

中文引用格式:李竞境,鲁义,邵淑珍,等. 防治煤自燃的水合相变材料热学及阻燃特性研究[J]. 中国安全科学学报,2025,35(12): 164-171.

英文引用格式:LI Jingjing, LU Yi, SHAO Shuzhen, et al. Study on thermal and flame retardant properties of hydrated phase change materials for preventing coal spontaneous combustion[J]. China Safety Science Journal, 2025, 35(12): 164-171.

防治煤自燃的水合相变材料热学及阻燃特性研究^{*}

李竞境¹, 鲁义^{**1, 2, 3}教授, 邵淑珍¹, 施式亮¹教授, 史正景⁴, 余波⁵

(1 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2 地下空间防火防爆材料与装备湖南省工程研究中心, 湖南 湘潭 411201; 3 火灾爆炸防控与应急技术湖南省普通高等学校重点实验室, 湖南 湘潭 411201; 4 中煤新集能源股份有限公司技术中心, 安徽 淮南 232000; 5 国电建投内蒙古有限公司 察哈素煤矿, 内蒙古 鄂尔多斯 017209)

中图分类号: X936

文献标志码: A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2025.12.0064

基金项目: 国家自然科学基金资助(2022QB06801, 52374200, 52274196, 52174180)。

【摘要】 为有效抑制采空区煤自燃氧化进入加速阶段, 以十二水硫酸铝铵和七水硫酸镁为原料, 制备性能稳定、储热量大的水合相变材料(PCM); 通过差示扫描量热试验、固流转换试验、程序升温试验、红外光谱试验、隔热试验及微观分析等手段, 分析材料的热学性能、固流转换的驱动机理、储热性及阻化性能。结果表明: 所研发材料的相变温度为 66.8 °C, 相变潜热为 300.708 J/g, 升温过程中具有较低的比热容; 其融化时间随温度升高呈指数型下降, 融化后可形成较为致密的覆盖膜; 当材料添加量为 15% 时, 阻化率达到 41%; 在 500 °C 热源条件下, 材料厚度为 30 mm 时, 有效隔热时间可达 65 min。

【关键词】 煤自燃; 水合相变材料(PCM); 阻化; 隔热; 红外光谱

Study on thermal and flame retardant properties of hydrated phase change materials for preventing coal spontaneous combustion

LI Jingjing¹, LU Yi^{1, 2, 3}, SHAO Shuzhen¹, SHI Shiliang¹, SHI Zhengjing⁴, YU Bo⁵

(1 School of Resource & Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Hunan Xiangtan 411201, China; 2 Hunan Engineering Research Center for Fire and Explosion Prevention Materials and Equipment in Underground Spaces, Xiangtan Hunan 411201, China; 3 Key Laboratory of Fire and Explosion Prevention and Emergency Technology in Hunan Province, Xiangtan Hunan 411201, China; 4 Technical Center of China Coal Xinji Energy Co., Ltd., Huainan Anhui 232000, China; 5 Chahasu Coal Mine, Guodian Construction Investment Inner Mongolia Energy Co., Ltd., Ordos Inner Mongolia 017209, China)

Abstract: To effectively suppress the transition of coal spontaneous combustion oxidation in goaf areas into the accelerated stage, a stable and high-heat-storage PCM was prepared using ammonium aluminum sulfate dodecahydrate and magnesium sulfate heptahydrate as raw materials. Through differential scanning

^{*} 文章编号: 1003-3033(2025)12-0164-08; 收稿日期: 2025-06-30; 修稿日期: 2025-09-21

^{**} 通信作者: 鲁义(1986—), 男, 江西新干人, 博士, 教授, 主要从事煤自燃与瓦斯灾害防治方面的研究。E-mail: luyijx@163.com。

calorimetry tests, solid-liquid transition tests, programmed heating tests, infrared spectroscopy, thermal insulation tests, and microscopic analysis, PCM thermal properties, the driving mechanism of solid-liquid transition, heat storage capacity, and coal oxidation inhibitory performance were studied. The test results show that the developed material has a phase transition temperature of 66.8℃, a latent heat of phase transition of 300.708 J/g, and a relatively low specific heat capacity during the heating process. The melting time exhibits an exponential decrease with increasing temperature, and a dense covering film forms after melting. When the material is added at a mass fraction of 15%, the inhibitory rate reaches 41%. Under a 500℃ heat source, with a material thickness of 30 mm, the effective thermal insulation time reaches 65 minutes.

Keywords: coal spontaneous combustion; hydrated phase change materials (PCM); inhibition; insulation; infrared spectra.

0 引言

煤炭是我国重要的基础能源与工业原料,对国家经济发展起着至关重要的作用^[1]。据统计,我国超过 70%的煤矿受煤自燃隐患困扰,而煤炭自燃引起的火灾又对自然环境造成严重的污染^[2]。因此,有效预防煤层自燃,是保障矿区防火安全、降低危害程度最重要的措施。目前,向采空区注入防火材料是防治该灾害最有效的技术手段之一。

为更有效地防控煤自燃,学者们开展了广泛研究。然而,现有方法存在诸多局限,例如:浆液与泡沫的流动性普遍较差;凝胶则易因水分流失而失效;惰性气体的效果又容易受到井下漏风条件的影响^[3]。而煤在低温氧化阶段的放热和换热能力在煤火发展的早期阶段起着关键作用,因此,控制低温阶段煤氧化放热尤为重要。相变材料作为储能材料^[4],可以吸收或释放大量的潜热,若研制出一种材料,使相变温度控制在煤自燃的临界温度附近,在其相变的过程中可以吸收煤体热量,从而封闭煤块间空隙,抑制煤进入加速氧化阶段。竹永健^[5]研制了一种膨胀石墨基水合盐相变材料,可实现该材料的低放热。肖力光^[6]通过二氧化硅制备出相变热稳定性较好的材料。崔传波^[7]研究出温敏胞衣阻化剂,能够保证复合材料型温敏胞衣阻化剂在使用过程中不被破坏。但以上材料的性能较为单一性,存在用量大、寿命短、不能及时释放阻化芯材等缺点。

鉴于此,文中以 60~80℃为煤自燃的临界温度,通过相变温度、储热性能、绿色环保等因素,寻找符合条件的水合相变材料(Hydrated Phase Change Materials, PCM)。当达到相变温度时,材料发生相变附着在采空区碎煤裂隙表面并渗透到煤块孔隙内

部,减少与氧气的接触,以此来有效抑制煤自燃升温。

1 PCM 热学及阻燃特性试验

1.1 PCM 的制备

对比生活中常见的无机水合盐,根据选择条件综合考虑,确定将七水硫酸镁和十二水硫酸铝铵作为原材料。根据文献[8],开展试验,表征二者不同质量比的混合物性能和结构,确定当十二水硫酸铝铵的添加量为 57.6%时,相变温度及相变潜热最符合试验需求。PCM 制备方法如图 1 所示。

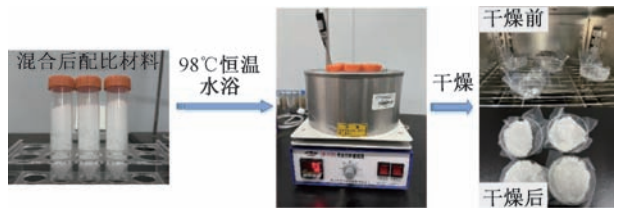


图 1 PCM 制备流程

Fig. 1 Preparation process of hydrated phase change material

1.2 试验方法及条件

1) 热物理性能测试。采用差示扫描量热仪分析材料的相变温度、潜热和比热容等热物理性参数,测试温度为 25~180℃,升温速率为 10℃/min^[9]。

2) 固流转化试验。采用集热式恒温加热水浴锅,设定 60、65、70、75、80、85、90℃这 7 个温度,观察 PCM 的融化现象^[10],并利用高清相机和红外热成像仪记录其形态转变^[11],探究其相变速度及是否有提前预热现象。

3) 阻化性能测试。利用扫描电镜观测 PCM 的 4 种不同状态(粉状、融化-凝固后、PCM+煤粉搅拌、

PCM 融化后包裹煤粉烘干)的微观形貌。同时,借助煤自燃程序升温试验,从 40 ℃ 升温至 180 ℃ 的过程中观察 CO 及 O₂ 的体积分数变化情况,研究 PCM 在煤体阻化性能方面的作用^[12]。所述阻化率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_Y - C_Z}{C_Y} \times 100\% \tag{1}$$

式中: η 为阻化率,%; C_Y 为原煤 CO 体积分数,%; C_Z 为添加 PCM 试验组 CO 体积分数,%。

4) 微观阻化试验。采用红外光谱试验研究 PCM 在不同温度下如何影响煤样中官能团的变化^[13]。采用尚庄煤样(气煤)作为原煤样,将原煤 PCM 以 17:3 混合,经 50、70、90 ℃ 下氧化,再压制成薄片。设定扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 1 cm⁻¹,扫描次数为 32 次。

5) 隔热性能试验。试验平台由温控系统和数据采集系统 2 大核心部分构成^[14-15]。试验温度设定 50、100、150、200、300、400、500、600 ℃。

2 PCM 热学及阻燃特性分析

2.1 热物理性能测试

材料的热物理性能如图 2 所示,通过差示扫描量热法(Dynamic Stability Control, DSC)测试,得到材料失重曲线和热流曲线,如图 2a 所示。由图 2a 可知:材料出现明显的吸热现象,同时,在整个过程失重率达 38%。如图 2b 所示,取热流曲线一阶导数最大值得其相变温度为 66.8 ℃。将热流曲线中热流峰面积进行积分,得相变潜热为 300.708 J/g。升温过程中比热容变化如图 2c 所示,材料达到相变温度时比热容为 4.32 J/gK,且在升温过程中存在 3 个吸热峰,其对应的吸热焓值为 30.571 6、291.858、383.491。因此,材料相变潜热高,蓄热性能较好^[16],可以有效降低煤体氧化自燃的可能性,减缓煤炭自燃速率。

2.2 固流转化试验研究

75 ℃ 升温 PCM 融化过程如图 3 所示,可知:20 min 材料开始出现分层,60 min 材料完全浸湿,70 min 发生相变,底部开始融化;90 min 液面盖过晶体表面,此时存在固液两相物质;待时间进行到 135 min 时,材料完全融化,试验结束。

用红外相机拍摄 75 ℃ 升温 PCM 的融化过程如图 4 所示,试管内材料的高度逐渐降低,且试管内高温区域占比逐渐变大,此时材料以热传导、热辐射方

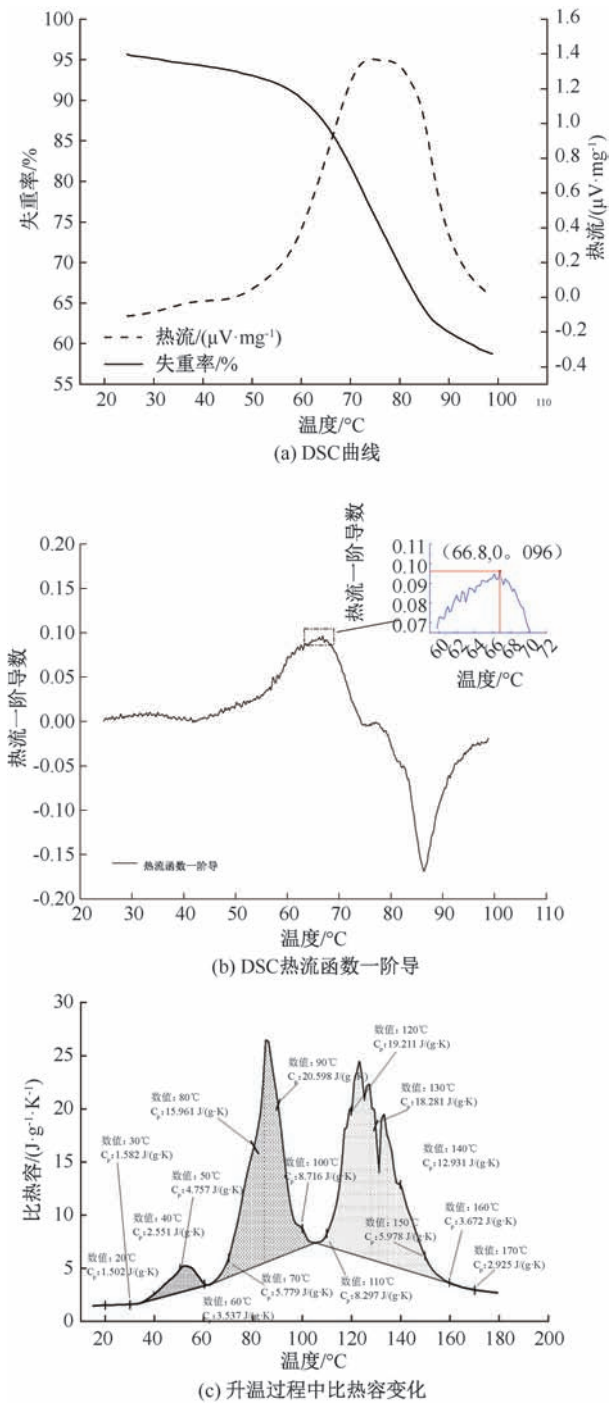


图 2 PCM 热物理性能曲线

Fig. 2 Thermophysical properties curve of hydrated phase change material

式向内传播,且在整个过程中试管中最高温度始终处于中间位置。

融化现象大致可分为开始融化 t_1 、出现液体 t_2 、液体没过晶体 t_3 与完全融化 t_4 这 4 种现象,不同水浴温度下 PCM 达到特定的融化现象所需要的时间见表 1。

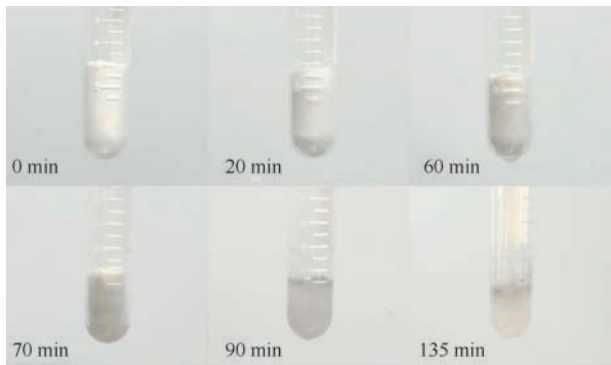


图 3 75 °C升温 PCM 融化过程

Fig. 3 Melting process of hydrated phase change material during heating at 75 °C

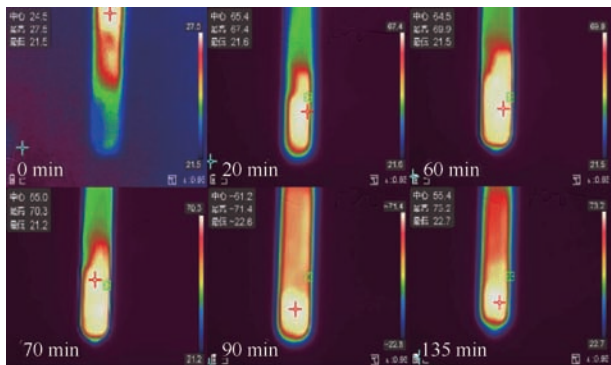


图 4 红外摄像机拍摄 75 °C升温 PCM 融化过程

Fig. 4 Melting process of hydrated phase change material captured by infrared camera during heating at 75 °C

表 1 不同温度下材料达到特定的融化现象所需时间

Table 1 Time required for materials to reach specific melting phenomenon at different temperatures

温度/ °C	融化现象所需时间/min			
	t_1	t_2	t_3	t_4
90	1	3	7	12
85	3	5	10	20
80	5	9	20	50
75	15	65	85	135
70	100	190	210	290
65	290 始终未融化			
60				

表 1 中,材料在 $t_1 \sim t_2$ 、 $t_3 \sim t_4$ 的时间段内占比较大,这是因为 PCM 在形变过程中先吸收到应有的热量后开始缓慢变形、融化。结合 5 组试验及表 1,画出水浴温度与完全融化所需时间的关系曲线及不同温度下相变材料达到特定融化率所需的时间曲线,如图 5 所示。

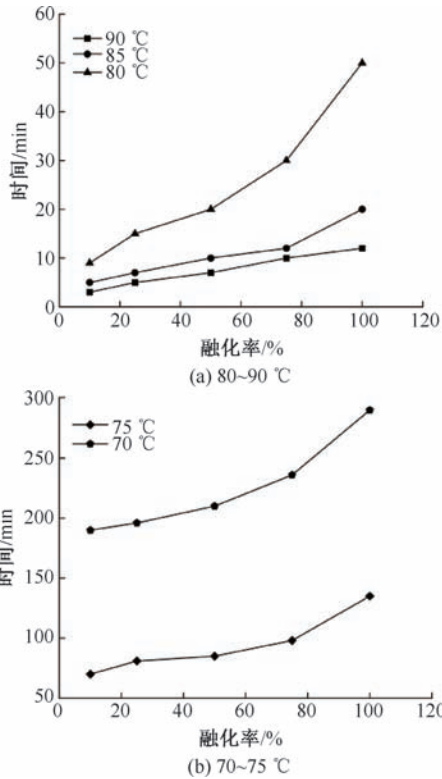


图 5 不同温度下相变材料达到相应融化率所需的时间

Fig. 5 Time required for phase change materials to reach the corresponding melting rate at different temperatures

2.3 微观阻化表征

2.3.1 扫描电镜

采用 4 种 PCM 2000 倍的电镜扫描,得到不同状态下相变材料的微观形状,如图 6 所示。从图 6a 可以看出,PCM 会吸收空气中的水分,形成大小不一的粉状颗粒。且晶体颗粒之间的表面较为粗糙,可以增强与煤粉间的摩擦力、加大与氧气的接触面积,防止煤粉进一步氧化。

从图 6b 发现,凝固后的结构更加致密,表面结构也较为完整,说明 PCM 在融化-凝固后形成的晶体封堵性较好,在融化阶段可以阻止氧气与煤粉进一步接触,且其缝坑内的空气可以储存煤氧化过程中所产生的热量,降低煤体温度。

从图 6c 发现,煤粉表面较为光滑,横截面平整;PCM 表面凹凸不平,且粒径较小为 5 μm 左右。交界处的 PCM 可以将煤粉包裹,起到分隔煤体、减少连续发热煤体体积的作用。

从图 6d 发现,PCM 经过融化-凝固后粒径变小至 2 μm ,但比表面积的增加,更好地与氧气接触,降低煤粉的氧化速度^[17]。同时,小粒径的 PCM 可以更深入地渗透到煤体的微小孔隙中,对于提升煤的

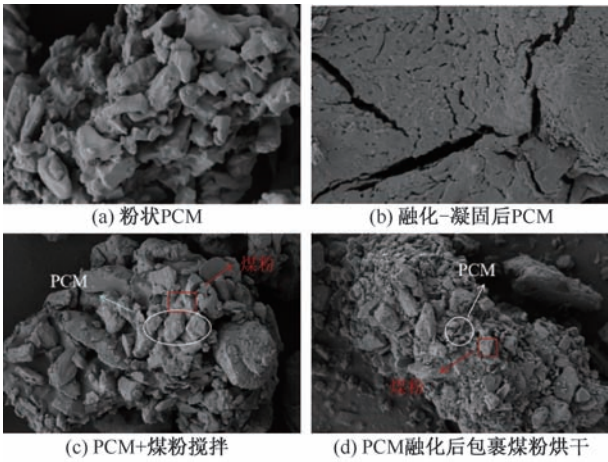


图6 不同状态下相变材料的微观形状
Fig. 6 Microscopic morphologies of phase change materials in different states

储存安全性和稳定性具有重要意义。

2.3.2 红外光谱试验

1) 煤样红外光谱试验谱图及其定性分析。试验测得氧化温度 50、70、90 ℃ 下煤样的红外光谱试验图像,如图 7 所示。煤中与煤自燃特性相关的主要官能团为-OH(波数范围 3 700~3 000 cm^{-1})、C=C(波数范围 1 850~1 500 cm^{-1})、C-O(波数范围 1 500~1 000 cm^{-1})、C-H(波数范围 1 000~700 cm^{-1})^[18]。

图 7 中,与原煤相比,抑制煤样的光谱曲线没有新峰产生,且图谱曲线有所下降。在 1 000~1 250 cm^{-1} 处,抑制煤样的吸光度随着温度的升高而降低,原煤和抑制煤样经 50、70 和 90 ℃ 处理过后峰值分别达到 0.475 3、0.363 6、0.243 3 和 0.130 1。说明煤样与 PCM 之间没有发生化学反应,官能团结构也未被破坏,且 PCM 有效减弱了煤中官能团与氧气结合的能力。

2) 煤样特征峰面积半定量分析。利用非线性拟合软件(Peakfit)对红外光谱试验谱图进行分峰拟

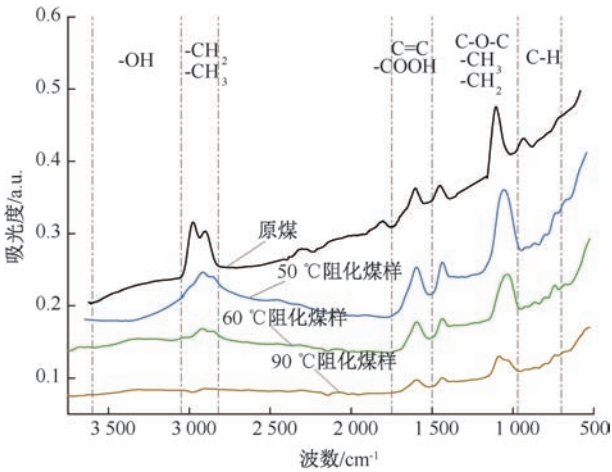


图7 原煤及阻化煤样的吸光度
Fig. 7 Absorbance of raw coal and hindered coal samples

合,获得各煤样及加入 PCM 后煤样中官能团的特征峰的峰位、峰高、峰面积等数据,见表 2。从表 2 可以看出,C=C 和 C-O-C 含量随着温度的升高而下降,总体峰面积减少 6.1。但面积占比却在增加,这可能是因为煤样经 PCM 处理后,抑制了煤中含氧官能团的氧化,进而出现累积^[19]。经 50 ℃ 和 70 ℃ 处理后的阻化煤样中甲基和亚甲基均与原煤相比面积呈增长趋势。这说明 PCM 能够阻碍分子或侧链断裂,抑制煤氧化自燃进程。

在 2 800~3 000 cm^{-1} 主要存在的结构是脂肪烃。阻化前后-CH₃ 和 -CH₂- 的峰面积及比值均处于不断增大的趋势,在 90 ℃ 达到最大值 2.74,且-CH₂ 含量最多,其次是-CH₃,仅有少量的-CH-官能团,表明煤结构中脂肪链或脂肪环较多。同时,不对称振动吸收峰面积明显超过对称振动吸收峰面积,表明亚甲基在氧化过程中更活跃。因此,PCM 能有效抑制煤分子中侧链和桥键的断裂,减缓脂肪烃含量的增加,减少氧化反应的可能性。

表 2 主要官能团峰面积及面积占比

Table 2 Peak area and area ratio of main functional groups

主要官能团	原煤		50 ℃ 处理抑制煤样		70 ℃ 处理抑制煤样		90 ℃ 处理抑制煤样	
	峰面积	面积占比/%	峰面积	面积占比/%	峰面积	面积占比/%	峰面积	面积占比/%
C-O-C 伸缩振动	11.488 1	55.361 4	6.526 1	50.266 5	2.973 9	54.735 7	7.388 3	47.635 4
Ar-CO 伸缩振动	1.489 4	7.177 5	1.177 8	9.071 9	0.148 7	2.736 9	0.528 3	3.406 2
-CH ₃ 对称变形振动	0.875 0	4.216 6	0.704 5	5.426 3	0.258 9	4.765 1	1.565 6	10.094 1
-CH ₂ 、-CH ₃ 不对称变形振动	1.415 3	6.820 4	0.924 2	7.118 5	0.457 8	8.426 0	2.740 2	17.667 2
C=C 伸缩振动	2.837 2	13.672 5	2.385 9	18.377 1	0.965 3	17.766 7	0.789 1	5.087 7
-COOH 伸缩振动	2.646 1	12.751 6	1.264 5	9.739 7	0.627 6	11.551 2	2.498 6	16.109 5

2.4 程序升温试验分析

将占比为 3%、6%、9%、12%、15% 的 PCM 与煤样充分混合,进行煤自燃程序升温试验。添加不同浓度 PCM 的煤样在升温过程中 CO 的体积浓度变化为图 8 所示。由图 8 可知:升温过程中,原煤和抑制煤样的 CO 体积分数均成指数形式增长,且随着 PCM 的增多,CO 产生的体积分数在逐渐下降。在 180 ℃ 时,加入 6%、15% PCM 时 CO 的产生量相较于原煤分别下降 15.16% 和 41.048%,可知:PCM 能有效抑制煤氧复合作用,在防治煤氧化升温过程中起到较好的阻化作用,具有削弱煤自燃倾向作用,进而延缓自燃的进程。添加不同浓度 PCM 的煤样在升温过程中的阻化效果如图 9 所示。由图 9 可知:随着 PCM 的添加量变多,总体阻化率在不断升高。但在 150 ℃ 之后阻化率开始降低,这可能是因为随温度升高,PCM 会部分分解,从而降低其在煤体中所占含量。但当 PCM 的添加量为 15%,温度为 180 ℃ 时,阻化率仍可达到 41%。

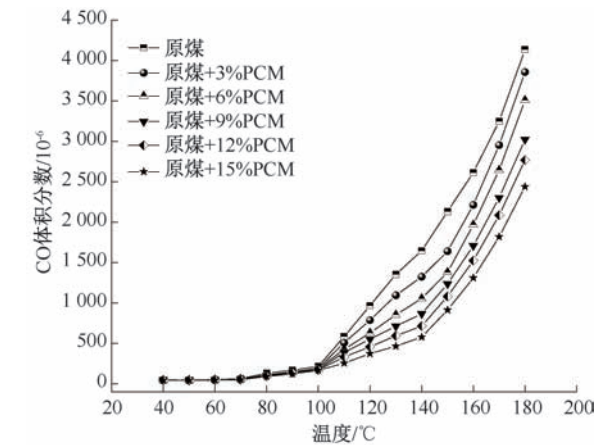


图 8 CO 体积分数变化

Fig. 8 Change of CO volume fraction

2.5 隔热试验分析

由试验结果可知:PCM 在升温阶段出现 2 种情况:①在 400 ℃ 以下,材料仅经历相变和部分脱水,最终呈现出融化成液体的现象。②在 500 ℃ 时,材料的熔化行为受到高温分解和脱水反应的主导,释放的气体导致其体积膨胀并形成蜂窝状固体,此为水合物在高温下分解特性和气体释放共同作用的结果^[20]。具体为释放的气体在材料内部形成高压,因无法迅速逸出,材料的体积会进一步增大,成为松散的蜂窝结构。

PCM 在相变的过程由于结晶水蒸发吸热,因此,材料整体会产生隔热层延缓、抑制热传递的效

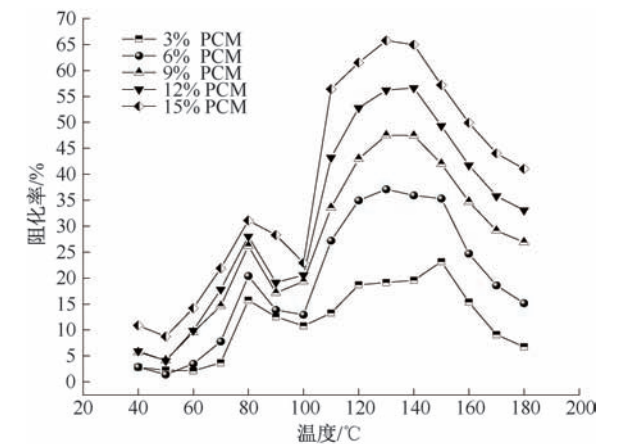


图 9 阻化效果

Fig. 9 Inhibition effect

应,形成由表及里形成温度梯度。在相同热源温度下,PCM 厚度越大,耐热效果越好。PCM 在不同温度下的隔热效果如图 10 所示,当加热温度为 50、90 ℃ 时,由于加热装置在前期处于不稳定的状态,温度上升过快,因此热电偶均处于先升温后降温的趋势。在温度低于 150 ℃ 时,材料没有出现融化现象。但当温度达到 300 ℃ 时 1 号热电偶在 50 s 时出现急剧升温现象,此时材料表层快速脱水并成薄膜,2 号热电偶在 3 200 s 时急剧升温。当温度为 500 ℃ 时,材料迅速融化,并在 500 s 时融化的液体受到高温分解和脱水反应的主导,释放的气体导致其体积膨胀,2 号热电偶发生变形,温度上升。

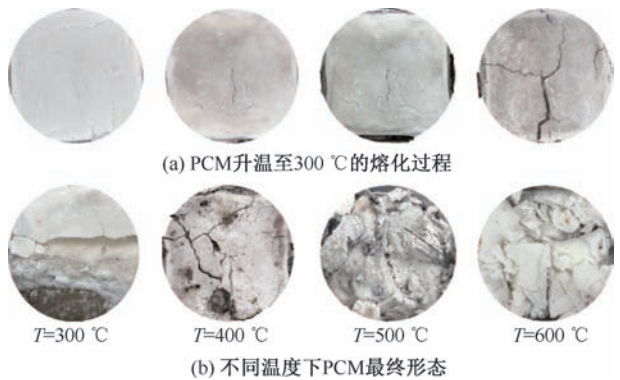


图 10 不同温度下 PCM 受热分解形态

Fig. 10 Thermal decomposition morphology of hydrated phase change materials at different temperatures

不同温度下 PCM 的隔热效果如图 11 所示。所得的有效隔热时间 E_t (s) 与热辐射温度 θ (°C)、堆积厚度 H (mm) 之间的三维散点数据图,发现该材料的隔热效果不仅与堆积厚度有关,还受热源温度的影响;在相同热源温度下,材料厚度越大,其隔热效果

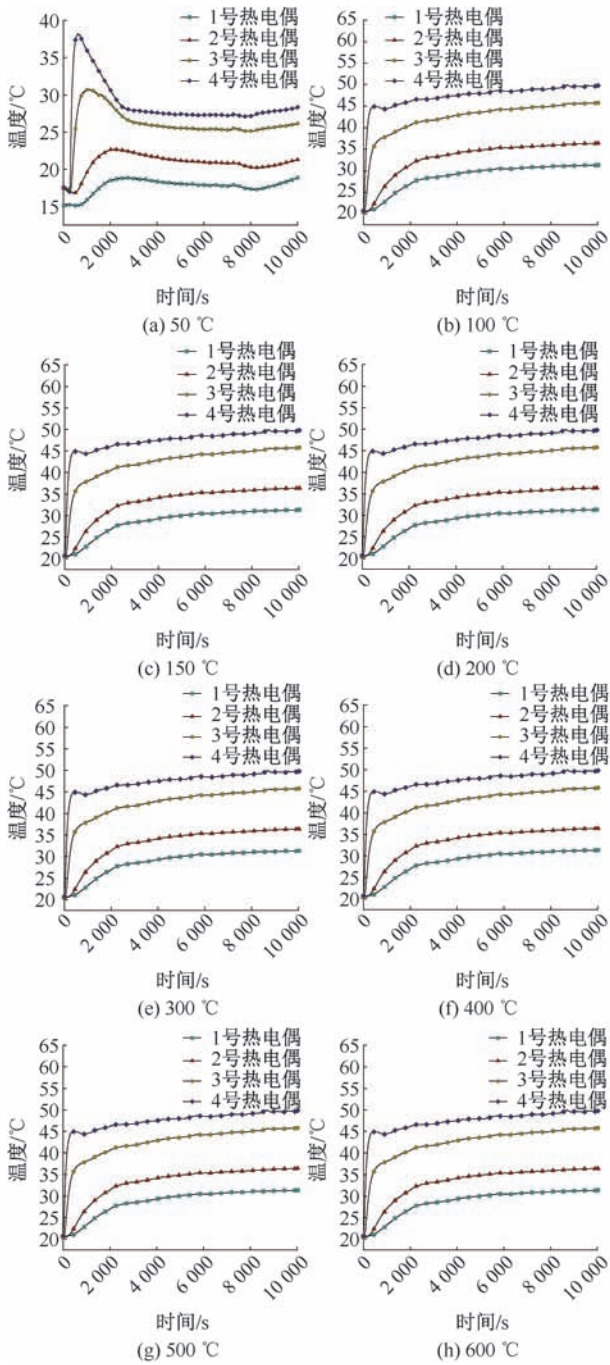


图 11 不同温度下 PCM 的隔热效果

Fig. 11 Thermal insulation effect of hydrated phase change materials at different temperatures

越好,在相同时间内,温度上升速率越慢。并采用 Origin 软件对散点图进行非线性曲面拟合,得到其 E_t 表达式如下:其中 $R^2=0.953\ 72$

$$E_t = 6.738 + 26.791 \times \left(1 + \frac{H - 25.526}{\sqrt{7.493}}\right) \times \left(1 + \frac{\theta + 29\ 885.132}{\sqrt{98.368}}\right) \quad (2)$$

综上所述,在相同热源温度下,PCM 厚度越大,在垂直方向上表现出更优异的耐热效果。200 °C 以下,3 号、4 号热电偶在加热 3 h 后温度仍未达到 60 °C,但当厚度为 10 mm 时,热电偶 1 号在各热源温度加热下升温至 60 °C 用时短暂,说明材料在该厚度下相变材料的耐热性能较差,但低温热源下抑制、防治煤自燃方面有极其优越的性能。当相变材料厚度增大至 20 mm 时,热电偶 2 号升温至 60 °C 所需加热时间是热电偶 1 号的 3~4 倍。说明 PCM 在垂直方向上展现出较好的隔热性能,主要归因于随着浆体厚度的增加,热量通过热辐射、热对流、热传导的方式从上层传递至中间骨架结构中。

3 结 论

1) PCM 在升温形态转变的过程中具有较低的比热容,能够吸收煤氧化过程中产生的热量,且材料融化后结构更加致密,实现短时间内高效降低采空煤岩体温度。

2) 该 PCM 具有良好的阻化性,融化后可将煤粉包裹并进入煤孔裂隙,从而隔离氧气,抑制采空区遗煤持续氧化。

3) 当温度为 400 °C 以下,PCM 仅经历相变和部分脱水,融化成液体;当温度为 500 °C 以上时,该材料发生高温分解和脱水反应,释放的气体导致其体积膨胀并形成蜂窝状固体,其结构进一步增强了材料的热绝缘性能,后续将对这一现象进行更深一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 高来举,岳豪. 高质量发展阶段能源资源安全挑战与对策[J]. 中国安全科学学报, 2023, 33(5): 66-73.
GAO Laiju, YUE Hao. Challenges and solutions of energy and resources security in high-quality development stage[J]. China Safety Science Journal, 2023, 33(5): 66-73.
- [2] 梁运涛,侯贤军,罗海珠,等. 我国煤矿火灾防治现状及发展对策[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(6): 1-6, 13.
LIANG Yuntao, HOU Xianjun, LUO Haizhu, et al. Development counter measures and current situation of coal mine fire prevention & extinguishing in China[J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(6): 1-6, 13.
- [3] 王恩元,张国锐,张超林,等. 我国煤与瓦斯突出防治理论技术研究进展与展望[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 297-322.

WANG Enyuan, ZHANG Guorui, ZHANG Chaolin, et al. Research progress and prospect on theory and technology for coal and gas outburst control and protection in China[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 297-322.

[4] 张贺磊, 方贤德, 赵颖杰. 相变储热材料及技术的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(13): 26-32.

ZHANG Helei, FANG Xiande, ZHAO Yingjie. Progress in phase change materials and technologies[J]. Materials Reports, 2014, 28(13): 26-32.

[5] 竹永健. 膨胀石墨基水合盐相变材料改性矿用聚氨酯泡沫的低放热特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.

ZHU Yongjian. Study on low exothermic properties of mine polyurethane foam modified by expanded graphite-based hydrated salt phase change material[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2023.

[6] 肖力光, 朱晨阳. 气相二氧化硅/三元无机水合盐定型相变材料的制备及性能表征[J]. 化工新型材料, 2024, 52(5): 245-248, 254.

XIAO Liguang, ZHU Chenyang. Preparation and performance characterization of gas phase silica/ternary inorganic hydrate salt shape-stabilized phase change materials[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(5): 245-248, 254.

[7] 崔传波. 温敏胞衣阻化剂抑制煤自燃机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.

CUI Chuanbo. Study on mechanism of thermo-responsive recundine inhibitors inhibiting coal spontaneous combustion[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2019.

[8] TANG Guoxin, LU Yi, SHI Shiliang, et al. Research on the effect and mechanism of composite phase change materials inhibiting low-temperature oxidation of coal[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2024; DOI: 10.1007/s10973-024-13314-1.

[9] LU Yi, TANG Guoxin, CHEN Jian, et al. Development of composite phase change material for preventing spontaneous combustion of coal and its thermo-physical properties[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(7): 3 857-3 866.

[10] 秦雷, 吝思恒, 李树刚, 等. 液氮循环冻结煤体融化过程未冻水含量特征及其对孔隙的影响机制[J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 776-786.

QIN Lei, LIN Siheng, LI Shugang, et al. Characteristics of unfrozen water content and its influence on pores of liquid nitrogen cyclic frozen coal during thawing process[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 776-786.

[11] 王楠. 温度恒定和分级加载对冰水固流转化率影响的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.

WANG Nan. The study of the effect of constant temperature and hierarchical load on ice water flow conversion rate[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2016.

[12] 邓军, 张宇轩, 赵婧昱, 等. 基于程序升温的不同粒径煤氧化活化能试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(1): 214-219.

DENG Jun, ZHANG Yuxuan, ZHAO Jingyu, et al. Experiment study on oxidation and activated energy of different particle size coal based on programmed temperature rising[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(1): 214-219.

[13] 梁泽文, 王俊峰, 董凯丽, 等. 高价态金属离子交联体系防火性能影响研究[J]. 中国安全科学学报, 2021, 31(7): 113-119.

LIANG Zewen, WANG Junfeng, DONG Kaili, et al. Impact on fire-fighting performance of high-valent metal ions cross-linking system[J]. China Safety Science Journal, 2021, 31(7): 113-119.

[14] LU Yi, ZHOU Qinyun, KANG Wendong, et al. Study on preparation and thermal insulation properties of curing foam[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 703: DOI: 10.1080/00102202.2024.2401059.

[15] 吴芳华, 施式亮, 鲁义, 等. 磷石膏基自产气膨胀浆体防火性能研究[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(3): 148-154.

WU Fanghua, SHI Shiliang, LU Yi, et al. Fire prevention and extinguishing performance of phosphogypsum based self-produced gas expansion slurry[J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(3): 148-154.

[16] 刘慧芳, 宋大钊, 何学秋, 等. 煤化作用对煤微表面结构特性影响研究[J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(1): 121-127.

LIU Huifang, SONG Dazhao, HE Xueqiu, et al. Influence of coalification on microstructure characteristics of coal surface[J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(1): 121-127.

[17] 鲁义, 陈健, 邵淑珍, 等. 再生顶板煤自燃漏风裂隙控制机理[J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 795-805.

LU Yi, CHEN Jian, SHAO Shuzhen, et al. Control mechanism of air leakage cracks at regenerated roof with coal spontaneous combustion[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 795-805.

[18] ZHU Hongqing, ZHAO Hongru, WEI Hongyi, et al. Investigation into the thermal behavior and FTIR micro-characteristics of re-oxidation coal[J]. Combustion and Flame, 2020, 216: 354-368.

[19] 张玉龙. 基于宏观表现与微观特性的煤低温氧化机理及其应用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.

ZHANG Yulong. Study on low-temperature oxidation mechanism of coal based on macroscopic behaviour and microscopic characteristic and its application[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.

[20] SHEN Yuandong, NIU Junyi, LUAN Yuzhu, et al. Preparation and thermal conductivity enhancement of binary non-eutectic phase change materials based on alum-urea for solar heat storage system[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2024, 271: DOI: 10.1016/j.solmat.2024.112850.

作者简介: 李竞境 (2002—), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要研究方向为火灾科学与技术。E-mail: 1759668601@qq.com。

