

江苏省自然科学基金面上项目(BK20161183)资助  
中国矿业大学青年科技基金项目(A类)(2014QNA06)资助  
中国博士后科学基金(面上项目、特别资助项目)资助  
中国矿业大学优秀青年骨干教师项目资助  
国家重点研发计划项目(2016YFC0801802)资助

# 低推进度工作面 采空区煤自燃防治

戚绪尧 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

江苏省自然科学基金面上项目(BK20161183)资助

中国矿业大学青年科技基金项目(A类)(2014QNA06)资助

中国博士后科学基金(面上项目、特别资助项目)资助

中国矿业大学优秀青年骨干教师项目资助

国家重点研发计划项目(2016YFC0801802)资助

# 低推进度工作面采空区 煤自燃防治

戚绪尧 著

中国矿业大学出版社

## 内 容 简 介

本书针对多种灾害条件下低推进度综放工作面的防灭火难题,开展了以下研究:揭示了煤自燃基础特性和发生机理,提出了煤自燃多元一体预测方法和基于未确知测度理论的煤自燃危险性评价方法;研发了灭火钻孔快速施工技术、全区封堵—多源惰化技术、高效复合阻化泡沫等关键技术,并提出了多功能一体化防灭火工艺。

本书可作为普通高等院校安全工程、采矿工程等专业高年级学生参考教材,也可作为煤矿现场安全技术人员参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

低推进度工作面采空区煤自燃防治/戚绪尧著. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2016. 10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3313 - 4

I. ①低… II. ①戚… III. ①煤炭自燃—防治 IV.

①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 260380 号

书 名 低推进度工作面采空区煤自燃防治

著 者 戚绪尧

责任编辑 黄本斌 吴学兵

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 11.5 字数 232 千字

版次/印次 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



## 前 言

煤自燃灾害一直困扰着煤炭的安全开采、储存与应用,世界上的主要产煤国家均面临不同程度的煤自燃灾害。我国的煤炭种类众多,开采矿区分布广泛,面临的煤自燃灾害也相应更为严重,因煤自燃引发的瓦斯煤尘爆炸等重大恶性事故也时有发生,往往导致重大的生命财产损失、经济损失和安全隐患。近年来,在一些煤自然发火形势严峻的矿井,随着开采深度的加大,冲击地压日益严重,很多工作面推进速度减缓,煤自然发火危险性增大,同时一些矿井的瓦斯涌出量不断加大,冲击地压、火与瓦斯等灾害的共存使得煤矿安全生产形势更为严峻,严重影响了正常的开拓开采过程。因此,深入研究多种灾害共存条件下低推进度工作面采空区自然发火规律,并提出相应的高效防火技术体系,是当前煤矿安全领域迫切需要解决的科学问题之一。

前期研究过程中,国内外学者对煤自燃的产热产物特性和发生机理开展了大量研究,并取得了日益深入的认识,但这些研究多针对充分供氧条件下的煤氧化反应特性,对氧气浓度在 15% 以下的情况则涉及较少。而对于低推进度条件下煤自燃的高发区域均具有氧气浓度较低的特点,其氧气浓度往往在 15% 以下。因此,现有的大量关于煤在充分供氧条件下反应特性的研究成果,并不能很好地反映煤矿现场自燃发展的实际过程。国内外很多学者虽然已证实低温低氧浓度条件下,煤在宏观上依然具有氧化升温的能力,但对于其微观的基团反应机制仍认识不清。由于前期热分析技术的限制,很难实现对微小热量的准确测试,因此对煤低温氧化阶段的微量热效应也缺乏足够的认识。此外,由于现有防灭火技术的不足,缺乏在使用成本、灭火效率、环保等方面均表现优异的技术,而是各有优势和不足,加之义马矿

区多种灾害共存条件下煤自燃灾害的发展具有相应的发展特点,需要有针对性的优化防灭火技术措施,充分发挥不同防灭火技术的优势,实现多种灾害共存条件下低推进度综放工作面的立体化高效防火。

针对这一现状,本书研究了多种灾害共存条件下低推进度工作面采空区煤自然发火规律及其防治技术,阐明了影响煤自燃发展的关键活性基团种类及其演变规律,揭示了低氧浓度条件下煤低温氧化过程的产热与蓄热升温机理,构建了适用于多种灾害共存条件下的立体化煤自燃高效预防技术体系,为煤自燃火灾的早期预防提供了理论指导和技术支撑。本书的主要研究成果如下:

(1) 研究了义马矿区所采煤层的基础特性与自然发火特点,分析了该矿区煤自然发火过程的主要影响因素,并在理论分析和实验测试的基础上提出了适于义马矿区实际的煤自然发火的多元一体化预测预报指标气体体系。

(2) 推导了长焰煤的自然发火机理,阐明了长焰煤氧化自燃过程中发挥主要的作用的关键活性基团种类及其作用机制,分析了煤低温氧化阶段的微量放热效应及其氧化动力学发展特性。

(3) 鉴于煤自然发火影响因素的不确定性,建立了基于未确知测度理论的煤自然发火危险性等级评价和排序模型,提出了“基于未确知测度理论的采煤工作面自然发火危险性评价方法”。

(4) 针对普通打钻技术存在施工周期长、经济投入大、钻孔质量差的缺陷,提出了煤自燃灾害治理的灭火钻孔的一次性快速成孔技术及工艺,并研制出了相应的装备。该技术具有施工周期短、成孔质量好、技术可靠、经济适用性高的优点,而且能够有效克服普通打钻过程中存在的下灭火套管困难、垮孔等问题,非常适用于大型复合火区的快速治理。

(5) 针对瓦斯、冲击地压、煤自燃灾害、冒顶等多元灾害叠加条件下的低推进度工作面煤自然发火客观条件,提出了“全区封堵、多源惰化”的立体化综合灭火技术,充分综合了多种防灭火技术的优点,能够满足不同类型火区快速治理的需要。

(6) 研制出了能够满足快速治理复杂火区需要的高效复合泡沫灭火技术与装备,提出了“并列式发泡”新工艺,进一步提高了复合泡沫防灭火技术的效果和效率。

(7) 提出并构建了多功能一体化防灭火系统,能够根据不同的火区治理需要,选择采用灌浆、注胶、注泡沫等不同工艺的一种或多种开展防灭火工作,而且具有机动灵活、运转稳定、可长时间大流量连续运行的优点,能够满足不同类型火区的治理需要。

本书在撰写过程中得到了中国矿业大学王德明教授的悉心指导,得到了河南能源化工集团义煤公司别小飞部长、兀帅东处长、张青宣副总和相关工作人员的大力支持,在此表示诚挚感谢!同时,仲晓星教授、时国庆副教授、窦国兰副教授、许涛讲师、辛海会讲师、亢冠圣博士、张慧君硕士、刘乔硕士等在实验方面也给予了帮助,值此书出版之际,对他们表示深深的谢意。

本书研究工作的开展和出版,得到了江苏省自然科学基金、中国矿业大学优秀青年骨干教师项目、中国博士后基金、中国矿业大学青年科学基金等资助,在此表示感谢。在本书的出版过程中,中国矿业大学出版社的黄本斌编辑等对本书给予了大力支持和帮助,付出了大量的劳动,在此一并表示衷心感谢!

作 者

2016 年 7 月

## 目 录

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 1 绪论 .....                  | 1   |
| 1.1 研究背景与意义 .....           | 1   |
| 1.2 煤自燃防治技术现状 .....         | 2   |
| 1.3 研究目标 .....              | 5   |
| 1.4 主要研究成果 .....            | 6   |
| 2 煤自然发火的理论基础 .....          | 7   |
| 2.1 煤的特性及煤自燃过程 .....        | 7   |
| 2.2 热自燃基础 .....             | 26  |
| 2.3 煤自燃假说 .....             | 40  |
| 2.4 煤自燃倾向性与煤自然发火期 .....     | 45  |
| 3 义马矿区煤自然发火特点分析 .....       | 57  |
| 3.1 煤自燃的基础特性测试 .....        | 57  |
| 3.2 采空区自燃灾害频繁发生 .....       | 60  |
| 3.3 高冒区自燃与采空区自燃灾害并存 .....   | 63  |
| 3.4 预测煤自然发火的指标气体 .....      | 66  |
| 3.5 本章小结 .....              | 71  |
| 4 煤自燃过程的官能团变化及产热产物 .....    | 72  |
| 4.1 煤表面基团的分布特性 .....        | 72  |
| 4.2 煤低温氧化过程的官能团变化特性 .....   | 75  |
| 4.3 煤低温氧化过程的放热特性 .....      | 84  |
| 4.4 低氧浓度条件下煤反应过程产物特性 .....  | 90  |
| 4.5 低氧浓度条件下煤反应过程的特征温度 ..... | 97  |
| 4.6 低氧浓度条件下煤氧化燃烧动力学参数 ..... | 108 |
| 4.7 灰分分析 .....              | 119 |

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| 4.8 本章小结 .....                     | 121        |
| <b>5 基于未确知测度的煤自燃危险性评价方法 .....</b>  | <b>123</b> |
| 5.1 未确知测度理论模型 .....                | 123        |
| 5.2 煤自燃危险性评价指标及指标函数确定 .....        | 125        |
| 5.3 计算结果及分析 .....                  | 133        |
| 5.4 本章小结 .....                     | 135        |
| <b>6 采空区与高冒复合火区的快速治理关键技术 .....</b> | <b>136</b> |
| 6.1 钻套一体化灭火钻孔快速施工技术 .....          | 136        |
| 6.2 全区封堵、多源惰化灭火技术 .....            | 145        |
| 6.3 高效复合泡沫防火技术 .....               | 152        |
| 6.4 多功能一体化灭火系统 .....               | 166        |
| 6.5 本章小结 .....                     | 168        |
| <b>7 结论 .....</b>                  | <b>169</b> |
| <b>参考文献 .....</b>                  | <b>171</b> |

# 1 绪 论

## 1.1 研究背景与意义

义马矿区作为我国的主要开采矿区之一,一直面临着严峻的煤自然发火问题,煤层自燃火灾已占矿井火灾总数的 95% 以上。1980 年以来,义马矿区先后有 20 多个工作面因煤自然发火而封闭。近年来,随着开采深度的加大,冲击地压日益严重,很多工作面推进速度减缓,煤自然发火危险性增大,同时多数矿井的瓦斯涌出量不断加大,冲击地压、火与瓦斯等灾害的共存使得煤矿安全生产形势更为严峻。千秋煤矿是义煤集团的主要开采矿井之一,目前主要开采侏罗系义马组二煤,矿井年产量为 210 万 t。本书将以千秋煤矿作为主要对象开展研究工作,该矿的煤炭开采过程主要面临煤自然发火、冲击地压、瓦斯等灾害形式。

千秋煤矿所采煤层属长焰煤,变质程度较低,煤炭自然发火情况较为严重。根据国家标准,该矿的煤自燃倾向性鉴定结果为 I 类,属容易自燃煤层,极易发生煤自燃灾害,自然发火期 1 个月,最短自然发火期仅为 7 d。此外,利用煤尘煤样进行的煤尘爆炸性鉴定试验,其火焰长度为 400~650 mm,抑爆岩粉量为 70%,煤尘爆炸指数为 42.62%,具有爆炸危险性。

目前,千秋煤矿开采深度已达 800 m,随着采深的不断加大,冲击地压显现愈加强烈,巷道变形较为严重。近年来就曾发生两起较大的冲击地压事故。2008 年 6 月 5 日,千秋煤矿 21201 综采工作面下巷发生冲击地压事故,造成 13 人死亡,11 人受伤;2011 年 11 月 3 日,千秋煤矿 21221 下巷掘进工作面发生冲击地压事故,造成 10 人遇难。

根据千秋煤矿瓦斯等级鉴定结果,全矿井  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  绝对涌出量分别为 24.13  $\text{m}^3/\text{min}$  和 7.53  $\text{m}^3/\text{min}$ ,全矿井  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  相对涌出量分别为 5.05  $\text{m}^3/\text{t}$  和 1.38  $\text{m}^3/\text{t}$ ;21141 综放工作面  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  绝对涌出量分别为 15.92  $\text{m}^3/\text{min}$  和 1.58  $\text{m}^3/\text{min}$ ,其相对涌出量分别为 4.91  $\text{m}^3/\text{t}$  和 0.48  $\text{m}^3/\text{t}$ 。依据《煤矿瓦斯等级鉴定暂行办法》规定,被定为高瓦斯矿井。矿井无瓦斯爆炸事故与瓦斯突出历史。

由于千秋煤矿目前煤自然发火、冲击地压、瓦斯等多种灾害形式并存,工作面无法正常推进,推进速度较为缓慢,其中,21141 工作面的月推进速度为 15~18 m,21172 工作面的月推进速度为 25 m,个别情况下(如过断层等)的推进速度会更低,这使得煤自燃发生的概率大大增加。

鉴于煤自燃的严重危害,国内外学者对煤自燃的产热产物特性和发生机理开展了大量研究,并取得了日益深入的认识,但这些研究多针对充分供氧条件下的煤氧化反应特性,对氧气浓度在 15% 以下的情况则涉及较少。而对于低推进度条件下煤自燃的高发区域均具有氧气浓度较低的特点,其氧气浓度往往在 15% 以下。因此,现有的大量关于煤在充分供氧条件下反应特性的研究成果,并不能很好地反映煤矿现场自燃发展的实际过程。国内外很多学者虽然已证实低温低氧浓度条件下,煤在宏观上依然具有氧化升温的能力,但对于其内在反应机制仍认识不清。由于前期热分析技术的限制,很难实现对微小热量的准确测试,因此对煤低温氧化阶段的微量热效应也缺乏足够的认识。此外,由于现有防火技术的不足,缺乏在使用成本、灭火效率、环保等方面均表现优异的技术,而是各有优势和不足,加之义马矿区多种灾害共存条件下煤自燃灾害的发展具有相应的发展特点,需要有针对性的优化防火技术措施,充分发挥不同防火技术的优势,实现多种灾害共存条件下低推进度综放工作面的立体化高效防火。

通过开展相关研究,将阐明影响煤自燃发展的关键活性基团种类及其演变规律,揭示低氧浓度条件下煤低温氧化过程的产热与蓄热升温机理,构建适用于多种灾害共存条件下的立体化煤自燃高效预防技术体系,为煤自燃火灾的早期预防提供理论指导和高新技术支撑,具有十分重要的理论意义和使用价值。

## 1.2 煤自燃防治技术现状

煤自燃是具有自燃倾向性的煤在适宜条件下发生物理化学变化的结果。防治煤炭自燃的主要原理就是使煤体与空气隔绝、同时吸热降温。为防治煤炭自燃,国内外广泛采用灌浆、喷洒阻化剂、注惰气、凝胶、胶体泥浆、稠化砂浆、阻化汽雾、泡沫树脂、惰气泡沫、三相泡沫等防火技术。

在 20 世纪 50 年代,灌浆技术成为我国煤矿防火技术的主要手段,并且一直沿用到今天。所谓的预防性灌浆技术就是指将水和灌浆材料按适当的比例混合,配制成一定浓度的浆液,利用铺设的输浆管路利用自然压差或泥浆泵送到可能发生煤炭自燃的区域,以防止自燃火灾的发生。灌浆技术是一项传统的、简单易行的、比较可靠的防火技术。针对我国西部地表多砂少水情况而研发的稠化砂浆防火技术,其制作工艺比较复杂,初期投资成本较高。此外,在一些缺

灌浆材料的矿区,通常采用注水来代替灌浆,增加煤体的水分,也取得了较好的效果。在灌浆材料方面,主要是黄泥、粉煤灰,此外还有矸石、砂子、水泥砂浆、石膏、高水材料等。

惰性气体技术在 20 世纪 70 年代德、法、英等发达国家煤矿防灭火中大量使用;从 80 年代起,我国开始了氮气防灭火技术的研究与推广。但由于  $N_2$  或  $CO_2$  易随漏风扩散,无法保证足够多的惰性气体长时间地滞留在所注区域内,防灭火效果较差。国外,Ann G. Kim 教授曾采用液氮与固态  $CO_2$  颗粒的混合浆体防治煤自燃灾害,虽然效果较好,但其浆体制备工艺较复杂,使用成本高,不适于大范围推广应用。

近年来,凝胶技术在我国得到较广泛应用。凝胶分为无机凝胶和高分子凝胶两大类,其防灭火机理是凝胶通过钻孔或煤体裂隙进入高温区,其中一部分未成胶时在高温情况下水分迅速汽化,快速降低煤表面温度,残余固体形成隔离层,阻碍煤氧接触而进一步氧化自燃;而流动的部分混合液随着煤体温度的升高,在不远处及煤体孔隙里形成胶体,包裹煤体,隔绝氧气,使煤氧化、放热反应终止;干涸的胶体还可以降低原煤体的孔隙率,使得通过的空气量大大减少,从而抑制复燃。

阻化剂防灭火技术是将某些能够抑制煤炭氧化的化合物喷洒于采空区或压注入煤体内来抑制或延缓煤的氧化,达到防治煤自燃的目的。我国从 20 世纪 70 年代开始使用阻化剂防灭火技术。现有阻化剂防灭火工艺可分为三类:一是在采煤工作面向采空区遗煤喷洒阻化剂液防止煤的自燃;二是向可能或已经开始氧化发热的煤壁打钻孔压注阻化液;三是汽雾阻化剂,借助漏风方向向采空区送入雾化阻化剂。此外,将阻化剂溶解在泡沫液中,通过阻化泡沫进行防灭火的技术在煤矿现场也得到了一定的应用。目前,国内外使用的阻化剂主要有吸水盐类阻化剂(如氯化钙、氯化镁、岩盐)、石灰水、水玻璃、亚磷酸脂等。近年来,一些单位研制了新型阻化剂,如复合阻化剂、高聚物乳液阻化剂、水溶性阻化剂、粉末状防热剂等。总体上看,现有阻化剂可分为物理阻化剂和化学阻化剂,前者主要以无机盐类和凝胶类为主,通过降低环境温度并在煤粒表面形成含水液膜从而阻止煤自燃发生;后者则通过与煤体表面活性基团的作用阻断煤氧化过程的链式反应来抑制煤自燃发展。但是,现有阻化剂多为水溶性材料,在煤矿井下的潮湿环境中会因溶解于水而逐渐流失,其阻化性也会逐渐降低直至消失,导致阻化衰退期短。因此,对于煤自燃灾害较为严重的煤矿,只好通过反复喷洒阻化剂的方式防治煤自燃,导致劳动成本和经济成本大大增加,无法满足煤矿防灭火工作的实际需要。

上述现有防灭火技术对保证矿井安全生产起了重要作用,但还存在一些问

题:黄泥灌浆会消耗大量农田,粉煤灰堵漏效果差,矸石制浆和稠化砂浆的使用成本高;浆体不能向高处堆积、覆盖面积小,很难充分覆盖采空区浮煤,尤其是高处浮煤,对于无法准确探测高温点的火源难以发挥作用;水玻璃-铵盐凝胶产生有毒有味的氨气,高分子凝胶流量小、成本高;水泥砂浆、高水材料、泡沫树脂成本高,工艺复杂;惰气易随漏风扩散,无法保证足够多的惰性气体长时间地滞留在所注区域内,影响惰化效果;惰气泡沫容易破灭,覆盖在煤体上的仅是较薄的水膜,一旦水分挥发,防灭火的性能就消失。三相泡沫是申报者所在课题组前期研发的煤矿防灭火新技术,有效集合了固相、液相和气相防灭火介质的优点,扩散范围大,可有效扑灭高位火源,在煤矿得到了较为广泛的应用。

综上,现有煤自燃防治技术各有优缺点(表 1-1),分别适用于不同类型、不同发展阶段的煤自燃灾害治理。目前,在义马矿区的实际开采过程中,煤自燃灾害伴生着冲击地压、瓦斯、冒顶等多种灾害形式,工作面推进速度低,煤自燃发生区域环境条件差异大,这些因素决定了在义马矿区煤自燃灾害的治理过程中,不能简单地采用某一种防灭火技术进行被动防火,而应该构筑立体化的综合防灭火技术体系,在掌握不同地点煤自燃灾害特点的基础上,优化防灭火方案,实现煤自燃灾害的高效预防。因此,针对目前煤自燃治理方法存在的不足,实现煤自燃灾害的高效预防,为充分利用水浆的灭火优势,需研究多相介质与多种技术优化的立体化综合防灭火方法,研究这些不同灭火介质在松散煤岩体中的渗流扩散及流动特性,其研究成果在科学防治多种灾害共存条件下的煤自燃火灾方面具有重要的应用前景。

表 1-1 主要防灭火技术与材料的优缺点

| 防灭火技术       | 主要材料                       | 优点                                                                         | 缺点                                                                                                                                             |
|-------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 预防性<br>灌浆技术 | 黄泥、粉煤灰,矸石、砂子、水泥砂浆、石膏、高水材料等 | 1. 包裹煤体,隔绝煤与氧气的接触;<br>2. 吸热降温;<br>3. 工艺简单;<br>4. 成本较低                      | 1. 只流向地势低的部位,不能向高处堆积,对中、高及顶板煤体起不到防治作用;<br>2. 浆体不能均匀覆盖浮煤,容易形成“拉沟”现象,覆盖面积小;<br>3. 易跑浆和溃浆,造成大量脱水,恶化井下工作环境,影响煤质                                    |
| 注水技术        | 矿井水                        | 1. 吸热降温速度快,大量的水能迅速降低火源表面的温度;<br>2. 大量的水蒸气能降低空气中氧气的浓度,有利于惰化防灭火区域;<br>3. 成本低 | 1. 流动性强,覆盖面积小,只流向地势低的部位,难以在高处停留;<br>2. 易出现“拉沟”现象而跑水,恶化井下环境;<br>3. 流过一些空隙,会把微小的煤尘冲刷走,增加煤体的空隙率,使漏风通道更加通畅;<br>4. 一旦水分挥发到一定程度后,容易放出润湿热,使煤层自燃的可能性增加 |

续表 1-1

| 防灭火技术  | 主要材料                                                                                                | 优点                                                                     | 缺点                                                                             |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 阻化剂技术  | MgCl <sub>2</sub> 、CaCl <sub>2</sub> 、气溶胶、水玻璃、NaCl、Ca(OH) <sub>2</sub> 以及有机物质如甲基纤维素、聚氨酯树脂、离子型表面活性剂等 | 1. 惰化煤体表面活性结构,阻止煤炭的氧化;<br>2. 吸热降温,并使煤体长期处于潮湿状态                         | 1. 不容易均匀分散在煤体上,且喷洒工艺难实施;<br>2. 腐蚀井下设备,影响井下工人的身体健康                              |
| 惰性气体技术 | 氮气、二氧化碳等惰性气体                                                                                        | 1. 减少区域氧气浓度,抑制煤氧结合;<br>2. 可使火区内瓦斯等可燃性气体失去爆炸性;<br>3. 对井下设备无腐蚀,不影响工人身体健康 | 1. 易随漏风扩散,不易滞留在注入的区域内;<br>2. 注氮机需要经常维护;<br>3. 降温灭火效果差                          |
| 堵漏技术   | 抗压水泥泡沫、高水速凝材料、堵漏凝胶、聚氨酯泡沫、泥浆泡沫、罗克休等                                                                  | 1. 聚氨酯泡沫抗压性好、堵漏效果好;<br>2. 隔绝氧气进入煤体,防止漏风效果较好                            | 1. 工作量大;<br>2. 成本高;<br>3. 聚氨酯泡沫在高温下分解放出有害气体                                    |
| 凝胶技术   | 铵盐凝胶                                                                                                | 1. 包裹煤体、封堵裂隙效果较好;<br>2. 耐高温;<br>3. 对局部火源效果明显                           | 1. 流量小,流动性差,较难大面积使用;<br>2. 时间长了胶体会龟裂;<br>3. 铵盐凝胶会产生有毒有害气体;<br>4. 成本较高,尤其是高分子凝胶 |
|        | 高分子凝胶                                                                                               |                                                                        |                                                                                |
| 稠化剂技术  | 稠化剂凝胶                                                                                               | 1. 吸水能力强,不易脱水;<br>2. 减少固体颗粒对管道的磨损,消除堵管现象,有利于管道长距离的输送;<br>3. 灭火速度快、效果好  | 1. 制作工艺比较复杂;<br>2. 初期投资成本较高                                                    |

### 1.3 研究目标

通过相关研究工作的开展,预期将达到以下目标:

(1) 阐明低氧浓度条件下煤低温氧化升温过程及特性,揭示煤矿井下的煤自燃机理、危险区域分布及发展规律。

(2) 掌握低推进度条件下煤易自然发火的发展过程及其区域分布规律。

(3) 构建以黄泥浆、化学凝胶、氮气、三相泡沫等多相介质和多种技术优化综合的多种灾害共存条件下煤自燃火灾的立体化防治技术体系。

## 1.4 主要研究成果

(1) 以义煤集团千秋煤矿为基地,系统分析了煤自燃灾害情况、并存灾害、防治现状、存在问题等。

(2) 研究了义马矿区煤样低氧浓度条件下煤低温氧化过程及其动力学特性,分析了该过程的主要影响因素,研究推导关键活性基团反应对煤氧化升温过程的促进效应及其影响因素。

(3) 研究了低推进度条件下采空区煤自燃的发展特性及其蔓延规律,提出了基于未确知测度的煤自然发火危险性评价方法。

(4) 提出了研究多种灾害共存条件下煤自燃灾害立体化预防及快速降温灭火方法,并在千秋煤矿进行现场应用,从而实现多种灾害并存条件下煤自燃灾害的高效防治。

## 2 煤自然发火的理论基础

煤自燃过程是一个氧化动力学反应过程。这一过程的反应强度与煤的变质程度、基团分布、基团活性等特性有关。本章从基础理论角度详细阐述了煤的形成过程及化学结构、煤自燃的动力学发展过程及其影响因素,论述了物质自燃理论和热动力学理论在煤自燃研究中的基础作用。

### 2.1 煤的特性及煤自燃过程

#### 2.1.1 煤的形成及分类

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,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:植物转化为泥炭,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。

我国煤炭分类,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 $>37\%$ 的四个阶段分为低、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。

褐煤的特点:水分大,比重小,不黏结,含有不同数量的腐殖酸;煤中无水无灰基氧含量常高达 $15\% \sim 30\%$ 左右,化学反应性强,热稳定性差,块煤加热时破碎严重,存放在空气中易风化变质、碎裂成小块乃至粉末状,发热量低,煤灰熔点也大都较低。烟煤挥发较高,外表灰黑色,有光泽,发热量较高,较易着火与完全燃烧,煤质一般较无烟煤软,较多的烟煤在受热析出挥发分时黏结成块,称为有焦结性。无烟煤挥发分低,固定碳高,比重大,纯煤真比重最高可达 $1.90$ ,燃点

高,燃烧时不冒烟。我国煤种的主要特征及分布地区见表 2-1。

表 2-1 我国煤种的主要特征及分布地

| 特征/分布地                  | 褐煤                    | 烟煤        | 无烟煤       |
|-------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| 颜色                      | 褐色、黑褐色                | 黑色        | 灰黑色       |
| 光泽                      | 大多无光泽                 | 有一定光泽     | 金属光泽      |
| 外观                      | 无原始植物残体、无明显条带         | 呈条带状      | 无明显条带     |
| 自然水分                    | 较多                    | 较少        | 少         |
| 密度/(g/cm <sup>3</sup> ) | 1.10~1.40             | 1.20~1.45 | 1.35~1.90 |
| 硬度                      | 低                     | 较高        | 高         |
| 燃烧现象                    | 有烟                    | 多烟        | 无烟        |
| 主要分布地                   | 主要集中在内蒙古、云南、吉林和黑龙江等省区 | 各地区都有分布   | 山西和贵州     |

2.1.2 煤的化学结构及特性

2.1.2.1 煤的化学结构

煤的化学结构是研究煤自燃过程的重要基础。长期以来,为了阐明煤的化学结构,国内外研究人员在该方面开展了大量的研究。但是,由于煤是一种组成、结构极其复杂且极不均一的包括多种有机和无机化合物的非晶态混合物<sup>[1,2]</sup>,人们至今尚无法准确、定量地对煤化学结构进行阐述。鉴于这一研究难点,建立合理的煤化学结构模型成为研究煤化学结构的重要途径。煤的化学结构模型是在对煤的各种结构参数进行推断和假想的基础上建立的,用以表示煤的平均化学结构<sup>[2]</sup>。虽然煤的化学结构模型只是一种统计平均概念,并非煤中客观存在的真实分子形式,只能近似反映煤中基团空间分布的平均结构,但其对于煤自燃过程发生机理的研究仍具有十分重要的指导作用。

自 20 世纪初开始研究煤结构以来,人们已经提出了多种煤分子结构模型。如由 W. Fuchs 提出随后由 D. W. van Krevelen 修正的 Fuchs 模型、Given 模型<sup>[3]</sup>、Wiser 模型(图 2-1)<sup>[4]</sup>、本田模型、Shinn 模型(图 2-2)<sup>[5]</sup>、Solomon 模型<sup>[6]</sup>等。对于这些前期提出的煤化学结构模型,虽然它们之间均存在不同程度的差异,但仍有一些观点在大多数结构模型中得到了共识:① 煤的化学结构主要是芳香结构的聚合体;② 不同的芳香基团之间通过桥键进行连接;③ 桥键形成于多种不同的化学结构,其中大部分为脂肪性结构;④ 煤结构中含有 O、N、S 等结构<sup>[7,8]</sup>,N 主要以杂环和芳香环外联基团两种形式存在,其中以杂环存在形式为主,S 主要以杂环、硫醚键和芳香环外联基团等形式存在;⑤ 煤结构中含有游离

相的结构,它们被认为是与煤主体化学结构之间存在非紧密关系的小分子结构,或是被镶嵌在煤主体化学结构中,或是通过氢键或范德华力与煤主体化学结构之间保持不同程度的弱联系<sup>[9,10]</sup>;⑥ 煤化学结构中含有一定种类和数量的自由基,其反应活性存在差别。

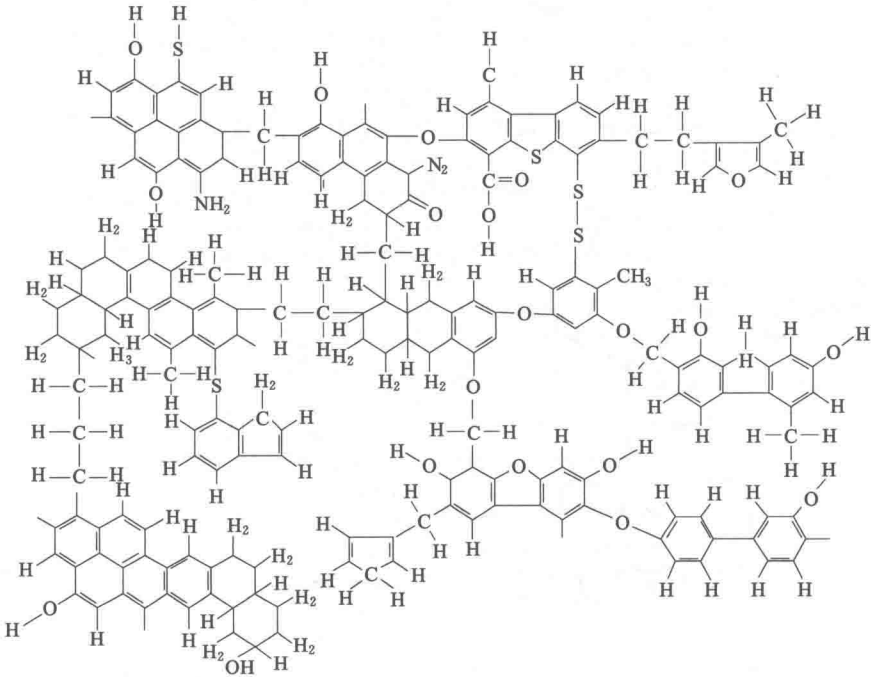


图 2-1 煤结构的 Wieser 模型

### 2.1.2.2 煤中基团的来源

按照形成时期的不同,煤中的基团可以分为原生基团和次生基团两类。

#### (1) 原生基团

原生基团是指在漫长的成煤过程中形成并存活下来的基团。各种变质程度的煤中都含有原生基团,其浓度与煤变质程度存在较大关系<sup>[11-15]</sup>。一般认为,煤中的原生基团主要有三种来源<sup>[11]</sup>:① 成煤过程中有机沉积物的沉积变质作用、空气氧化作用或酶化作用;② 煤中化学键在 200 ℃ 左右的环境下经历数百万年发生热裂解;③ 煤中化学键在长达数百万年的天然辐射环境下发生断裂。

成煤过程中,有机质会发生一系列的复杂反应, $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OCH}_2$ 、 $-\text{OH}$  和侧链反应生成  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等,并伴随着基团的形成;一部分侧链也会发生断裂而形成基团;后期其他一些反应也生成了基团,这些基团中