

防灭火稠化剂悬砂机理及应用

秦波涛, 王德明, 李增华

(中国矿业大学 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 江苏 徐州 221008)

摘要: 为解决我国西北地表因缺水少土引发的防灭火困难以及克服注砂防灭火存在的缺点, 研制出一种具有松散三维网状结构的防灭火稠化剂. 理论分析了该稠化剂的悬砂机理, 实验研究了该稠化剂的悬砂效果及流动特性. 结果表明, 该稠化剂的 pH 值和屈服应力对其悬砂能力影响很大, 悬砂过程是一个逐步凝胶化过程, 能大大降低山砂对管道的磨损和流动阻力, 便于井下长距离管道输送. 该稠化剂在神东补连塔煤矿得到了成功应用, 保障了该矿 31305 和 31306 综采工作面的安全开采和撤架.

关键词: 防灭火; 稠化剂; 凝胶; 稠化砂浆

中图分类号: TD753.2 **文献标识码:** A

Mechanism of the thickener suspending sand and its application

QIN Bo-tao, WANG De-ming, LI Zeng-hua

(State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: In order to solve the difficulty caused by lacking water and mud in mine fire control in the northwest area of China and overcome the shortcomings of pouring sand, a thickener with three-dimensional network structure was developed. The mechanism of the thickener suspending sand was analyzed in theory and the experiments on suspending sand effect and flow characteristic were studied. The results show that the pH value and the yield stress of the thickener influence its suspending sand ability, the suspending sand process is a stepwise gelation, it can reduce the pipeline surface wear and flow resistance and make for long-distance transportation in pipeline. The thickener was applied successfully at Bulianta Mine in Shendong and it ensured the safe exploitation and evacuating brackets at 31305 and 31306 working face.

Key words: mine fire control; thickener; gel; densified sand slurry

神东矿区煤层埋藏浅, 地表漏风严重, 煤炭自燃频繁发生, 如何有效地防治煤炭自燃, 实现安全高效开采, 一直是采矿界关注的重点. 目前国内外广泛采用黄泥或粉煤灰等注浆材料来防治矿井煤炭自燃, 这些材料成本低, 工艺简单, 防灭火效果较好, 但该矿区缺水少土, 也无粉煤灰资源, 不能用常规的灌浆(黄泥、粉煤灰)来防灭火; 但当地砂源丰富, 因此可以充分利用山砂来防灭火. 单纯的注砂很容易沉淀到管底造成堵管现象, 且对管道的磨损也相当严重. 此外, 砂子一旦脱水, 其对煤体的包裹效果会减弱, 影响防灭火效果.

一种用来防治煤炭自燃的悬砂稠化剂^[1-2], 能将悬砂稠化剂和山砂以任意比例充分混合, 使山砂完全

悬浮在液体中形成山砂稠化剂溶液, 然后经输送管道将其均匀喷洒覆盖在煤层上. 该稠化剂有很强的吸水能力, 并能将砂和水固结在一起而不易脱水, 很好地保持了井下环境和长时间的防灭火效果; 另外, 含有山砂稠化剂的砂水混合溶液在管道中流动时能形成减阻界面, 大大减缓了对管道的磨损, 同时也消除了堵管现象, 有利于进行长距离的管道输送, 便于现场大规模的应用. 砂浆稠化剂材料成本低, 且防灭火效果显著, 在砂源丰富的矿区具有广泛的适用性.

1 山砂的粒径分布

神东矿区地表砂源丰富, 地表一般堆积厚度为 10 ~ 20 m, 这为井下注砂防灭火材料提供了一种得天独厚的资源, 利用分样筛筛分, 对山砂粒径进行分析, 实验用量为 500 g, 结果见表 1.

从表 1 可以看出, 神东矿区山砂的颗粒较细, 粒径为 0.1 ~ 0.5 mm 的颗粒占总数的 92.4%, 粒径超过 0.5 mm 的只占 2.2%, 且颗粒的最大粒径也不超过 2 mm.

2 稠化剂悬砂机理分析

2.1 稠化剂悬砂的化学条件

采用自制的稠化剂溶液, 并取山砂若干, 溶液 pH 值的测量使用上海宇隆仪器有限公司生产的 PHB-1 型笔式酸度计. 如果自制的稠化剂溶液不加稀盐酸, 其 pH = 9.3, 为考察稠化剂在不同 pH 值下的悬砂量及悬砂效果, 进行 3 组对比实验 (悬砂量以山砂质量与稠化剂质量之比表示).

(1) 当稠化剂溶液 pH = 8.0 ~ 10.0 时, 溶液中无论悬砂量为多少, 都不能形成连续相凝胶, 山砂也不能完全悬浮. 这是因为当 pH 值较高时, 溶液中 OH^- 的存在不仅减弱了高分子间的桥联作用, 也不利于高分子链的舒展, 使凝胶的强度减弱, 导致溶液的黏度低.

(2) 在稠化剂溶液里缓慢添加 0.1 mol/L 的稀盐酸至 pH = 7.0 ~ 8.0 时, 当稠化剂溶液中悬砂量小于 1 时, 都能形成连续相凝胶, 山砂也能完全悬浮. 这是因为在 pH = 7.0 ~ 8.0 的条件下, 稠化剂溶液形成的三维网络结构较强, 弹性较好, 黏度较高, 因此具有较强的悬砂能力, 能形成稳定的稠化砂浆.

(3) 在稠化剂溶液里缓慢添加 0.1 mol/L 的稀盐酸至 pH < 7.0 时, 稠化剂溶液黏性很小, 溶液完全无悬砂能力. 这是因为当 pH < 7 时, 稠化剂溶液中出现大量 H^+ , 大量的 H^+ 会与稠化剂高分子结合产生白色絮凝状沉淀, 溶液黏度大大降低, 不能形成凝胶.

3 组对比实验表明, 稠化剂的悬砂能力对 pH 值比较敏感, 当 pH = 7.0 ~ 8.0 时, 具有较高的悬砂量, 形成砂浆稳定. 图 1 给出了不加稠化剂时山砂在水中的情况 (图 1 (a)) 和实验制备好的稠化砂浆 (pH = 7.5, 图 1 (b)). 同时, 根据前面的实验观察,

当稠化剂溶液 pH = 7.0 ~ 8.0 时, 溶液中随着山砂的逐步加入, 体系的黏度大幅度提高, 能形成优良稳定的砂浆; 如果砂量添加过多, 则有白色细微晶粒析出. 因此凝胶是在逐渐加砂的过程中形成的, 所以悬砂过程是一个逐步凝胶化过程. 这是因为山砂在溶液中能逐步析出 Ca^{2+} , 稠化剂大分子与 Ca^{2+} 发生交链, 其形式为 $-\text{CO}_2\text{CaO}_2\text{C}-$ ^[3], 由于相邻的链段间的 2 个羧基与 Ca^{2+} 产生离子架桥交联, 生成空间网络结构, 增大了分子体积和缠结作用, 使其形成三维网状结构, 限制了高分子的自由运动, 同时, 在分子链

表 1 神东矿区地表山砂的粒径分布

Table 1 Particle size distribution of the sand in Shendong mining area

颗粒直径/mm	质量/g	比例/%
<0.105 (>180 目)	27	5.4
0.105 ~ 0.175 (140 ~ 80 目)	178	35.6
0.175 ~ 0.250 (80 ~ 60 目)	192	38.4
0.25 ~ 0.50 (60 ~ 35 目)	92	18.4
>0.5 (<35 目)	11	2.2

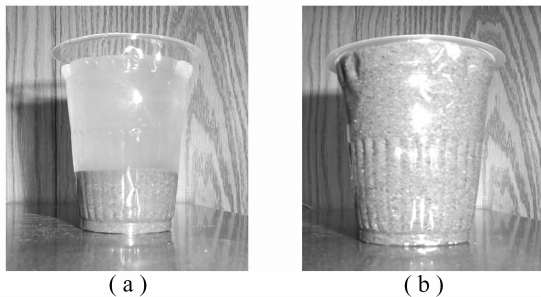


图 1 加稠化剂前后的化砂浆

Fig. 1 Sand slurry before and after adding thickener

段的形成过程中, 各链段多存在协同缔合作用, 这种作用使 Ca^{2+} 被束缚在分子链的缔合序列之间, 从而形成了凝胶性能。同时悬砂量是由稠化剂与 Ca^{2+} 的相互作用决定的, 当悬砂量越大, 溶液中 Ca^{2+} 浓度过高, 溶液体系中稠化剂高分子与钙生成了不溶于水的沉淀, 表现为析出白色细微晶粒。

2.2 稠化剂悬砂的力学条件

为了研究悬砂的力学条件, 需要考虑山砂在稠化剂中的沉降。首先研究最简单的情形, 即将单个山砂颗粒视为球体时, 考察其在稠化剂中的沉降问题。

如果发生沉降, 则稠化剂的黏度越大、山砂的颗粒越小时, 颗粒的沉降速度越小。设 v 为沉降速度, m/h , η 为稠化剂的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$, d 为山砂粒径, m 。当雷诺数 $Re < 1\ 000$, 根据斯托克斯阻力公式^[4], 颗粒受到的流体阻力 $F = 3\pi\eta dv$ 。

当颗粒的重力与阻力平衡时达到最大沉降速度 v_0 , 因颗粒的重力 $G = \rho_s g \pi d^3 / 6$, 则由 $G = F$ 可求得

$$v_0 = \frac{\rho_s g d^2}{18\eta}, \quad (1)$$

其中, ρ_s 为山砂密度, kg/m^3 。取 $\eta = 1.9$, $d = 2 \times 10^{-4}$, $\rho_s = 2.48 \times 10^3$, 代入式(1)中求得 $v_0 = 0.1 \text{ m/h}$ 。

但这样大的沉降速度对于悬砂过程是不能接受的。试验证明, 利用稠化剂制备的稠化砂浆可以保持长时间的不沉降, 所以, 稠化剂悬砂的主导因素并不是流体的黏度, 而是满足某种力学条件, 使砂浆在静置状态下维持山砂颗粒不发生沉降运动。

在三维网络凝胶化过程的基础上, 将稠化剂形成的凝胶视作软固体, 据此分析山砂颗粒与稠化剂的力学相互作用。

山砂颗粒仍然假设为球形, 则颗粒对其下部稠化剂流体起到挤压作用, 山砂颗粒对流体的挤压应力分布如图 2 所示, 其挤压应力为

$$\sigma_s = \frac{G}{A} = \frac{\rho_s g \pi d^3 / 6}{\pi d^2 / 2} = \frac{1}{3} \rho_s g d, \quad (2)$$

式中, A 为挤压面面积, 即球形颗粒的半球面积, m^2 。

对于神东矿区的山砂, 根据前面的分析测试结果, 神东矿区山砂的颗粒较细, $d = 0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$, 占总数的 92.4%, 颗粒的最大粒径为 2 mm。

此处取山砂颗粒粒度分布范围内的大值, $d = 0.5 \text{ mm}$, 由式(2)解得 $\sigma_s = 4.05 \text{ Pa}$ 。

根据前面分析, 悬砂稠化剂属于屈服假塑性流体, 对于屈服假塑性流体^[5], 存在一个屈服应力 τ_y 。山砂颗粒在流体如何运动, 主要取决于流体的屈服应力 τ_y 与 σ_s 之间的大小, 当屈服应力 $\tau_y > \sigma_s$ 时, 稠化剂以软固体的形态存在, 能够承受山砂颗粒施加的挤压应力, 稠化剂只发生有限的弹性变形, 并不发生相对运动, 宏观上即表现为山砂颗粒不沉降; 当 $\tau_y \leq \sigma_s$ 时, 砂粒就会下沉, 不符合悬砂条件。

因此, 稠化剂的屈服应力是否大于颗粒的挤压应力, 是能否悬砂的主要判据。对于该稠化剂, 当 $\text{pH} = 7.0 \sim 8.0$ 时, 实验测定其屈服应力为 7 ~ 10 Pa, 与前面的计算数值 4.05 Pa 相比, 其屈服应力 τ_y 远远大于山砂的挤压应力 σ_s , 完全可以用来悬砂。

3 稠化砂浆的流动阻力实验

在实验室利用自制的稠化剂 (按水砂质量比 3:1), 在注砂试验系统中进行了稠化砂浆的流动阻力实验, 形成的稠化砂浆如图 3 所示。实验的主要目的是测试稠化砂浆的水力坡度, 为现场工业设计提供依据。在实验系统中利用电磁流量计测量管道流量, 用 4 个压力传感器分别测量出口 1-2 段 ($\phi 100 \text{ cm}$, 35.87 m), 回流 3-4 段 ($\phi 125 \text{ cm}$, 38.2 m) 的流动阻力, 测试系统如图 4 所示, 测量结果见表 2。

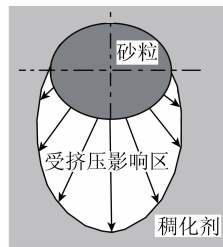


图 2 砂粒对流体的挤压应力分布

Fig. 2 Extrusion stress distribution between the sand particle and fluid



图3 模拟矿井注浆形成的稠化砂浆

Fig. 3 Densified sand slurry formed by simulation of mine pouring sand

表2 砂浆流量与压差的关系

Table 2 Relationship between press difference and sand slurry flow

流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	MPa			
	管道压差 ($\phi 100$)	管道压差 ($\phi 125$)	千米管道压 差($\phi 100$)	千米管道压 差($\phi 125$)
18.82	0.021 0	0.012 0	0.550	0.335
22.18	0.019 8	0.009 8	0.518	0.273
30.00	0.023 5	0.016 0	0.615	0.446
38.79	0.023 0	0.018 0	0.602	0.502

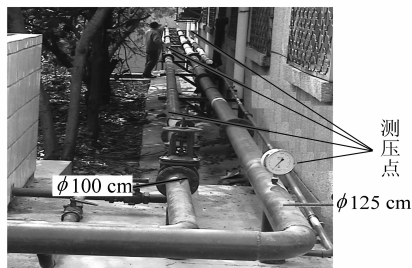


图4 稠化砂浆流动阻力测试系统

Fig. 4 System for measuring the flowing resistance of densified sand slurry

根据上述试验结果,采用 $\phi 100$ cm 管径的钢管,在砂浆流量为 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,每千米管道的压差为 0.615 MPa ,如果现场注浆线路长 4 km ,则流动阻力为 2.46 MPa ,考虑 20% 的局部阻力和富裕系数,需提供压力 2.952 MPa ;同等条件下采用 $\phi 125$ cm 管径的钢管,每千米管道的压差为 0.446 MPa , 4 km 管道的流动阻力为 1.784 MPa ,考虑局部阻力和富裕系数,需提供压力 2.142 MPa 。砂浆在实验过程中运行稳定,且实验结果表明现在的注浆泵是输送压力完全满足在输送几千米砂浆管路的要求。

4 应用实例

补连塔煤矿是神东矿区开发建设的特大型现代化骨干矿井之一,矿井实际生产规模为 $1\,000$ 万 t/a 。该矿 31305 工作面走向长度 $5\,000 \text{ m}$,工作面斜长 240 m ,煤层厚度 $5.2 \sim 5.5 \text{ m}$ 。该工作面从 2003 年 6 月投产,至 2004 年 4 月开采完毕。在开采过程中,自开采 300 m 后 CO 浓度就一直在 $200 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ 之间,最高曾达到 380×10^{-6} ,这充分说明该工作面发生了浮煤自热现象。邻近该采煤工作面的 31306 工作面正在准备投产开采,两工作面之间有厚度为 20 m 的隔离煤柱,沿工作面走向共有 93 个联络巷。为了确保 31305 和 31306 综采工作面的安全开采和撤架,很有必要对正在开采的 31305 采空区的自燃隐患进行治理。

4.1 注稠化砂浆位置的确定

注浆地点选择在距开切眼 $4\,136 \sim 4\,385 \text{ m}$ 之间的煤柱和联络巷。其中,在 18 联巷附近存在煤层断层。钻孔施工采用坑道钻机打钻,钻头直径选用 $\phi 75 \text{ mm}$,钻孔开孔位置距巷道底板 1.5 m ,角度为 $2 \sim 4^\circ$ 。打完钻孔后插入 $\phi 65 \text{ mm}$ 的套管,套管顶端焊接法兰盘,管长 2 m ,并用毛巾、聚氨酯进行封孔,封孔段长度 $> 1 \text{ m}$ 。本次施工设计了 4 个钻孔,如图 5 所示。

4.2 应用效果

采用稳定的稠化剂砂浆防治该矿井的煤炭自燃,在开采过程中根据情况及时打钻孔注稠化砂浆,保证开采过程中两工作面采空区 CO 的浓度始终维持在 20×10^{-6} 以下,取得了很好的应用效果,有效地防治了开采过程中的煤炭自燃,保障了 31305 和 31306

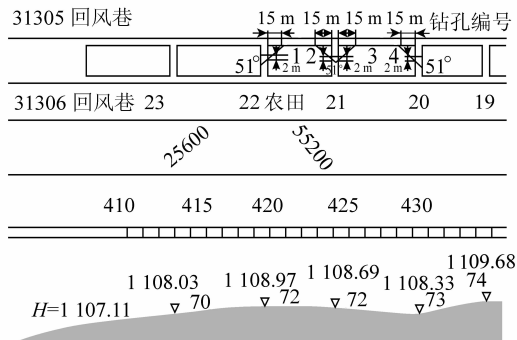


图5 井下注浆位置及钻孔布置

Fig. 5 Grouting and drilling points under mine

综采工作面的安全开采和撤架。

5 结 论

针对神东矿区防治煤炭自燃的需要, 经过反复试验, 成功研制出了绿色环保、保水性好、使用方便、价格低廉的矿井防灭火悬砂稠化剂。

(1) 分析了该稠化剂的悬砂的化学条件。该材料由于其独特的化学结构, 悬砂能力和悬砂量取决于溶液的 pH 值。逐渐加砂形成稠化砂浆的过程是一个逐步凝胶化过程; 当稠化剂溶液 $\text{pH} = 7.0 \sim 8.0$ 时, 能悬浮大量的山砂形成优良稳定的砂浆。

(2) 理论分析了该稠化剂的悬砂的力学条件。由于该稠化剂是具有剪切稀化特性的屈服假塑性非牛顿流体, 其屈服应力 τ_y 远大于山砂的挤压应力 σ_s , 稠化剂以软固体的形态存在, 能够承受山砂颗粒施加的挤压应力, 稠化剂只发生有限的弹性变形, 并不发生沉降, 从而能将山砂很稳定的悬浮起来形成稠化砂浆。

(3) 实验研究表明, 该稠化剂能大大地降低山砂对管道的磨损和流动阻力, 便于井下长距离管道输送。

(4) 稠化砂浆的热稳定性好, 防灭火效果显著, 制备工艺较简单, 目前已在神东矿区得到成功地应用, 很好地防治了该矿区的煤炭自燃。该稠化剂是一种新型的注砂防灭火材料。

参考文献:

- [1] 王德明, 李增华, 秦波涛, 等. 一种防治矿井火灾的绿色环保新材料的研制 [J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33 (2): 205 - 208.
Wang Deming, Li Zenghua, Qin Botao, et al. Development of a non-pollution material of environmental protection for mine fire control [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2004, 33 (2): 205 - 208.
- [2] Qin Botao, Wang Deming, Li Zenghua, et al. Production and properties of a thickener with ability of suspend sand [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2006, 16 (2): 115 - 118.
- [3] 黄来发, 洪文生, 黄 恺. 食品增稠剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 23 - 25.
Huang Laifa, Hong Wensheng, Huang Kai. Food thickener [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000: 23 - 25.
- [4] 卢寿慈. 工业悬浮液 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Lu Shouci. Industrial suspending fluid [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003.
- [5] 陈文芳. 非牛顿流体力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
Chen Wenfang. Non-newtonian behaviour hydrodynamics [M]. Beijing: Science Press, 1984.

山东将煤矿瓦斯超限视同事故处理

为了有效防范和遏制煤矿重特大瓦斯事故, 山东省政府安全生产委员会近日提出: 瓦斯超限就是事故, 一旦在隐患排查中发现瓦斯超限, 将予以责任追查。

山东省要求煤矿企业配备足够的瓦斯检查人员, 落实巡回检查和专人检查制度。在改变全矿井通风系统时, 必须由煤矿企业总工程师进行审批。监控中心必须能适时反映监控场所瓦斯的真实状态; 当瓦斯超限时, 能及时切断工作场所的电源, 停止采掘等生产活动。同时, 各煤矿必须制订瓦斯事故应急预案, 当瓦斯超限和各类异常现象出现时, 能迅速作出反应。

作为煤炭生产大省, 山东省非常重视安全隐患排查工作。山东省明确提出, 虽然并未造成现实中的安全事故, 但对于发现的重大事故隐患和严重违法生产经营行为均视同于事故, 对不及时加以整改的将进行严肃处理。

摘自“中国煤炭工业网”