

国家重点技术创新项目

高效防火 抑尘材料的研究 及其应用



祁和刚 金龙哲 等 著

煤炭工业出版社

国家重点技术创新项目

高效防火抑尘材料的 研究及其应用

祁和刚 金龙哲 傅清国 石 晶 著
于远成 施春红 刘祥来 任宝宏

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

高效防火抑尘材料的研究及其应用/祁和刚等著.
—北京:煤炭工业出版社, 2006
ISBN 7-5020-2917-6

I. 高… II. 祁… III. ①煤矿—矿山防火—阻燃
剂②煤矿—药剂防尘 IV. TD7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 066451 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
网址: www.cciph.com.cn
北京房山宏伟印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行



开本 850mm×1168mm¹/₃₂ 印张 5¹/₄
字数 137 千字 印数 1—1,500
2006 年 11 月第 1 版 2006 年 11 月第 1 次印刷
社内编号 5716 定价 20.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换



祁和刚，汉族，研究生学历，高级工程师，现任中煤集团大屯公司总工程师。长期从事煤炭安全生产技术研究与管理工 作，在煤矿安全生产尤其是煤矿井筒井壁安全监测等方面有较深入的研究，主持完成多项国家和省部级重点技术创新项目，其成果曾分别获中国煤炭工业科技进步奖和国家安全生产科技成果奖等奖项，发表论文 30 余篇，是江苏省优秀科技工作者。



金龙哲，博士（后），教授，博士生导师，北京科技大学土木与环境工程学院副院长。主要从事安全工程方面的教学与研究工作。出版专著、译著、教材等12部；主持与参加的国家纵、横向科研课题50余项；获得省部级科技进步奖、中国煤炭工业十大科技成果奖等奖项12项；获得国家发明专利5项；发表论文100余篇；获得首都高校社会实践先进工作者；多次获得北京科技大学教学成果奖及学生评选的“我爱我师—我心目中最优秀老师”等奖项；获得韩国第二届海外韩民族杰出青年奖，享受国家政府特殊津贴。

内 容 提 要

自燃火灾是煤矿生产中的最主要灾害之一,尤其在我国的自燃火灾发生频繁,粉尘浓度严重超标,已经严重制约着矿井的生产与发展。国内外各科研部门及现场技术人员通过试验研究,积累了丰富的经验,形成了一整套以水为主的综合防尘措施,但也存在一定的问题,必须开辟出一条非水防尘技术的新途径,进一步开发矿井防火和防尘新技术措施,防治煤炭自燃、抑制煤尘爆炸,减少煤炭资源的浪费和矿工尘肺及煤尘爆炸事故的发生,这对保证矿井安全生产,改善井下作业环境,具有巨大的经济价值和十分重要的社会意义。

本书基于国家重点创新项目的支持,针对目前自燃火灾是煤炭生产中的最主要灾害之一这个问题,综合分析了国内外已有的黏结式防尘技术成果,系统地论述了防火抑尘剂的应用理论及其配方的选择过程,根据已有的多年的应用经验重点介绍了针对新型高效防火抑尘剂性能的测定及其试验室模拟试验,最后简单介绍了高效防火抑尘剂在漳村、龙东等几个煤矿的应用实例。

本书对煤矿现场从事煤的自然防治的科研人员、工程技术人员有一定的参考价值。

目 录

§ 1 概论	1
1.1 煤炭自燃防治技术.....	1
1.2 矿井粉尘综合防治措施.....	14
1.3 粘结式防尘技术的国内外发展现状.....	17
§ 2 防火抑尘剂应用理论	20
2.1 防火抑尘剂落尘抑制理论.....	20
2.2 落尘的特性.....	20
2.3 防火抑尘剂粘结力数学模型.....	25
2.4 防火抑尘剂抑制落尘作用原理.....	27
2.5 防火抑尘剂喷撒抑尘工艺.....	29
2.6 防火抑尘剂流失率数学模型.....	29
2.7 防火抑尘隔尘帘粘尘方法.....	34
§ 3 防火抑尘剂配方的选择	43
3.1 概述.....	43
3.2 基料的性质及选择依据.....	44
3.3 辅料的选择.....	48
3.4 腐蚀原理及缓蚀剂的选择.....	54
§ 4 防火抑尘剂性能测定	61
4.1 防火抑尘剂含固量的测定.....	61
4.2 防火抑尘剂吸湿特性.....	62
4.3 防火抑尘剂溶液的力学性质.....	67

4.4	防火抑尘剂的耐蚀性能·····	70
4.5	防火抑尘剂的阻化性能·····	73
4.6	防火抑尘剂其他性能及其应用·····	86
§ 5	防火抑尘剂的应用模拟实验·····	91
5.1	模拟实验的意义·····	91
5.2	气固两相运动的相似准则推导与应用·····	91
5.3	相似模型的设计与参数的测定·····	95
5.4	实验方法·····	99
5.5	实验数据的整理与计算·····	100
§ 6	高效防火抑尘剂应用实例·····	106
6.1	漳村煤矿应用实例·····	106
6.2	高效防火抑尘剂大屯能源股份有限公司 四煤矿应用实例·····	130
	附图·····	145
	参考文献·····	159

§ 1 概 论

1.1 煤炭自燃防治技术

1.1.1 概述

自然是煤矿生产中的最主要灾害之一。我国 681 个国有重点煤矿中,有 349 个矿井具有自然发火危险,占矿井总数的 51.3%;到 2003 年底,国有重点煤矿残存火区 260 余处,冻结煤量达 5 000 万 t。矿尘是煤矿生产中又一重大灾害,在我国,截至 2005 年底,中国尘肺病人累计已超过 60 万例,死亡 17 万人,每年新增上万人,而且瓦斯煤尘爆炸事故时仍有发生。近二十年来,随着矿井机械化程度的不断提高,开采强度不断加大,尤其是综采放顶煤开采技术的广泛推广以及高产高效矿井的建设,同时采空区遗留残煤增多、冒落高度加大、漏风严重,自然火灾发生频繁,粉尘浓度严重超标,严重制约着矿井的生产与发展。因此,进一步开发矿井防火和防尘新技术措施,防治煤炭自燃,抑制煤尘爆炸,减少煤炭资源的浪费和矿工尘肺及煤尘爆炸事故的发生,对保证矿井安全生产,改善井下作业环境,具有巨大的经济价值和十分重要的社会意义。

在长期的生产实践中,广大科研人员和现场工程技术人员研究和探索出了预防性灌浆、均压防灭火、阻化剂防灭火、脲醛泡沫及聚氨酯泡沫防灭火及惰气灭火等多种防灭火措施。在我国煤矿,黄泥灌浆、均压防灭火及惰气灭火等传统措施,得到了较广泛的推广应用。但是,这些措施存在着一些问题,如,虽然黄泥灌浆具有价廉、易于实施等优点,但它需要大量使用黄土,带来了破坏良田、与民争地等问题,不适合我国可持续发展的战略;采用惰气灭火和均压防灭火技术则具有投资高、维护难(需严防

漏风)、应用面小(主要适用于已发生火灾的封闭火区)等问题。阻化剂又称阻氧剂,主要是采用喷洒在煤块上、采空区内或注入易燃煤体内,起着阻止煤炭氧化的作用,是一种有效防止煤炭自燃的措施。近几年来,西安科技学院等单位开发研制的凝胶阻化剂,得到了较好的推广与应用。该产品是由水玻璃(A液)与促凝剂(主要成分为氨盐,B液)混合而成的,将其喷洒到采空区后,能够在浮煤表面形成一层保护凝胶层,隔绝煤氧接触。凝胶阻化剂所存在的问题是,促凝剂产生的氨气,处理不当将造成井下作业环境的污染;此外,因其应用工艺所限制,在灌浆等一般工艺中无法应用。脲醛泡沫和聚氨酯泡沫为有机高分子硬质泡沫,强度高,气密性好,不脱水,但价格昂贵,有毒有味,难以推广应用。水泥砂浆、高水材料等具有强度高,水分流失小的优点,但输送强度大,材料成本高,高水充填工艺也较复杂。

国内外有关各界历来十分重视矿井粉尘治理问题,各科研部门及现场技术人员通过试验研究,积累了丰富的矿井粉尘综合防治经验,形成了一整套采用以水为主的综合防尘措施,如煤层注水、喷雾洒水、湿式凿岩及湿式除尘器等。这些技术措施的实施,对改善井下作业环境起到了良好的效果。但是,由于煤尘和岩粉均具有一定的疏水性,而水的表面张力又较大,因此,矿尘不易被水迅速、有效地湿润,导致除尘效率受到一定的影响。可以说,以水为主的综合防尘技术已较为完善,潜力已基本被挖掘,欲进一步治理粉尘危害,就必须开辟出一条非水防尘技术的新途径。

鉴于上述因素,有必要开展高效、价廉的防火抑尘新材料和性能完善的防尘添加剂的开发,新型添加剂在现场的实施工艺的研究,并进行防火抑尘新材料和防尘添加剂的产业化生产的项目。对于矿井防灭火出现的复杂性,采取单一方法通常不能取得理想的防灭火效果。而采取综合防灭火措施,即将几种防灭火技术有机地结合,可达到最佳的防灭火效果。

目前,我国的防火措施主要以黄泥灌浆和均压防灭火为主。

现有黄泥灌浆工作面 445 个，均压防灭火工作面 324 个，阻化剂防灭火工作面 64 个，注氮防灭火工作面 14 个。近几年来，随着综采放顶煤工作面逐年增加，许多矿井在取得高产高效等经济效益的同时，自燃火灾问题也日趋严重。为此，《煤矿安全规程》、《综采放顶煤技术暂行规定》和《矿井防灭火规范》都做出了明确的规定：“开采有自燃倾向的煤层，必须对采空区、突出和冒落孔洞等空隙采用预防性灌浆或全部充填。喷阻化剂、注阻化泥浆。注惰性气体以及均压技术等措施，防止自然发火。”我国煤矿煤层开采时期采用的煤炭自燃防治技术措施从总体上来看，有惰化、阻燃、堵漏、降温等及它们的综合措施。

1.1.2 惰化防灭火技术

惰化技术主要是指将惰性气体送入拟处理区，抑制煤自燃的技术。该技术主要用在当发生外因火灾或因自燃火灾而导致的封闭区。

我国从 20 世纪 80 年代起，开展了氮气惰化防灭火技术的研究与试验。近年来，在我国煤矿防灭火工程中使用的氮装备有深冷空分制氮装置、变压吸附制氮装置和膜分离制氮装置 3 种。

根据安装与运移方式不同，后两种又设计成井上固定、井上移动和井下移动 3 种。在扑灭巷道火灾中，建密闭后，向封闭区注氮气，使火区气体氧浓度降至 10% 以下可灭明火，降到 1% ~ 2% 可快速灭火；燃烧深度大的火源，注氮量要达到火区体积的 2~3 倍。我国煤矿采空区防火时的注氮量为 200~400m³/h；封闭火区灭火时注氮量为 600~800m³/h；开放火区灭火的氮气需求量更大。就目前来看，氮气防灭火系统的配套仍落后于综采、综放开采技术的发展，特别是注浆等防灭火方法很难适应综放工作面采空区三维空间大和漏风大的特点，致使我国煤矿每年有多起因火灾而封闭工作面的事故发生。

1.1.3 堵漏风防火技术

采场工作面推过后，及时封闭和采空区相连通的巷道，无煤柱或小煤柱旁侧采空区形成工作面顺槽巷旁充填隔离带，以及隔

离煤柱裂隙注浆堵漏风等，均属于堵漏风防灭火技术。我国近年来研究了双料型高水速凝充填料和液压快速注浆设备。如重庆煤科院最新研制成功的“GKM-1型耐高温快速密闭”采用聚酰亚胺双面复合玻纤织布作面料，组合“撑伞”或组合“折叠”式支架结构，定时器定时及自动关闭技术，具有安全性好，耐高温（250℃）、架设快捷（5min）、漏风率小（<10%）、移动运输方便等优点。

1.1.4 阻化剂防灭火技术

利用阻化剂防止井下煤炭自燃火灾，是目前国内外正在实验和应用的一种新技术。阻化剂防火，是采用一种或几种物质的溶液或乳浊溶液灌注到采空区、煤柱裂隙等易于发生煤炭自燃的地点，降低煤的氧化能力，阻止煤的氧化进程。此种防火方法对缺土、缺水矿区的防火具有重要的现实意义。阻化剂主要有无机盐吸水性、氢氧化钙阻化液、硅凝胶等。

煤的供氧条件、自燃倾向性、氧化速率、储热条件、温度、粒径、水分含量、灰分、堆积密度和空气湿度等都是影响煤自燃的重要因素。其中氧化速率是最重要的影响因素。虽然煤堆水分的吸附、蒸发和冷凝作用也发生热交换，但是只有氧化作用才起着主要作用。温度升高和空气湿度增大则加速了煤的氧化。事实上煤的自燃过程是煤的氧化放热和空气对流换热的综合过程。如果煤氧化产生的热量大于其对流散失到环境的热量，将导致煤层（堆）温度的升高，加快煤的氧化反应，放出更多的热量，引起煤的自燃。

前人的研究也表明，煤的自燃取决于氧化放热速率和对流散热速率二者谁占优势。如果氧化放热速率占优势才会发生自燃现象。因此，通过对煤氧化速率的控制以达到控制煤的自燃是一种有效的方法。

国内外煤自燃阻化的理论与煤氧化机理有关，即：

（1）在煤的氧化初期，煤表面吸附了氧并产生官能团或开始了自由基反应，因此选择阻化剂用以减少官能团或阻止自由基反

应来达到阻燃目的，如用萘胺、二苯胺、酚、苯酚、氢醌、苯联三酚等制成的阻化剂。

(2) 只有煤表面的活性中心参与煤的氧化反应，所以选择覆盖剂覆盖煤表面的活性中心，以便减缓煤氧化速度，达到阻燃的目的，如天然高聚物、海藻水解物、水不溶性型树脂、水玻璃、脲醛树脂、聚乙酸乙烯酯等均为可供选择的覆盖剂。

阻化剂防火原理是：

(1) 降低煤在低温时的氧化活性。在煤的氧化过程中，其氧化反应进行的难易和快慢，主要取决于反应物之间的活性能的大小和反应物活性分子间的有效碰撞。用阻化剂处理的煤，之所以能抑制煤的氧化，主要是阻化剂降低了煤低温时的氧化活性，从而减少了煤的活性物质与氧的有效碰撞机会，大大降低了煤在低温时与氧化合的反应速度，起到了阻化作用。

(2) 阻化剂吸附于煤的表面，形成稳定的抗氧化物保护膜，降低了煤的吸氧能力。

(3) 某些阻化剂（如消石灰）与煤内一些易自燃的成分（如腐殖酸）化合，生成不易自燃的物质。

(4) 包裹隔绝作用，切断氧与煤炭的接触机会。

(5) 溶液蒸发有吸热降温的作用。

选作阻化剂的物质应无毒、廉价、易于制备，加少量于水，就能有效。

为了衡量阻化剂的阻化效果，用“阻化率”和“阻化衰退期”作为判断阻化效果好坏的指标。

(1) 阻化率。

煤样经阻化处理前后放出一氧化碳的差值与处理前煤样放出一氧化碳量之百分比称为阻化率。

$$E = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 E ——阻化率，%；

A ——煤样阻化处理前在 100°C 时放出一氧化碳量，ppm；

B ——煤样阻化处理后在 100°C 时放出的 一氧化碳量，
ppm。

高硫煤的阻化率为：

$$E_1 = \frac{A_1 - B_1}{A_1} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中 E_1 ——高硫煤阻化率，%；

A_1 ——原煤样在 100°C 时放出的 SO_2 ，mg；

B_1 ——阻化煤样在 100°C 时放出的 SO_2 ，mg。

阻化剂的阻化率值愈大，则说明阻止煤炭氧化的能力愈强。

(2) 阻化衰退期。

煤样经阻化处理后，阻止氧化的有效日期称之为衰退期，也称为阻化剂的阻化寿命。

从以上两个基本概念出发，可以认为：阻化剂的阻化率高，阻化寿命长是理想的阻化剂。阻化率虽高，但抑制煤的氧化的时间很短即阻化寿命短，也不能视为良好的阻化剂。

通过长期的生产实践，国内外煤矿研制出的阻化剂可分为如下的两大类：

1) 控制氧化反应速度的阻化技术

(1) 卤盐吸水液。

这类阻化剂主要是一些吸水性很强的无机盐类，其中 CaCl_2 、 MgCl_2 和 NaCl 的水溶液较早用于阻化。这些组分具有很强的吸水性，能使煤长期处于潮湿状态，或形成水膜隔绝了氧气。水汽化时吸热降温，减少了煤堆的升温速率，从而在一定程度上抑制了煤的自燃。卤盐阻化剂处理的煤堆（层），减少了煤—氧化学反应中官能团或阻止自由基反应，使氧化反应速度受到抑制。氯化钙对高硫煤的阻化效果也较好，氢氧化钙阻化高硫煤时浓度必须达到 20 % 以上。试验得出，化学周期表中碱土金属的氯化物及其盐对易发火的褐煤、长焰煤均有良好的阻化作用，其中氯化锌阻化效果最好。其阻化率达 80 % ~ 93.7 %。

(2) 铵盐水溶液阻化剂。

氯化铵和磷酸氢二铵水溶液阻化处理烟煤，实验测得烟煤氧化时化学吸附的活化能增加了 $4 \sim 14 \text{ kJ/mol}$ 。氯化铵和磷酸氢二铵不仅具有优良的吸湿性能，在自燃初期水分蒸发起到明显的降温作用抑制了煤自热的升温速率，而且能够捕获煤氧化链反应中的自由基，遏制煤的低温氧化。

(3) 末状阻化剂。

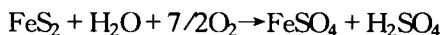
已使用的该类阻化剂有：氯化钠、碳酰二胺（尿素）、硼酸二胺、磷酸二铵、氯化铵、氨基甲酸酯等。此类阻化剂能够阻止煤氧化自由基链反应。除氯化钠外，其他阻化剂在煤氧化局部高温下分解，这些分解反应都是吸热反应；粉末状阻化剂撒到煤体，吸收水分，形成集水膜层。受热后水分蒸发也起到降温作用，延长煤的自热引起自燃的潜伏期；同时分解反应伴有惰性气体产生，如形成 NH_3 、 CO_2 ，为煤堆（层）提供了惰性气体，从而降低了氧化速率，阻止煤自燃。

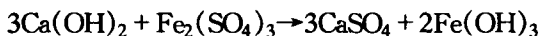
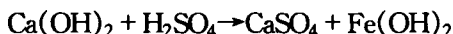
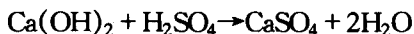
(4) 防老剂甲阻化剂。

防老剂甲是塑料和橡胶中常用的一种抗氧化剂，能捕获塑料和橡胶在氧化反应中产生的活性自由基，中断氧化反应链。煤氧化自燃为自由基链反应，与塑料、橡胶的氧化老化机理相似。由于防老剂甲的水溶性差，对煤自燃的阻化效果与其分散程度有很大关系，加入分散剂可以提高防老剂甲的阻化效果，而且试验表明其阻化效果优于氯化镁。氯化镁的早期阻化效果好，而防老剂甲的后期阻化效果好，二者组成的复合阻化剂能够改善煤自燃阻化的效果。

(5) 氢氧化钙阻化液。

高硫煤易自燃的主要原因在于黄铁矿的水解氧化反应。因此对于高硫煤应首先选择能中断或阻碍黄铁矿氧化反应的阻化剂。只要能抑制住这类氧化产物的生成，就能有效降低高硫煤的氧化速率。氢氧化钙阻化液能中断高硫煤的自催化反应，对高硫煤阻化的化学作用为：





由于反应产物 CaSO_4 是难溶物质, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是胶状物质, 具有很好的包裹覆盖和填充作用, 它们与未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 在黄铁矿表面形成亲水性膜, 覆盖煤体表面活性中心, 减少了反应物分子之间的有效碰撞机会, 增大氧扩散传质的阻力, 使氧化反应受到抑制。

(6) 美国新研究出的热处理法控制煤的自燃。

煤粒中有许多气孔和反应活性点, 在约 $60 \sim 175^\circ\text{C}$ 下对煤用空气处理, 在约 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 下氧化处理煤大约 $0.5 \sim 2\text{h}$, 然后冷却, 重复热处理和氧化处理过程, 用热空气氧化煤表面的活性中心, 使煤表面活性中心钝化, 从而降低了煤在低温下的氧化速率。

(7) 硅凝胶。

硅凝胶的主要成分为水玻璃和固化剂。先将水玻璃和固化剂分别配成一定浓度的水溶液在注浆或喷洒前进行混合, 经一定时间后凝固成凝胶。硅酸凝胶可封闭煤中孔隙, 隔断漏风通道, 使空气不能进入煤体中。胶体中, 硅和氧形成的共价键骨架, 呈立体网状空间结构, 水填充在硅氧骨架之间, 由于水与硅氧骨架之间具有较强的分子间力和氢键, 胶体不能流动。同时成胶反应的产物 NH_3 , 具有稀释空气中氧浓度, 降低氧化反应速率的作用。凝胶是高含水材料, 注入后使煤含水量显著升高, 起到降温作用, 从而预防煤自燃。胶体灭火技术兼有降低煤温度和堵漏风两种作用, 是一种较好的灭火技术。

(8) 喷注石膏浆。

塑性石膏浆喷注防治煤自燃, 就是将石膏粉与水以一定的比例混合, 通过一定时间的搅拌使之充分吸水膨胀而形成不再沉淀结块的石膏浆, 然后利用喷注设备将其喷涂在煤体表面, 或嵌入煤体之中, 从而封堵裂隙, 防止煤体因漏风而氧化自燃。

(9) 高聚物乳液。

有机型煤炭自燃阻化剂由高聚物加特殊表面活性剂及少量助剂组成。使用时将药剂喷洒到煤堆表面，凝聚成一固相层覆盖在煤表面上，阻止或延缓氧气进入煤体起到隔氧阻化的作用。已开发的 BGO 自燃阻化剂即为此类。其中表面活性剂把憎水基附在煤粒表面，亲水基伸向空气，使煤粒获得亲水性，促使煤粒很快被阻化液湿润。随着药剂中水分蒸发，高聚物分子在煤粒表面使煤粒相互黏聚，最后形成一定厚度和一定强度的固化层。这种阻化剂的缺点是，高温下高聚物也参与氧化反应，很快失去阻化作用。聚丙烯酰胺在低温下，可以形成稳定的固相膜层并具有隔氧阻化作用，但温度升高到 98℃ 以后氧化放热，不仅失去作用，而且加速了煤的自然燃。

(10) 灌浆阻化。

用黏土与水混合并加入分散剂后，形成水与泥土的悬浮液（泥浆），泥浆借助自然压差或泥浆泵增压，沿管路输送到矿井中。然后通过钻孔或专门的灌浆引管向采空区灌注。在泥浆脱水的过程中，降低了煤体温度。同时泥浆则沉积覆盖在煤表面上，利用泥浆的渗透作用及粘着力可使采空区的浮煤及煤柱龟裂部分布满泥浆，从而隔绝了空气，防止煤氧化；同时泥浆中的水蒸发使灌浆区的水分提高，阻止了煤的水分蒸发，直接或间接达到防止自燃的目的。我国在煤矿广泛采用灌浆阻化，每年消耗大量的良田，造成土地资源的严重浪费，因此必须寻求新的阻化方法。在泥浆中加入阻化剂，阻化效果更好，原捷克斯洛伐克采用泥浆和氯化钙混合，钻孔注入煤柱防治井下火灾，使井下火灾减少了 70%。

(11) 复合阻化剂。

DDS 系列复合水溶液阻化剂。海藻类水解的天然聚合物既作为粘附剂又作为表面覆盖剂，在其水溶液中配以阴离子表面活性剂，加入阻止自由基链反应的阻化剂（铵盐），形成的 DDS 系列复合水溶液阻化剂，既能够覆盖煤表面活性中心，又能捕获煤