八钼酸铵改性注浆充填料浆抑制煤自燃作用机理研究

吴　锐[1,2],邱炜平[2,3],郭志国[2,3,4],刘祥宇[1,2]

(1. 江西理工大学 矿业工程学院,江西 赣州　341000;2. 稀有金属资源安全高效开采江西省重点实验室,江西 赣州 341000;3. 江西理工大学 安全工程学院,江西 赣州　341000;4. 中国矿业大学 安全工程学院,江苏 徐州　221116)

摘要: 为解决传统煤矸石料浆因高温开裂、阻燃效率低而导致的煤矿采空区复燃难题,本文将一种高效阻燃抑烟剂八钼酸铵(AMM)引入煤矸石料浆体系,旨在揭示AMM改性料浆抑制煤自燃的作用机理. 通过注浆充填防灭火试验系统对比原煤、空白注浆煤、氯化镁(MAG)及AMM改性注浆煤在30～270 ℃氧化过程中的宏观燃烧特性;利用电子自旋共振及傅里叶变换红外光谱测试加入AMM前后煤中的自由基类型、浓度及表面官能团的变化. 结果表明:与7%MAG的改性料浆相比,添加5%AMM的改性料浆可使CO释放峰值浓度降低19.97%,其阻化率比MAG高11.78%;经料浆处理后的煤在氧化过程中g值、线宽及自由基浓度均低于原煤,AMM改性料浆抑制煤自燃效果强于MAG改性料浆;定量分析各煤的活性官能团在氧化过程中的变化规律,得出AMM的添加减少了煤分子中的含氧官能团(—OH,—C═O)的含量,抑制煤分子内部甲基侧链的断裂,有利于较稳定醚键的生成. 根据试验结果推断:在煤氧化过程中,AMM热分解生成MoO_3,促进分子间的交联反应形成保护性炭层,阻断含氧自由基进一步生成R—OH,而生成较稳定化合物结构,相应的减少可燃性气体CO生成,从物理化学方面抑制煤自燃,实现了AMM强化煤矸石浆液防灭火的作用.

关键词: 阻化剂;八钼酸铵;煤矸石料浆;注浆充填;煤自燃;防灭火

中图分类号: TD 75+2　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1000-1964(2026)02-0514-12

Study on the mechanism of ammonium octamolybdate-modified grouting filling slurry in inhibiting coal spontaneous combustion

WU Rui[1,2], QIU Weiping[2,3], GUO Zhiguo[2,3,4], LIU Xiangyu[1,2]

(1. School of Resources & Environment Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China; 2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Safe and Efficient Mining of Rare Metal Resource, Ganzhou, Jiangxi 341000, China; 3. School of Safety Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China; 4. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract: To address the challenge of coal mine goaf reignition caused by high-temperature cracking and low flame-retardant efficiency in traditional coal gangue slurry, this study introduces ammo-

收稿日期: 2025-11-02　　**修回日期:** 2026-01-05　　**DOI:** 10.13247/j.cnki.jcumt.20250492

基金项目: 国家自然科学基金项目(52264018);江西省自然科学基金面上项目(20242BAB25246);江西理工大学研究生创新资助项目(XY2025-S103)

第一作者: 吴　锐(1987—),男,江西省兴国县人,副教授,博士生导师. E-mail: wurui@jxust.edu.cn

通信作者: 郭志国(1988—),男,江西省都昌县人,副教授,硕士生导师. E-mail: gzg2016@ustc.edu.cn

引用格式: 吴　锐,邱炜平,郭志国,等. 八钼酸铵改性注浆充填料浆抑制煤自燃作用机理研究[J]. 中国矿业大学学报,2026,55(2):514-525.

WU Rui, QIU Weiping, GUO Zhiguo, et al. Study on the mechanism of ammonium octamolybdate-modified grouting filling slurry in inhibiting coal spontaneous combustion[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2026, 55(2): 514-525.

nium octamolybdate (AMM), a highly effective flame-retardant and smoke-suppressing agent, into the coal gangue slurry system. The aim is to elucidate the mechanism by which AMM-modified slurry inhibits coal spontaneous combustion. Through grouting backfill fire prevention and extinguishing test systems, the macroscopic combustion characteristics of raw coal, blank grouted coal, magnesium chloride (MAG), and AMM-modified grouted coal were compared during oxidation at 30—270 ℃. Electron spin resonance and Fourier transform infrared spectroscopy were employed to analyze changes in free radical types, concentrations, and surface functional groups in coal before and after AMM addition. Results indicate: Compared to 7%MAG-modified slurry, 5%AMM-modified slurry reduces peak CO release concentration by 19.97%, exhibiting an inhibition rate 11.78% higher than MAG. After slurry treatment, raw coal showed lower g-values, line widths, and radical concentrations during oxidation, demonstrating stronger self-ignition suppression by AMM-modified slurry than MAG-modified slurry. Quantitative analysis of active functional group changes during oxidation revealed that AMM addition reduced oxygen-containing functional groups (—OH, —C═O) in coal molecules, inhibited internal methyl side-chain cleavage, and promoted formation of more stable ether bonds. Based on experimental results, it is inferred that during coal oxidation, AMM thermally decomposes to form MoO_3, promoting intermolecular cross-linking reactions to create a protective carbon layer. This blocks the further generation of oxygen-containing radicals into R-OH, instead forming more stable compound structures. Consequently, the production of combustible CO gas is reduced, inhibiting coal spontaneous combustion from a physicochemical perspective. This achieves the enhanced fire prevention and extinguishing effect of AMM-modified coal gangue slurry.

Key words: retardant; ammonium octamolybdate; coal gangue slurry; grouting and filling; coal spontaneous combustion; fire prevention and suppression

煤矿采空区和矸石山自燃是威胁矿山安全和生态环境的重大难题[1-2]. 我国煤矿自燃灾害年均直接经济损失超50亿元,其中矸石山自燃和采空区复燃占比高达40%以上[3-5]. 为实现煤矸石的大规模、资源化、无害化处置,以煤矸石料浆注浆为核心的充填技术因固废利用率高、成本低等优势被广泛应用[6]. 然而,煤矸石料浆在高温环境下易发生体积收缩和结构开裂,导致氧气渗透通道形成,大幅降低阻燃性能[7]. 因此,研究如何提升矸石料浆的注浆充填防灭火的阻燃性能对于煤矿安全具有重要意义.

注浆充填防灭火技术是煤矿防灭火常用的技术手段之一[8]. 其主要以煤矸石为充填骨料,按比例与水混合制成特定浓度的煤矸石浆液,然后通过地面钻孔注入到井下易自燃空间,以达到防灭火作用[9]. 近年来,国内外学者对注浆充填防灭火技术进行了大量研究. 文献[7]将聚磷酸铵用于注浆充填防灭火,探明了不同条件下矸石料浆的热稳定性,评估了掺外加剂矸石料浆的氧化稳定性,结果表明聚磷酸铵显著降低了CO和CO_2气体含量,且气体含量随外加剂掺量增加而减小,实现了矸石料浆防灭火特性强化调控. 文献[10]研究了采空区高位钻孔注浆防灭火浆液扩散特性,发现浆液扩散半径在采空区垂直扩散过程中逐渐增加,且存在峰值,而浆液浓度峰值点在底板扩散过程中不会随时间产生明显改变,通过现场应用证明试验规律一致. 文献[11]提出采用注浆防灭火技术,通过设计注浆系统、选择注浆材料、计算注浆参数等方法进行,从而达到防止煤层自燃的目的. 文献[12]以五虎山煤矿010910工作面为例,通过注浆防灭火技术分析其对采空区遗煤注浆防灭火效果,研究发现注浆后CO气体浓度不断降低,防灭火效果明显,能够确保采空区遗煤安全回采. 然而,上述研究主要针对料浆本身在煤自燃方面的应用及其性能研究,关于改性充填料浆对煤自燃作用机理方面的研究鲜见.

八钼酸铵(AMM)作为一种性能优异的高效阻燃抑烟剂,在阻燃材料上的研究有巨大的潜力,被国内外学者广泛研究用于塑料、橡胶、涂料等领域,是一种具有良好预防煤自燃效果的综合性灭

火材料[13-15]. AMM 主要的阻燃抑烟原理是通过自身热分解产物催化形成保护性炭层而减少烟雾释放，而煤矸石料浆在高温环境下易发生体积收缩和结构开裂，这层覆盖层可以隔绝氧气与煤的接触，阻止煤的进一步氧化和燃烧，增强煤矸石料浆的阻燃性能[15-17]. 基于此，本文将 AMM 引入煤矸石料浆体系，通过注浆充填防灭火试验平台，探究不同加热温度对煤矸石料浆采空区注浆后煤的氧化产物变化特征，利用电子自旋共振(ESR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等试验，明晰八钼酸铵强化煤矸石料浆注浆充填防灭火效果及机理，为八钼酸铵在类似矿山注浆充填防灭火中的应用提供理论依据.

1 试验流程

1.1 样品准备

试验所用煤矸石和煤取自于神东煤炭集团乌兰木伦煤矿，将其封存好立即送往实验室. 通过颚式破碎机及分样筛对煤块和煤矸石进行破碎和筛分处理，将煤矸石破碎按一定粒径占比重组形成适用于煤矿井下注浆充填的煤矸石骨料，以备试验时使用，煤矸石粒径组成见表 1. 阻化剂八钼酸铵 AMM(GR 级)来自洛阳钼业公司，氯化镁 MAG(AR 级)来自国药化学试剂公司.

表 1 煤矸石粒径组成

Table 1 Particle size distribution of coal gangue

(单位：mm)

粒径	1～3	0.5～<1	0.25～<0.5	0.15～<0.25	0.075～<0.15	<0.075
占比	20%	5%	10%	15%	27%	23%

筛取选好的煤矸石 9 kg 和煤 10 kg，煤矸石分成 9 份，煤分成 10 份，每份各 1 kg. 粗煤矸石颗粒与细煤矸石颗粒混合均匀，然后添加适量的水在搅拌机中搅拌 10 min，获得均质的煤矸石注浆充填料浆. 制备 9 份质量分数为 68% 的煤矸石料浆，其中 8 份分别添加质量分数分别为煤矸石量的 1%，3%，5%，7% 的 AMM 和 MAG，1 组空白料浆，制备好后立即开展试验. 详细试验系统见图 1.

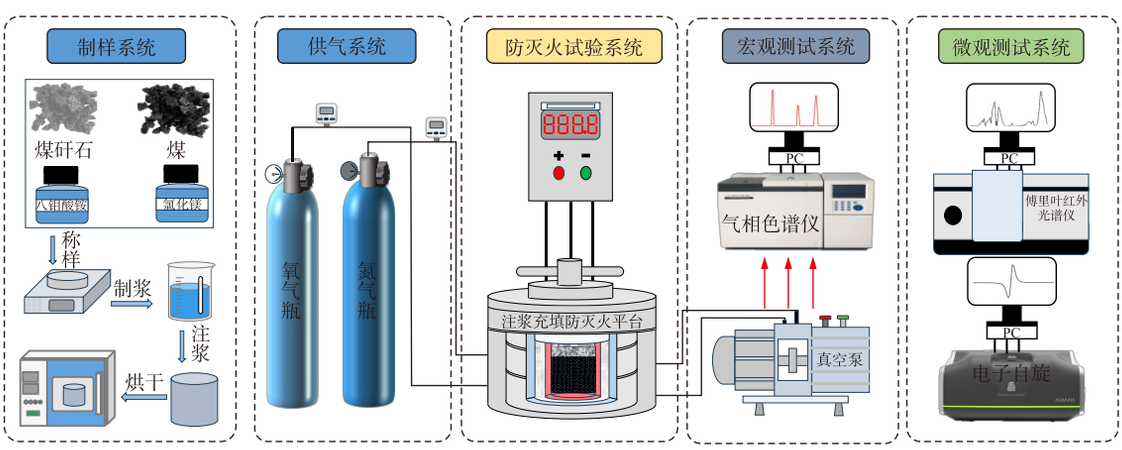


图 1 注浆充填防灭火试验系统

Fig. 1 Grouting and filling fire suppression test system

1.2 煤氧化性测试

煤氧化性研究的原理主要是通过测定煤在不同温度下与氧气反应时的气体产物(主要为 CO_2 和 CO)，进而确定其氧化反应的速率和程度[18]. 煤的氧化反应会释放出大量的热量，这些热量可以促进煤进一步与氧气反应，并形成连锁反应，导致煤的氧化过程加速，当达到其自燃温度时，将会发生自燃[19-20].

注浆充填煤氧化性测试步骤如下：1)将原煤放入注浆充填防灭火试验平台内胆中，注入制备好的煤矸石料浆，待其真空阴干后进行下一步操作；2)将试样放入程序升温反应釜中，用真空泵对其进行抽真空处理；3)预设起始温度为 30 ℃，以 0.5 ℃/min 的升温速率进行升温，按 1∶4 的流量分别同时通入 O_2 和 N_2，每隔 15 ℃用气袋采集气样，终止温度设为 270 ℃；4)利用气相色谱仪对其气体组分进行检测；5)将检测处理后的数据与标准气样进行对比分析.

1.3 电子自旋共振(ESR)测试

本试验所采用电子自旋共振波谱仪 SPINSCAN X，用于测定各组煤氧化过程中活性基团的变化规律. 取 5 mg 各组氧化后的煤样用精

度为 0.1 mg 的天平进行称量，并将其放入内径为 4 mm 的石英管内；在磁场中设置电子自旋共振波谱仪测试参数（中心磁场强度 335 mT、微波频率 9.46 GHz、扫描时间 60 s），然后通过网络将电子自旋共振波谱仪与计算机之间建立联系，运行特定的 e-SPINOZA 软件可测得各组氧化煤的 ESR 谱图.

1.4　傅里叶红外光谱（FTIR）测试

红外光谱仪可以通过检测样品在红外光区的吸收光谱，从微观上识别样品中存在的化学键和官能团的变化情况，为探究 AMM 改性注浆充填料浆抑制煤自燃的微观机理提供依据[21-22]. 试验前，对测试参数进行设置，光谱范围为 400～4 000 cm^{-1}，光谱分辨率为 4.0 cm^{-1}，扫描次数为 64 次/s. 取 1 g 各组氧化后的煤分别与 KBr 按照 1∶100 的质量比放到玛瑙研钵中研磨 4～5 min，放入压片模具中，在压片机施加 3 MPa 左右的力持续 50 s 得到一个透光性良好的薄片，然后将制备好的薄片放入傅里叶变换红外光谱仪中并用空白的 KBr 压片作为背景进行扫描，以消除背景对光谱质量的影响，在配套的分析软件中便可以得到煤的红外光谱图.

2　结果分析

2.1　气相色谱分析

在煤的低温氧化过程中，CO 和 CO_2 通常用于表征煤氧化反应的程度，CO 作为指标性气体之一，其体积分数的变化可直观地反映阻化剂对煤氧复合反应的抑制程度[23]. 为寻求阻化剂（AMM 和 MAG）在强化采空区注浆充填料浆防灭火效果应用方面的最优质量分数，通过气相色谱仪对原煤、空白注浆煤、MAG 改性注浆煤和 AMM 改性注浆煤氧化过程产生的 CO 体积分数进行分析，得到的 CO 体积分数随氧化温度变化规律如图 2 所示.

由图 2 可以看出，不同质量分数阻化剂处理过的注浆煤及空白注浆煤与原煤 CO 体积分数变化规律大致相同，CO 体积分数随着温度的升高而逐渐升高，在 30～90 ℃低温氧化阶段，CO 生成量不多，增长较为平稳，这主要是由于煤与氧发生化学吸附生成煤氧络合物，生成 CO 的裂解反应非常微弱；而当氧化温度高于 90 ℃，煤体便处于加速氧化状态，CO 体积分数呈指数级上升，这充分说明温度上升为煤体自然氧化反应提供了能量，促使煤的大分子结构开始剧烈热解和氧化，进而生成大量的 CO 气体. 所用注浆煤与原煤相比，在煤氧化过程中 CO 体积分数均有不同程度降低，证明试验所用料浆对煤自燃反应进程均有一定的抑制作用. 其中，MAG 改性注浆煤随着质量分数的增加，CO 总体产生量逐渐降低，说明在 1%，3%，5% 和 7% 这 4 种质量分数中，7% 为 MAG 最优质量分数；当 AMM 质量分数高于 5% 或低于 5% 时，CO 释放量越高，说明 5% 为 AMM 最优质量分数.

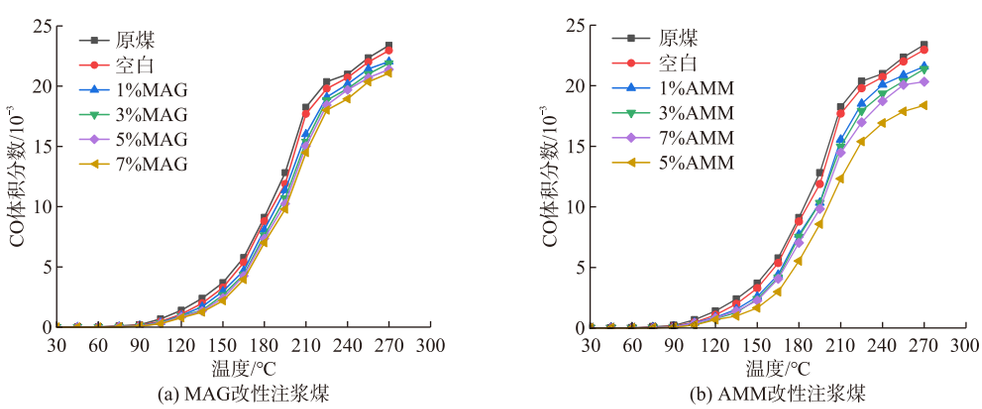


图 2　各组煤处理前后 CO 体积分数随温度变化规律

Fig. 2　Variation in CO volume fraction with temperature before and after coal treatment for each group

在阻化处理前后 CO 释放量的差值与未阻化处理时放出的 CO 体积分数的百分比称为阻化率. 阻化率可作为评价阻化剂阻化效果的指标，阻化率越大，阻化效果越好[24]. 为进一步对比 AMM 与 MAG 和空白料浆的阻化效果，将对各阻化煤的阻化率和耗氧速率进行分析.

$$W=\frac{A_1-A_2}{A_1}, \tag{1}$$

式中：W 为阻化率，%；A_1 为空白注浆煤 CO 释放量总和，10^{-6}；A_2 为阻化剂改性注浆煤 CO 释放量总和，10^{-6}.

由式(1)计算得出,5%MAG改性料浆阻化率为8.19%,而5%AMM改性料浆阻化率为19.97%,由此可以判断出2种阻化剂的阻化效果不同,并且AMM的阻化率比MAG高11.78%.宏观上,5%AMM对煤自燃抑制效果优于7%MAG.

煤在氧化过程中会消耗氧气,耗氧速率反映了煤的氧化速率[25],通过式(2)计算煤的耗氧速率如图3所示.

$$v(O_2)=\frac{Q\cdot\varphi_1(O_2)}{V}\cdot\ln\frac{\varphi_1(O_2)}{\varphi_2(O_2)},\qquad(2)$$

式中:$v(O_2)$为耗氧速率,mol/(m·s);Q为供风量,mol/cm^3;V为炉体体积,cm^3;$\varphi_1(O_2)$,$\varphi_2(O_2)$分别为炉体进口和出口的氧气体积分数,%.

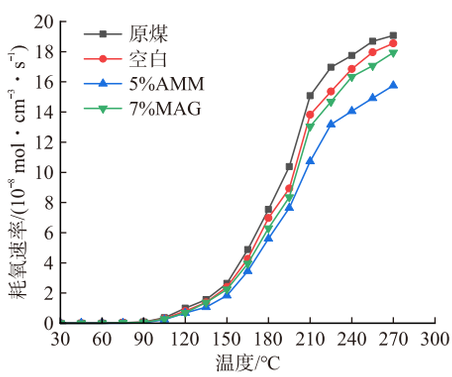


图3 耗氧速率

Fig. 3 Oxygen consumption rate

由图3可知,煤的耗氧速率随着氧化温度的逐渐升高整体呈指数增长趋势;氧化温度低于90 ℃时,由于煤氧化反应速度较慢,对氧气需求量较少,所以耗氧速率较为平缓;当氧化温度高于90 ℃时快速增长,说明CO急剧增多,所需氧气也急剧增加.对比发现,AMM改性注浆煤的耗氧速率无论是在低温阶段,还是煤在高于90 ℃快速氧化阶段,较原煤、空白注浆煤和MAG改性注浆煤,对煤自燃都具有很好的阻化效果.宏观上,进一步验证了AMM改性注浆充填料浆在抑制煤自燃防灭火效果方面优于煤矿常用阻化剂.

2.2 ESR分析

ESR测试可以分析煤中不成对电子之间的能量交换,进而观察煤中自由基的变化趋势[26].基于上节对阻化剂质量分数的优选及宏观上阻化效果的比对,从微观方面对比分析质量分数为5%的AMM和7%的MAG在强化采空区注浆充填料浆的防灭火效果,对原煤、空白注浆煤、MAG及AMM处理过的注浆煤在不同温度(30,90,150,210,270 ℃)氧化处理下的ESR谱图进行分析,如图4所示.对比不同氧化温度下各煤图谱峰高,注浆煤峰高均比原煤要低,说明3种料浆均能影响煤的自由基反应进程,进而一定程度上抑制煤自燃.

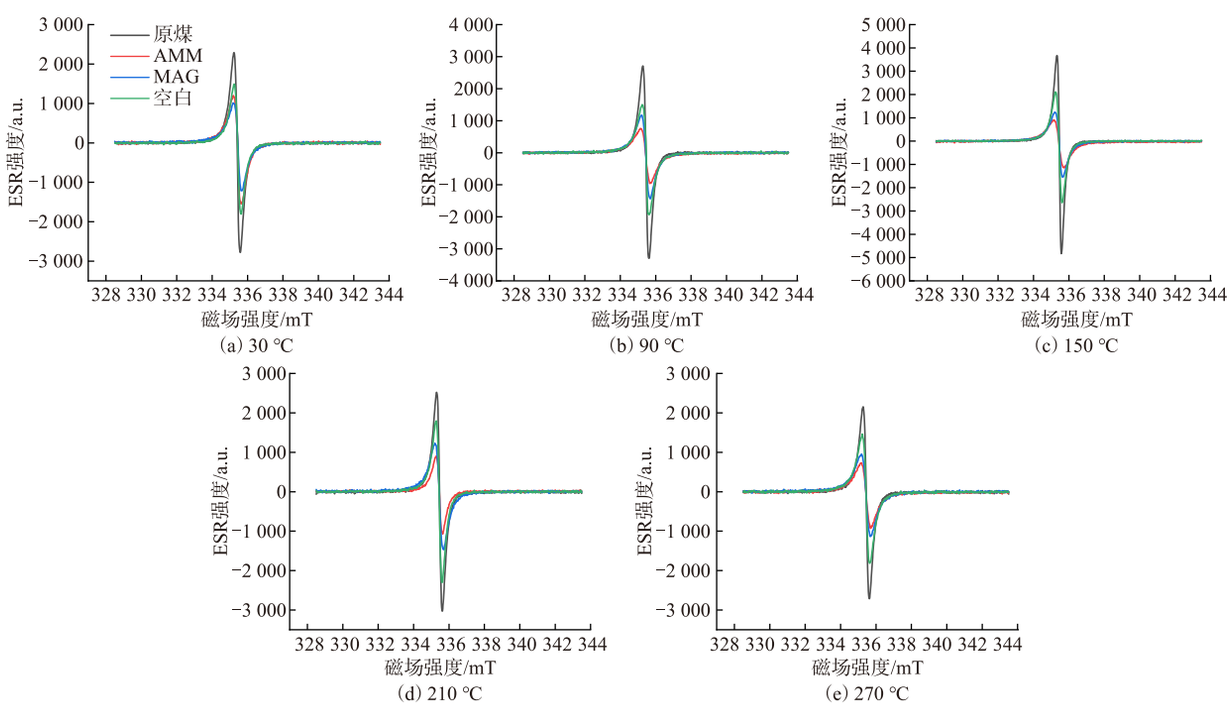


图4 各组煤在不同氧化温度下的ESR图谱

Fig. 4 ESR spectra of coal samples at different oxidation temperatures

为了进一步更精确地对比分析AMM和MAG改性注浆充填料浆抑制煤自燃防灭火效果，通过定量分析g因子、线宽及计算自由基浓度来研究煤氧化规律．g因子代表煤中自由基的类型，g值越高，煤中自由基的种类就越多[27]．各煤g因子变化规律如图5a所示，4种煤的g因子变化规律随着氧化温度的增加而上升，这说明温度的升高为煤分子内部自由基转变提供了所需要的能量，促进了煤分子侧链发生断裂，从而产生了新的自由基种类，且注浆煤的g值均小于原煤，证明3种料浆均对煤氧化有一定抑制作用，而空白料浆处理过的煤g值变化与原煤相差不大，所以空白料浆对煤内部氧化抑制能力相对较弱．其中，在90～210 ℃的加速氧化温度区间，空白注浆煤、MAG处理以及AMM改性注浆煤的g值均稳步增长，g值变化不大，说明此温度区间的氧化过程对煤自由基种类的影响较小，而在210～270 ℃的氧化温度区间，4种煤的g值与低温氧化条件下的g值相比均迅速增高，这是因为煤在此温度区间处于剧烈氧化阶段，而AMM改性注浆煤的g值变化幅度均小于空白注浆煤和MAG改性注浆煤，说明AMM改性料浆对煤自由基种类影响较大，生成了更多稳定的芳香烃自由基，减少了活跃的杂原子自由基，能够更好地抑制煤自燃．

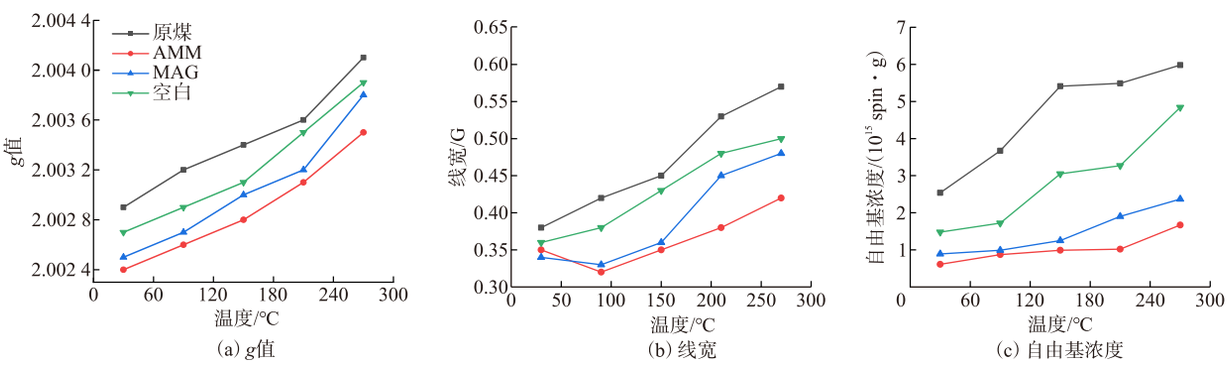


图5　各组煤在不同氧化温度下的ESR谱图的参数

Fig. 5　Parameters of ESR spectra for coal samples at different oxidation temperatures

线宽（又称吸收峰宽度，DH），单位为高斯（G），线宽代表自由基与煤微晶结构之间的能量交换，反映了煤自由基链式反应的剧烈程度[28]．各煤的线宽变化规律如图5b所示，线宽大小随温度变化表现为原煤＞空白注浆煤＞MAG注浆煤＞AMM注浆煤，可知3种料浆对煤中自由基的反应均有一定的抑制作用．且在氧化过程中，3种煤的线宽总体表现为随温度升高而逐渐增大，线宽增加表明温度升高可促进煤氧结合不断产生自由基，使未成对电子间的相互作用增强．当氧化温度从30 ℃升高至270 ℃时，AMM改性注浆煤的线宽增加幅度较小，说明随着氧化温度的升高，AMM改性注浆煤的自由基链式反应程度最低．

通过式(3)计算各煤在不同氧化温度下自由基浓度变化如图5b所示．

$$C_x=\frac{H_p(\Delta H_p)^2C_0}{H_0(\Delta H_0)^2}, \tag{3}$$

式中：C_x和C_0分别为煤和标准样品的自由基浓度，10^{15} spin·g；ΔH_p，ΔH_0为煤和标准样品一次微分的ESR波谱的峰高度；H_p，H_0为煤和标准样品的ESR波谱的峰宽度．

4种煤在氧化升温过程中自由基浓度变化趋势基本相同，均随着氧化温度的升高呈上升趋势，这是由于煤分子热解裂解和氧化反应加剧生成新的自由基．原煤自由基浓度在30～90 ℃之间缓慢增长，此时煤处于缓慢氧化阶段；氧化温度为150～210 ℃时，自由基浓度显著上升，这是因为脂肪烃侧链断裂生成大量活性自由基；270 ℃快速达到峰值，自由基链式反应失控．而空白注浆煤和MAG改性注浆煤自由基浓度在30～90 ℃范围内氧化升温阶段缓慢上升，这是因为煤矸石浆液中水灰分含量较高，浆液物理覆盖煤表面，隔绝氧气，而当氧化温度在270 ℃时，自由基浓度都接近原煤水平，说明空白浆液在高温条件下脱水开裂，氧气加速扩散，而MAG改性注浆煤自由基浓度总体低于空白注浆煤，说明MAG改性注浆煤对自由基反应的影响要强于空白注浆煤，AMM改性注浆煤在30～150 ℃时的增长趋势与空白注浆煤和MAG改性注浆煤相似，说明未分解的AMM物理覆盖煤表面，隔绝氧气．在210～270 ℃时，AMM

改性注浆煤的自由基浓度增长幅度较小，趋于稳定，自由基的稳定浓度可以反映由于分子上存在较大的芳环或分子中某些原子或基团的接近而导致的稳定自由基的数量[29]，说明AMM热分解生成的Mo·间接捕获煤中活性自由基，致使煤中自由基数量趋于稳定．在整个升温过程中，自由基浓度的大小总体表现为AMM改性注浆煤＜MAG改性注浆煤＜空白注浆煤＜原煤，这说明空白料浆、MAG改性料浆和AMM改性料浆对煤中自由基的数量和反应均有一定影响，但AMM改性注浆煤的自由基浓度始终低于MAG改性注浆煤．综上所述，5%AMM改性料浆不论是从宏观上CO的产生或者是微观方面自由基生成的抑制效果都显著优于7%MAG改性料浆．

2.3 FTIR分析

FTIR图谱是通过测量样品在红外辐射下的吸收和散射光谱来获得的，图谱中的每个峰代表了样品中特定官能团或结构的振动频率和强度[30]．为进一步揭示AMM改性料浆抑制煤自燃微观阻化机理，通过分析这些峰的位置和强度，了解各组煤的化学结构和组成特征，由红外光谱测试得到各组煤的红外光谱官能团归属曲线如图6所示．

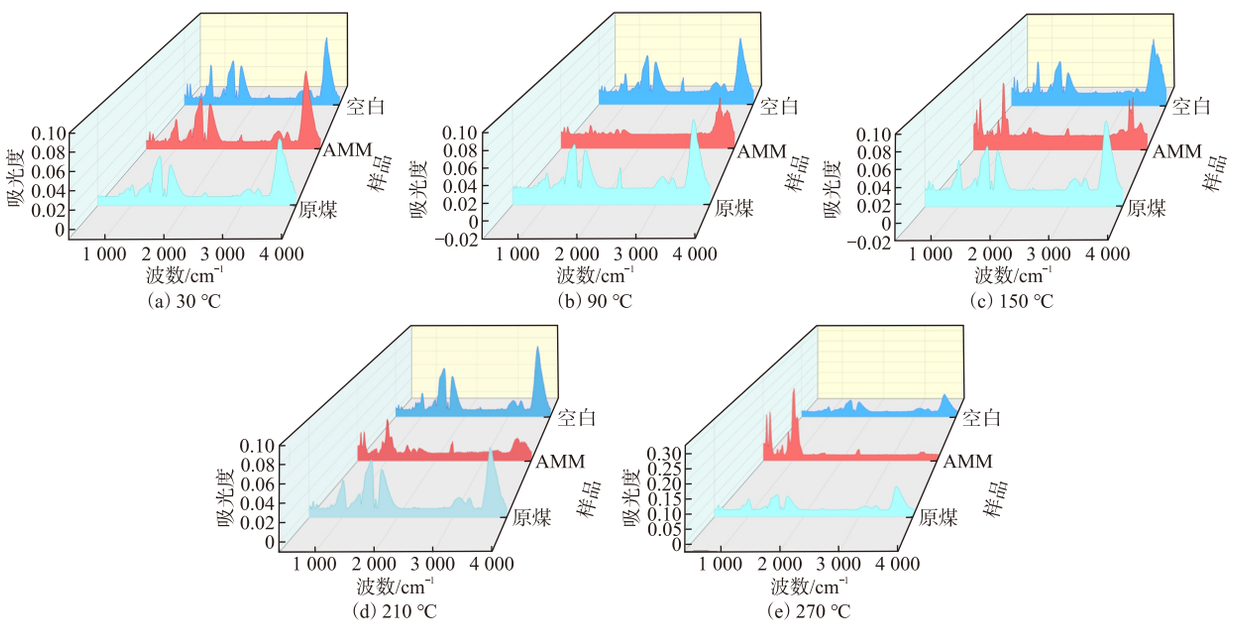


图6 各组煤的红外光谱官能团归属曲线

Fig. 6 Infrared spectral functional group assignment curves for each coal group

从图中可以直观地看出，不同波长对应的煤红外吸收峰强度存在明显差异，说明煤的红外吸收峰主要集中在400～1 900 cm^{-1}和3 000～4 000 cm^{-1}这2个区间．为了定量分析煤中各种官能团的变化情况，采用傅里叶退卷积的处理方法[31]，对各组煤活性官能团在不同温度下对应的各个伸缩振动区间进行峰拟合．通过整理数据，得到各组煤的各个官能团伸缩振动峰的峰面积变化情况，如图7所示．

图7a显示了各组煤的—OH峰面积随温度变化的规律，由图可知原煤—OH含量随着温度上升出现先增加后减少的趋势，这是由于煤在氧化初期，其表面的活性基团如甲基、亚甲基等与氧气反应生成醇羟基或酚羟基，此时，—OH含量逐渐增加，随着氧化反应的进行，氧化初期生成的—OH会进一步被氧化生成其他含氧官能团，导致—OH含量下降．相比之下，AMM改性注浆煤和空白注浆煤—OH含量则是随着温度上升而减少，AMM注浆煤和空白注浆煤—OH含量在30 ℃时均高于原煤，原因在于初始料浆中含有水，释放出游离的—OH．温度为30～90 ℃时，料浆中的水分不断受热蒸发，—OH含量迅速下降；150 ℃时，空白注浆煤—OH含量与原煤相当，进一步说明空白浆体结构开裂，从而导致氧气渗透通道形成，大幅降低阻燃性能；当温度达到150 ℃之后，AMM改性注浆煤的—OH含量明显低于空白注浆煤和原煤，这表明AMM受热分解生成的MoO_3中Mo·与—OH配位，通过配位钝化原本活跃的—OH，使其无法轻易与R—O·反应生成R—OH，显著降低煤表面—OH浓度．

图7b中显示了甲基与芳香环特征峰的相对面积比随温度变化的规律，其比值均随温度的升高

呈先减后增的趋势，这是由于低温阶段，煤中—CH_3等脂肪侧链与氧气结合生成各种含氧官能团导致其含量相对于稳定芳香骨架快速消耗，但随着煤的热分解反应继续进行，煤中—CH_3含量已基本消耗完全，煤内部分子结构重组生成—CH_3侧链，其生成速率远大于消耗速率，导致—CH_3含量相对于稳定芳香骨架快速增加．而AMM改性注浆煤和空白注浆煤—CH_3与芳香环特征峰的相对面积比值均比原煤高，说明料浆对煤氧化反应均有一定抑制作用．此外，在氧化温度为90 ℃时，AMM改性注浆煤中—CH_3与芳香环特征峰的相对面积比值较原煤和空白注浆煤低，结合—OH含量变化，说明AMM催化脂肪链抢先交联脱氢，阻断CH_3进一步生成醇羟基．图7c中AMM改性注浆煤中的醚键含量在210 ℃之后快速增加，说明AMM的添加，有利于较稳定醚键的生成．

图7d中显示了各组煤的—C═O含量随温度变化规律，3种煤—C═O含量呈现较大差异，原煤—C═O含量随温度上升而上升，说明煤在氧化过程中一直存在—C═O生成．由于空白注浆煤和AMM改性注浆煤中含有大量水分子，氧气无法与煤分子接触，氧化反应受阻，—C═O含量在整个氧化过程中一直低于原煤．其中，AMM改性注浆煤在210 ℃时—C═O含量较原煤和空白注浆煤明显降低，说明AMM分解生成的MoO_3催化—C═O脱羧消耗—C═O而生成稳定化合物．

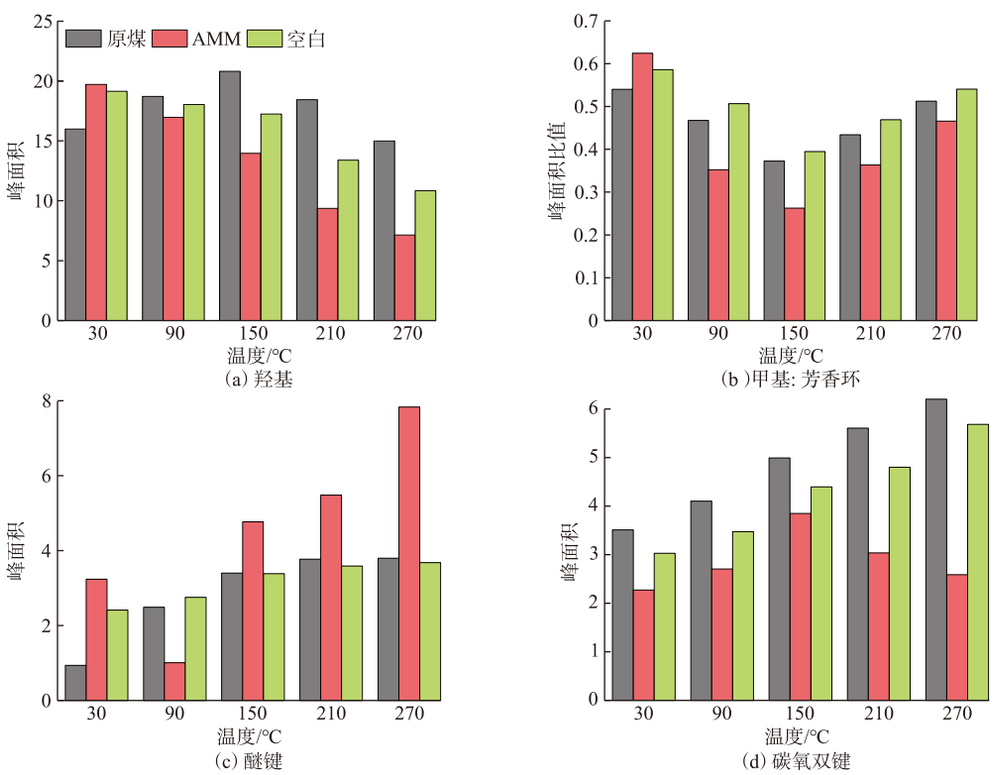


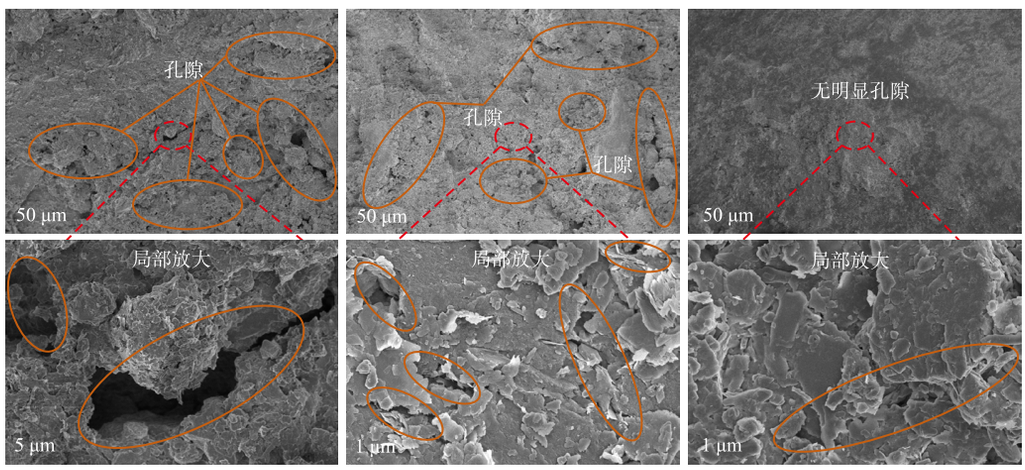
图7　煤样官能团峰面积或峰面积比值随温度的变化

Fig. 7　Changes in functional group peak area or peak area ratio of coal samples with temperature

2.4　防灭火机理分析

煤是以缩合芳环为主体，并带有许多侧链、杂环和官能团的有机大分子结构[32]．煤自燃主要是由煤与氧气的复合作用放出热量而引起的链式反应，其过程主要经历了物理、化学吸附、形成中间过渡产物、产物分解4个阶段，只要阻断其中一个环节，就能达到有效防治煤自燃的目的[33]．空白注浆煤样、经MAG及AMM处理的注浆煤样在270 ℃氧化处理后的扫描电镜(SEM)微观图如图8所示，空白注浆煤样表面存在大量不规则的孔隙与裂隙，孔径大小不均，大孔隙和裂隙明显；经MAG处理的注浆煤样的表面孔隙与裂隙数量相对减少，大孔隙被填充；相比之下，经AMM处理的注浆煤样表面几乎无明显大孔隙和裂隙，孔隙率较经MAG处理的注浆煤样更低，且局部高倍图像显示，该覆盖层呈现出较为致密的片层状特征．结合羟基、甲基等官能团变化规律推测在煤氧化过程中，AMM热分解生成MoO_3，通过促进分子间的交联反应生成稳定化合物，从而形成保护性炭层隔绝氧气与煤的接触，阻止煤的进一步氧化和燃烧，同

时,由于料浆表面的水具有蒸发吸热降温作用,使煤在低温环境中难以积聚热量,进而导致煤的温度无法上升,无法达到更多活化官能团所需的温度条件,从而中断了煤自燃过程,实现抑制煤自燃的效果.



(a) 空白注浆煤样 (b) MAG处理的注浆煤样 (c) AMM处理的注浆煤样

图 8 270 ℃氧化后注浆煤样的扫描电镜图像

Fig. 8 Scanning electron microscope image of grouted coal sample after oxidation at 270 ℃

煤氧化过程中生成含碳自由基(R·)和含氧自由基(R—O—O·,R—O·和HO·),这些自由基会加速煤自燃体系反应速率[27]. AMM热分解生成的MoO_3通过阻断R—O·进一步生成R—OH,而生成较稳定化合物结构,使得煤自燃反应体系中的含碳和含氧活性自由基数量大幅减少,引起煤体含氧化合物含量减小,相应地减少煤自燃指标气体CO的生成,从而实现了化学阻化的作用,有效地抑制了煤自燃. AMM改性料浆对煤氧化过程的防灭火机理如图9所示.

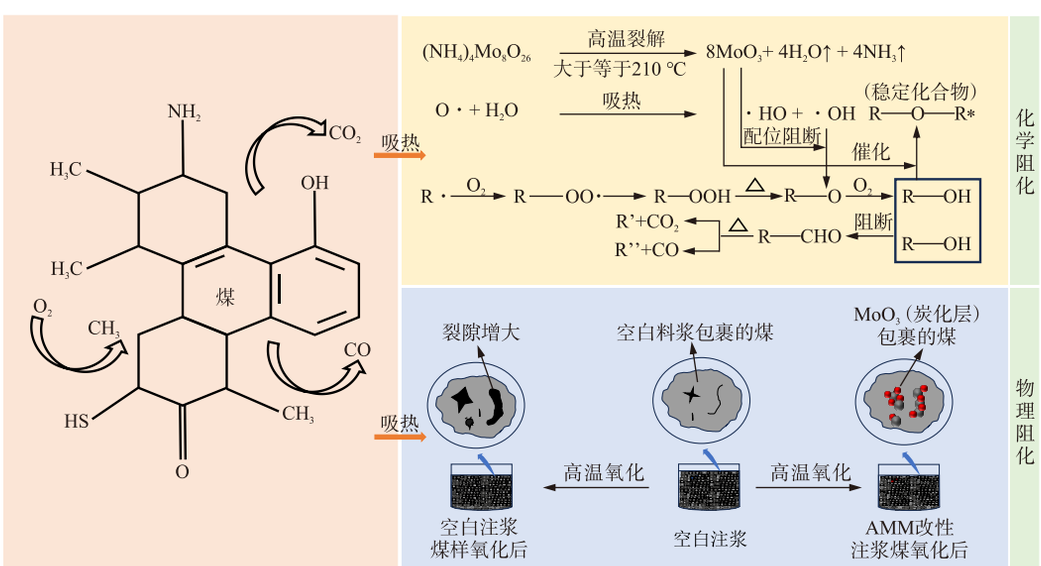


图 9 AMM改性料浆对煤氧化过程的防灭火机理

Fig. 9 Mechanism of fire suppression in coal oxidation processes by AMM modified slurry

2.5 应用与前景分析

本研究通过试验表明八钼酸铵(AMM)改性充填料浆能够显著减少煤自燃指标气体CO的产生,并在抑制煤氧化过程中自由基种类的产生方面有积极的作用. 其通过热分解生成MoO_3,一方面促进交联反应形成保护性炭层,物理隔绝氧气与煤体的接触;另一方面通过阻断含氧自由基R—O·进一步生成R—OH,而生成较稳定化合物结构,大幅减少CO指标气体的生成. AMM作为改性阻化剂,其成本是影响大规模应用的因素之一. 已有研

究发现添加褪黑素[34]、二苯胺[35]和谷胱甘肽[36]等抗氧化剂能捕获煤中活性自由基，中断自由基链式反应以达到防治煤自燃的效果，而抗氧化剂成本远高于AMM. AMM对比煤矿常用阻化剂MAG，其成本较MAG高，在1%，3%，5%和7%这4种质量分数中，添加5%AMM防治煤自燃效果优于添加7%MAG，增加MAG的添加量对防治煤自燃效果可能会有所提升，但AMM与MAG的阻化机理决定其长期经济性. MAG仅依赖结晶水吸热与物理覆盖，存在显著的复燃风险，可能引发包括停产整顿、应急抢险及火灾事故等的高隐性成本；而AMM通过热分解生成MoO_3，在形成致密覆盖层的同时，阻断煤氧化链式反应中的含氧自由基，能够实现从物理覆盖到化学抑制的阻化机理，从而大幅提升阻化效果的持久性与可靠性. 这种特性可减少潜在灾害处置支出，因此，在注浆充填防治煤自燃的技术路径中，AMM具有独特的性能与成本平衡优势，其在降低风险、保障生产连续性等方面创造的长期价值，使其成本效益优于MAG和抗氧化剂.

未来可研究AMM与无机盐类、高分子凝胶等复合阻化材料，研发适应不同煤层条件的改性料浆，从而达到AMM成本与性能的平衡；同时，结合现代智能监测与预警技术，构建基于温度与气体浓度反馈的智能注浆工艺. 需指出的是，井下复杂的水文地质条件可能影响充填料浆的留存与作用持久性，AMM的长期经济效益需通过现场实际应用进一步评估. 总体而言，AMM不仅为注浆充填防治煤自燃提供了新阻化材料选项，其固废利用和高效改性防治煤自燃的技术路径更为矿山固废处置与煤自燃灾害防治提供理论依据，对推进绿色矿山建设与矿山安全保障具有重要意义.

3　结　论

1) 加入不同质量分数的MAG和AMM后，煤样CO释放量均随氧化温度升高呈先缓慢而后急剧增加的现象，其中，添加5%AMM的改性料浆可使CO释放峰值浓度降低19.97%，其阻化率比MAG高11.78%.

2) ESR谱图及谱参数表明，料浆处理后的煤在氧化过程中g值、线宽及自由基浓度均低于原煤，料浆在抑制煤氧化过程中自由基种类的产生方面有积极的作用，其中，AMM改性料浆抑制效果强于MAG改性料浆.

3) 通过定量分析活性官能团在氧化过程中的变化规律，AMM的添加减少了煤分子中的羟基、甲基以及碳氧双键的含量，生成稳定芳香化合物和较稳定醚键，对煤中活性基团的反应均有较好的抑制作用.

4) 在煤氧化过程中，AMM热分解生成MoO_3，通过促进分子间的交联反应形成保护性炭层隔绝氧气与煤的接触，阻止煤的进一步氧化和燃烧，同时，料浆表面的水通过吸热降温，属于物理阻化作用；AMM热分解生成的MoO_3通过阻断R—O·进一步生成R—OH，而生成较稳定化合物结构，大幅减少煤自燃反应体系中的含碳和含氧活性自由基数量，使煤体含氧化合物含量减小，相应地减少煤自燃指标气体CO的生成，从而实现了化学阻化的作用，有效地抑制了煤自燃.

参考文献：

[1] LIU C D, ZHANG R, WANG Z X, et al. Research on the fireextinguishing performance of new gel foam for preventing and controlling the spontaneous combustion of coal gangue[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(38): 88548-88562.

[2] BAI G X. Study on thermodynamic characteristics and heat transfer method of uncontrolled fire in coal mine gangue mountain spontaneous combustion based on system dynamics[J]. Computational Intelligence and Neuroscience, 2022, 2022: 5953322.

[3] LIU Y, WEN H, CHEN C M, et al. Research status and development trend of coal spontaneous combustion fire and prevention technology in China: A review [J]. Acs Omega, 2024, 9(20): 21727-21750.

[4] 邵振鲁，张会松，邓　榕，等. 自燃煤矸石山火区表面温度场三维重构与实践[J]. 煤田地质与勘探，2024，52(11)：12-23.
SHAO Zhenlu, ZHANG Huisong, DENG Rong, et al. Three dimensional reconstruction and application of surface temperature fields in spontaneously ignited coal gangue mountain fire areas[J]. Coalfield Geology and Exploration, 2024, 52(11): 12-23.

[5] 杨峰峰，王海晖，苏伟伟，等. 采空区自燃危险区域判识与防控技术研究综述[J]. 煤矿安全，2023，54(6)：66-75.
YANG Fengfeng, WANG Haihui, SU Weiwei, et al. Review of research on identification and prevention technologies for spontaneous combustion hazard zones in abandoned mine areas[J]. Coal Mine Safety, 2023, 54(6): 66-75.

[6] 朱 磊,古文哲,袁超峰,等.煤矸石浆体充填技术应用与展望[J].煤炭科学技术,2024,52(4):93-104.
ZHU Lei,GU Wenzhe,YUAN Chaofeng,et al. Application and prospects of coal gangue slurry filling technology[J]. Coal Science and Technology,2024,52(4):93-104.

[7] WU R,LIU X Y,WANG S,et al. Study on the fire prevention and extinguishing performance of ammonium polyphosphate-reinforced coal cangue slurry for goaf groutingand filling[J]. Fire,2025,8(6):213.

[8] LU Y,WU X Y,GU W X,et al. Study on the preparation and characteristics of thickened slurry to prevent coal spontaneous combustion[J]. Fuel,2024(373):132322.

[9] PAN H,XIE S R,GU W Z,et al. Research on key parameters and engineering experiments of coal gangue slurry filling technology[J]. Applied Sciences,2025,15(10):5475.

[10] 王立杰,王继仁,张 勋,等.采空区高位钻孔注浆防灭火浆液扩散特性研究[J].中国安全科学学报,2019,29(10):71-77.
WANG Lijie,WANG Jiren,ZHANG Xun,et al. Study on the diffusion characteristics of grouting slurry for fire prevention and extinguishing in high-level drilled holes of abandoned mine areas[J]. Journal of China Safety Science,2019,29(10):71-77.

[11] ZHANG M M. Application of coal seam grouting to prevent and extinguish fire technology in Fusheng coal mine[J]. IOP Conference Series:Earth and Environmental Science,2021,859(1):012020.

[12] 彭荣富,万祥云,贾 炳,等.五虎山煤矿010910工作面复合采空区注浆防灭火效果分析[J].煤矿安全,2020,51(4):133-136.
PENG Rongfu,WAN Xiangyun,JIA Bing,et al. Analysis of grouting effectiveness for fire prevention and extinguishing in the composite goaf of working face 010910 at Wuhu mountain coal mine[J]. Coal Mine Safety,2020,51(4):133-136.

[13] XU J L,LI C S,et al. Influence of ammonium octamolybdate on flame retardancy and smoke suppressionof PVC matrix flame retardant composites[J]. International Polymer Processing,2022,37(3):316-328.

[14] SUO T T,ZHAO Y Z,WANG Y Z,et al. Chemical bridging of ammonium octamolybdate and silica for highly efficient smoke suppression of polyvinyl chloridebased composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2025,190:108650.

[15] KE Q N,ZHENG Y Q,YANG R J. Hybridization of rare earth metal hydroxide with phosphomolybdic acid hydrate as an effective substitute for ammonium octamolybdate in flexible polyvinyl chloride composite applications[J]. Polymer Degradation and Stability,2025,240:111455.

[16] XU P F,LUO Y F,ZHANG P K. Interfacial architecting of organic-inorganic hybrid toward mechanically reinforced,fire-resistant and smoke-suppressed polyurethane composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2022,621:385-397.

[17] LI D,LU Z H,DU X L,et al. Flame retardancy and smoke suppression of molybdenum trioxide doped magnesium hydrate in flexible polyvinyl chloride[J]. Polymers for Advanced Technologies,2020,31(9):2108-2121.

[18] 詹 平,雷昌奎,程仁辉.煤自燃氧化过程气体温度非线性特征及预测研究[J].煤矿安全,2025,56(8):59-68.
ZHAN Ping,LEI Changkui,CHENG Renhui. nonlinear characteristics and prediction of gas temperature in coal spontaneous combustion oxidation processes[J]. Coal Mine Safety,2025,56(8):59-68.

[19] CHAO J K,WEI S,SHEN L,et al. Oxidation and spontaneous combustion characteristics of particulate coal under stress - heat - gas interactions[J]. Science of the Total Environment,2024,947:174567.

[20] WU M Q,LI H T,WANG L,et al. Combustion characteristics and dynamic mechanisms of pre-oxidized coal under force-thermal synergistic conditions[J]. Fuel,2025,397:135407.

[21] 郝盼云,孟艳军,曾凡桂,等.红外光谱定量研究不同煤阶煤的化学结构[J].光谱学与光谱分析,2020,40(3):787-792.
HAO Panyun,MENG Yanjun,ZENG Fangui,et al. Quantitative study of the chemical structure of coal of different rank using infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2020,40(3):787-792.

[22] 许红英,苗梦露,陈 鹏.复合阻化剂抑制煤自燃的红外光谱实验研究[J].矿业安全与环保,2019,46(4):40-44.
XU Hongying,MIAO Menglu,CHEN Peng. Experimental study on infrared spectroscopy of composite retarders suppressing coal spontaneous combustion[J]. Mining Safety and Environmental Protection,2019,46(4):40-44.

[23] LI P R,YANG Y L,ZHAO X H,et al. Spontaneous combustion and oxidation kinetic characteristics of

alkaline-water-immersed coal. [J]. Energy, 2023, 263: 126092.

[24] 孟祥宁,梁运涛,郭宝龙,等.卤盐阻化剂对煤自燃阻化作用的定量识别及机理[J].煤炭科学技术,2024,52(6):132-141.
MENG Xiangning, LIAGN Yuntao, GUO Baolong, et al. Quantitative identification and mechanism of halide inhibitors in preventing coal spontaneous combustion [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52 (6): 132-141.

[25] ZOU L Y, YANG W J, ZHAO Q X, et al. Research on self ignition characteristics and prediction indices of pulverized low rank coal under different oxygen concentrations[J]. Natural Resources Research,2022, 31(2): 897-911.

[26] TENG M, MA B B, ZHAI X W, et al. Study on the mechanism of slow-release antioxidant inhibitor in inhibiting coal spontaneous combustion[J]. Fuel, 2025, 391: 134823.

[27] XUE D, HU X M, DONG H, et al. Examination of characteristics of antioxidation compound inhibitor for preventing the spontaneous combustion of coal [J]. Fuel, 2022, 310: 122160.

[28] 高　飞,蒲锌格,贾　喆.抗氧化剂硫辛酸抑制煤自燃效果及机理研究[J].中国矿业大学学报, 2024, 53(3): 534-545.
GAO Fei, PU Xinge, JIA Zhe. Study on the effect and mechanism of antioxidant alpha lipoic acid in inhibiting coal spontaneous combustion [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2024, 53 (3): 534-545.

[29] ZHAO X N, ZHU H W, XU H G, et al. Changes in the free radical concentration and carbon structure of cokeduring the coal coking process[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, 192: 107312.

[30] 梁文勖,韩志鹏,付　巍.西山矿区煤层煤结构的FTIR特征研究[J].煤矿安全, 2025, 56(4): 82-89.
LIAGN Wenxu, HAN Zhipeng, FU Wei. FTIR characteristics of coal seam structures in the xishan mining area [J]. Coal Mine Safety, 2025, 56 (4): 82-89.

[31] 郭志国,杨雨润,郑彪华,等.热力耦合效应下深部氧化煤自燃行为特征研究[J].安全与环境学报, 2025, 25(5): 1724-1731.
GUO Zhiguo, YANG Yurun, ZHENG Biaohua, et al. Study on the characteristics of spontaneous combustion behavior of deeply buried oxidized coal under ther-mal coupling effects [J]. Journal of Safety and Environment, 2025, 25(5): 1724-1731.

[32] 姜　峰,孙雯倩,李珍宝,等.复合阻化剂抑制煤自燃过程的阶段阻化特性[J].煤炭科学技术, 2022, 50(10): 68-75.
JIANG Feng, SUN Wenqian, LI Zhenbao, et al. Stage specific inhibition characteristics of composite inhibitors in the process of coal spontaneous combustion[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(10): 68-75.

[33] WANG X N, WANG L, LI W D, et al. Experimental and simulation study of inert gas mixture inhibiting coal spontaneous combustion[J]. Scientific Rports, 2024, 14(1): 4305.

[34] XUE D, HU X M, DONG H, et al. Examination of characteristics of anti-oxidation compound inhibitor for preventing the spontaneous combustion of coal [J]. Fuel,2022,310: 122160.

[35] JIN J Y, HE C Y, SHEN W M, et al. Study on the microcosmic mechanism of inhibition of coal spontaneous combustion by antioxidant diphenylamine [J]. Journal of Molecular Structure, 2023, 1294: 136357.

[36] 高　飞,贾　喆,常江楠,等.还原型谷胱甘肽对煤中活性结构的抑制机理研究[J].中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 667-679.
GAO Fei, JIA Zhe, CHANG Jiangnan, et al. Inhibition mechanism of glutathione on the active structure in coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 667-679.

（责任编辑　沈　菊　仝　腾）