连接至地面充填管道，依次经过钻孔充填管道和干线充填管道，通过万向节和布料阀实现方向调整与浆料分配；最终浆液经工作面充填管道输送至目标充填封闭空间，完成充填作业。

采热工艺流程：通过对采空区进行充填，以实现地质稳定和功能性充填，在充填过程中，将耐高温且耐腐蚀的热交换管网深埋其中。当充填材料完成混合并固化后，会与管道紧密相连，形成兼具支撑与传热功能的充填体。管道内的传热介质（比如水或乙二醇溶液）能够吸收充填体及周边岩石中的地热能，随后借助泵送机械，将载热的工作介质输送至地面换热站。此时，水源热泵将热量提取出来，用于矿区的供暖、井口的防冻或建筑物内的供暖。该系统借助传感器实时监测管道的压力、温度与流量，结合自动控制技术，优化热量提取效率及热量利用

效率，实现地热资源及废热的回收再利用，既降低了能源成本，又提升了环保效益。

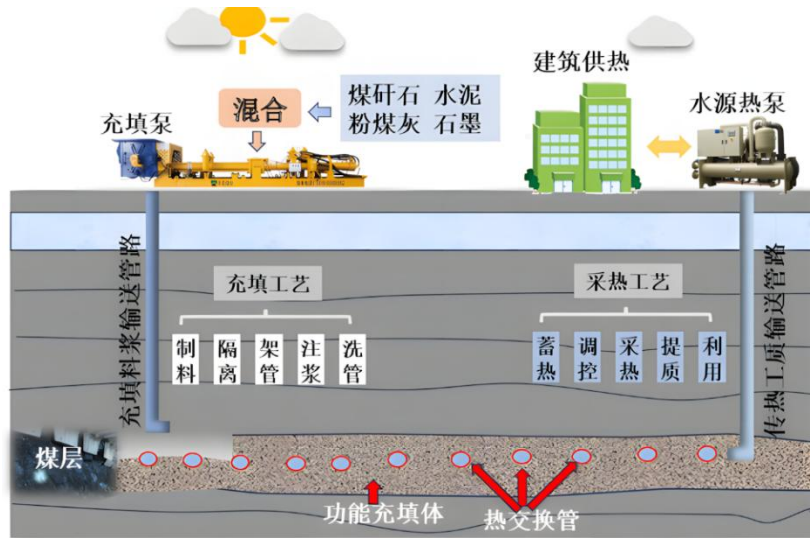


图 5-9 充填采热系统示意图

Figure 5-9 Schematic diagram of the filling heat collection system

5.3 本章小结 (Summary of this Chapter)

基于实验数据分析获得的影响规律，确定高导热系数且力学性能与流变性能满足工作需求的试验最优设计方案为第一组：72%浓度、54%矸石颗粒、18%粉煤灰、14%水泥和 14%石墨，导热系数最高，为 $2.75 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，抗压强度在 1.61 MPa ，屈服应力为 159.5 Pa ，粘度系数为 $0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。该材料配比下性能参数随时间演变规律显示：

(1) 3 d、7 d、14 d 和 28 d 的抗压强度分别为， 0.23 MPa 、 0.25 MPa 、 0.55 MPa 和 1.61 MPa ，抗压强度随养护时间的增加呈增强趋势，这是由于充填体内部水泥发生水化反应生成致密且力学性能更优异的水化产物。

(2) 石墨是导热系数的主控因素，但在常规条件下不与其他材料发生反应，故导热系数随养护时间增加波动范围较小，整体呈现略微下降趋势。这可能是由于导热系数较低的水化产物含量随水化反应增加与孔隙中自由水被空气替代导致。

(3) 随静置时间 10 min、30 min、1 h、3 h、5 h 增加，1 h 内混合料浆流变性能无较大变化，1h 后应力激增现象、屈服应力与粘度显著增强。这是由于水化反应生成的 C-S-H 凝胶增强颗粒间相互作用提升结构致密性，同时因自由水消耗引发固液分层及润滑下降，导致屈服应力与黏度显著增加。

为获得实验配比外原料配比方案性能参数，利用实验获得的 64 组数据训练神经网络模型拟合预测 363 种配比充填体导热系数与力学强度，选择导热系数且抗压强度均由优的一组即为最优方案，故最终最优方案为 72%浓度、50.5%矸石

颗粒、17.2%粉煤灰、15.8%水泥和 16%石墨。导热系数为 $2.76 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$ 、抗压强度为 2.28 MPa 。

最后结合张双楼煤矿实际工况，设计了充填料浆运输系统（充填站→工作面）与采热系统（冷水循环→热能转换）的工程布置方案，实现地热高效提取与煤基固废资源化利用。

6 结论

6 Conclusion

6.1 主要结论 (Main Conclusion)

本论文以张双楼煤矿热害情况作为研究对象,明确充填采热系统对比于传统热能利用系统的优势,解释了充填采热系统中提升胶结充填体导热性能的必要性,以探寻充填采热材料最优配比方案为目标,依据正交实验设计原则设计实验配比方案,测试试验样品的热物性能与力学性能,分析了不同因素对充填体性能参数的调控规律,并给出了最优配比方案,完成针对张双楼煤矿的充填采热系统管路布置的设计。本文主要研究结论为:

(1) 分析张双楼煤矿的地质背景情况,该井田含煤地层地下水为一个四周隔水、顶部弱透水的相对封闭的水文地质单元,为张双楼井田充填采热提供良好环境条件。从钻井测温曲线来看,相较于西翼采区,东翼采区的地温梯度更高($3.8^{\circ}\text{C}/\text{hm}$),能提供高品质热能。从整体充填采热系统传热过程来看,围岩导热特性的工程强化涉及高昂的工程改造成本,而针对功能型充填采热材料的性能参数调控是更具操作性的技术关键,不仅成本更低且对采热效率提升效果更显著。

(2) 不同原料配比制备的功能充填材料的性能参数表现出明显差异,通过主效应分析与方差分析的方法,探寻出不同原料配比对充填材料的调控规律:

a. 浓度是流变参数的主要控制因素,并对力学性能具有显著影响,热物参数无显著影响。浓度的提升会显著增加屈服应力与粘度系数,这主要是因为自由水含量对料浆和易性的影响较大。

b. 煤矸石含量对导热系数与粘度系数有影响但不显著,煤矸石含量的增加对导热系数具有增强效果,这是由于煤矸石相较于除石墨外的材料导热系数处于高水平,对于粘度系数的减弱效果则是由于实验中采用 2mm 以下矸石作为材料,细矸石粉含量较多,自絮凝作用产生的絮网结构强度减小且重构能力减弱。

c. 水泥含量是力学性能的主要控制因素,每 2%水泥含量水平的提升带来后期强度平均 55%的提升。这是由于水泥含量越高水泥水化产生的碱性水化产物越多,充填体内部结构致密程度越高,使得充填体的抗压强度升高。对屈服应力与粘度存在提高效果,并对热物参数无影响。

d. 石墨含量是热物参数的主要控制因素,每 3%含量水平提升带来导热系数平均提升 16.3%。这是由于石墨的高导热性能与其在充填体中形成的导热通路。且其不与其他原料反应,故对于其他参数无明显影响。

(3) 依据在实验测试中得到的调控规律, 确定试验中最优配比方案为: 72%浓度、54%矽石颗粒、18%粉煤灰、14%水泥, 该方案的导热系数最高, 为 $2.75 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 抗压强度在 1.61 MPa , 屈服应力为 159.5 Pa , 粘度系数为 $0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。并利用神经网络拟合方法进行预测获得试验外最优配比方案: 72%浓度、50.5%矽石颗粒、17.2%粉煤灰、15.8%水泥和 16%石墨。导热系数为 $2.76 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ 、抗压强度为 2.2822 MPa 。两套方案各有自己的优势与不足, 故本文在此将两种方案均作为最优配比方案, 可供具体实际工程提供参考。在全文的最后针对于张双楼煤矿井下采热优良采区 2401 采区设计充填采热系统布置线路, 确定了充填料浆运输系统与采热系统的线路流程。

6.2 不足与展望 (Deficiencies and Prospects)

本文主要针对充填采热系统传热路径的导热薄弱环节——充填材料为对象, 通过实验手段进行实际测试分析, 明确了充填材料性能测试的调控规律并获得了最优配比方案, 取得一定研究成果, 为实际工程提供理论参考依据, 但存在一些尚未解决的不足与更为旷阔的视角可以进行深入研究。

(1) 机器学习辅助设计。目前, 充填材料设计过程严重依赖实验。对于每种类型的矿山固废与不同的原料, 都需要进行大量的实验。这种设计实验不仅费力费时, 而且浪费了大量的材料。机器学习技术的性能远远优于人类关系建模, 使其能够利用大量数据。此外, 这种关系建模是建立综合充填材料设计和优化的关键。在更具体的应用中, 通过使用机器学习预测替换大量实验, 可以节省与这些实验相关的人工或财务成本。将获得对地下环境的良好控制, 并且为矿区提供更好、更安全、更经济的充填材料设计成为可能。

(2) 分子动力学模拟研究内在机理。仅通过实验研究充填材料中的复杂反应是具有挑战性的, 因为实验方法与操作会影响材料纯度和仪器精度。我们无法准确了解每个单独的反应如何受到外部环境的影响。相反, 在原子水平上考虑电子和原子核之间相互作用的原子模拟可以揭示反应的潜在机制。若是能够准确地模拟所有这些相互作用, 那么复杂的实验现象应该会在计算中自然出现。此外, 原子模拟的结果可能为控制充填材料中的潜在反应提供了新的途径。

参考文献

- [1] 蔡美峰, 马明辉, 潘继良, 等. 矿产与地热资源共采模式研究现状及展望[J]. 工程科学学报, 2022, 44(10): 1669-1681.
- [2] 曹天润. 添加 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /膨胀蛭石的尾砂基充填材料性能实验研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2022.
- [3] 刘泽, 段开瑞, 周梅, 等. 煤矸石在土木工程材料中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(10): 88-99.
- [4] 李博琦, 谢贤, 吕晋芳, 等. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 153-160.
- [5] 孙志辉, 赵帅. “双碳”背景下煤矸石高附加值功能化改性技术现状与展望[C]//稀土与稀有金属材料创新发展论坛论文集. 中国四川成都, 2023: 10, 25-34.
- [6] Liu H, Rodriguez-Dono A, Zhang J, et al. A new method for exploiting mine geothermal energy by using functional cemented paste backfill material for phase change heat storage: Design and experimental study[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 54: 105292.
- [7] 张强, 王云搏, 张吉雄, 等. 煤矿固体智能充填开采方法研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(7): 2546-2556.
- [8] 张吉雄, 张强, 周楠, 等. 煤基固废充填开采技术研究进展与展望[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4167-4181.
- [9] 张吉雄, 刘恒凤, 周楠, 等. 深部矿山相变蓄热功能充填采热构想及技术体系[J]. 采矿与安全工程学报, 2023, 40(5): 933-944.
- [10] 刘浪, 方治余, 张波, 等. 矿山充填技术的演进历程与基本类别[J]. 金属矿山, 2021(3): 1-10.
- [11] 刘恒凤. 深部矿山相变蓄热功能充填采热机理及方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [12] 周洪, 王翰文, 张力为, 等. 粉煤灰-煤矸石充填技术的科学知识图谱分析[J]. 应用化工, 2024, 53(9): 2237-2242.
- [13] 文志强. 不同养护温度下煤基固废充填体力学特性试验研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2024.
- [14] 孙浩. 矿用发泡充填材料研制及其力学性质研究[D]. 廊坊: 华北科技学院, 2020.
- [15] 汪集暘, 孔彦龙, 段忠丰, 等. “双碳”目标下煤田区地热资源开发利用与储能技术[J]. 煤田地质与勘探, 2023, 51(2): 1-11.
- [16] 张丽雯. 淮南煤田废弃矿井区地热资源评价及地热数据库构建[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2022.

- [17] 蔡美峰, 多吉, 陈湘生, 等. 深部矿产和地热资源共采战略研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(6): 43-51.
- [18] Hall A, Scott J A, Shang H. Geothermal energy recovery from underground mines[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(2): 916-924.
- [19] Loredó C, Roqueñí N, Ordóñez A. Modelling flow and heat transfer in flooded mines for geothermal energy use: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 164: 115-122.
- [20] 张吉雄, 汪集暘, 周楠, 等. 深部矿山地热与煤炭资源协同开发技术体系研究[J]. 工程科学学报, 2022, 44(10): 1682-1693.
- [21] 张波, 薛攀源, 刘浪, 等. 深部充填矿井的矿床-地热协同开采方法探索[J]. 煤炭学报, 2021, 46(9): 2824-2837.
- [22] 季科, 郭健翔, 毕学军, 等. 高温干热岩采热系统钻探技术研究进展[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(28): 11900-11909.
- [23] 李坤. 干热岩地热资源单水平井循环采热基础研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
- [24] 付海洋. 安居煤矿深地热能利用评估及热煤协同开采技术研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [25] 王雪丽, 张鹏举, 刘浪, 等. 热管换热器间距对相变充填体蓄释热性能的影响[J]. 西安科技大学学报, 2024, 44(4): 668-679.
- [26] 张波, 杨紫桐, 刘浪, 等. 深部矿井埋管充填体换热器蓄/释热过程中的热干扰问题[J]. 煤炭学报, 2023, 48(3): 1155-1168.
- [27] 蒋旭. 储热充填材料研制及其热力学性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2024.
- [28] 夏湘. 尾砂基蓄热充填材料制备及热-力性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2018.
- [29] 乔兰, 尹雅, 李庆文, 等. 碳化硅增强相变充填体热力学性能研究[J]. 岩土力学, 2024, 45(12): 3624-3634, 3644.
- [30] 李百宜. 煤矿储能式充填空间热能存取机理及方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- [31] Qi C, Fourie A, Chen Q, et al. Application of first-principles theory in ferrite phases of cemented paste backfill[J]. Minerals Engineering, 2019, 133: 47-51.
- [32] Durgun E, Manzano H, Kumar P V, et al. The Characterization, Stability, and Reactivity of Synthetic Calcium Silicate Surfaces from First Principles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(28): 15214-15219.
- [33] Zhang C, Wang J, Song W, et al. The bonding mechanism of rock and cement paste backfill interface under high temperature curing [J]. Powder Technology, 2025, 453: 120680.
- [34] He Z, Ju F, Xiao M. Effects of aggregate size and carbon fiber content on piezoresistive

- responses of smart coal waste-based cemented paste backfill [J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 470: 140562.
- [35] Gultekin A, Ramyar K. Effect of curing type on microstructure and compressive strength of geopolymer mortars[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(11): 16156-16172.
- [36] Zhang J, Yang K, He X, et al. Research status of comprehensive utilization of coal-based solid waste (CSW) and key technologies of filling mining in China: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 926: 171855.
- [37] Xu J, Kang A, Wu Z, et al. Effect of high-calcium basalt fiber on the workability, mechanical properties and microstructure of slag-fly ash geopolymer grouting material[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 302: 124089.
- [38] 闫玉彪. 张双楼煤矿深井热害控制技术研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2012.
- [39] 肖青. 张双楼煤矿水文地质特征及充水因素分析[J]. *内蒙古煤炭经济*, 2014(9): 92, 94.
- [40] 杨涓琨, 李明, 张弛, 等. 地热井固井用高导热水泥浆研究[J]. *水泥*, 2025(5): 1-4.
- [41] Zhang F, Li L. Study on Thermal Conductivity of Thermal Insulation Cement in Geothermal Well[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2022, 10.
- [42] 张耀平, 陈荣森, 王瑞, 等. 玄武岩纤维增强尾砂胶结充填体的力学性能及破坏形态[J]. *有色金属(中英文)*, 2025, 15(3): 484-496.
- [43] 霍彬彬, 张吉雄, 周楠, 等. 十二烷基硫酸钠对碱激发煤气化渣充填料浆封存 CO₂ 及流变性能的影响[J]. *采矿与安全工程学报*, 2024, 41(6): 1279-1288.
- [44] 张海杰, 刘波. 基于流变特性试验的充填料浆优化配比研究[J]. *江西煤炭科技*, 2024(3): 148-153.
- [45] 王小勇, 王照明, 许海龙, 等. 水泥-粉煤灰胶结矸石充填材料的流变特性与固结机理[J]. *有色金属工程*, 2024, 14(6): 134-143.
- [46] 王平, 权锡柱, 刘艳, 等. 煤矸石-粉煤灰料浆管道输送数值模拟研究[J]. *中国煤炭*, 2024, 50(6): 144-152.
- [47] 程磊, 肖刚, 王丹影, 等. 含粗颗粒矸石浆液流变性能分析及管道输送特性模拟[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(S2): 634-640.
- [48] 许宏图, 刘树龙, 石大庆, 等. 煤矸石-脱硫石膏-粉煤灰膏体料浆制备及性能研究[J]. *矿业研究与开发*, 2024, 44(6): 156-164.
- [49] Qi C, Fourie A. Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 144: 106025.
- [50] 盛宇航, 裴佃飞, 齐兆军, 等. 尾砂粒级组成对胶结充填料流变特性与强度的影响[J]. *黄金科学技术*, 2024, 32(4): 631-639.

翻译部分

翻译原文

Manufacturing of nano-enhanced shape stabilized phase change materials with montmorillonite by Banbury oval rotor mixer for buildings applications

Rebeca Salgado-Pizarro Laia Haurie b a , Marc Martín , A. In' es Fern' andez a a , Adela Svobodova-Sedlackova , Camila Barreneche a a , *

ABSTRACT

The use of adequate thermal energy storage (TES) systems has shown the potential to increase energy efficiency in many fields, such as the building sector. Shape-stabilized phase change materials (SS-PCMs) have attracted attention to address one of the key barriers of phase change materials (PCMs), the leakage during the liquid state, that nowadays limits its applicability. However, SS-PCMs still have drawbacks to overcome, such as poor fire reaction and thermal stability. In the present study, polymeric SS-PCMs are nano-enhanced with layered silicates to overcome these drawbacks. The new shape-stabilized nano-enhanced phase change material (SS-NEPCM) is based on ethylene propylene diene monomer (EPDM) as a polymeric matrix, palmitic acid (PA) as PCM and montmorillonite (MMT) as the layered silicate. An innovative method based on a Banbury mixer was used to prepare it, which is an industrially scalable fabrication method. To evaluate the effect of each component, eight different formulations were prepared: pure EPDM, EPDM with MMT additions (1 wt%, 3 wt% and 5 wt%), EPDM with PA additions (5 wt% and 10 wt%) and EPDM with MMT (3 wt%) and PA additions (5 wt% and 10 wt%). The composite materials obtained were not degraded by processing as FT-IR results show. The results obtained by X-ray diffraction showed that an ordered intercalated morphology is formed between EPDM chains and MMT. Thermogravimetric experimental results revealed an increase in the thermal stability of SS-NEPCM as a result of the barrier effect provided by MMT. Moreover, SS-NEPCM fire resistance was improved with a great reduction or avoidance of the dripping phenomenon.

Keywords: Thermal energy storage (TES) Shape-stabilized phase change materials (SS- PCM) Shape-stabilized nano-enhanced phase change material (SS-NEPCM) Phase change material (PCM) Montmorillonite (MMT) Polymer layered silicate (PLS) Nanocomposite

1. Introduction

According to the International Energy Agency [1], the world energy consumption, which is the total energy produced and used by the entire human civilization, grew by 2.3 % in 2019. In the current energy scenario, all possible projections foretell that this trend will be maintained in the following decades. On top of that, the energy demand is mainly satisfied by non-renewable energies; renewable energy sources only covered one-quarter of 2018's global energy demand growth [2]. The building sector has one of the greatest decarbonisation potentials, particularly in Europe heating, ventilating and air conditioning (HVAC) services represent a remarkable 50 % of the total buildings energy consumption [3]. In this respect, thermal energy storage (TES) is considered a cross-cutting technology [4] that can increase energy system flexibility and facilitate renewable energy implementation. Thermal energy storage, and phase change materials (PCMs) in particular, can decrease HVAC energy consumption in buildings. PCMs enable the storage of a large amount of heat in a short temperature range by means of latent heat. Fatty acids show great properties to be used as PCM, such as congruent melting, high heat capacity, low vapour pressure, non-toxicity, low cost and small volume change [5]. Despite these great advantages, fatty acids have a low flash point and do not show good fire reactivity [6]. One of the main drawbacks of PCM technology that usually restricts its application is the management of the PCM in the liquid state. In this regard, researchers have followed different approaches, such as microencapsulation or PCM stabilization. Shape-stabilization of phase change materials (SS-PCMs) can avoid this issue containing the liquid PCM in a matrix. Materials with very different chemical natures can be used as matrices, such as inorganic cementitious materials [7] and carbon-based materials including nanoscale materials [8]. The use of polymer as matrix still has problems to be addressed, such as low thermal stability, poor mechanical properties, slight leakage over cycling, and flammability [8].

Nanocomposite materials, based on polymer layered silicate (PLS), could have the potential to overcome several latent heat storage challenges, such as the polymeric SS-PCM leakage, thermal stability and fire reactivity. The fundamental idea of dispersing a layered silicate, also known as phyllosilicate or clay, within a polymer is to obtain a polymeric matrix with homogeneously dispersed inorganic plates with a nanoscale thickness. The aspect ratio, the chemical composition and the dispersion degree of the clay considerably affect the final properties of the nanocomposite. The preferred structure is exfoliated since the efficiency of the reinforcing agent is proportional to its degree of dispersion [9]. Thus, the modification of the clay is required to obtain the desired exfoliation of the clay layers in the polymer matrix. Even with the low content of reinforcing material, layered silicates can provide key properties to polymeric SS-PCM, such as higher thermal stability, and enhanced mechanical and barrier properties [9]. In addition, in thermoplastics even modified with flame retardant additives, dripping of the flaming melt is an issue [10]. The nanostructures formed by the clays acting as a barrier have the potential to address this dripping phenomenon. Nonetheless, up to now, only two studies have been carried out regarding SS-PCM nano-enhanced by layered silicates.

Cai et al. [11] prepared a nano-enhanced SS-PCM based on high-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate (HDPE/EVA) as a matrix, paraffin as a PCM, organophilic montmorillonite and an intumescent flame retardant. The authors prepared organophilic montmorillonite by cationic exchange of natural counter ions with hexadecyl trimethyl ammonium bromide (C16). The X-ray analysis and transmission electron microscopy confirmed that an exfoliated nanostructure was achieved. The authors also demonstrated that the adequate dispersion of the PCM within the three-dimensional polymer network prevented leakage [12]. A similar work published by these authors [13], studied magnesium hydroxide and microencapsulated red phosphorus instead of intumescent flame retardant, which lead to improvements in terms of thermal and flammability performances. Such improvements are the result of the synergistic effect between these flame-retardant additives and MMT.

In the present work, a shape-stabilized nano-enhanced phase change material (SS-NEPCM) based on layered silicates is developed with an emphasis on industrially scalable methods. A Banbury mixer was used for the preparation, it is one of the most used technologies for rubber mastication and mixing. The nanocomposite material is composed of ethylene propylene diene rubber (EPDM) as a polymeric matrix, a palmitic fatty acid PCM and montmorillonite as the layered silicate. EPDM presents good crack resistance and weather resistance, which make it an ideal material for several building applications, such as membrane or coating for roofs and components for the HVAC system. The novelty of the work relies on two aspects the preparation method used, and the materials involved. The main objectives of this study are to develop a completely new type of SS-NEPCM based on PLS with an industrially scalable method and carry out an exhaustive characterization to understand properly the interactions and synergies between the polymeric matrix, the PCM and the layered silicates.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

The SS-NEPCMs are composed of three main components: a polymer, an organic phase change material and layered silicates. The polymer, ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber, acts as a matrix embedding the phase change material and the nanostructures. The EPDM rubber (Vistalon™ 2504) was provided by ExxonMobil, which is an amorphous terpolymer with low ethylene content (57.5 wt%) and ethylidene norbornene (4.7 wt%). Palmitic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ was purchased from Merck with $\geq 99\%$ of purity. Palmitic acid has a melting point of $60.45 \pm 0.14^\circ\text{C}$ and latent heat of $221.42 \text{ J/g} \pm 1.65 \text{ J/g}$ [14]. The layered silicate used was montmorillonite (MMT) trade name Nanomer® I.44P, provided by Sigma-Aldrich, which the mean particle size is $14\text{--}18 \mu\text{m}$ provided by the product specifications. It contains $35\text{--}45 \text{ wt}\%$ dimethyl dialkyl (C14-C18) amine as a surface modifying agent. The basal distance of silicate layers (d_{001}) is $24\text{--}26 \text{ \AA}$.

2.2. Sample preparation

In this study, 600 g of each formulation were prepared. EPDM was added to a laboratory-scale Banbury oval rotor mixer from Werner & Pfleiderer Bakery Technologies and then additives were weighted and added according to the established

formulations (see Table 1).

Thus, the mixtures of EPDM and either MMT or PA are heated and mixed inside Banbury. Afterwards, the resulting low viscosity material was rolled using a hot rolling mill (80 °C), and 0,5 cm thick sheets were obtained. MMT was added first in the formulations that contained both components (i.e., MMT and PA) since better mixing results were obtained using this procedure. Table 1 shows the prepared formulations and the expected latent heat storage capacity. It was estimated using the rule of mixtures and taking 221.42 J/g as the PA latent heat.

样品名称	EPDM(wt%)	蒙脱石(wt%)	棕榈酸(wt%)
EPDM	100	-	-
EPDM+1%MMT	99	1	-
EPDM+3%MMT	97	3	-
EPDM+5%MMT	95	5	-
EPDM+5%PA	95	-	5
EPDM+10%PA	90	-	10
EPDM+10%PA+3%MMT	87	3	10
EPDM+5%PA+3%MMT	92	3	5

2.3. Experimental characterization

X-ray powder diffraction (XRD) was used to determine the dispersion state of silicates within the polymer. Measurements were carried out using a PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ powder diffractometer of 240 mm of a radius. Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å), a voltage of 45 kV and a tube current of 40 mA were used. The measurements were obtained in continuous scan mode and the 2θ range from 1° to 40° with a step size of 0.026° 2θ and a measuring time of 300 s per step. To study the thermal stability of the materials thermogravimetric analyses (TGA) were carried out with a TA Instrument (SDTQ600, New Castle, Delaware, USA). The TGA was performed under 50 mL/min air flow. The heating rate used was 10 °C/min from 50 °C to 600 °C. Opened 100 μ L alumina crucibles were filled with around 12 mg of sample.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis with DSC 822e from Mettler Toledo, was used to study the thermophysical behaviour. The DSC was performed under a N₂ 10 °C/min from 20 °C to 90 °C with a flux of 50 mL/min, with a heating rate of 10 °C/min. 40 μ L aluminum closed crucibles with around 8 mg of sample were used. The cooling process of these materials is not studied based on previous experiences [15,16].

Changes in the chemical functional groups may be produced by undesired chemical degradation and are evaluated with Fourier- transform infrared (FT-IR). The FT-IR analyses were carried out in a Spectrum Two™ from Perkin Elmer (Waltham, Massachusetts, USA), coupled with attenuated total reflectance (ATR). It was optimized for a wavenumber range between 4000 cm⁻¹ and 500 cm⁻¹. The data recorded for each analysis is the mean of four infrared scans (Spectrum 10™ software). Fire reactivity is evaluated by two means. In the first place, a radiation test taking into consideration UNE 23721-90 recommendations was performed considering that

the material has a thickness higher than 5 mm. Square-shaped samples (90 mm × 90 mm × 10 mm) were exposed to a heat lamp radiating with a heat flux of 3 W/cm². When ignition starts radiation is removed and ignition time measured, this procedure is repeated for 5 min or until the complete combustion of the material. Moreover, dripping was evaluated taking into consideration UNE 23725-90 standard guidelines. In the second place, limit oxygen index (LOI) was measured following the UNE-EN ISO 4589-2. LOI is the minimum concentration of oxygen that a specimen will support combustion under the criteria defined in the standard. In this test, samples were maintained vertically inside a glass chamber, where O₂ flow under a controlled ratio at 23 °C ± 2 ° and N₂ C. The top of the sample was ignited under different O₂ /N₂ ratios to determine the LOI. A paramagnetic analyser with an accuracy of 0.5 %, when the flow velocity is 40 mm/s ± 2 mm/s, was used. For statistical purposes, five specimens with type I shape (90 mm × 9.5 mm × 4 mm), were tested under described conditions.

3. Results

3.1. Dispersion state

The dispersion state studied with XRD is determined by the comparison between the diffraction peak position of the MMT and the MMT inside the polymer. Bragg's law ($n\lambda = 2d \sin \theta$) relates the measured angles of incidence (θ) and interlayer spacing (d), so the shift of a diffraction peak towards a lower value indicates an increase in this interlayer spacing.

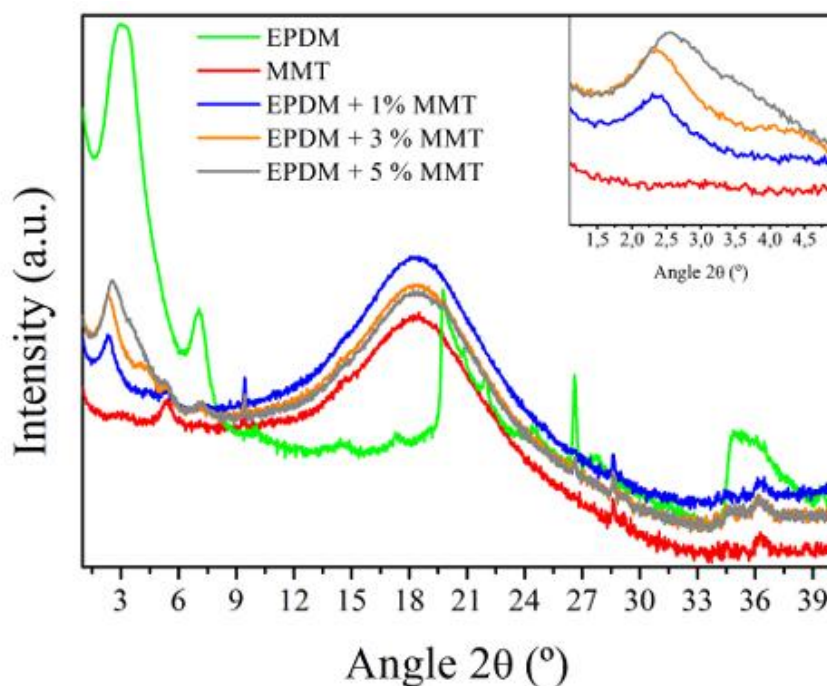


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of EPDM, MMT, EPDM + 1%MMT, EPDM + 3%MMT and EPDM + 5%MMT.

Notice that the position of the diffraction peak d001 was found at low angle values and it is related to the extent of the basal spacing. XRD measurements were taken on powdered MMT, EPDM, EPDM + 1% MMT, EPDM + 3% MMT and EPDM + 5% MMT. Hence, the clay basal spacing can be measured, and so the degree of clay dispersion within the polymer determined.

As Fig. 1 shows, EPDM presented a low crystallinity phase, being the main phase amorphous. The basal reflection of MMT located at $2\theta = 3.04$ (d_{001}) corresponds to an interlayer distance of 2.90 nm. The EPDM + MMT formulations basal diffraction peaks are shifted to lower angle values. It corroborates an increase in the basal spacing (d_{001}) due to the intercalation of the polymer chains within the silicate layers. The basal spacing of EPDM + 1% MMT is 3.85 nm, which represents an inter-gallery distance increase of 0.95 nm, an increase of 32 % compared to pure MMT. The basal spacing increase of EPDM + 3% MMT and EPDM + 5% MMT was 0.85 nm (22 %) and 0.54 nm (14 %), respectively. Despite basal spacing being increased due to polymer intercalation, these strong peaks indicate that the silicate layers are stacked in crystallographic order inside the EPDM [17]. Additionally, as MMT content increases from 1 wt% to 5 wt% the relative intensity of the peak increases and the basal space increase is slightly reduced.

Although the basal distance was slightly increased, the amount of intercalated polymer was not high enough to split completely the layers away from each other. Therefore, the total exfoliation of the nanoclay was not achieved in the case of MMT d_{001} , it is estimated to collapse at around 4.10 nm [18]. Considering the increase in basal spacing, i.e., 1 nm maximum, it is suggested that an intercalated nanocomposite structure was obtained. The polymer chains are inserted into the gallery spaces between the silicate layers, in these nanocomposite materials.

3.2. Thermal characterization

3.2.1. Thermal stability

Thermal stability is considered of crucial importance when designing a thermal energy storage (TES) system [19]. TGA has been performed to essentially study two aspects; the thermal decomposition of the SS- NEPCM and to ensure that the initial degradation temperature is higher than the PCM working temperature.

The degradation of the materials under study consists of three steps as shown in Fig. 2. The first stage starts at 250 °C being this temperature the maximum working temperature of those materials under study. This temperature is higher than the maximum working temperature required for building applications. The first step of thermal degradation is shown from 250 to 325 °C, is the minor weight loss stage, 10 wt%, due to the degradation of the low molecular weight substances that the EPDM contains [20]. The second stage, from 325 to 450 °C, which accounts for 80 wt% of mass loss is the fastest stage that happens due to the decomposition of the EPDM [20]. Moreover, this stage has overlapped the decomposition of the PA [21]. Finally, the third stage, from 450 to 550 °C and 100 °C, is similar to all the formulations and ends with a char residue. It is also important to note that the hydrophobic character of EPDM [22] was confirmed since

The thermal decomposition of the MMT containing samples is improved compared to the pure EPDM, in the second degradation stage. This behaviour can be explained by two synergetic mechanisms provided by the intercalated clays, MMT. First, intercalated silicate layers increase the mean free path inside the bulk polymer slowing down oxygen input and generating volatiles output. This barrier effect decreases the thermo-oxidative degradation kinetics. Second, the thermal resistance

effect, which may slow down the sample heating [23,24]. Nevertheless, analysing the MMT containing formulations results in Fig. 2 (a) it is important to note that the further addition of clay (>5 wt %) probably will not provide superior thermal performance.

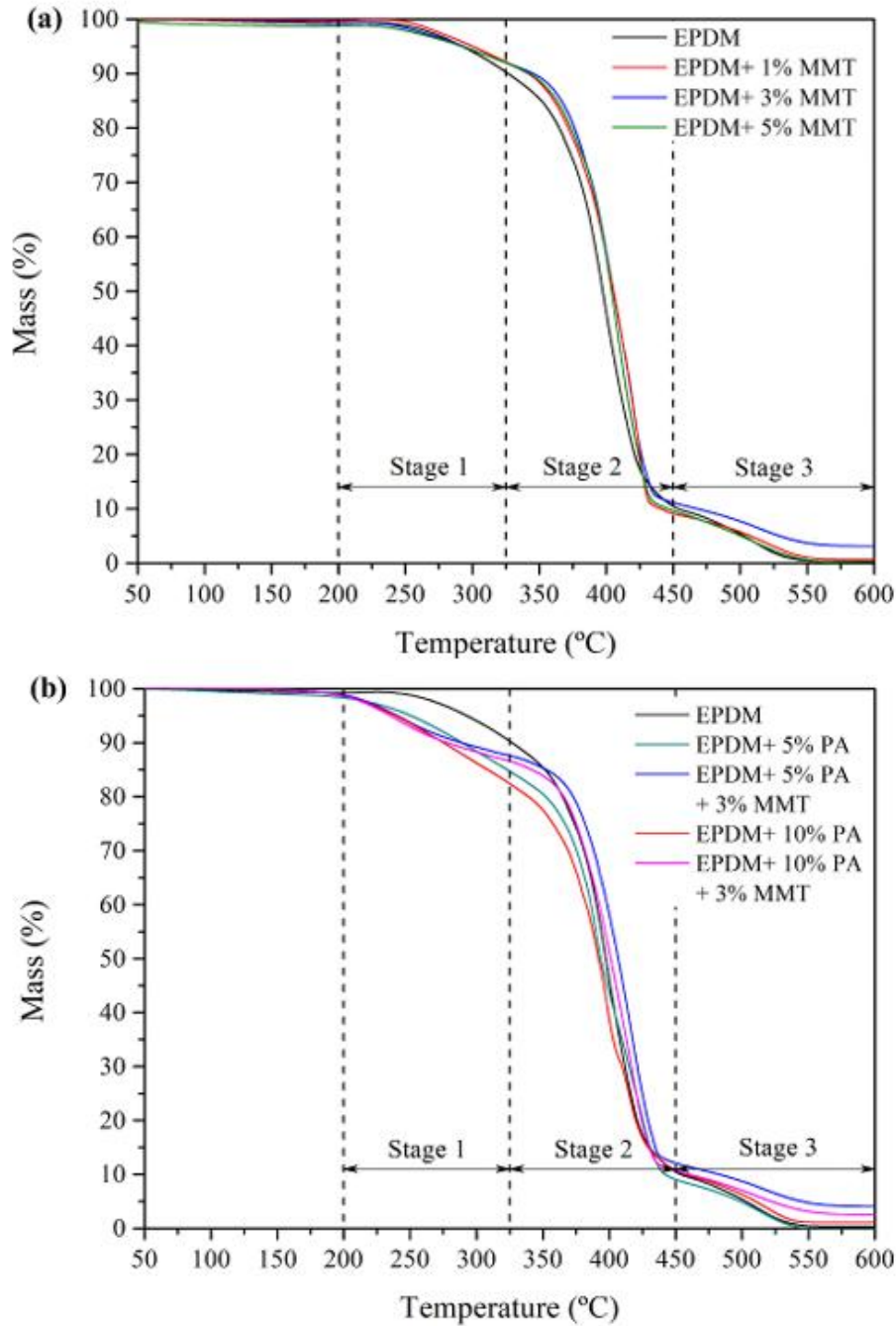


Fig. 2. Thermograms, wt% mass loss as function of temperature, of EPDM and a) EPDM + 3% MMT, EPDM + 10% PA and EPDM + 10% PA + 3% MMT. b) EPDM + 3% MMT, EPDM + 5% PA and EPDM + 5% PA + 3% MMT.

For the PA containing formulations, the thermal decomposition is accelerated compared to pure EPDM, Fig. 2 (b), the higher the PA content the faster the thermal degradation. In addition, the initial degradation temperature is reduced, so the first degradation step

that the EPDM formulation had a weight loss of 1.06 wt% at 250 °C while EPDM +5% PA lost 4.86 wt%, hence, the 76 % of the PA addition was lost at this temperature.

Moreover, in Fig. 2 (a) can be seen the comparison between the PA formulations and SS-NEPCM formulations, where the MMT addition improves the thermal stability in the second degradation step. Therefore, the 3 wt% MMT content is able to thermally stabilize the polymer but not the PA inside the polymer. The stabilization of the polymer degradation is in accordance with other works, Fitaroni et al. [24] also demonstrated that MMT acts as a stabilizer agent in polypropylene (PP) after this temperature.

All the materials under study are considered stable 20 °C above palmitic acid phase change (83 °C), so no thermal degradation is expected in operation conditions.

Notice that, the samples that have MMT content also have a small residue when the TGA experiment ends that correspond to the MMT content. In addition, the differences in this residue content in Fig. 2 (b) are due to a sample issue and it is absolutely normal when several samples of composite material are under study.

3.2.2. Thermophysical characterization

The results obtained by the DSC in this study are summarised in Fig. 3. The results show that all the materials containing PCM have the characteristic phase change peak response (endothermic, therefore, obtained during the heating process). The quantification values of each melting peak are listed in Table 2.

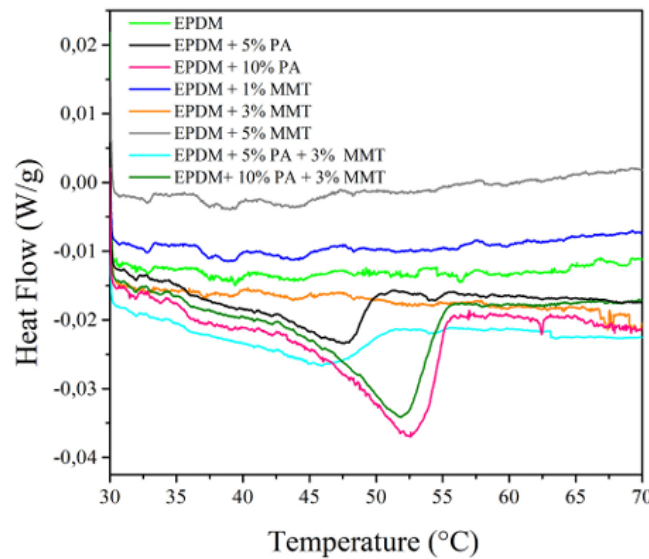


Fig. 3. Heat flow vs. temperature of EPDM samples varying their composition with MMT and PA.

Table 2
Enthalpy of fusion and temperature values.

Sample	Temperature _(peak) (°C)	Enthalpy (kJ/kg)
EPDM + 5% PA	47.6	10.1
EPDM + 10% PA	57.6	21.7
EPDM + 5% PA + 3% MMT	45.9	8.2
EPDM + 10% PA + 3% MMT	51.9	21

The peak temperature of phase change and the melting enthalpy (kJ/ kg) are included in this table since it is the reference temperature for organic phase change materials characterization. The results showed that the materials with 10 wt%. PCM has around 20 kJ/kg, proportional amount expected from the theoretical value calculated following the mixture law [25], corroborating that there is no loss of PCM during the material preparation. Based on previous results [26], the peak temperature is slightly higher when the formulations have more PCM. This is due to the interaction between the PCM with the EPDM matrix.

3.3. Chemical stability

FT-IR was performed to analyse the chemical stability and to control possible chemical degradation of the polymer during their processing, due to the relatively extreme conditions suffered by the components inside the Banbury (i.e., high shear forces and temperature). It can be monitored by the partial or total disappearance of characteristic IR peaks, or the appearance of new peaks associated with, for example, thermo-oxidative processes.

Characteristics IR peaks of EPDM were represented in Fig. 4 (Black Line). These peaks were the characteristic peaks of the three repetitive units that form the employed EPDM (terpolymer of ethylene, propylene and ethylidene norbornene). In the high wavenumber region (4000 to 1500 cm^{-1}), the 2922 cm^{-1} and 2853 cm^{-1} peaks can be associated with C–H stretching. Meanwhile, in the fingerprint region (1500 to 500 cm^{-1}) the band at 1470 cm^{-1} is associated to C–H scissoring [27], 1377 cm^{-1} to C–H methyl rocking [27], 911 cm^{-1} to the vinyl C=C [27,28], and 724 cm^{-1} to long-chain methyl rocking [28].

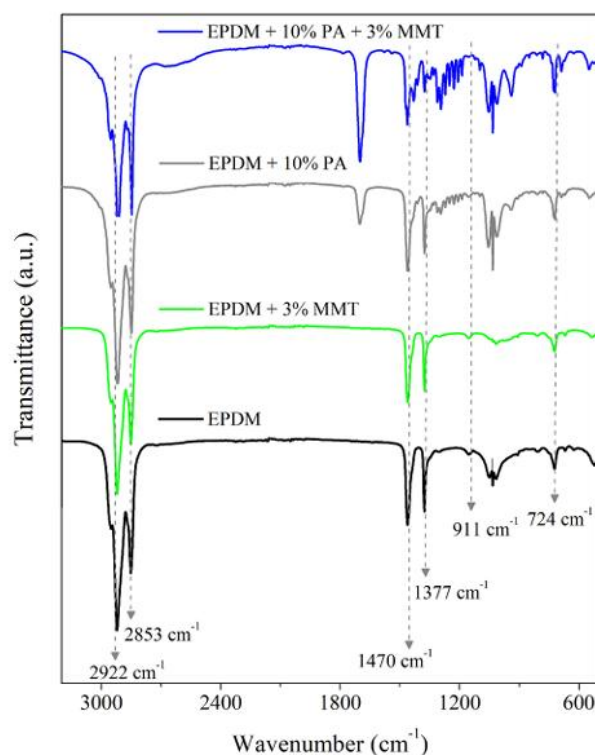


Fig. 4. FT-IR spectroscopy results for EPDM, EPDM + 3%MMT, EPDM + 10% PA and EPDM + 10%PA + 3%MMT.

For comparison purposes, EPDM, EPDM +3% MMT, EPDM +10% PA and EPDM +10% PA +3% MMT samples were represented in Fig. 4. As it can be seen in Fig. 4, palmitic acid containing formulations show two characteristic peaks, one sharp peak at 1701 cm⁻¹ attributed to the carbonyl C=O stretching mode and a broad band comprised between 3650 cm⁻¹ and 3590 cm⁻¹ related to OH vibrational modes. In addition, the peaks of C–O– stretching (ester) can be identified between 1238 cm⁻¹ and 1165 cm⁻¹ [29].

MMT characteristics bands appeared superimposed with EPDM bands, only in EPDM +3% MMT it can be observed at 1032 cm⁻¹ and 521 cm⁻¹ [13]. The 1032 cm⁻¹ peak does not appear in the EPDM +3% MMT FT-IR results due to the detection limit of the ATR accessory. As EPDM and EPDM +3% MMT spectra shows, EPDM does not suffer important chemical modifications due to the MMT addition.

Furthermore, peaks associated to degradation processes were not identified and all the characteristic peaks of the compounds used remained after processing, as a result, it can be concluded that no chemical degradation was suffered during processing.

3.4. Fire reactivity

Fire is a complex exothermic process that involves combustible material and an oxidant, usually, atmospheric oxygen, accompanied by heat release, light and various reaction products. The chemical nature of polymers, usually long hydrocarbon chains, defines their flammability reaction. In many cases, for safety reasons, plastic flammability is an important issue in several applications such as textile, buildings, transportation and furniture. The fire reaction considers the performance of a material when it is exposed to radiation or a direct flame.

The flammability evaluation of the eight formulations was assessed by an LOI test and a radiation test. Table 3 presents the LOI and radiation test results of the EPDM based materials.

Table 3
Results of Limit oxygen index (LOI) based on UNE-EN ISO 4589-2, and radiation test based on UNE 23721:90 and UNE 23725:90.

Formulation	LOI [vol %]	Radiation test	
		Ignition to char time (min:s)	Dripping start time (min:s)
EPDM	19.5 ± 0.5	2:33	3:11
EPDM + 1% MMT	20.5 ± 0.5	2:27	4:18
EPDM + 3% MMT	20.5 ± 0.5	2:29	n.d.
EPDM + 5% MMT	22.0 ± 0.5	2:32	n.d.
EPDM + 5% PA	16.5 ± 0.5	1:43	2:01
EPDM + 10% PA	16.0 ± 0.5	0:54	1:23
EPDM + 10% PA + 3% MMT	19.0 ± 0.5	1:07	2:10
EPDM + 5% PA + 3% MMT	19.0 ± 0.5	1:54	2:46
n.d.: non-dripping performance			

The LOI value of pure EPDM was 19.5 vol% O₂, which agrees with the data

reported by other studies such as 19.5 vol% [30] and 20.5 vol% [31]. The incorporation of 1 wt% and 3 wt% of MMT resulted in an LOI enhancement to 20.5 vol%, whereas the addition of 5 wt% exhibited a greater increase up to 22.0 vol%. The EPDM +5% MMT showed the highest LOI value and the only sample with an LOI value higher than the concentration of oxygen in the air (21 vol%). Thereby, the LOI value was drastically reduced for the PA formulations from 16.0 vol% for EPDM + 10% PA to 16.5 vol% for EPDM +5% PA samples, respectively. The PA and MMT combination led to LOI values (19.0 vol%) close to pure EPDM (19.5 vol%). Thus, the 3 wt% MMT that contains these two formulations (i.e., EPDM +10% PA +3% MMT and EPDM +5% PA +3% MMT) is able to counter PA described phenomenon. This is explained taking into account the barrier properties provided by MMT.

PA has a relatively low flashpoint (206 °C), that is, given an ignition source, the lowest temperature at which vapours of the material will ignite. Therefore, the intercalated MMT inside the polymer matrix is able to effectively reduce oxygen availability and hold the generated vapours by increasing its mean free path. Nevertheless, to meet the requirements of self-extinguishable a material must achieve an LOI value higher than 26 vol%, and it was not achieved in any formulation under study.

In the radiation tests, all samples were completely burned to char residue in less than 3 min of the experiment. Nonetheless, value information can be retrieved from the fire reaction performance. As it can be seen in Table 3, MMT content slightly reduced the time to final ignition. It is in concordance with a previous work [32], which studied poly (methyl methacrylate) (PMMA)/montmorillonite (MMT) nano composite fire retardancy where they stated that ignition times for PMMA/MMT nanocomposite were early than virgin polymer due to the decomposition of MMT clay at a lower temperature.

In contrast to MMT, PA greatly reduced this time by almost 50 s in the EPDM +5% PA formulation and around 100 s in the EPDM +10% PA formulation. The addition of 3 wt% MMT increased the time required for the ignition to char of the formulations that contain PA (i.e., 5 wt% and 10 wt%) around 10 s. In contrast to ignition to char time, even a small amount of MMT (e.g., 1 wt%) improves dripping time, delaying this fire propagation phenomenon by almost 2 min.

The formulations containing 3 wt% and 5 wt% MMT do not show dripping during the whole experiment. While EPDM +5% PA and EPDM +10% PA dripped after around 20 s of the ignition time, EPDM + 5% PA +3% MMT and EPDM +10% PA +3% MMT required around 2 min more to start it. It can also be explained by taking into account the barrier effect provided by the intercalated silicates that acted as a protective wall reducing heat and mass transfer [32]. Additionally, a lower smoke production was observed in formulations that contained MMT compared to the ones formulated without MMT.

As a summary, the results of radiation tests demonstrated that the addition of MMT does not cause a significant improvement of ignition to char time. An increase in the ignition time is desirable. However, the addition of layered silicates is not always achieved. This is because the mechanism of action of these nanostructures is by a mean

free path in crease, and so it reduced dripping and delayed flame propagation instead of the ignitability in atmospheric conditions (21 vol% O₂).

4. Conclusions

In this work, it has been demonstrated that a scalable method based on the Banbury mixer can be used to develop a new SS-NEPCM with a rubber matrix, by the manufacture of eight formulations based on EPDM with different content of MMT, that acts as a nanocomponent enhancer and PA as PCM component. The main outputs of the present research are listed below:

- The demanding processing conditions did not degrade the composite materials obtained, as shown in the FT-IR results. Moreover, the synergies between EPDM, PA and MMT were also studied, which is outstanding data for researchers in the field since these combinations have not been reported before in the literature.

- An intercalated structure is obtained by the XRD results, unlike full exfoliated structures, in intercalated structures, the silicate layers remain ordered with the polymer chains inserted into the space between.

- MMT could effectively improve thermal stability, although this phenomenon is emphasized at high temperatures. Nevertheless, the initial degradation temperature is higher than the PCM phase change temperature, so the thermal stability is not compromised within the working temperature range.

- The samples containing PA increase their thermal storage capacity in proportion to the amount of PA added. The one containing 10 wt% can store around 20 kJ/kg of latent heat. Therefore, MMT does not affect the thermal energy storage capacity.

- The LOI value greatly increases by the content of MMT, however in the 5.0 wt% PA sample the value decreased down to 16.5 vol%, but with an addition of 3 wt% MMT the LOI values are almost re-establish. Despite the great enhancements observed, any formula tion reached the self-extinguishing grade. In the radiation test, it was demonstrated that MMT does not significantly alter ignition time. In contrast, dripping which is a key propagation mechanism in many building fires was reduced or avoided.

In the light of the results of fire reactivity tests, MMT should be considered as a reinforcement when preparing rubber-based SS-NEPCM. Additionally, it presented an acceptable balance between PCM content, fire reactivity and thermal stability.

CRedit authorship contribution statement R. Salgado-Pizarro: Data curation, Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. M. Martín: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Writing - original draft. A. Svobodova-Sedlackova: Data curation, Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing original draft, Writing - review & editing. A. Calderón: Supervision, Writing - review & editing. L. Haurie: Investigation, Supervision, Writing - review & editing. A.I. Fernández: Conceptualization, Funding acquisition, Resources, Supervision, Writing - review & editing. C. Barreneche: Conceptualization, Funding acquisition, Resources, Supervision, Writing - review & editing.

Uncited reference

Declaration of competing interest

We have no conflict of interest.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This work was partially funded by the Agencia Estatal de Investigación (AEI) of the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RED2018-102431-T) and the grant RTI2018-093849-B-C32 and PID2021-123511OB-C32 funded by MCIN/AEI/ 10.13039/ 501100011033 and, as appropriate, by “ERDF A way of making Europe”, by the “European Union” or by the “European Union NextGenerationEU/PRTR” . The authors would like to thank the Catalan Government for the quality accreditation given to their research group (DIOPMA 2017 SGR 0118). R. Salgado-Pizarro is grateful to the grant PRE2019-087336 funded by MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 and, as appropriate, by “ESF Investing in your future” or by “European Union NextGenerationEU/PRTR” . A. Svobodova-Sedlackova thanks to Generalitat de Catalunya for her Grant FI-DGR 2018. DIOPMA is a certified agent TECNIO in the category of technology developers from the Government of Catalonia. Dr. A. Calderón is a Margarita Salas fellow.

References

- [1] International Energy Agency (IEA), in: Report "Global Energy & CO2 Status Report 2018 the Latest Trends in Energy and Emissions in 2018", 2018, p. 4.
- [2] International Energy Agency (IEA) Report, in: Global Energy & CO2 Status Report 2018 the Latest Trends in Energy and Emissions in 2018, 2018, p. 3.
- [3] Mohammad Saffari, Alvaro de Gracia, Svetlana Ushak, Luisa F. Cabeza, Economic impact of integrating PCM as passive system in buildings using Fanger comfort model, *Energy Build.* 112 (2016) 161.
- [4] International Energy Agency (IEA), in: Energy Technology Perspectives (ETP) 2012 Pathways to a Clean Energy System, 2012, p. 467, part 4, chapter 14.
- [5] Yanping Yuan, Nan Zhang, Wenquan Tao, Xiaoling Cao, Yaling He, Fatty acids as phase change materials: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 482–498.
- [6] Anabel Palacios, Alvaro De Gracia, Laia Haurie, Luisa F. Cabeza, A. Inés Fernández, Camila Barreneche, Study of the thermal properties and the fire performance of flame retardant-organic PCM in bulk form, *Materials (Basel)* 11 (2018) 1 – 12.
- [7] Zhiyong Liu, Chuyue Zang, Dan Hu, Yunsheng Zhang, Henglin Lv, Cheng Liu, Wei She, Thermal conductivity and mechanical properties of a shape-stabilized paraffin/recycled cement paste phase change energy storage composite incorporated into inorganic cementitious materials, *Cem. Concr. Compos.* 99 (2019) 165 – 174.
- [8] Nandy Putraa, Stephanie Rawi, Muhammad Amin, Eny Kusriani, Engkos A. Kosasih, Teuku Meurah Indra Mahlia, Preparation of beeswax/multi-walled carbon nanotubes as novel shape-stable nanocomposite phase-change material for thermal energy storage, *J. Energy Storage* 21 (2019) 32 – 39.
- [9] Khoulood Jlassi, Mohamed M. Chehimi, Sabu Thomas, *Clay-Polymer Nanocomposites* (ISBN: 978-0-323-46153-5), 1st Edition, Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, Netherlands, 2017. Chapter 2 and 4, pp. 29-81 and 443-

474.

[10] Melissa Matzen, Baljinder Kandola, Christian Huth, Bernhard Schartel, Influence of flame retardants on the melt dripping behaviour of thermoplastic polymers, *Materials* 8 (2015) 5621 – 5646.

[11] Yibing Cai, Yuan Hu, Lei Song, Hongdian Lu, Zuyao Chen, Weicheng Fan, Preparation and characterizations of HDPE – EVA alloy/OMT nanocomposites/paraffin compounds as a shape stabilized phase change thermal energy storage material, *Thermochim. Acta* 451 (2006) 44 – 51.

[12] Su-Gwang Jeong, Seong Jin Chang, Seunghwan We, Sumin Kim, Energy efficient thermal storage montmorillonite with phase change material containing exfoliated graphite nanoplatelets, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 139 (2015) 65 – 70.

[13] Yibing Cai, Yuan Hu, Lei Song, Hongdian Lu, Zuyao Chen, Weicheng Fan, Magnesium hydroxide and microencapsulated red phosphorus synergistic flame retardant form stable phase change materials based on HDPE/EVA/OMT nanocomposites/paraffin compounds, *J. Energy Inst.* 82 (2009) 28 – 36.

[14] Cemil Alkan, Ahmet Sari, Fatty acid/poly (methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage, *Solar Energy* 82 (2008) 118 – 124.

[15] Camila Barreneche, M.Elena Navarro, Maria Niubó, Luisa F. Cabeza, A. Inés Fernández, Use of PCM-polymer composite dense sheet including EAFD in constructive systems, *Energy Build.* 68 (2014) 1–6.

[16] A. Camila Barreneche, Ines Fernández, Maria Niubó, Cristian Solé, Luisa F. Cabeza, Development and characterization of new shape-stabilized phase change material (PCM) - polymer including electrical arc furnace dust (EAFD), for acoustic and thermal comfort in buildings, *Energy Build.* 61 (2013) 210 – 214.

[17] Young-Wook Chang, Yungchul Yang, Seunghoon Ryu, Changwoon Nah, Preparation and properties of EPDM/organo montmorillonite hybrid nanocomposites, *polymer international*, *Polym. Int.* 51 (2002) 319 – 324.

[18] Sandrine Morlat-Therias, et al., Photooxidation of ethylene-propylene-diene/montmorillonite nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 78–85.

[19] Laia Miró, et al., Health hazard, cycling and thermal stability as key parameters when selecting a suitable phase change material (PCM), *Thermochim. Acta* 627 – 629 (2016) 39 – 47.

[20] M.A. Mohamed, M.M. EL-Zayat, N.A. Shaltout, A.A. EL-Miligy, Enhancing the physico-mechanical properties of irradiated rubber/waste plastic blend via incorporation of different fillers for industrial applications, *Radiochim. Acta* 0 (0) (2019).

[21] M. Mehrali, et al., Preparation and characterization of palmitic acid/graphene nanoplatelets composite with remarkable thermal conductivity as a novel shapestabilized phase change material, *Appl. Therm. Eng.* 61 (2) (2013) 633 – 640.

[22] Munmaya Mishra, *Encyclopedia of Polymer Applications* (ISBN 9781498729932) 1st Edition, 3 Volume, CRC Press, 2018. Chapter 78 "Insulators: Polymers for High Voltage Outdoor Use.

[23] Jan Golebiewski, Andrzej Galeski, Thermal stability of nanoclay polypropylene

composites by simultaneous DSC and TGA, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 3442 – 3447.

[24] Lays B. Fitaroni, Juliana A. de Lima, Sandra A. Cruz, Walter R. Waldman, Thermal stability of polypropylene-montmorillonite clay nanocomposites: limitation of the thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 111 (2015) 102 – 108.

[25] Ian M.(Ian McIntyre) Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers*, 2nd ed, Oxford University Press, Oxford New York, 2000.

[26] C. Barreneche, L. Navarro, A. de Gracia, A. Fernández, L.F. Cabeza, In situ thermal and acoustic performance and environmental impact of the introduction of a shape-stabilized PCM layer for building applications, *Renew. Energy* 85 (2016) 281 – 286.

[27] John McMurry "Organic chemistry" Chapter 12 "Infrared Spectra of Some Common Functional Groups", Chemistry, LibreTexts. Website: <https://chem.libretexts.org/> accessed 05/08/2019.

[28] Nat'alia Beck Sanches, Rita de Ca'ssia Lazzarini Dutra, Navarro Cassu Silvana, TG/ FT-IR characterization of additives typically employed in EPDM formulations, *Polímeros* 25 (2015) 247–255.

[29] Raymond F. Boyer, Mechanical motions in amorphous and semi-crystalline polymers, *Polymer* 17 (1976) 996 – 1008.

[30] Gang Tang, Yuan Hu, Lei Song, Study on the flammability and thermal degradation of a novel intumescent flame retardant EPDM composite, *Procedia Eng.* 62 (2013) 371 – 376.

[31] Benjamin Zirnstein, Dietmar Schulze, Bernhard Schartel, Mechanical and fire properties of multicomponent flame retardant EPDM rubbers using aluminum trihydroxide, ammonium polyphosphate, and polyaniline, *Materials* 12 (2019) 1932.

[32] Prafulla Kumar Sahoo, Ramakanta Samal, Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposite, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1700 – 1707.

翻译译文

基于班伯里椭圆转子混合器制备蒙脱土纳米增强形状稳定相变材料及其建筑应用

摘要：使用足够的热量存储（TES）系统的使用表明，在许多领域（例如建筑部门）中的能源效率提高了潜力。形状稳定的相变材料（SS-PCM）引起了人们的关注，以解决相变材料的关键障碍之一（PCM），即液态期间的泄漏，如今限制了其适用性。但是，SS-PCM 仍然有要克服的缺点，例如火力反应不良和热稳定性。在本研究中，聚合物 SS-PCM 具有纳米增强的，并用分层的硅酸盐克服这些缺点。新的形状稳定的纳米增强相变材料（SS-NEPCM）基于乙烯丙烯二烯单体（EPDM）作为聚合物基质，棕榈酸（PA）作为 PCM 和 Montmorillonite（MMT）作为分层硅酸盐。使用基于班伯里混合器的创新方法来制备它，这是一种工业上可扩展的制造方法。为了评估每个组件的效果，准备了八种不同的配方：纯 EPDM，添加 MMT（1 wt%，3 wt% 和 5 wt%）的 EPDM，添加 PA（5 wt% 和 10 wt%）的 EPDM、添加 MMT（3 wt%）和 PA 添加（5 wt% 和 10 wt%）的 EPDM。正如 FT-IR 结果所示，获得的复合材料不会通过加工而降解。X 射线衍射获得的结果表明，在 EPDM 链和 MMT 之间形成有序的插入形态。热重实验结果表明，由于 MMT 提供的屏障效应，SS-NEPCM 的热稳定性提高。此外，通过大大减少或避免滴落现象，可以提高 SS-NEPCM 耐药性。

关键词：热能储存（TES）；形状稳定相变材料（SS-PCM）；形状稳定纳米增强相变材料（SS-NEPCM）；相变材料（PCM）；蒙脱土（MMT）；聚合物层状硅酸盐（PLS）；纳米复合材料

1. 绪论

根据国际能源局的说法，世界能源消耗是整个人类文明生产和使用的总能源，在 2019 年增长了 2.3%。在当前的能源方案中，所有可能的预测预测，这种趋势将在随后的几十年中维持。最重要的是，不可再生能源主要满足能源需求。可再生能源仅覆盖了 2018 年全球能源需求增长的四分之一。该建筑行业具有最大的脱碳潜力之一，尤其是在欧洲的供暖，通风和空调（HVAC）服务中，占建筑总能耗的 50%。在这方面，热量存储（TES）被认为是一种跨切割技术，可以提高能源系统的灵活性并促进可再生能源实施。尤其是热量存储和相变材料（PCM）可以减少建筑物中的 HVAC 能源消耗。PCM 可以通过潜热量在短温度范围内

存储大量热量。脂肪酸显示出很大的特性，可用作 PCM，例如一致熔化，高热量，低蒸气压，无毒，低成本和体积较小的变化。尽管有这些优势，但脂肪酸的闪光点低，并且没有表现出良好的火力反应性。

PCM 技术通常限制其应用的主要缺点之一是在液态状态下对 PCM 的管理。在这方面，研究人员遵循了不同的方法，例如微囊化或 PCM 稳定。相变材料 (SS-PCM) 的形状稳定化可以避免在矩阵中包含液体 PCM 的问题。具有非常不同化学性质的材料可以用作矩阵，例如无机水泥材料和包括纳米级材料在内的碳基材料。将聚合物用作矩阵仍然有问题要解决，例如较低的热稳定性，机械性能差，循环中的轻微泄漏以及易燃性。

基于聚合物分层硅酸盐 (PLS) 的纳米复合材料可能有可能克服几种潜在的热量储存挑战，例如聚合物 SS-PCM 泄漏，热稳定性和火力反应性。在聚合物中分散分层的硅酸盐（也称为岩石硅酸盐或粘土）的基本概念是获得具有纳米级厚度的均匀分散的无机板的聚合物基质。长宽比，化学成分和粘土的色散程度极大地影响了纳米复合材料的最终特性。首选结构被剥落，因为增强剂的效率与其分散程度成正比。因此，需要修饰粘土以获得聚合物基质中粘土层的所需去角质。即使具有较低的增强材料含量，分层硅酸盐也可以为聚合物 SS-PCM（例如更高的热稳定性）以及增强的机械和屏障性质提供关键特性。此外，在热塑性塑料中，甚至用阻燃剂添加剂修饰，燃烧熔体的滴落是一个问题。粘土形成的纳米结构具有屏障的潜力，可以解决这种滴水现象。尽管如此，到目前为止，仅针对分层硅酸盐对 SS-PCM 纳米增强的 SS-PCM 纳米增强进行了两项研究。

Cai 等人 基于高密度聚乙烯/乙烯 - 乙烯酯 (HDPE/EVA) 作为基质，作为基质，石蜡为 PCM，有机蒙脱石和浓烈的阻燃剂，制备了纳米增强的 SS-PCM。作者通过阳离子交换天然抗离子与己二烷基三甲基溴化铵 (C16) 来制备有机千林矿 (C16)。X 射线分析和透射电子显微镜证实，实现了去角质的纳米结构。作者还证明了 PCM 在三维聚合物网络中的足够分散阻止了泄漏。这些作者发表的类似作品研究了氢氧化镁和微封装的红磷，而不是昏迷的阻燃剂，从而导致了热能性能和易燃性能的改善。这种改进是这些阻燃添加剂和 MMT 之间协同作用的结果。

在目前的工作中，基于分层硅酸盐的形状稳定的纳米增强相变材料 (SS-NEPCM) 是开发出来的，重点是工业可扩展的方法。班伯里搅拌机用于制备，它是用于橡胶咀嚼和混合的最常用技术之一。纳米复合材料由丙烯丙烯二烯橡胶 (EPDM) 作为聚合物基质，棕榈脂酸 PCM 和蒙特莫利酮作为分层硅酸盐组成。EPDM 具有良好的裂纹阻力和耐候性，这使其成为 HVAC 系统的屋顶和组件等多种建筑应用的理想材料。作品的新颖性依赖于两个方面所使用的制备方法以及

所涉及的材料。这项研究的主要目标是基于具有工业可扩展方法的 PL 开发全新类型的 SS-NEPCM，并进行详尽的表征，以正确理解聚合物矩阵，PCM 和分层硅酸盐之间的相互作用和协同作用。

2. 实验步骤

2.1. 材料

SS-NEPCM 由三个主要组成部分组成：聚合物，有机相变材料和分层硅酸盐。聚合物，乙烯丙烯二烯单体 (EPDM) 橡胶，充当嵌入相变材料和纳米结构的基质。埃克森美孚公司提供了 EPDM 橡胶 (Vistalon™ 2504)，它是一种无定形的晶状体聚合物，具有低乙烯含量 (57.5 wt%) 和乙烯乙烯乙烯 (4.7 wt%)。棕榈酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ 购买于默克公司，纯度 $\geq 99\%$ 。棕榈酸的熔点为 $60.45 \pm 0.14^\circ\text{C}$ ，潜热为 $221.42 \text{ J/g} \pm 1.65 \text{ J/g}$ 。所使用的分层硅酸盐是由西格玛奥德里奇提供的蒙脱土 (MMT)，商品名 Nanomer® I.44p，平均粒径为产品规格提供的 $14\text{--}18 \mu\text{m}$ 。它包含 35-45 wt% 二甲基二烷基 (C14-C18) 胺作为表面修饰剂。硅酸盐层的基础距离 (D001) 为 $24\text{--}26 \text{ \AA}$ 。

2.2. 样品准备

在这项研究中，准备了每种制剂 600 g。将 EPDM 添加到 Werner & Pfleiderer Bakery 技术的实验室规模的班伯里椭圆形转子混合器中，然后根据已建立的配方加权并添加添加剂 (见表 1)。

因此，将 EPDM 和 MMT 或 PA 的混合物加热并混合在班伯里。之后，使用热滚动厂 (80°C) 和 0.5 cm 厚的床单滚动所得的低粘度材料。首先在包含两个组件 (即 MMT 和 PA) 的制剂中添加 MMT，因为使用此过程获得了更好的混合结果。表 1 显示了准备的配方和预期的潜热储能能力。使用混合物规则估计，并将 221.42 J/g 作为 PA 潜热。

表 4 所研究的 EPDM 基配方

样品名称	EPDM(wt%)	蒙脱石(wt%)	棕榈酸(wt%)
EPDM	100	-	-
EPDM+1%MMT	99	1	-
EPDM+3%MMT	97	3	-
EPDM+5%MMT	95	5	-
EPDM+5%PA	95	-	5
EPDM+10%PA	90	-	10
EPDM+10%PA+3%MMT	87	3	10

EPDM+5%PA+3%MMT	92	3	5
-----------------	----	---	---

2.3. 实验特征

X 射线粉末衍射 (XRD) 用于确定聚合物内硅酸盐的分散状态。使用 PANalytical X' Pert PRO MPD θ/θ 粉末衍射仪进行 240 mm 半径的粉末衍射仪进行测量。使用 CuK α 辐射 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)，使用了 45 kV 的电压和 40 mA 的管电流。在连续扫描模式下获得测量值， 2θ 范围从 1° 到 40° ，步长为 0.026° 2θ ，每步的测量时间为 300 s。

为了研究材料热重分析 (TGA) 的热稳定性，使用 TA 仪器 (SDTQ600，新城堡，美国特拉华州，美国) 进行。TGA 在 50 mL/min 的空气流量下进行。所使用的加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，从 50°C 至 600°C 。打开 100 μL 氧化铝坩埚用大约 12 mg 的样品填充。

使用 Mettler Toledo 的 DSC 822E 进行差异扫描量热法 (DSC) 分析，用于研究热物理行为。DSC 在 50 mL/min 的 N₂ 通量下进行，加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，从 20°C 至 90°C 。使用了 40 μL 铝封闭式坩埚，使用了约 8 毫克的样品。这些材料的冷却过程未根据以前的经验研究。

化学官能团的变化可能是通过不希望的化学降解产生的，并通过傅里叶式红外 (FT-IR) 进行评估。FT-IR 分析是在来自 Perkin Elmer (美国马萨诸塞州沃尔瑟姆) 的频谱中进行的，并加上衰减的总反射率 (ATR)。它针对波数范围的 4000 cm^{-1} 至 500 cm^{-1} 进行了优化。每个分析记录的数据是四个红外扫描 (Spectrum 10TM 软件) 的平均值。

火反应性通过两种方法评估。首先，考虑到材料的厚度高于 5 mm，考虑了 23721-90 的辐射测试。将方形样品 ($90\text{ mm}\times 90\text{ mm}\times 10\text{ mm}$) 暴露于热通量为 $3\text{ W}/\text{cm}^2$ 的热灯中。当点火启动辐射被去除并测量点火时间时，将重复此过程 5 分钟或直到材料的完全燃烧为止。此外，考虑到 23725-90 标准准则，对滴水进行了评估。更多的，在 UNE-EN ISO 4589-2 之后测量极限氧指数 (LOI)。LOI 是标准在标准中定义的标准下支持燃烧的氧气的最小浓度。在此测试中，样品在玻璃室内垂直保持，其中 O₂ 和 N₂ 在受控比率下以 $23^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 流动。在不同的 O₂/N₂ 比下点燃样品的顶部以确定 LOI。当使用流速为 $40\text{ mm}/\text{s}\pm 2\text{ mm}/\text{s}$ 时，准确度为 0.5% 的顺磁分析仪。出于统计目的，在所述条件下测试了五个具有 I 型形状 ($90\text{ mm}\times 9.5\text{ mm}\times 4\text{ mm}$) 的样本。

3. 结果

3.1 分散状态

用 XRD 研究的色散状态取决于 MMT 的衍射峰位置与聚合物内部 MMT 之间的比较。Bragg 的定律 ($n\lambda = 2d\sin\theta$) 将所测得的入射角 (θ) 和层间距 (d) 关联, 因此衍射峰向较低值的移位表明该层间间距的增加。

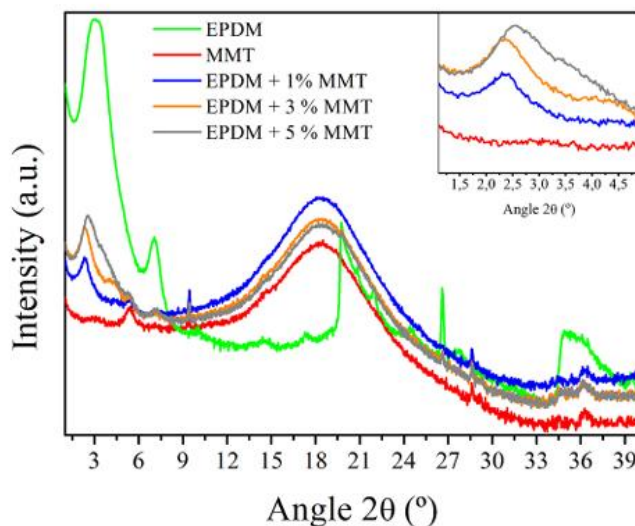


图 0-1 纯 EPDM、纯 MMT、EPDM+1% MMT、EPDM+3% MMT 及 EPDM+5% MMT 的 X 射线衍射图谱

请注意, 衍射峰 D001 的位置以低角度值发现, 并且与基础间距的程度有关。在粉末状 MMT, EPDM, EPDM + 1% MMT, EPDM + 3% MMT 和 EPDM + 5% MMT 上进行 XRD 测量。因此, 可以测量粘土的基础间距, 因此确定聚合物内的粘土分散度。

如图 1 所示, EPDM 表现出低结晶相位, 主要相是无定形的。位于 $2\theta = 3.04^\circ$ (d_{001}) 的 MMT 的基础反射对应于 2.90 nm 的间距离。EPDM + MMT 公式基础衍射峰转移到较低的角度值。由于硅酸盐层中聚合物链的插入, 它证实了基底间距的增加 (d_{001})。EPDM + 1% MMT 的基础间距为 3.85 nm, 与纯 MMT 相比, 层间距离增加了 0.95 nm, 增加了 32%。EPDM + 3% MMT 和 EPDM + 5% MMT 的基础间距增加分别为 0.85 nm (22%) 和 0.54 nm (14%)。尽管由于聚合物插入而增加了基础间距, 但这些强峰表明硅酸盐层在 EPDM 内部以晶体学顺序堆叠。此外, 随着 MMT 含量从 1 wt% 增加到 5 wt%, 峰值的相对强度增加, 基础空间的增加略有减少。

尽管基础距离略有增加, 但插入聚合物的量不足以将层完全分开。因此, 在 MMT d_{001} 的情况下, 未达到纳米粘土的总剥离, 估计在 4.10 nm 左右塌陷。考虑到基础间距的增加, 即最大 1 nm, 建议获得插入的纳米复合材料结构。在这些纳米复合材料中, 将聚合物链插入硅酸盐层之间的画廊空间。

3.2. 热学特征

3.2.1. 热稳定性

设计热量存储 (TES) 系统时, 认为热稳定性至关重要。TGA 已经进行了基本研究两个方面: SSNEPCM 的热分解并确保初始降解温度高于 PCM 工作温度。

所研究材料的降解包括三个步骤, 如图 2 所示。第一阶段在 250° C 开始是该温度的最高工作温度。该温度高于建筑应用所需的最高工作温度。热降解的第一个阶段显示为 250 至 325°C, 是次要损失阶段, 由于 EPDM 所含的低分子量物质的降解, 因此, 较小的质量损失, 在 10 %。第二阶段从 325 至 450°C, 占质量损失的 80 % 是由于 EPDM 的分解而发生的最快阶段。此外, 这个阶段与 PA 的分解重叠。最后, 第三阶段 (从 450 至 550°C) 与所有配方相似, 并以残留物碳化结束。同样重要的是要注意, 因为 <1 % 的质量在 50°C 和 100°C 之间损失, EPDM 的疏水特征得到了证实。

与纯 EPDM 相比, 在第二降解阶段, 含有样品的 MMT 的热分解得到了改善。该行为可以通过 MMT 插入的粘土提供的两种协同机制来解释。首先, 插入的硅酸盐层增加了散装聚合物内部的平均自由路径, 从而减慢了氧气输入并产生挥发物输出。这种屏障效应降低了热氧化降解动力学。其次, 热电阻效应可能会减慢样品加热。然而, 分析包含制剂的 MMT 会导致图 2 (a) 结果, 重要的是要注意, 进一步添加粘土 (> 5 wt%) 可能不会提供出色的热性能。

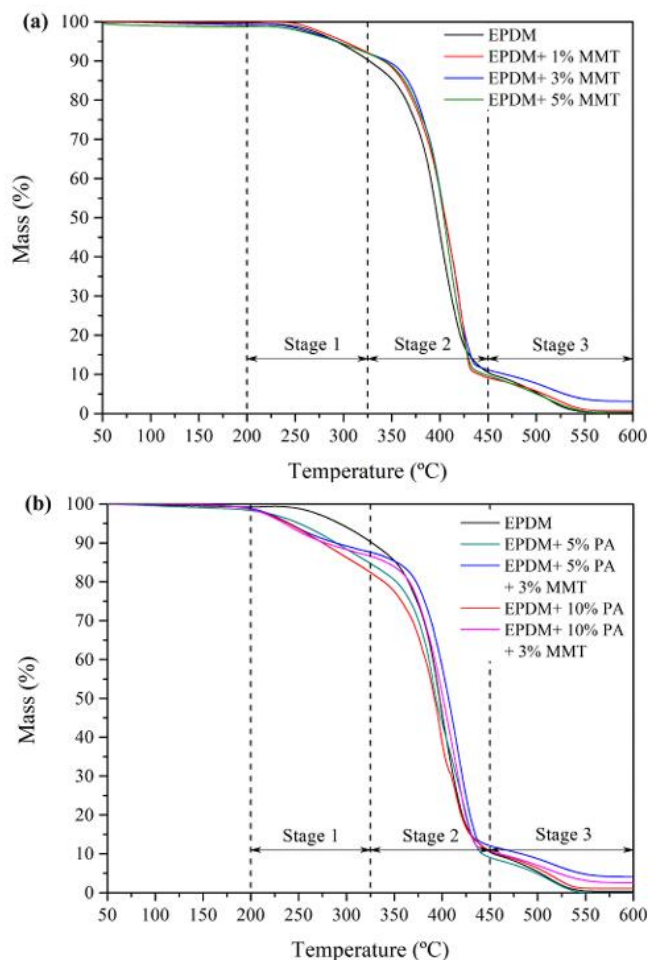


图 0-2 EPDM 及其复合材料的热重曲线（质量损失百分比随温度变化关系）

a) EPDM +3% MMT、EPDM +10% PA 及 EPDM +10% PA +3% MMT 体系

b) EPDM +3% MMT、EPDM +5% PA 及 EPDM +5% PA +3% MMT 体系

如图 2(b)所示，相较于纯 EPDM 体系，添加棕榈酸（PA）的配方加速了热分解过程，且 PA 含量越高热降解速率越快。同时，材料初始降解温度显著降低——含 PA 配方第一降解阶段起始温度提前 50°C（200°C）。具体而言，纯 EPDM 在 250°C 时质量损失仅 1.06 wt%，而 EPDM+5% PA 体系此时已损失 4.86 wt%，表明该温度下 76% 的 PA 组分已分解。

通过对比图 2(a)中 PA 配方与 SS-NEPCM 配方的热重曲线可知，MMT 的引入显著提升了材料在第二降解阶段的热稳定性。因此，3 wt% MMT 的添加能够稳定聚合物基体热降解行为，但对包覆于基体内部的 PA 热稳定性无显著改善作用。该聚合物稳定效应与已有研究结论一致，Fitaroni 等亦证实蒙脱土在聚丙烯（PP）体系中于该温度区间具有热稳定剂功能。

所有测试材料在棕榈酸相变温度（83°C）以上 20°C 仍保持稳定，表明实际工况下不会发生热降解。需指出，含 MMT 样品在热重实验结束时残留少量残余物，其质量与 MMT 添加量相符。图 2(b)中不同配方残留量的微小差异源于样品制备

过程中的固有波动，这在复合材料研究中属于正常现象。

3.2.2. 热物性能

本研究通过差示扫描量热（DSC）测试结果汇总于图 3。数据显示，所有含相变材料（PCM）的体系均呈现特征性相变吸热峰（加热过程中测得）。各体系熔融峰定量分析结果详见表 2。

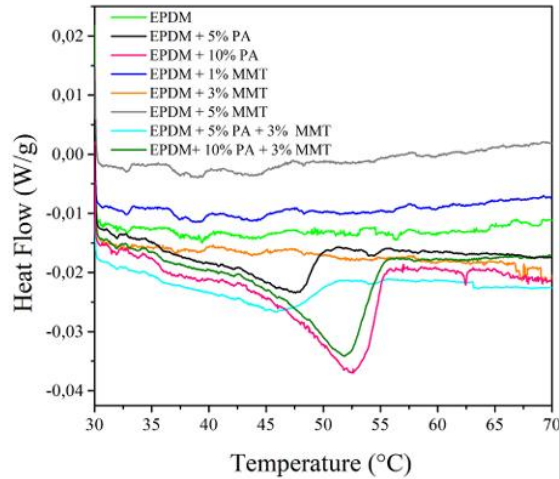


图 0-3 EPDM 及其复合材料差示扫描量热测试结果

表 5 熔融焓值与温度值

	峰值温度(°C)	焓值(kJ/kg)
EPDM+5%PA	47.6	10.1
EPDM+10%PA	57.6	21.7
EPDM+5%PA+3%MMT	45.9	8.2
EPDM+10%PA+3%MMT	51.9	21

表中列出的相变峰温度及熔融焓（kJ/kg）是表征有机相变材料的关键参数。测试结果表明，含 10 wt% PCM 的体系熔融焓约 20 kJ/kg，与基于混合法则计算的理论值成比例吻合，证实材料制备过程中未发生 PCM 损失。参考前期研究结果，随着配方中 PCM 含量增加，相变峰温度略有升高，这归因于 PCM 与 EPDM 基体间的相互作用。

3.3. 化学稳定性

采用傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析材料化学稳定性，并监测密炼加工过程中可能引发的聚合物化学降解——因密炼机内高温高剪切条件可能对组分造成极端影响。化学降解可通过特征红外峰的减弱或消失，或新峰（如热氧化产物相关峰）的出现进行监控。

图 4(黑色谱线)展示了 EPDM 特征红外吸收峰,对应三元乙丙橡胶(乙烯、丙烯及亚乙基降冰片烯三元共聚物)重复单元的特征振动。在高波数区($4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), 2922 cm^{-1} 与 2853 cm^{-1} 处的峰归属于 C-H 键伸缩振动;指纹区($1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$)中, 1470 cm^{-1} 处的吸收带对应 C-H 剪切振动, 1377 cm^{-1} 为甲基 C-H 摇摆振动, 911 cm^{-1} 源自乙烯基 C=C 振动, 724 cm^{-1} 则归因于长链甲基摇摆振。

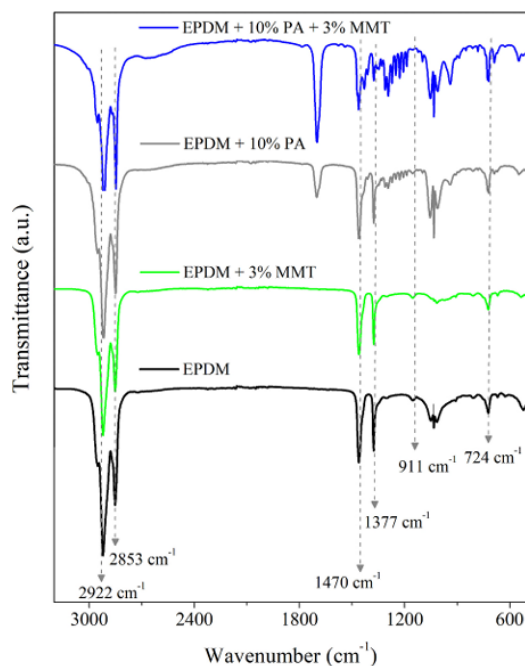


图 0-4 纯 EPDM、EPDM+3% MMT、EPDM+10% PA 及 EPDM+10% PA+3% MMT 的 FT-IR 谱图

图 4 对比了纯 EPDM、EPDM+3% MMT、EPDM+10% PA 及 EPDM+10% PA+3% MMT 的 FT-IR 谱图。含棕榈酸 (PA) 的配方显示出两个特征峰: 1701 cm^{-1} 处的尖锐峰为羰基 C=O 伸缩振动峰; $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ 宽吸收带对应羟基振动。此外, $1238\text{--}1165\text{ cm}^{-1}$ 区间可识别酯基 C-O 伸缩振动峰。

MMT 特征峰与 EPDM 谱峰叠加,仅在 EPDM+3% MMT 体系中可观察到 1032 cm^{-1} 与 521 cm^{-1} 处的吸收峰。EPDM+3% MMT 样品中未检测到 1032 cm^{-1} 峰,系 ATR 附件的检测限所致。对比 EPDM 与 EPDM+3% MMT 谱图可知,MMT 的添加未引发 EPDM 显著化学结构变化。

所有测试样品的特征峰在加工后均未消失,且未检测到降解产物相关新峰,表明加工过程中材料未发生化学降解。

3.4. 燃烧反应

燃烧是一个复杂的放热过程,涉及可燃材料与氧化剂(通常为空气中的氧气)相互作用,伴随热量释放、光辐射及多种反应产物生成。聚合物(通常为长链碳氢化合物)的化学本质决定其燃烧行为。出于安全考量,塑料的易燃性在纺织、

建筑、交通及家具等领域应用中至关重要。材料在辐射或明火条件下的燃烧性能评估包含两方面：极限氧指数（LOI）测试与辐射测试。表 3 呈现了 EPDM 基材料的 LOI 与辐射测试结果。

表 6 EPDM 基材料的 LOI 与辐射测试结果

配方	LOI[vol%]	辐射测试	
		点火至焦化时间	滴落开始时间
		(min: s)	(min: s)
EPDM	19.5±0.5	2:33	3:11
EPDM+1%MMT	20.5±0.5	2:27	4:18
EPDM+3%MMT	20.5±0.5	2:29	n.d.
EPDM+5%MMT	22.0±0.5	2:32	n.d.
EPDM+5%PA	16.5±0.5	1:43	2:01
EPDM+10%PA	16.0±0.5	0:54	1:23
EPDM+10%PA+3%MMT	19.0±0.5	1:07	2:10
EPDM+5%PA+3%MMT	19.0±0.5	1:54	2:46
n.d. : 无滴落现象			

纯 EPDM 的 LOI 值为 19.5 vol%，与文献报道数据（19.5 vol%、20.5 vol%）一致。添加 1 wt%与 3 wt% MMT 使 LOI 提升至 20.5 vol%，而 5 wt% MMT 添加量使 LOI 显著增至 22.0 vol%。EPDM+5% MMT 成为唯一 LOI 值超过空气中氧气浓度（21 vol%）的样品。相比之下，含 PA 配方 LOI 值急剧下降：EPDM+10% PA 为 16.0 vol%，EPDM+5% PA 为 16.5 vol%。当 PA 与 MMT 共混时（如 EPDM+10% PA+3% MMT 与 EPDM+5% PA+3% MMT），LOI 回升至 19.0 vol%，接近纯 EPDM 水平（19.5 vol%）。该现象可归因于 MMT 的阻隔效应：虽然 PA 闪点较低（206℃），但 MMT 通过延长氧气与挥发物的扩散路径，抑制其燃烧过程。需指出，所有配方 LOI 均未达到自熄材料标准（LOI>26 vol%）。

在辐射测试中，所有样品在实验的不到 3 分钟内将所有样品完全燃烧成碳化残基。但是，可以从燃烧反应性能中获得有价值的信息。从表 3 中可以看出，MMT 内容略微减少了最终点火的时间。它与先前的工作一致，研究了聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA）/蒙脱石（MMT）纳米复合燃料阻燃性，他们指出，由于 MMT 粘土在较低温度下的 MMT 粘土分解，PMMA/MMT 纳米复合材料的点火时间比初生聚合物早。与 MMT 相反，PA 使得 EPDM + 5%PA 方案该时间降低了近 50 s，而使 EPDM + 10%PA 方案减少约为 100 s。加入 3 wt%MMT 使含 PA 体系的点燃时间延长约 10 秒。与点火时间相反，即使是少量的 MMT（例如，1

wt%) 也会改善滴落时间, 将这种火灾传播现象延迟近 2 分钟。在整个实验中, 含有 3 wt% 和 5 wt% MMT 的配方未出现低落现象。EPDM + 5% PA 和 EPDM + 10% PA 在点火 20 秒左右出现滴落, EPDM + 5% PA + 3% MMT 和 EPDM + 10% PA + 3% MMT 方案则需要大约 2 分钟才能出现该现象。也可以考虑到插入的硅酸盐提供的屏障效应, 该硅酸盐充当保护性壁, 减少热量和传质。此外, 与没有 MMT 配制的配方相比, 在包含 MMT 的制剂中观察到较低的烟雾产生。

综上, 辐射测试表明 MMT 添加虽未显著提升点燃至碳化时间 (理想情况需延长点燃时间), 但其通过增大平均自由程的机制有效抑制熔滴并延缓火焰蔓延, 而非改变材料在大气条件 (21 vol% O₂) 下的可点燃性。

4. 结论

在这项工作中, 已经证明了一种基于班伯里混合器的可扩展方法可用于开发具有橡胶基质的新的 SS-NEPCM, 该方法是通过基于 EPDM 的八种配方, 具有不同的 MMT 含量, 该配方具有不同的 MMT 含量, 可作为纳米组分增强剂和 PA 作为 PCM 组件。本研究的主要结论在下面列出:

- 如 FT-IR 结果所示, 苛刻的处理条件不会降低获得的复合材料。此外, 还研究了 EPDM, PA 和 MMT 之间的协同作用, 这对于该领域的研究人员来说是出色的数据, 因为这些组合尚未在文献中报告。
- 通过 XRD 结果获得了插入结构, 与完全去角质的结构不同, 在插入的结构中, 硅酸盐层与插入到之间空间的聚合物链中保持有序。
- MMT 可以有效地提高热稳定性, 尽管在高温下强调了这种现象。然而, 初始降解温度高于 PCM 相变温度, 因此在工作温度范围内不会损害热稳定性
- 包含 PA 的样品与添加的 PA 量成比例增加了其热存储能力。一个含 10wt% 的人可以存储约 20 kJ/kg 的潜热。因此, MMT 不会影响热量存储能力。
- LOI 值大大增加了 MMT 的含量, 但是在 5.0 wt% PA 样本中, 值降低到 16.5 vol%, 但加上 3 wt% MMT, LOI 值几乎是重新建立的。在辐射测试中, 已证明 MMT 不会显着改变点火时间。相比之下, 滴落是避免与阻隔许多建筑火灾中关键的蔓延机制。

基于上述燃烧性能测试结果, MMT 在橡胶基 SS-NEPCM 制备中应作为关键阻燃增强组分。该材料体系在 PCM 含量、阻燃性能与热稳定性间实现了良好平衡。

根据燃烧反应测试的结果, 在制备基于橡胶的 SS-NEPCM 时, MMT 应被视为增强阻燃的组分。此外, 它在 PCM 含量, 火力反应性和热稳定性之间达到了可接受的平衡。