阻化剂对采空区遗煤初次和二次氧化特性的影响

邓 军[1,2],艾绍武[1],马 砺[1,2],胡安鹏[1],任立峰[1],李 贝[1]
(1. 西安科技大学 能源学院,陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 西部矿井开采及灾害防治教育部重点实验室,陕西 西安 710054)

摘 要: 为掌握阻化剂对煤自燃的影响规律,基于煤自燃程序升温试验,测试了用 $CaCl_2$、$MgCl_2$、NH_4Cl、$NH_4H_2PO_3$ 阻化后,采空区遗煤的初次氧化和二次氧化自燃特征参数。结果表明,阻化剂对煤样初次氧化的阻化效果依次为 $NH_4Cl>CaCl_2>MgCl_2>NH_4H_2PO_3$,对煤样二次氧化的阻化效果依次为 $NH_4Cl>NH_4H_2PO_3>CaCl_2>MgCl_2$; 经阻化后的煤样参数 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 及拐点温度较原煤样均有所降低。对于初次和二次氧化的采空区遗煤,在 30 ~ 103 ℃时,阻化剂能起到阻化作用; 在 103 ~ 140 ℃时,阻化剂起到了促燃作用。

关键词: 煤自燃; 初次氧化; 二次氧化; 阻化剂; 耗氧速率
中图分类号: TD75 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2015)01-0059-03

Influence of inhibitor to primary and secondary oxidation features of residual coal in goaf

DENG Jun[1,2], AI Shao-wu[1], MA Li[1,2], HU An-peng[1], REN Li-feng[1], LI Bei[1]
(1. *School of Energy, Xi' an University of Science and Technology, Xi' an* 710054, *China*;
2. *MOE Key Lab of Mining and Disaster Prevention and Control in Western Mine, Xi' an University of Science and Technology, Xi' an* 710054, *China*)

Abstract: In order to understand an inhibitor affected to the coal spontaneous combustion, based on a programmed temperature rise experiment of the coal spontaneous combustion, primary oxidation and secondary oxidation spontaneous combustion feature parameters of the residual coal in goaf were tested and measured after the inhibition with $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4Cl and $NH_4H_2PO_3$. The results showed that the inhibition effect of the inhibitor to the primary oxidized coal sample was $NH_4Cl>CaCl_2>MgCl_2>NH_4H_2PO_3$ in sequence and the inhibition effect of the inhibitor to the secondary oxidized coal sample was $NH_4Cl>NH_4H_2PO_3>CaCl_2>MgCl_2$ in sequence. The $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ and inflexion temperature of the coal sample after inhibition would be reduced in comparison with raw coal sample. When the temperature was at 30 ~ 103 ℃, the inhibition role of the inhibitor was conducted on the primary and secondary oxidation and secondary oxidation residual coal in goaf. When the temperature was at 103 ~ 140 ℃, a promotion role of the inhibitor was conducted on the primary and secondary oxidation and secondary oxidation residual coal in goaf.

Key words: coal spontaneous combustion; primary oxidation; secondary oxidation; inhibitor; oxygen consumption rate

0 引 言

我国大多数煤矿属于易自燃矿井,采出率较低,遗煤现象严重,随着开采深度增加,开采难度增大,为了节约成本,需要提高采出率,重新开启已经封闭熄灭的火区,对遗煤进行复采。由于采煤方式的影响,煤岩体形成漏风通道,造成采空区漏风严重,自燃危险区域范围扩大,同时在原采空区氧化带中的遗煤,氧化已达到较高程度[1],当再次打开已经封闭熄灭的火区或采空区通风时对遗煤进行复采,煤自燃规律已发生改变[2],同时阻化剂对煤的影响也发生了一定变化。目前,阻化剂广泛应用于煤矿生产防灭火实践中,并取得显著效果[3-5]。但大多数的研究和应用仅限于对煤的初次氧化方面,对封闭

收稿日期: 2014-09-05; **责任编辑:** 王晓珍 **DOI:** 10.13199/j.cnki.cst.2015.01.014
基金项目: 国家自然科学青年基金资助项目(51304135); 西安科技大学培育基金资助项目(201353)
作者简介: 邓 军(1970—),男,四川大竹人,教授,博士生导师,博士。E-mail:693167478@qq.com
引用格式: 邓 军,艾绍武,马 砺,等. 阻化剂对采空区遗煤初次和二次氧化特性的影响[J]. 煤炭科学技术,2015,43(1):59-61,65.
DENG Jun, AI Shao-wu, MA Li, *et al*. Influence of inhibitor to primary and secondary oxidation features of residual coal in goaf[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(1): 59-61, 65.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

火区启封开采时，煤已经过初次氧化，还有再次复燃的可能[6]，然而对煤的二次氧化影响的研究相对较少。笔者基于程序升温试验，研究了 $CaCl_2$、$MgCl_2$、NH_4Cl、$NH_4H_2PO_3$ 对长焰煤的初次氧化和二次氧化过程的不同影响，当打开封闭火区或采空区进行通风复采时，为煤自燃防治提供了理论基础。

1　试　　验

1.1　试验装置及方法

煤自燃程序升温试验装置主要由空气泵、流量计、煤样炉及矿用气相色谱仪等组成，如图 1 所示。

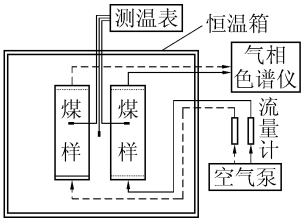

图 1　煤自燃程序升温试验装置示意

煤样采自清水营矿的长焰煤，将新鲜煤样在空气中破碎成 0.9 ~ 3、3 ~ 5、5 ~ 7、7 ~ 10 mm 四种粒径，分别取 4 个粒径各 250 g 制成 3 组混合煤样，分别编号为 1 号组、2 号组、3 号组。

1 号原煤样的初次和二次氧化作为对照组；对初次氧化后的 2 号组和 3 号组原煤样做阻化处理，分别经质量浓度为 10% 的 $CaCl_2$、$MgCl_2$、NH_4Cl、$NH_4H_2PO_3$ 溶液浸泡 24 h 后，在恒温 30 ℃下真空干燥 24 h（阻化后的 2 号组、3 号组煤样作为试验组）。

1.2　试验原理

阻化剂对煤的阻化作用主要与阻化剂本身、水分、煤的变质与氧化程度有关。由于阻化剂与煤中的某些活性基团发生取代和络合作用而生成稳定的链环，提高煤氧化的活化能，能够有效抑制活性基团较早地参与氧化反应[7]，但阻化剂并不是在煤的整个反应过程都起阻化作用，而是一个催化—阻化—催化过程[8-9]。

添加阻化剂后的煤样，吸收空气中的水分，其水分含量会影响煤氧化反应[10]。当煤中含水量较高时，水分参与了自由基以及过氧化络合物的形成，在煤体表面形成水络合物—氧—自由基。煤的变质程度越低，煤体的孔隙率越发达，吸水能力越强，受热后体积膨胀越严重。随着煤温升高，水分蒸发强度越大，水蒸气压力越大，过高的压力又导致煤体内部的微孔隙进一步膨胀，达到一定程度后又产生新的微孔隙与原孔隙贯通[11]，煤体内部的比表面积增加，有利于煤氧接触。水的导热系数高于煤的导热系数，当水充满煤的孔隙后，提高了煤的导热系数，有利于热量的散失[12]。因此用水防治煤炭自燃时，只有保持煤体有足够的水分时，才能起到抑制煤自燃的作用，否则促进煤体自燃。

煤变质程度越低，挥发分含量越高[13]，且挥发分相对易氧化分解，但含氧官能团却比二次氧化少；在二次氧化时，煤样的比表面积增加，有利于煤氧复合作用，后期易于氧发生反应的官能团数量却减少[14]。

2　试验结果及分析

阻化剂在一定程度上可以减弱煤氧复合作用，同时盐类都具有一定的吸水作用，当吸收的水分达到一定量时，也可以起到抑制作用，常用 CO 浓度及 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 来衡量煤的氧化程度，由试验可得煤样氧化产生的 CO 浓度如图 2 所示，$\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 变化如图 3 所示。

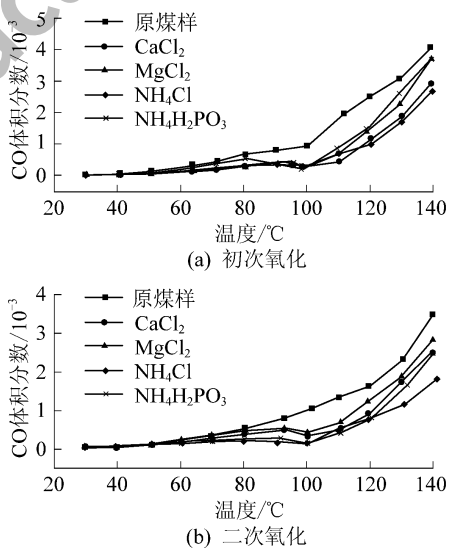

图 2　不同阻化剂处理后煤样氧化产生的 CO 浓度

临界温度是指煤体温度由低温向高温转变过程中，煤氧反应加速的温度点。在宏观上表现为 CO、CO_2、耗氧速率产生率明显变大。由图 2 可知，原煤样的临界温度在 50 ~ 60 ℃，干裂温度在 100 ℃左右；经阻化剂处理后的初次和二次氧化煤样，干裂温度均在 100 ℃左右。由图 3 可知，初次氧化煤样，在 60 ℃时 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 达到第 1 个拐点温度；在 100 ℃时达到第 2 个拐点温度。未经阻化处理的二次氧化煤样，第 1、2 个拐点温度分别为 70 ~ 80 ℃和

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

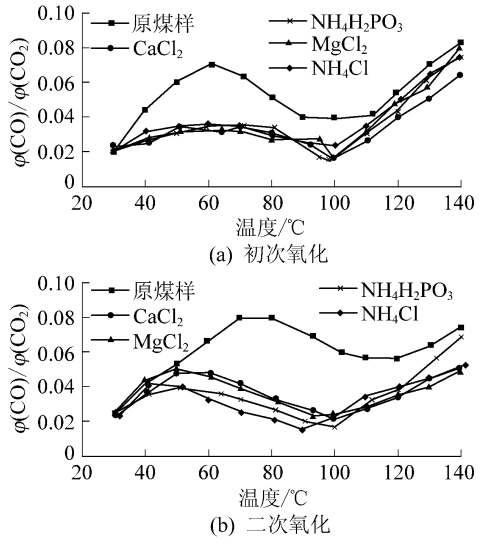

图 3　不同阻化剂处理后煤样氧化 $\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 变化

120 ℃。经 $CaCl_2$、NH_4Cl、$NH_4H_2PO_3$、$MgCl_2$ 四种阻化剂处理后的初次和二次氧化煤样，与原煤样相比，$\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 及拐点温度均降低，且二次氧化时降幅较初次氧化大。阻化率 E 为

$$E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: C_0、C_1 分别为原煤样和经阻化处理后的煤样在 30 ~ 140 ℃时的 CO 体积分数。

对试验数据进行处理，根据式(1)计算可得，不同阻化剂对煤的初次和二次氧化在 30 ~ 140 ℃时的平均阻化率，见表 1。

表 1　阻化剂对煤初次和二次氧化的平均阻化率

项目	平均阻化率/%			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	NH_4Cl	$NH_4H_2PO_3$
初次氧化	47.9	37.2	48.6	25.6
二次氧化	37.9	24.8	53.1	47.2

由表 1 可知: 在初次氧化过程中，阻化效果顺序依次为: $NH_4Cl > CaCl_2 > MgCl_2 > NH_4H_2PO_3$; 二次氧化过程中，阻化效果顺序为: $NH_4Cl > NH_4H_2PO_3 > CaCl_2 > MgCl_2$。采用 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 为阻化剂时，在初次氧化时的阻化效果高于二次氧化时的阻化效果; 当 NH_4Cl 和 $NH_4H_2PO_3$ 为阻化剂时，在初次氧化时的阻化效果低于二次氧化时的阻化效果。

在本试验条件下，由于漏风强度较小，且装煤的炉子底部铺有铁丝网起到均匀供氧作用，不考虑氧在水平方向的扩散速率，故可以认为氧浓度在水平方向分布均匀，主要沿中心轴方向发生变化。若近似认为炉子内温度分布均匀，入口风流为新鲜空气，按理想气体处理，则可得单位体积煤样的平均耗氧速率[15] V_{O_2} 为

$$V_{O_2} = \frac{QC_0}{V_m n} \ln \frac{C_0}{C_1} \tag{2}$$

式中: Q 为供风量，mL/min; V_m 为煤样体积，cm^3; n 为孔隙率; C_0 为进气口氧体积分数，取 21%; C_1 为出气口氧体积分数，%。

将实测煤温及氧浓度代入式(2)得出煤样在不同温度时的耗氧速率，如图 4 所示。

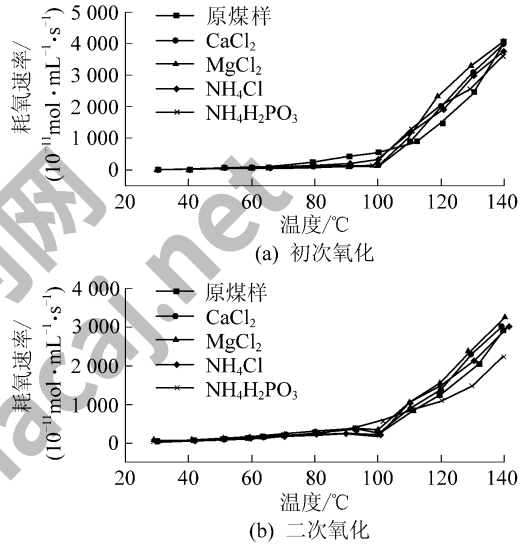

图 4　不同阻化剂处理后煤氧化耗氧速率

由图 4 可知: 对于初次和二次氧化的煤样经阻化剂处理后，在 30 ~ 103 ℃时，耗氧速率降低，说明阻化剂起到了阻化作用; 在 103 ~ 140 ℃时，耗氧速率反而升高，说明起到了促燃作用，主要是由于前期煤样含有一定量的外加水分，经过加热升温后，水蒸气的压力升高，导致碎小煤块进一步破碎，增加了煤样的比表面积，促进了煤氧复合作用，且经 $CaCl_2$、$MgCl_2$ 阻化后的耗氧速率高于 NH_4Cl、$NH_4H_2PO_3$ 阻化后耗氧速率，主要是因为 NH_4Cl、$NH_4H_2PO_3$ 分解产生的气体从煤样表面向外扩散，阻止了煤氧复合作用。

在 30 ~ 103 ℃时，煤样在二次氧化时的耗氧速率高于初次氧化的耗氧速率，主要是前期二次氧化时的比表面积增大，且含氧官能团增多，加速了煤氧复合作用; 103 ~ 140 ℃时，二次氧化的耗氧速率低于初次氧化耗氧速率，主要是二次氧化时含氧官能团增加的同时易于氧反应的官能团数量却减少。

(下转第 65 页)

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

结果,利用 Fluent 数值模拟软件模拟了磁窑沟煤矿 10202 工作面实际工作条件下采空区自燃三带的范围,得出了与现场实测较为吻合的结果。

2) 结合 10202 工作面特征,通过 Fluent 数值模拟软件分析了不同风量下采空区自燃三带的范围,结果发现工作面风量在 1 000 ~ 1 450 m^3/min 波动时,进风巷端氧化带的范围在 39 ~ 127 m,回风巷侧氧化带范围在 11 ~ 114 m,受供风条件影响较大。随风量的增加,氧化带的边界往采空区深部延伸,距工作面的距离也逐渐加大。随风量波动工作面风量对于进风巷侧、中部和回风巷侧的影响依次为: 回风巷侧>进风巷侧>采空区中部,而且回风巷远离工作面的边界较进风巷侧、采空区中部受风量影响大得多。

3) 通过对该工作面制定封堵防灭火技术措施并进行了相应的数值模拟,证明了高强复合发泡封堵防灭火技术措施适用于磁窑沟煤矿。同时,经数值模拟分析发现使用该封堵技术后可使采空区氧化带向工作面靠拢,并且在相同风量条件下进行封堵比未进行封堵时氧化带的宽度明显减小。

参考文献:

[1] 秦波涛,王德明. 矿井防灭火技术现状及研究进展[J]. 中国安全科学学报,2007,17(12): 80-85.

[2] 周心权. 煤矿采空区自燃防治和应急处置能力提高的建议[J]. 煤炭科学技术,2013,41(9): 151-153.

[3] 张政源. 综放工作面采空区自然发火因素模拟及防灭火措施[J]. 煤炭科学技术,2013,41(S1): 58-60,63.

[4] 杨永良,李增华,陈奇伟,等. 利用顶板冒落规律研究采空区自燃三带分布[J]. 采矿与安全工程学报,2010,27(2): 205-209.

[5] 王德明. 矿井火灾学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社,2008: 1-3.

[6] 杨胜强,徐　全,黄　金,等. 采空区自燃三带微循环理论及漏风流场数值模拟[J]. 中国矿业大学学报,2009,38(6): 769-773,788.

[7] 杨胜强,尹文萱,于宝海,等. 煤巷高冒区破碎煤体自然发火微循环理论分析[J]. 中国矿业大学学报,2008,37(5): 590-594.

[8] 马洪亮,周心权. 矿井火灾燃烧特性曲线的研究与应用[J]. 煤炭学报,2008,33(7): 780-783.

[9] 褚廷湘,杨胜强,于宝海,等. 实测采空区温度和气体成分的自然发火"三带"的研究[J]. 煤矿安全,2008,39(10): 7-10.

[10] 杨胜强,徐　全,黄　金,等. 采空区自燃"三带"微循环理论及漏风流场数值模拟[J]. 中国矿业大学学报,2009,38(6): 770-773.

[11] 李宗翔,许端平,刘立群. 采空区自然发火"三带"划分的数值模拟[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版,2002,21(5): 546-547.

[12] 朱　毅. 综放采空区抽采条件下漏风流场数值模拟研究[D]. 西安: 西安科技大学,2006: 47-51.

[13] 褚廷湘,杨胜强,于宝海,等. 近距离煤层采空区综合防灭火技术[J]. 煤矿安全,2009,40(1): 22-25.

[14] 文　虎. 综放工作面采空区煤自燃过程的动态数值模拟[J]. 煤炭学报,2002,27(1): 54-58.

(上接第 61 页)

3 结　论

经 $CaCl_2$、NH_4Cl、$NH_4H_2PO_3$、$MgCl_2$ 四种阻化剂处理后的煤样,在初次和二次氧化时,$\varphi(CO)/\varphi(CO_2)$ 及拐点温度均降低。经过对长焰煤初次和二次氧化过程分析,发现阻化剂对长焰煤具有先阻化后催化的作用,且不同阻化剂对长焰煤的初次氧化和二次氧化时的阻化效率不同。

参考文献:

[1] 马　威. 西庞煤矿复采工作面采空区浮煤自燃规律及防治技术研究[D]. 西安: 西安科技大学,2010.

[2] 金江涛,谭启明,丁福龙. 复采工作面自然发火的防治技术[J]. 煤矿安全,2006,37(7): 31-32.

[3] 刘朝文,张青松,陆　伟. 防灭火阻化剂的载体高性能泡沫的实验研究[J]. 矿业安全与环保,2009,36(5): 3-5.

[4] 吴宜勇,程普军,徐爱建,等. 采空区自然发火的综合防灭火控制技术[J]. 煤矿现代化,2009(S1): 36-38.

[5] 梁运涛,罗海珠. 中国煤矿火灾防治技术现状与趋势[J]. 煤炭学报,2008,33(2): 126-130.

[6] 陆　伟,李金亮,杨兴兵. 采用交叉点温度法对启封煤易复燃问题的研究[J]. 煤矿安全,2013,44(12): 230-233.

[7] 焦新明,王德明,仲晓星,等. 不同阻化剂对煤自燃临界温度影响的实验研究[J]. 煤炭工程,2012(2): 88-91.

[8] 单亚飞,王继仁,邓存宝,等. 不同阻化剂对煤自燃影响的实验研究[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版,2008,27(1): 1-4.

[9] 贺化平,韩志飞. 含不同阻化剂煤自燃的实验研究[J]. 中州煤炭,2009,12(10): 6-7.

[10] 刘文永,金永飞,邓　军,等. 水分对孟巴矿煤特征温度影响的实验研究[J]. 矿业安全与环保,2013,40(4): 1-3.

[11] 雷　丹,王德明,仲晓星,等. 水分对煤低温氧化耗氧量影响的研究[J]. 煤矿安全,2011,42(7): 28-31.

[12] 于　涛. 水分对煤炭自燃影响的试验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院,2007.

[13] 徐乐华,蒋承林. 煤的挥发分与瓦斯放散初速度的关系研究[J]. 煤矿安全,2011,42(7): 21-22.

[14] 邓　军,赵婧昱,张嬿妮,等. 陕西侏罗纪煤二次氧化自燃特性试验研究[J]. 中国安全科学学报,2014,24(1): 34-40.

[15] 文　虎,徐精彩,葛岭梅,等. 煤自燃性测试技术及数值分析[J]. 北京科技大学学报,2001,23(6): 499-501.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net