

Hangdao Pentu Fangzhi Meitan Ziran Xinjishu

巷道喷涂 防治煤炭自燃新技术

周福宝 白兰永 杨绿刚 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

中国矿业大学北京 中国矿业大学南京 中国矿业大学徐州 中国矿业大学青岛 中国矿业大学银川

巷道喷浆 防治煤炭自燃新技术

陈永昌 王世昌 编著

中国矿业大学出版社

巷道喷涂防治煤炭自燃新技术

周福宝 白兰永 杨绿刚 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书在系统介绍煤低温氧化与防治煤层自然发火的基础上,总结了传统喷涂材料的优缺点,深入研究并开发了新型巷道喷涂材料,经实际应用与检测,其良好的抗压、抗变形能力、阻燃性、气密性等指标均完全符合需求。新型巷道喷涂材料的主要原料为黏土和水泥,取材方便,成本低廉,适于大范围推广。

本书可供从事矿井巷道喷涂研究工作的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

巷道喷涂防治煤炭自燃新技术/周福宝,白兰永,
杨绿刚著. —徐州:中国矿业大学出版社,2011. 11

ISBN 978 - 7 - 5646 - 1330 - 3

I. ①巷… II. ①周…②白…③杨… III. ①煤炭自
燃—防治—研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第241187号

书 名 巷道喷涂防治煤炭自燃新技术
著 者 周福宝 白兰永 杨绿刚
责任编辑 杨 廷
责任校对 孙 景
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 15.25 字数 378 千字
版次印次 2011 年 11 月第 1 版 2011 年 11 月第 1 次印刷
定 价 39.80 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

序 言

煤炭自燃是煤矿的主要灾害,我国煤矿 50%以上的煤层具有自燃倾向性,矿井自燃火灾严重威胁着工人的生命安全,制约着煤矿生产。

巷道喷涂作为防治煤炭自燃的重要手段可以减少巷道漏风,防止巷道冒顶区、采空区内的破碎浮煤因低温氧化造成自燃事故。目前,国内外巷道喷涂所用材料基本上可分为混凝土与高分子喷涂材料两大类。混凝土的抗拉强度较差,当巷道受矿压作用而发生变形时,混凝土喷层由于缺乏足够的韧性会产生许多断裂裂隙,从而影响喷涂材料的隔风性能;高分子喷涂材料主要以聚氨酯为代表,聚氨酯类材料所含的聚醚和异氰酸酯在喷涂过程中会产生危害人体健康的有毒气体,而且原料成本较高,在很大程度上制约了其大规模应用。

本书作者提出的巷道喷涂防治煤炭自燃新技术弥补了上述不足。此技术包括新型复合浆体喷涂材料的研制及配套喷涂设备的开发。新型复合浆体喷涂材料由黄土、水泥、玻璃纤维、添加剂按一定比例结合而成。它的力学性能和抗氧化性能良好,结构致密,回弹率低,原料廉价易得,工字钢回收方便,喷涂作业粉尘浓度小。作者因地制宜地开发了地面固定式制浆系统、井下固定式制浆系统和井下移动式喷涂系统。地面固定式制浆系统有利于实现大规模自动化制浆作业;井下固定式制浆系统在保持一定规模的同时,较地面固定式制浆系统资金投入小,运输管路短,可以在井下就近作业;井下移动式喷涂系统的设备较小,输送管路最短,投资最省,井下应用灵活方便,可以作为上述两者的有力补充。

此项新技术在冀中能源股份有限公司葛泉煤矿 1191 工作面、1522 工作面和神华宁夏煤业集团公司白茆沟煤矿 2521—2 工作面成功应用,有效地防止了煤矿自然发火。相关喷涂系统以其优良的耐用性和易用性得到了现场施工人员的充分肯定。项目研究成果获得了 2009 年度中国煤炭工业科学技术一等奖。本书可作为煤矿工程师实施喷涂防自燃的重要参考书,也可供高等院校和科研单位的科技人员学习和参考。

周世宁

2011 年 5 月 30 日

目 录

1 煤层自燃特性	1
1.1 煤的基础特性	1
1.2 煤的自燃假说	4
1.3 煤的自燃发展过程及影响因素	7
1.4 煤低温氧化特性	18
1.5 煤的自燃倾向性与自然发火期	44
2 煤炭自燃防治技术	67
2.1 防治煤炭自燃的开采技术措施	67
2.2 通风防火技术	76
2.3 预防性注浆技术	85
2.4 阻化剂防灭火技术	93
2.5 充填堵漏防灭火技术	100
2.6 惰气防灭火技术	107
2.7 三相泡沫	119
2.8 综合防灭火技术	128
3 传统的巷道喷涂材料及技术	130
3.1 喷射混凝土	130
3.2 高分子喷涂材料	143
4 复合浆体材料研究	153
4.1 浆体材料的一般要求	153
4.2 黏土水泥浆性能研究	153
4.3 复合浆体材料组分研究	156
4.4 复合浆体材料配方实验	159
4.5 复合浆体材料的阻燃性能	162
4.6 复合浆体材料气密性研究	167
5 复合浆体制备系统研究	172
5.1 国内外注浆系统研究现状	172
5.2 地面固定注浆系统	173

5.3 井下固定式注浆系统	181
5.4 井下移动式喷涂系统	183
6 复合浆体材料喷涂工业试验	188
6.1 地面固定注浆系统应用	188
6.2 井下固定式注浆系统应用	214
6.3 井下移动式喷涂系统应用	220
参考文献	231

1 煤层自燃特性

长期以来,煤炭自燃作为煤矿的主要灾害制约着我国煤矿的安全高效开采^[1]。“十五”期间,全国 657 处重点煤矿中,有煤层自然发火倾向的矿井占 54.9%,经验发火期在 3 个月以内的矿井占 50%以上,每年自燃形成的火灾近 400 起,煤自燃氧化形成火灾隐患近 4 000 起,仅我国北方煤田累计已烧毁煤炭达 42 亿 t 以上^[2,3]。近年我国国有重点煤矿每年因自燃火灾而封闭的工作面超过 100 个^[4],因工作面封闭造成的煤炭冻结量都在千万吨以上,合理的开拓部署和开采顺序常被打破,给矿井带来巨大的经济损失和安全隐患。煤炭自燃的防治已受到人们的普遍关注,但自燃的防治必须从煤层自燃特性来着手。因此,本章将介绍煤的宏观及微观特性,对煤的自燃发展过程及影响因素进行分析研究,系统地阐述煤在低温氧化过程中的自燃特性以及煤的自燃倾向性、自然发火期等的测定方法。

1.1 煤的基础特性

1.1.1 煤岩宏观成分

煤岩宏观成分是用肉眼可以区分的煤的基本组成单位,包括丝炭、镜煤、暗煤和亮煤。其中丝炭和镜煤是简单煤岩成分,暗煤和亮煤是复杂煤岩成分。

(1) 丝炭

丝炭的外观像木炭,颜色暗黑,具有明显的纤维结构和丝绢光泽,疏松多孔,性脆易碎,质软染手。在煤层中,丝炭的数量一般不多,常常呈厚 1~2 mm 的透镜体夹在亮煤和暗煤之间。丝炭的碳含量高,氢含量低,挥发分低,没有黏结性。由于丝炭的孔隙度大,吸氧性强,容易发生氧化和自燃。

(2) 镜煤

镜煤呈黑色,光泽强,明亮如镜,因此而得名。其质地纯净且均匀,常有贝壳状或眼球状断口,性脆,内生裂隙发育,易破碎成棱角状小块。镜煤的挥发分和氢含量都高,黏结性强,一般矿物质含量少。

(3) 暗煤

暗煤颜色灰黑,光泽暗淡,致密坚硬,密度大,内生裂隙不发育,断口呈不规则状或平坦状。在煤中形成较厚的分层,甚至单独成层。在显微镜下观察,其成分相当复杂,一般凝胶化组分较少,稳定组分和丝炭化组分较多,矿物质含量比较高。由于其组成复杂,各种暗煤的理、化性质各不相同。

(4) 亮煤

亮煤是最常见的煤岩成分,其色黑,光泽次于镜煤,性较脆,内生裂隙发育,有时有贝壳状断口。在显微镜下观察,亮煤组成也比较复杂。与暗煤相比,亮煤中的凝胶化组分比较多,而稳定组分和丝炭化组分较少。

1.1.2 煤的显微组分

1.1.2.1 有机显微组分

煤是高等植物死亡后,经泥炭化作用阶段、煤化作用阶段和变质作用阶段而逐步形成的,属于腐殖煤的范畴。腐殖煤的有机显微组分按照成因标志和工艺性质不同,大致可分为三大类,即凝胶化组分、丝炭化组分和稳定组分。

(1) 凝胶化组分是腐殖煤中最常见、最重要的组分。它是由植物遗体中的木质纤维组成,经过凝胶化作用而形成的。具有黏结性强,挥发分产率和氢含量都比较高的特点。其含量占有机显微组分的 50%~80%,个别超过 90%。

(2) 丝炭化组分也是煤中常见的有机显微组分。植物遗体中的本质纤维组织在多氢少水的条件下堆积后,经丝炭化作用使细胞内部的原生质遭到破坏而消失,细胞壁保存下来,形成丝炭化组分。它的挥发分产率和氢含量都低,碳含量高,没有黏结性。其含量在 10%~20%。

(3) 稳定组分是成煤植物中化学稳定性较强的组成部分,包括孢粉、角质层、树脂、树蜡等。它们在成煤过程中没有发生太大的变化,而保持在煤中的有机组分,其挥发分产率和氢含量都较高,而且多数具有黏结性。

1.1.2.2 无机显微组分

从植物的生命开始,到成煤作用的全部过程中,都有无机矿物质参与作用,并对有机质的转化过程产生影响。因此,无机成分也是构成煤的重要组成部分。在反射光下,煤中常见矿物的鉴定标志见表 1-1。

表 1-1 煤中常见矿物的鉴定标志表

矿物	颜色	突起	表面特征
黏土矿物	暗灰色	不显突起	微粒状
石英	深灰色	突起很高	平整
黄铁矿	浅黄白色	突起很高	平整,有时为蜂窝状
方解石	乳灰色	微突起	光滑、平整

1.1.3 煤的组成及分类

煤是由植物形成的。根据成煤植物种类的不同,煤主要可分为两大类^[4],即腐殖煤和腐泥煤。由高等植物形成的煤称为腐殖煤,它分布最广,储量最大;由低等植物和少量浮游生物形成的煤称为腐泥煤。通常所讲的煤,就是指腐殖煤。由高等植物转化为腐殖煤要经历复杂而漫长的过程,一般需要几千万年到几亿年的时间。转化次序是:植物、泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤。整个成煤作用可划分为几个阶段:植物向泥炭转化作用过程;泥炭向褐煤的转化为成岩作用过程;褐煤向烟煤、无烟煤的转化成为变质作用过程。成岩作用和变质作用又

合称为煤化作用过程。

中国煤炭分类,首先按煤的干燥无灰基挥发分 $>37\%$ 、 $>10\%$ 、 $\leq 10\%$,将所有煤分为褐煤、烟煤和无烟煤。然后烟煤又按挥发分 $>10\% \sim 20\%$ 、 $>20\% \sim 28\%$ 、 $>28\% \sim 37\%$ 和 $>37\%$ 的4个阶段分为低、中、中高及高挥发分烟煤,同时还根据表征烟煤煤化程度的参数(黏结指数、胶质层最大厚度或奥亚膨胀度),将烟煤划分为长焰煤、不黏煤、弱黏煤、1/2中黏煤、气煤、气肥煤、1/3焦煤、肥煤、焦煤、瘦煤、贫瘦煤和贫煤。

1.1.4 煤的结构及基本性质

煤是相对分子质量不同、分子结构相似但又不完全相同的一组“相似化合物”的混合物,其主要组成元素是碳、氢、氧、氮和硫。煤的结构十分复杂,一般认为它具有高分子聚合物的结构,但又不同于一般的聚合物,它没有统一的聚合单体。煤的大分子是由多个结构相似的“基本结构单元”通过桥键连接而成。这种基本结构单元类似于聚合物的聚合单体,它可分为规则部分和不规则部分。规则部分由几个或十几个苯环、脂环、氢化芳香环及杂环(含氮、氧、硫等元素)缩聚而成,成为基本结构单元的核或芳香核;不规则部分则是连接在核周围的烷基侧链和各种官能团。随着煤化作用的提高,构成核的环数增多,连接在核周围的侧链和官能团数量则不断变短和减少。

基本结构单元的缩合环上连接有数量不等的烷基侧链和官能团。煤分子上的官能团主要是含氧官能团,有羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)、甲氧基($-\text{OCH}_3$)等,随着煤化程度的提高,甲氧基、羧基很快消失,其他含氧基团在各种煤化程度的煤中均有存在。此外还有少量的含氮官能团和含硫官能团。

在煤大分子中结构单元之间的连接是通过次甲基键 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、醚键 $-\text{O}-$ 、次甲基醚键 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-$ 、硫醚键 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 以及芳香碳—碳键 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ 等桥键实现的。在低煤化程度的煤中桥键最多,主要形式是次甲基键、醚键、次甲基醚键;中等煤化程度的煤中桥键最少,主要形式是甲基键、醚键;到无烟煤阶段时桥键有所增多,主要形式是芳香碳—碳键。

煤是着有庞大内部表面积的多孔状聚合体,对于低变质煤更是如此。实际上,作为一种固态胶体,各种变质程度的煤都具有相当大的孔隙度,其比表面积与煤的变质程度极为关联。从孔的结构来看,微孔(直径 $<1.2\text{ nm}$)和过渡孔(直径为 $1.2 \sim 30\text{ nm}$)占总表面积的绝大多数,而其他孔所占的比表面积的比例微乎其微(不足 1%)。煤的孔结构和比表面积主要取决于煤的变质程度和成煤环境,同时受构造破坏程度的影响,但煤的破坏对微孔和过渡孔不起作用,而主要是使大孔(直径大于 30 nm)的数量增加,引起总的比表面积的增大,增大的类型受破坏类型和破坏程度的控制。

煤的比热容[室温下一般为 $1.00 \sim 1.26\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$]很小,水的比热容[$5\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $4.184\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{ }^\circ\text{C})$]大约为其4倍,因而煤的比热容随煤中水分含量的增加而提高;同时,它随煤化程度的加深而降低。随着温度的升高,煤的比热容会增大,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右达到最大值。此外,由于煤中矿物质的主要成分的比热容较小,因此,矿物质含量的增加会使煤的比热容有所下降。

煤的热导率是度量煤的导热性的指标,它是指煤内部相距为 1 m 的两个 1 m^2 的平行平面,若两平面的温差为 $1\text{ }^\circ\text{C}$,每秒从一平面沿垂直方向传导到另一平面的热量。由此可以理

解,煤的热导率是热量在煤中直接传导的速度,也即表征了煤的散热能力。煤的热导率很小,即散热能力很差,它受煤中水分、矿物质、变质程度和温度的影响。

煤的热导率可用下式计算:

$$\lambda = 0.0003 + \frac{\alpha t}{1000} + \frac{\beta t^2}{(1000)^2} \quad [\text{kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{K})] \quad (1-1)$$

式中, α, β 为特定常数,黏结性煤的 α 和 β 相等,为0.0016,弱黏结性煤的 α 为0.0013, β 为0.001。从式中可以看出,热导率随温度上升而增大,并且块煤或型块、煤饼的热导率比散状煤高。

1.2 煤的自燃假说

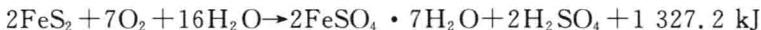
关于煤炭自燃的起因和过程,人们在17世纪就开始了探索研究。1686年,英国学者普洛特(Plot)发表了第一篇有关煤自燃的论文,他认为煤中含硫矿物的氧化是造成煤堆自燃的原因。其后至现在的几百年中,为解释煤炭自燃的起因,各国学者先后提出了各种假说,主要有黄铁矿作用、细菌作用、酚基作用、自由基作用、煤氧复合作用等假说,其中煤氧复合作用假说现已被国内外广泛认同。

1.2.1 黄铁矿作用假说

该学说最早由英国人Plot和Berzelius提出,它认为煤层自燃是由于煤层中的黄铁矿(FeS_2)与空气中的水分和氧相互作用,放出热量而引起的。化学反应式如下:



同时,黄铁矿在井下潮湿环境中被氧化产生 SO_2 、 H_2S 等气体的过程也都是放热反应。 FeS_2 产生的 H_2SO_4 使煤体处于酸性环境,促进煤的氧化自燃。反应式如下:



所以当蓄热条件较好时,这些反应释放的热量会使煤体逐步升温,导致煤自热与自燃。另外,当黄铁矿自身被氧化时,体积增大,使得煤体裂隙扩大、增多,从而与空气的接触面积增加,导致氧气更多地渗入。此外,硫的着火点较低(在200℃左右),易于自燃。

如冀中能源股份有限公司葛泉煤矿东井所开采的9号煤层为贫煤,按照煤阶来看,属于不易自燃煤层。但是由于煤层中夹杂有鸡蛋状、鹅卵石状的黄铁矿(FeS_2),大小不等,黄铁矿在低温氧化时产生硫酸铁和硫酸亚铁^[5,6],体积增大,使煤体膨胀而变得松散,增大了氧化表面积,而且其分解产物比煤的吸氧性更强,能将吸附的氧转让给煤粒使之发生氧化,大大增强了煤的自燃倾向性,缩短了煤层自然发火期。矿井统计的实际最短自然发火期仅有13d。

因此,煤中含有黄铁矿,特别是含量较大时,将有助于煤自燃的发展,它起着催化剂的作用。但是,黄铁矿作用假说也有其片面性,统计表明,很多煤层并不伴生黄铁矿,但仍然存在较高的自燃风险。

1.2.2 细菌作用假说

该假说是于1927年由英国人帕特尔(M. C. Potter)提出的,该假说认为由于细菌的作用,煤体发酵放出的热量对煤的自燃起了决定性作用。1951年波兰学者杜博依斯(R.

Dubois)等人在考察泥煤的自热与自燃时指出:当微生物极度增长时,通常伴有放热的生化反应过程。在 30~70 °C 时,不同类型的细菌会有不同程度的反应;而当 72~75 °C 时,所有生化过程均遭到破坏。

但是英国学者温米尔与格瑞哈姆(J. J. Graham)曾将具有强自燃性的煤置于能使得所有细菌全部死亡的 100 °C 真空器里长达 20 h,然而,煤的自燃性却并未减弱。因此,细菌作用学说也无法全面解释煤的自燃机理,所以亦未能得到广泛承认。

1.2.3 酚基作用假说

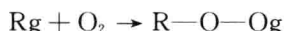
该假说由前苏联学者特龙诺夫(Б. В. Троинов)于 1940 年提出,它认为:煤的自热是由于煤体内不饱和的酚基化合物强烈地吸附空气中的氧,同时放出一定的热量所致。

根据该学说,煤分子中的芳香结构先后被氧化生成酚基、醌基,然后发生芳香环破裂,生成羧基。但是有理论表明,芳香结构氧化成酚基需要较剧烈的反应条件,如程序升温、化学氧化剂等,这就是使得反应的中间产物和最终产物在成分和数量上都可能与实际有较大偏移。

1.2.4 自由基作用假说

煤是一种有机大分子物质,在外力(如地应力、采煤机的切割等)作用下煤体破碎,产生大量裂隙,必然导致煤分子的断裂。分子链断裂的本质就是链中共价键的断裂,从而产生大量自由基。自由基可存在于煤颗粒表面,也可存在于煤内部新生裂纹表面,为煤自然氧化创造了条件,引发煤的自燃^[7]。该假说认为煤自由基氧化反应经历了如下过程:

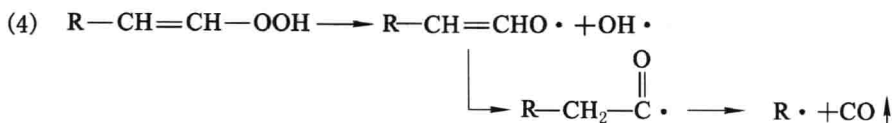
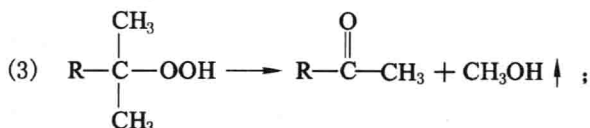
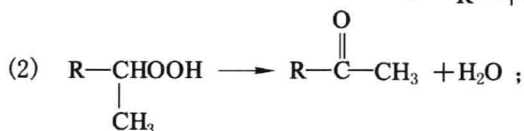
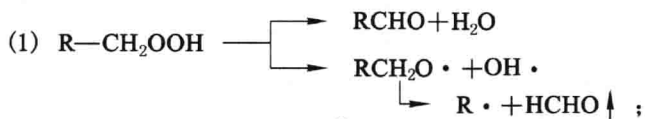
煤体遭破坏后产生大量自由基,当有氧气存在时,则会发生氧化反应。反应历程如下:



煤中自由基与 O_2 反应,生成过氧化物自由基。此反应为放热反应,产生的热量导致煤缓慢上升,并使过氧化物自由基进一步反应:



过氧化物($R-O-O-H$)根据其结构不同,进一步分解:



同时,还存在下列反应:



通过以上反应,生成了 CO 、 CO_2 、甲醇、甲醛等气体,同时生成了新的自由基。新的自由基再与氧气反应,产生更多的热量,使温度进一步升高。如此反复,在适合的蓄热条件下,使煤温大幅度升高,直至燃烧。同时,当温度升高到一定程度,煤发生裂解反应,生成烷烃和烯烃气体。

一般认为煤的低温氧化至少部分是通过自由基反应机理。Unal 用 ESR(电子自旋共振)技术测量了煤氧化过程中自由基浓度变化后,指出干燥的煤产生较高浓度的自由基,比未处理的煤具有更高的氧反应性。维谢洛夫斯基(В. С. Висолювский)等研究和总结前人的工作后提出,煤自燃是其氧化自动加速的过程。这种氧化具有分子连锁反应的特点,每一个分子或者分子中的原子团参与反应时,形成一个或者几个新的活跃分子,而后使邻近的分子反应并活化。这一过程在低温时开始,并持续一段时间,即煤自燃的准备期,在该准备期中,煤的低温氧化具有表面氧化的性质,不促使其化学成分的变化,但使其着火温度下降,使煤易于氧化和活化。Martin 用 SIMS(次级离子质谱)和 XPS(X 光电子能谱)研究了在低温氧化过程中煤表面的氧分布,也支持了自由基链反应机理。

该假说认为,煤中最初自由基的产生即链式反应的引发是由于机械力作用,然而实践证明在未受外力作用下,煤照样自燃。煤的自燃过程也表明,煤的自燃有较长的准备期,而自由基通常在快速的化学连锁反应中产生或需要新的能量的激发,自由基存活的时间也非常短,因此自由基还不能说明煤在低温氧化阶段的反应特性,其对煤自燃过程的影响还在进一步的研究中。

1.2.5 煤氧复合作用假说

这种假说认为,煤自燃的主要原因是煤与氧气之间的物理、化学复合作用的结果,复合作用包括煤对氧的物理吸附、化学吸附和化学反应产生的热量导致煤的自燃。1870 年瑞克坦(H. Rachtan)通过实验得出:一昼夜里每克煤的吸氧量为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mL}$,其中褐煤为 0.12 mL 。1945 年琼斯(E. R. Jones)提出:常温下,烟煤在空气中的吸氧量可达 0.4 mL/g 。20 世纪 60 年代,抚顺煤炭研究所通过对大量实验分析判定,煤在低温时吸氧量愈大,愈容易发生自燃。该假说揭示了煤炭氧化生热的本质,成为指导人们防治煤炭自燃工作的重要依据。

1.2.6 其他煤自燃假说

D. Lopez 于 1998 年提出氢原子作用学说,认为煤在低温氧化过程中,由于煤中氢原子在煤中各大分子基团间运动,增加了煤中各基团的氧化活性,从而促进煤自燃。

H. Wang 于 1999 年提出了基团作用理论,该理论利用模型模拟了煤中孔隙的树状结构,提出所有有效孔所构成的树状结构能够到达煤粒表面,使煤中各基团能与氧气充分作用,从而导致煤的自燃。

1.3 煤的自燃发展过程及影响因素

1.3.1 煤的自燃发展过程

煤炭自燃一般是指:煤在常温环境下会与空气中的氧气通过物理吸附、化学吸附和氧化反应而产生微小热量,且在一定条件下氧化产热速率大于向环境的散热速率,产生热量积聚使得煤体温度缓慢而持续地上升,当达到煤的临界自热温度后,氧化升温速率加快,最后达到煤的着火点温度而燃烧起来,这样的现象和过程就是煤的自燃(或称之为煤的自然发火、煤矿的自燃火灾)。

根据现有的研究成果,认为煤炭的氧化和自燃是基链反应,一般将煤炭自燃过程大体分为 3 个阶段:即低温氧化阶段、自热阶段、燃烧阶段,如图 1-1 所示。

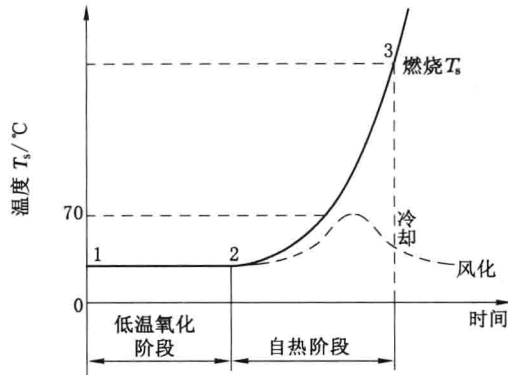


图 1-1 煤炭自燃过程

(1) 低温氧化阶段

煤在低温情况下与空气接触时,吸附空气中的氧(O_2)而生成不稳定的氧化物羟基($-OH$)与羧基($-COOH$),并放出少量的热。这一阶段既观测不到煤体温度的变化,也体验不到周围环境温度的上升,煤的氧化进程平稳而缓慢,是一个十分隐蔽的氧化过程,但煤的质量有所增加,其增加质量相当于所吸附氧的质量,化学性质变得活泼,着火点温度降低,很难发现其外部特征,故称为潜伏期或准备期。由于煤的自燃需要热量的聚积,在该阶段因环境起始温度低,煤的氧化速度慢,产生的热量较小,因此需要一个较长的蓄热过程,它的长短取决于煤的自燃倾向性的强弱和外部条件。

(2) 自热阶段

经过低温氧化阶段之后,煤的氧化速度加快,发热量急剧增加。如果热量来不及散失和导出,就会使煤的自热加速,不稳定的氧化物分解成水(H_2O)、二氧化碳(CO_2)、一氧化碳(CO)。氧化产生的热量使煤温继续升高。据研究,煤的温度每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,氧化速度就增加 2~3 倍,当超过自热的临界温度($60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$),煤温上升速度急剧加快,氧化进程加速,开始出现煤的干馏,生成芳香族的碳氢化合物(C_xH_y)、氢(H_2)、一氧化碳(CO)等可燃性气体。

这时的特征是:空气中的氧含量减少,一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)含量增加,煤中的水分被蒸发,空气的温度升高并出现雾气,支架及巷道壁上有水珠,这就是煤的自热期。

(3) 燃烧阶段

如果煤的自热温度继续升高,当温度达到着火点温度(300~500℃)时,就会发生燃烧现象。此时,生成水(H₂O)和其他碳氢化合物,同时一氧化碳(CO)大量增加,出现烟雾及特殊的火灾气味(如煤油味、松节油味)。当温度达到800~2000℃时,煤的燃烧可出现明火。

如果煤温上升不到临界温度(60~80℃)或上升到达一温度后,由于外界条件的变化,如改变散热条件使温度停止上升,或者切断空气的供应,煤炭停止氧化,就会使煤炭的温度很快地降下来,这样便进入了风化状态,如图1-1中虚线所示。自燃倾向性较弱的煤炭在氧化进程中常常会出现风化现象,风化的煤一般不会发生自燃。

从煤的自燃发展过程可看出:煤自燃实质上就是自身氧化加速的过程,其氧化速度之快,致使产生的热量来不及向外界放散,从而导致了自燃。

煤的氧化过程既可以在常温下发生,也可以在高温下进行,伴随氧化过程的发展,其周围空气中的氧含量必然降低。

煤的氧化进程可以人为地使之减速或加速,如掺入碱类化学物质可以加速,掺入氯化物可以抑制煤的氧化进程。

1.3.2 煤自燃的基本条件

煤炭自燃是具有自燃倾向性的煤在有适宜的供氧量、有蓄热氧化环境和时间的条件下发生的物理化学变化的结果。影响煤炭自燃的因素很多,影响过程也极其复杂,煤炭自燃的发生须具备以下几个条件:

(1) 煤具有自燃倾向性且呈破碎状态堆积

自燃倾向性很小的煤与氧气的结合能力差,氧化放热量较小,氧化过程进展缓慢,一般很难发生自燃。比如,褐煤自燃倾向性通常比烟煤、无烟煤大,因此比较容易发生自燃。另外,完整的煤层和大块堆积的遗煤由于无法和氧气充分接触并发生氧化反应,且热量散失严重,所以很难发生煤自燃现象。只有当具有自燃倾向性的煤受压破碎且堆积至一定厚度时,煤才可能自然发火;堆积较薄的浮煤因产热量少和蓄热条件差而较难发生自燃现象。对于煤的破碎程度,国内外一般认为浮煤粒度在1mm左右时最易自燃;在浮煤堆积厚度方面,前苏联学者曾提出浮煤自燃的临界堆积厚度为0.4m。实际上,浮煤自燃临界厚度是一个不确定值,它因煤自燃特性、煤体温度和漏风强度的不同而异,应根据煤矿现场的实际情况予以确定。

(2) 有连续的通风供氧条件

氧气的存在是煤发生自燃的主要因素和必要条件,只有含氧量较高的风流持续稳定地流经破碎的煤体时,煤的氧化自燃过程才能够不断地发展下去,才有可能最终发生煤自燃现象。流经煤体风流的含氧量对煤自燃的发展过程有重要的影响,一般分为以下几种情况:

① 风流中的氧气浓度小于5%时,因氧气不足,煤自燃现象不会发生;② 风流中的氧气浓度大于5%而小于15%时,总满足一定的热量蓄积条件,煤将可能由缓慢氧化逐步发展到自燃;③ 风流中的氧气浓度大于15%时,由于漏风严重,煤氧化产生的热量往往较难蓄积,因此也较难发生煤自燃。此外,只有在通风供氧条件连续且稳定的情况下,煤氧化自燃的过

程才能够持续进行并最终可能造成煤自燃灾害,短时间非连续的通风供氧条件不会引起煤自燃。

(3) 热量易于积聚

煤在氧化过程中若没有很好的热量积聚环境,煤体就不会产生明显的升温而发生自燃。煤氧化产生的热量能否积聚主要取决于风流速度的大小。由通风供氧条件可知:若风速过小,供氧量不足,煤不易氧化自燃;若风速过大,热量不易积聚,煤氧化升温过程难以持续稳定地发展,同样不易发生自燃。在通风或漏风条件下,使煤氧化放出的热量难以积聚而不致氧化升温的最小风速称为“临界风速”。其值目前尚无定论,一般认为风速为 $0.1 \sim 0.24 \text{ m/min}$ 时,煤最容易发生自燃。有关学者还从漏风量角度对煤的氧化蓄热环境进行了分析,认为漏风量持续为 $0.4 \sim 0.8 \text{ m}^3/\text{min}$ 时易导致自然发火。

(4) 持续一定的时间

煤自燃是煤氧化放热过程持续一定时间之后的结果。低温阶段煤氧化过程进展缓慢,放出的热量也相对较少,且其中的绝大部分热量通过对流和热传导而散失掉,只有很少一部分热量保留在煤体中为煤氧化的进一步深化提供热量,并促使煤体温度缓慢地升高。煤自燃的实质是煤发生了化学反应,这只有在煤体达到一定温度之后才可能发生。破碎煤体从低温氧化发展到自燃的过程需要较长的时间,这一时间称为煤的自然发火期。影响煤自然发火期的因素有很多,实现其准确测定难度较大,现场记录该值一般为十几天、几个月甚至长达十几个月。在实验室内,通过设置煤样换热环境、煤样粒度、供气流量等参数,在增大煤氧化放热量的同时减小热量散失,煤样可以在较短的时间(几天甚至十几个小时)内自燃。利用煤自燃发生需要一定时间这一规律,可在煤矿生产和技术条件允许的情况下,尽量加快工作面的推进速度,使采空区遗煤的自然氧化过程难以持续进行,从而实现阻止煤自燃的目的。如神华集团神东矿区开采的煤层为低阶不黏煤,煤的挥发分高($32\% \sim 37\%$)、燃点低(270°C 左右),最短自然发火期仅有 18 d,煤层极易自然发火,但是,通过提升掘进、回采、撤架、封闭的装备水平和工艺,提高系统可靠性,达到快掘、快采、快撤和快闭,实现“以快防火”。

上述煤自燃的 4 个条件可用图 1-2 表示。

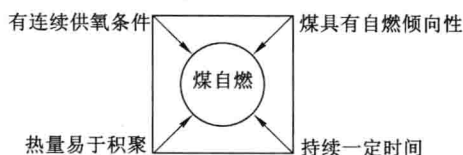


图 1-2 煤自燃发生条件示意图

总体来看,煤自燃现象的发生并不容易,但是为什么在煤矿现场却经常发生煤自燃现象呢?这体现了煤自燃的必然性与偶然性。以一大面积的采空区为例,若某段时间内满足上述煤自燃条件的情况存在的话,则煤具备了发生自燃的必然性;但是具体在什么时间,什么地点,需要哪些因素的综合作用才会导致煤自燃最终发生,这些又是很不确定的,即煤自燃存在偶然性。煤自燃的必然性,特别是煤自燃的 4 个必要条件为煤自燃的防治提供了科学依据,但是煤自燃的偶然性又为煤自燃的防治增加了难度,煤矿现场应加强煤自燃的早期预测预报,实现煤自燃的有效防治。

1.3.3 煤自燃影响因素

煤自燃是煤的氧化产热与向环境散热的矛盾发展的结果。因此,只要与煤自燃过程产热和热量向环境散失相关的因素都能影响煤的自然发火过程。可以将影响煤自燃的因素分为内在因素和外在因素。

1.3.3.1 内在因素

自燃是煤的一种自然属性,但发生自燃的能力(煤的自燃倾向性)却不相同。这是因为不同的煤其氧化能力不一样,而影响其自身氧化能力的,即内在影响因素,主要有煤化程度、煤中的水分、煤岩成分、煤中的硫以及煤中瓦斯等。实际上,这些影响因素也就是煤的自燃倾向性的主要影响因素。

(1) 煤化程度

煤化程度即煤的变质程度。我们知道,古代高等植物先经生物化学作用变成了泥炭。泥炭在位于其上的覆沉积物的压力作用下,发生了压紧、失水、胶体老化、固结等一系列变化,微生物的作用逐渐消失,取而代之的是缓慢的物理化学作用,这样,泥炭逐渐变成了密度较大、较为致密的岩石状的褐煤,泥炭在这个过程中受到的作用叫成岩作用。随后,当褐煤层继续沉降到地壳较深处时,上覆岩层压力不断增大,地温不断增高,褐煤中的物理化学作用速度加快,煤的分子结构和组成产生了较大的变化,碳含量明显增加,氧含量迅速减少,腐殖酸也迅速减少并很快消失,褐煤逐渐转化成为烟煤。随着煤层沉降深度的加大,压力和温度提高,煤的分子结构继续变化,煤的性质也不断地发生变化,最终变成无烟煤。褐煤向烟煤和无烟煤的转化称为变质作用。煤化作用包括成岩作用和变质作用两个连续的过程。其中,促成煤变质作用的主要因素是温度和时间。温度越高,变质作用的速度越快,因为变质作用的实质是煤分子的化学变化,温度高促进了化学反应速度的提高。因此,在较低温度下长时间受热和较高温度下短时间受热,都可能得到同样煤化程度的煤。这就是为什么有些成煤年代较早,而其煤化程度却不如成煤年代较晚的煤高。

不同变质程度的煤,其自燃倾向性发生规律性变化,这正是由于随着煤化程度的变化煤的分子结构发生规律性变化所致^[8]。随着煤化程度的增加,结构单元中芳香环数增加,对气态氧较活泼的侧链和含氧官能团减少甚至消失,煤的抗氧化作用的能力增加。低煤化程度的褐煤及烟煤,其分子结构中性质活泼的侧链及含氧官能团较高,芳香环数少,芳香化程度低,因而其抗氧化作用能力较弱,易于氧化自燃;而高煤化程度的无烟煤,因其分子结构中性质活泼的侧链及含氧官能团减少甚至消失,芳香化程度高,因而抗氧化作用能力强,难以自燃。一般说来,煤的煤化程度愈低,挥发分就愈高,氢氧含量就愈大,其自燃危险性就愈大。例如,褐煤的自燃危险性比烟煤大,烟煤比无烟煤大。在烟煤中,开采煤化程度较低的长焰煤和气煤的自燃危险性大,煤化程度高的瘦煤和贫煤自燃危险性小。

尽管煤的自燃性是随着煤的变质程度增高而降低,但不能以煤化程度作为判断煤自燃危险性的唯一标志。因为人们在生产实践中发现,煤化程度相同的煤,有的具有自燃特性,有的就不自燃,自燃的难易程度也不同。例如,同一牌号的煤若含硫量较高,则吸氧能力强,因此易于自燃。

(2) 煤中的水分

根据煤中水分赋存的特点,煤的水分分为内在水分和外在水分。煤的内在水分是吸附