(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2022 年 7 月 14 日 (14.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/147888 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 8/42 (2006.01) *B01J 20/08* (2006.01)
C09K 21/06 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01) *E21F 5/00* (2006.01)
A62D 1/00 (2006.01) *E21B 33/13* (2006.01)
A62D 1/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/076121

(22) 国际申请日: 2021 年 2 月 9 日 (09.02.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110010867.5 2021年1月6日 (06.01.2021) CN

(71) 申请人: 山东科技大学(SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。

(72) 发明人: 程卫民(CHENG, Weimin); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 胡相明(HU, Xiangming); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 颜丙瑞(YAN, Bingrui); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 赵艳云(ZHAO, Yanyun); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 薛迪(XUE, Di); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 吴明跃(WU, Mingyue); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 贺正龙(HE, Zhenglong); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路

(54) **Title:** MULTIFUNCTIONAL PLUGGING AGENT FOR COAL MINE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种煤矿用多功能封堵剂及其制备方法

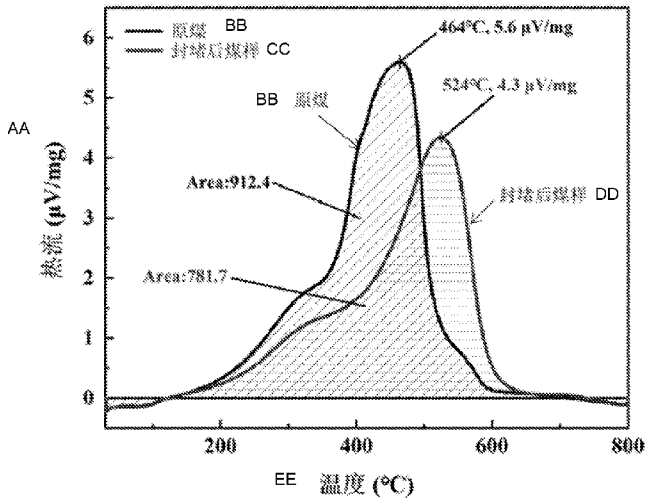


图 1

AA Heat flux (μV/mg)
BB Raw coal
CC, DD Plugged coal sample
EE Temperature (°C)

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the technical field of coal mine fire prevention and extinguishing materials, and particularly relates to a multifunctional plugging agent for a coal mine, and a preparation method therefor. In the present invention, Ecklonia kurome Okam serves as a raw material; an Ecklonia kurome Okam suspension and phosphorus pentoxide are mixed for reaction, and same is then biodegraded to obtain an Ecklonia kurome Okam biological extraction solution; urea is added for neutralization; the product of neutralization is mixed with an inorganic catalyst and melamine for reaction to obtain a bio-based plugging synergist solution; and finally, the bio-based plugging synergist solution is cooled, and then same is mixed with a certain amount of pentaerythritol and

WO 2022/147888 A1

[见续页]

579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 **白光星(BAI, Guangxing)**; 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。 **牟宗磊(MU, Zonglei)**; 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路579号韩洪淼, Shandong 266590 (CN)。

(74) 代理人: 济南格源知识产权代理有限公司 **(JINAN GEYUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD)**; 中国山东省济南市高新区丁豪广场5号楼一单元1606韩洪淼, Shandong 250101 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

ammonium polyphosphate to obtain the multifunctional plugging agent for a coal mine based on the Ecklonia kurome Okam biological extraction solution. The present invention can not only effectively plug coal body cracks for a long time, but can also have a highly efficient flame-retardant effect in the complete cycle (including low temperature, medium temperature and high temperature) of coal spontaneous combustion.

(57) 摘要: 本发明属于煤矿防灭火材料技术领域，具体涉及一种煤矿用多功能封堵剂及其制备方法。本发明以鹅掌菜为原料将鹅掌菜悬浮液与五氧化二磷混合反应后经过生物降解得到鹅掌菜生物提取液，加入尿素进行中和，将中和产物与无机催化剂、三聚氰胺混合反应得到生物基封堵协效剂溶液，最后将生物基封堵协效剂溶液冷却后与一定量季戊四醇和聚磷酸铵混合得到基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂。本发明不仅可以长时间有效封堵煤体裂隙，而且对煤自燃全周期(包括低温、中温、高温)均能起到高效的阻燃作用。

一种煤矿用多功能封堵剂及其制备方法

技术领域

本发明属于煤矿防灭火材料技术领域，涉及一种煤矿用多功能封堵剂及其制备方法，具体涉及一种基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂及其制备方法。

背景技术

我国能源分布具有“富煤、贫油、少气”的特点，尽管近年来环保意识逐渐增强，新型能源的开发与利用逐渐发展起来，但受成本、技术的局限，我国能源消费的主体部分仍是煤炭。然而据统计,我国超过半数的国有重点煤矿存在自然发火的危险，其中有 90%以上是由于煤自燃引起的。导致煤自燃的原因主要是煤层的氧化，这种反应在所有煤矿事故中发生最隐蔽，同时还会引发矿井瓦斯爆炸，产生有毒有害气体，甚至会引起煤尘爆炸等次生灾害，加上灭火过程中经常会引法的水煤汽爆炸，会给井下生命财产带来极大的安全威胁。所以，煤自燃灾害的防控对促进矿区经济发展和社会和谐进步，响应可持续发展有重要意义。

在当前矿井生产的实际应用过程中，常用泥浆、惰性气体、泡沫、聚氨酯等对煤表面裂隙封堵，但这些封堵材料各自存在一定局限性。其中灌浆技术在实际应用中，液体会沿地势由高向低流动，因而难以均匀覆盖煤体或采空区表面，更不能对采空区高出裂隙进行封堵；对于注惰性气体方法，由于采空区容易和外界连通难以形成封闭的空间，因此气体整体呈向外泄露的状态，浓度渐低，氧气也逐渐进入，使其防灭火效果不佳，灭火周期也比较长；泡沫虽可以在采空区堆积封堵高位裂隙，但容易失水破裂，丧失封堵功能；

聚氨酯封堵材料虽然可以有效封堵煤层空隙、隔绝氧气，但聚氨酯本身是有机可燃材料，不但无法抑制煤层的自燃，而且一旦煤层着火，该有机封堵剂也会燃烧炭化放出大量热量促进煤矿火灾，并释放大量有毒气体危害矿井工人的生命安全。

发明内容

本发提供了一种煤矿用多功能封堵剂及制备方法，该煤矿用多功能封堵剂中含有鹅掌菜提取液，鹅掌菜提取液优选为鹅掌菜生物提取液。该封堵剂原材料丰富易得且无毒无害，在矿井内不仅可以对煤体裂隙实现两次封堵，还能在煤自燃全周期（包括低温、中温、高温）均能起到高效的阻燃作用。本发明采用的技术方案：

一种基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂，制备方法如下：

（1）将鹅掌菜放入不透光罐中淡水浸泡 3-4 小时，取出后用流动水冲洗 2-3 遍放入干燥箱，90-100℃干燥 50-60min，放入粉碎机中破碎 3-5min，筛选粒径小于 120 目的鹅掌菜粉末；

（2）将鹅掌菜粉末放入反应容器与水混合，得到鹅掌菜悬浮液，升温至 45-55℃，空气气氛下搅拌并缓慢加入五氧化二磷，搅拌反应 30min 后加入复合酶继续搅拌 30min，静置反应 50-55h，过滤得到鹅掌菜生物提取液；

（3）在步骤（2）获得的鹅掌菜生物提取液中加入尿素中和搅拌 20min，升温至 60℃后在氮气气氛下搅拌并依次加入质量分数 0.5-2%的无机催化剂和质量分数 1-3%的三聚氰胺，使其充分反应与混合，得到生物基封堵协效剂溶液；

（4）待步骤（3）获得的生物基封堵协效剂溶液冷却后称取该溶液与季戊四醇、聚磷酸铵均匀搅拌混合，得到基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功

能封堵剂。

本生物提取法制备的封堵剂，以自然界生物为原料直接进行制备，对材料的利用率更高，利用率可达 40%以上，工艺简单，效果显著，具有很高经济效益。

优选的，步骤（2）所述鹅掌菜粉末与水混合比例为质量比 1:35-1:45；步骤（2）所述五氧化二磷添加量为（质量比）五氧化二磷:水=1:13-1:42；步骤（2）所述的复合酶为葡萄糖内切酶、纤维二糖酶、羧肽酶、β 葡萄糖苷酶中的一种或几种，添加量为质量分数 0.5-1.5%。

优选的，步骤（3）所述无机催化剂为层状金属复合氢氧化物，主体层板的化学组成可调变，层间客体阴离子的种类和数量可调变，插层组装体的粒径尺寸和分布可调控；步骤（3）所述的尿素添加量为（质量比）尿素:五氧化二磷=1:1-1:3。

优选的，步骤（4）中获得的生物基封堵协效剂溶液冷却后称取 100-105 重量份该溶液与 3-5 重量份季戊四醇、2-5 重量份聚磷酸铵均匀搅拌混合

本发明还包括通过上述制备方法获得的煤矿用多功能封堵剂，以及含有煤矿用多功能封堵剂的制剂。

本发明基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂在矿井内可对煤体裂隙实现两次封堵，并在煤自燃全周期实现高效阻燃。失水前，基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂通过自身生物粘性附着在煤岩表面隔绝煤氧接触，同时无机催化剂中丰富羟基与煤表面活性羧基通过氢键作用链接，是的煤表面稳定性提高；随水分慢慢蒸干，完全失水的基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂自发泡膨胀在煤表面实现二次填充，酸在与醇的酯化过程中释放 PO·等自由基，捕捉煤氧复合产生的自由基，切断燃烧反应链，

继而相变为固态致密炭层并吸附燃烧过程中产生的酸性气体，显著降低 CO 释放速率、热辐射，提高煤自燃特征温度点。其堵漏风及防灭火的优势主要体现在以下几个方面：

（1）本发明所述的基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂可对煤层裂隙实现多次有效封堵。失水前，该封堵剂通过自身生物粘附性在流动过程中有效附着在煤表面、充填在煤块裂隙中；完全失水后的封堵剂由一层固态薄膜相变为液态，并自发泡膨胀为自身体积 50 倍以上的泡沫层，二次填充煤层裂隙实现有效封堵。

（2）本发明所述的基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂在煤氧化分解的各个阶段均可起到良好的抑制作用。低温阶段封堵剂能长时间保有水分浸润煤体，通过水分的蒸发带走大量热量，同时封堵剂通过氢键与煤表面官能团链接增强煤活性官能团的稳定性；水分蒸发完毕后，五氧化二磷与尿素产物、聚磷酸铵与封堵剂中醇类物质在金属复合氢氧化物的催化下熔融酯化并释放出 PO·等自由基切断燃烧反应链，同时三聚氰胺、部分聚磷酸铵和金属复合氢氧化物分解释放大量惰性气体（如 NH_3、CO_2 等）稀释煤周氧气；当温度升高至 300℃左右时，膨胀酯化物炭化为固态炭层，金属复合氢氧化物也在温度作用下进一步分解生成金属复合氧化物，二者交错贯穿形成致密三维网络结构阻隔热量传递。这一系列过程使该封堵剂拥有比普通封堵剂更长的作用温度区间和更高的阻燃效率。

（3）遇到高温火源时封堵剂快速失水，分解释放大量惰性气体并带走部分热量，同时迅速膨胀生成致密的多孔炭层，可在采空区进行堆积，有效覆盖高位着火点。其内部的金属复合氧化物的碱性性质可吸附燃烧过程中产生的酸性气体，具有一定抑烟功能。

附图说明

图 1 为封堵剂使用前后煤粉 DSC 曲线；

图 2 为封堵剂使用前后煤粉 TG/DTG 曲线；

图 3 为多孔三维封堵炭层宏观形貌图（其中 a 为炭层表层形貌，b 为炭层内部形貌）；

图 4 为多孔三维封堵炭层微观形貌图。

具体实施方式

下面结合具体实施例来进一步描述本发明，本发明的优点和特点将会随着描述而更为清楚。但实施例仅是范例性的，并不对本发明的范围构成任何限制。本领域技术人员应该理解的是，在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明技术方案的细节和形式进行修改或替换，但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

实施例 1

将鹅掌菜放入不透光罐中淡水浸泡 3 小时，取出后用流动水冲洗 2 遍放入干燥箱，90℃干燥 50min，放入粉碎机中破碎 5min，筛选粒径小于 120 目的鹅掌菜粉末。称取 25kg 鹅掌菜粉末放入反应容器与 1000kg 水混合，得到鹅掌菜悬浮液，升温至 45℃，空气气氛下搅拌并缓慢加入五氧化二磷至悬浮液 ph=5.5，搅拌反应 30min 后加入羧肽酶：β 葡萄糖苷酶=1：2 的复合酶 10.25kg 继续搅拌 30min，静置反应 50h，过滤得到鹅掌菜生物提取液。

在上述鹅掌菜生物提取液中加入尿素至溶液呈中性，搅拌 20min，升温至 60℃后在氮气气氛下搅拌并依次加入 0.5kg 的 Mg-Al-CO_3 水滑石层和 10kg 的三聚氰胺，使其充分反应与混合，得到生物基封堵协效剂溶液。待溶液冷却后称取 50kg 季戊四醇、20kg 聚磷酸铵均匀搅拌混合，得到基于鹅掌菜生物提

取液的煤矿用多功能封堵剂。

通过铁管输送浆液，将其喷洒在燃烧的煤堆上或注入采空区。浆液中的Mg-Al-CO_3水滑石层板间有大量羟基，这些-OH可以和煤中的-COO-通过氢键连接，部分-COO-官能团还能与水滑石中金属离子络合，使得煤表面C=O基团的稳定性提高，同时封堵剂保有的大量水分覆盖在煤表面将煤氧隔绝开来，当煤体温度升高至170℃左右时，五氧化二磷与尿素产物、聚磷酸铵与封堵剂中醇类物质（季戊四醇、海藻酸钠、果糖和半乳糖醛酸等）在Mg-Al-CO_3水滑石的催化下熔融酯化，并释放出PO·捕捉煤表面活性自由基并阻断其链反应，三聚氰胺和部分聚磷酸铵受热分解释放出大量惰性气体使熔融封堵剂膨胀形成自身厚度55倍的泡沫层，并稀释环境中的氧气。温度超过300℃时，液态泡沫层相变并炭化为固态炭层，填充在煤块裂隙中，在燃烧时隔绝氧气和热量，对煤块裂隙覆盖率达到55%以上。Mg-Al-CO_3水滑石在高温作用下脱水生成金属复合氧化物，与炭链交错贯穿形成三维网络结构，增强炭层致密度大大提高阻燃效率。

实施例2

将鹅掌菜放入不透光罐中淡水浸泡3小时，取出后用流动水冲洗2遍放入干燥箱，90℃干燥50min，放入粉碎机中破碎5min，筛选粒径小于120目的鹅掌菜粉末。称取25kg鹅掌菜粉末放入反应容器与1000kg水混合，得到鹅掌菜悬浮液，升温至45℃，空气气氛下搅拌并缓慢加入五氧化二磷至悬浮液ph=6，搅拌反应30min后加入羧肽酶：纤维二糖酶：葡萄糖内切酶=1：1：1的复合酶10.25kg继续搅拌30min，静置反应50h，过滤得到鹅掌菜生物提取液。

在上述鹅掌菜生物提取液中加入尿素至溶液呈中性，搅拌20min，升温至

60℃后在氮气气氛下搅拌并依次加入 1kg 的 Zn-Al-CO_3 水滑石层和 10kg 的三聚氰胺，使其充分反应与混合，得到生物基封堵协效剂溶液。待溶液冷却后称取 40kg 季戊四醇、10kg 聚磷酸铵均匀搅拌混合，得到基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂。

通过铁管将浆液和压缩空气同时输送至煤矿井下经雾化喷嘴喷出，喷洒在燃烧的煤堆上或采空区。封堵剂浆液中的 Zn-Al-CO_3 水滑石层板间有大量羟基，这些-OH 可以和煤中的-COO-通过氢键连接，部分-COO-官能团还能与水滑石中金属离子络合，使得煤表面 C=O 基团的稳定性提高。同时，封堵剂保有得到大量水分覆盖在煤表面将煤氧隔绝开来，在煤堆温度的作用下，浆液中水分逐渐蒸发并带走煤表面的热量。温度到达 180℃左右时，五氧化二磷与尿素产物、聚磷酸铵与封堵剂中醇类物质（季戊四醇、海藻酸钠、果糖和半乳糖醛酸等）在 Zn-Al-CO_3 水滑石的催化下熔融酯化，并释放出 PO·捕捉煤表面活性自由基并阻断其链反应，三聚氰胺和部分聚磷酸铵受热分解释放出大量惰性气体使熔融封堵剂膨胀形成自身厚度 52 倍的泡沫层，并稀释环境中的氧气。温度超过 250℃时，液态泡沫层相变并炭化为固态炭层包裹在煤表面隔绝热量，对煤块裂隙覆盖率达到 60%以上。Zn-Al-CO_3 水滑石在高温作用下脱水生成金属复合氧化物，与炭链交错贯穿形成三维网络结构，增强炭层致密度大大提高阻燃效率。

实施例 3

将鹅掌菜放入不透光罐中淡水浸泡 3 小时，取出后用流动水冲洗 2 遍放入干燥箱，90℃干燥 50min，放入粉碎机中破碎 5min，筛选粒径小于 120 目的鹅掌菜粉末。称取 25kg 鹅掌菜粉末放入反应容器与 1000kg 水混合，得到鹅掌菜悬浮液，升温至 45℃，空气气氛下搅拌并缓慢加入五氧化二磷至悬浮液

ph=5.8，搅拌反应 30min 后加入纤维二糖酶：葡萄糖内切酶=1：1 的复合酶 10.25kg 继续搅拌 30min，静置反应 50h，过滤得到鹅掌菜生物提取液。

在上述鹅掌菜生物提取液中加入尿素至溶液呈中性，搅拌 20min，升温至 60℃后在氮气气氛下搅拌并依次加入 1kg 的 Ca-Mg-Al-CO_3 水滑石层和 10kg 的三聚氰胺，使其充分反应与混合，得到生物基封堵协效剂溶液。待溶液冷却后称取 40kg 季戊四醇、10kg 聚磷酸铵均匀搅拌混合，得到基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂。

通过铁管输送浆液，将其喷洒在燃烧的煤堆上或注入采空区。浆液中的 Ca-Mg-Al-CO_3 水滑石层板间有大量羟基，这些-OH 可以和煤中的-COO-通过氢键连接，部分-COO-官能团还能与水滑石中金属离子络合，使得煤表面 C=O 基团的稳定性提高。同时，封堵剂保有的大量水分覆盖在煤表面将煤氧隔绝开来，在煤堆温度的作用下，浆液中水分逐渐蒸发并带走煤表面的热量。温度到达 200℃左右时，五氧化二磷与尿素产物、聚磷酸铵与封堵剂中醇类物质（季戊四醇、海藻酸钠、果糖和半乳糖醛酸等）在 Ca-Mg-Al-CO_3 水滑石的催化下熔融酯化，并释放出 PO·捕捉煤表面活性自由基并阻断其链反应，三聚氰胺和部分聚磷酸铵受热分解释放出大量惰性气体使熔融封堵剂膨胀形成自身厚度 50 倍的泡沫层，并稀释环境中的氧气。温度超过 250℃时，液态泡沫层相变并炭化为固态炭层，填充在煤块裂隙中，在燃烧时隔绝氧气和热量，对煤块裂隙覆盖率达到 60%以上。Ca-Mg-Al-CO_3 水滑石在高温作用下脱水生成金属复合氧化物，与炭链交错贯穿形成三维网络结构，增强炭层致密度大大提高阻燃效率。

试验例 1：本发明煤矿用多功能封堵剂使用前后煤粉氧化过程中 CO 释放量如表 1 所示，具体测试条件及方法如下：

分别制备纯煤粉、含封堵剂质量分数 10%的阻化煤粉和含传统卤盐阻化剂（$CaCl_2$）质量分数 10%的阻化煤粉。通过程序升温设备对样品以 1.0℃/min 的速率升温至 210℃，每次测试将 50g 样品置于设备反应器中，干空气以 50mL / min 速度进入反应器，待反应器加热至预定的初始温度后记录煤样和炉体温度，并从 40℃开始，通过气相色谱以 10℃为间隔分析反应器出口的废气中 CO 含量。

表 1

温度/℃	CO 释放量/ppm		
	纯煤粉	传统卤盐 $CaCl_2$	使用封堵剂的煤粉
30	0	0	0
40	0	0	0
50	4.6724	3.7585	3.0948
60	16.1638	14.7132	9.5056
70	51.1433	35.1935	27.3010
80	126.4061	88.7682	64.1075
90	262.9147	175.316	126.7782
100	493.5017	343.3084	229.4608
110	874.2355	515.2369	379.4503
120	1487.577	984.123	539.1666
130	2545.423	1608.9754	734.0314
140	3913.034	2513.023	1000.520
150	6085.048	3510.468	1329.789
160	9120.185	5417.306	1703.731

170	13690.13	8644.89	2146.055
180	19317.16	13400.31	2800.173
190	25143.46	18627.17	3902.491
200	27674.86	24023.1	5778.521

从表 1 中数据可以看出，经过封堵剂处理的煤样在低温阶段的 CO 释放量明显低于传统 $CaCl_2$ 处理煤样，根据阻化率计算公式 $E=\frac{c_r-c_t}{c_r}\times 100\%$（其中 E 为样品阻化率，Cr 为原煤样 CO 的释放量，单位 ppm；Ct 为经过阻化处理煤样在温度为 t 时的 CO 释放量，单位 ppm），经计算，70℃下矿用多功能封堵剂处理煤粉的阻化率为 47%，高出传统 $CaCl_2$ 阻化率百分之 15.8%，矿用多功能封堵剂处理煤粉 100℃下阻化率为 53.5%，高出传统 $CaCl_2$ 阻化率百分之 23.1%。该矿用多功能封堵剂不仅在低温阶段有优越的阻化效果，且效果随温度升高持续增强。

试验例 2：本发明煤矿用多功能封堵剂使用前后煤粉 DSC 曲线如图 1 所示；本发明煤矿用多功能封堵剂使用前后煤粉 TG/DTG 曲线如图 2 所示。热重分析 (TG)和差示扫描量热(DSC)测试使用的仪器为同步热分析仪（Labsys Evo STA，SETARAM；法国） 在 50mL/min 空气气氛下将样品从 30℃以 10k/min 速率升温到 900℃。

结果分析：从 TG 曲线可以看出，经过处理的煤样吸氧增重阶段变得不明显，说明煤与氧的复合过程受到抑制；同时 DTG 曲线反映样品失重速率，经处理的煤粉达到最大失重速率的温度点推迟 60℃，而传统卤盐类阻化剂在阻化后期会产生催化作用，使最大失重速率温度点提前；根据 DSC 曲线可以看出，经多功能封堵剂处理的煤样的热释放量有明显减少，放热时间也被明显

推迟，根据积分计算，单位质量减少的放热量可达 20%。实验数据表明该封堵剂对煤自燃的抑制效果明显，且阻燃寿命长，氧化后期依然可以起到高效阻燃作用。

试验例 3：多孔三维封堵炭层宏观形貌图如图 3 所示，其中 a 为炭层表层形貌，b 为炭层内部形貌。微观形貌通过扫描电子显微镜观察得到，将干燥过的封堵剂样品放入方舟形氧化铝坩埚，在马弗炉中以 500℃加热 30min 后取出，在 APREO 扫描电子显微镜（FEI Company，USA）上以 2kV 电压进行扫描，观察到多孔三维封堵炭层微观形貌图如图 4 所示。

结果分析：该多功能矿用封堵剂遇到高温时体积膨大，形成膨胀炭层，炭层外表面连续而致密，可以在燃烧时将热量、火焰和可燃气体隔绝开来；其内部为交错连接的网状结构并伴随着一个个直径大约在 30-50μm 左右的、封闭的孔洞，小孔内的气体多为受热分解时产生的氨气、二氧化碳与空气的混合体，可以降低传热效率，为抑制燃烧提供可能。

权 利 要 求 书

1. 一种基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，所述煤矿用多功能封堵剂中含有鹅掌菜提取液。

2. 根据权利要求 1 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，所述鹅掌菜生物提取液为鹅掌菜生物提取液。

3. 根据权利要求 2 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，所述煤矿用多功能封堵剂的制备方法如下：

（1）将鹅掌菜放入不透光罐中淡水浸泡 3-4 小时，取出后用流动水冲洗 2-3 遍放入干燥箱，90-100℃干燥 50-60min，放入粉碎机中破碎 3-5min，筛选粒径小于 120 目的鹅掌菜粉末；

（2）将鹅掌菜粉末放入反应容器与水混合，得到鹅掌菜悬浮液，升温至 45-55℃，空气气氛下搅拌并缓慢加入五氧化二磷，搅拌反应 30min 后加入复合酶继续搅拌 30min，静置反应 50-55h，过滤得到鹅掌菜生物提取液；

（3）在步骤（2）获得的鹅掌菜生物提取液中加入尿素中和搅拌 20min，升温至 60℃后在氮气气氛下搅拌并依次加入质量分数 0.5-2%的无机催化剂和质量分数 1-3%的三聚氰胺，使其充分反应与混合，得到生物基封堵协效剂溶液；

（4）待步骤（3）获得的生物基封堵协效剂溶液冷却后称取该溶液与季戊四醇、聚磷酸铵均匀搅拌混合，得到基于鹅掌菜生物提取液的煤矿用多功能封堵剂。

4. 根据权利要求 3 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，步骤（2）所述鹅掌菜粉末与水混合比例为质量比 1:35-1:45。

5. 根据权利要求 3 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，步骤（2）所述五氧化二磷添加量为（质量比）五氧化二磷:水=1:13-1:42。

6. 根据权利要求 3 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，步骤（2）所述的复合酶为葡萄糖内切酶、纤维二糖酶、羧肽酶、β 葡萄糖苷酶中的一种或几种，添加量为质量分数 0.5-1.5%。

7. 根据权利要求 3 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，步骤（3）所述无机催化剂为层状金属复合氢氧化物。

8. 根据权利要求 3 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，步骤（3）所述的尿素添加量为（质量比）尿素:五氧化二磷=1:1-1:3。

9. 根据权利要求 3 所述的煤矿用多功能封堵剂，其特征在于，步骤（4）中获得的生物基封堵协效剂溶液冷却后称取 100-105 重量份该溶液与 3-5 重量份季戊四醇、2-5 重量份聚磷酸铵均匀搅拌混合。

10.含有如权利要求 1-9 任一项所述煤矿用多功能封堵剂的制剂在煤矿封堵方面的应用。

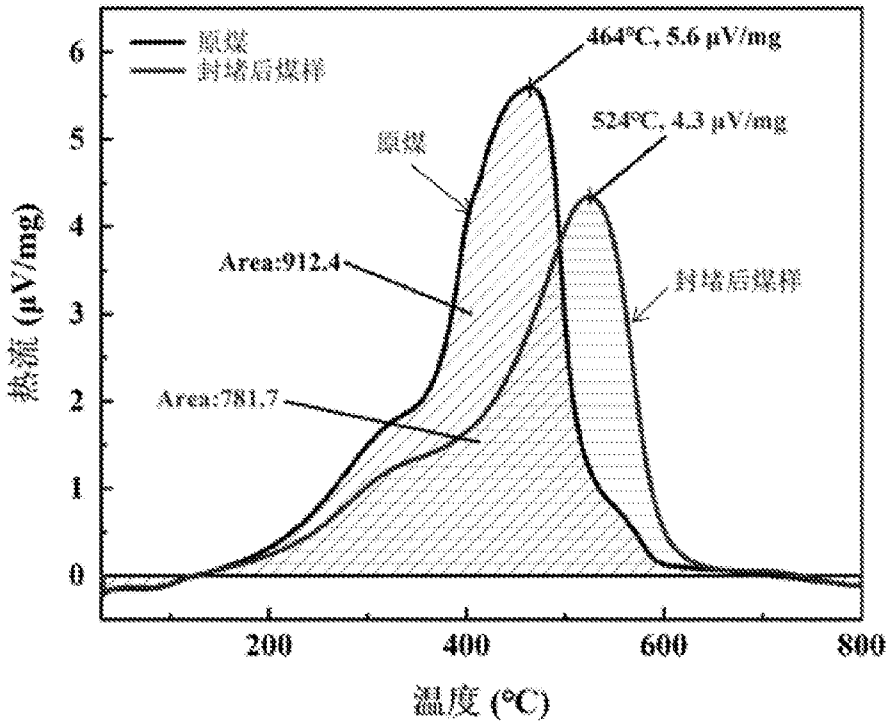

原煤
封堵后煤样
464℃, 5.6 μV/mg
524℃, 4.3 μV/mg
原煤
Area:912.4
封堵后煤样
Area:781.7
热流 (μV/mg)
温度 (℃)

图 1

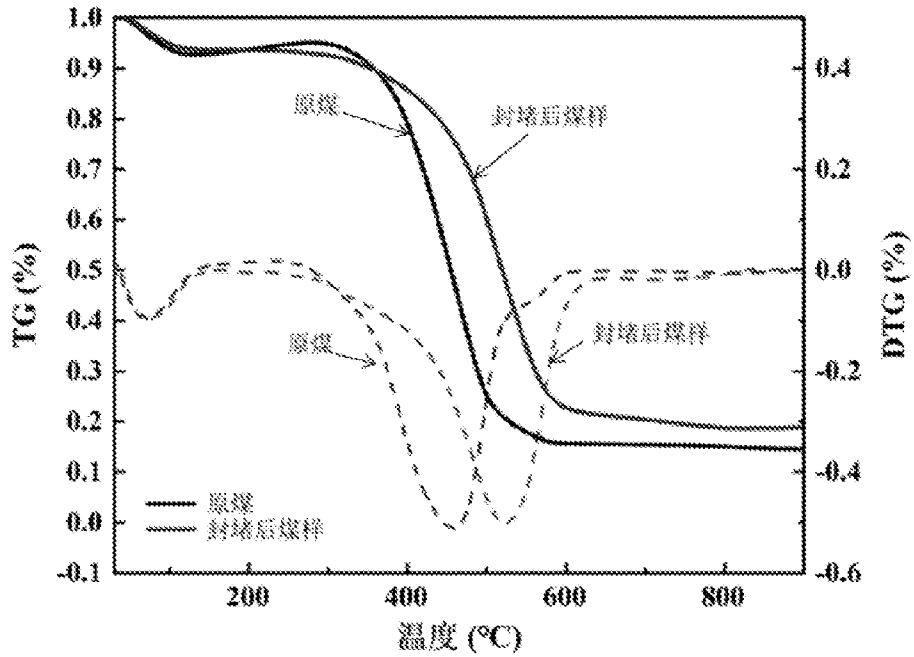

原煤
封堵后煤样
原煤
封堵后煤样
原煤
封堵后煤样
TG (%)
DTG (%)
温度 (℃)

图 2

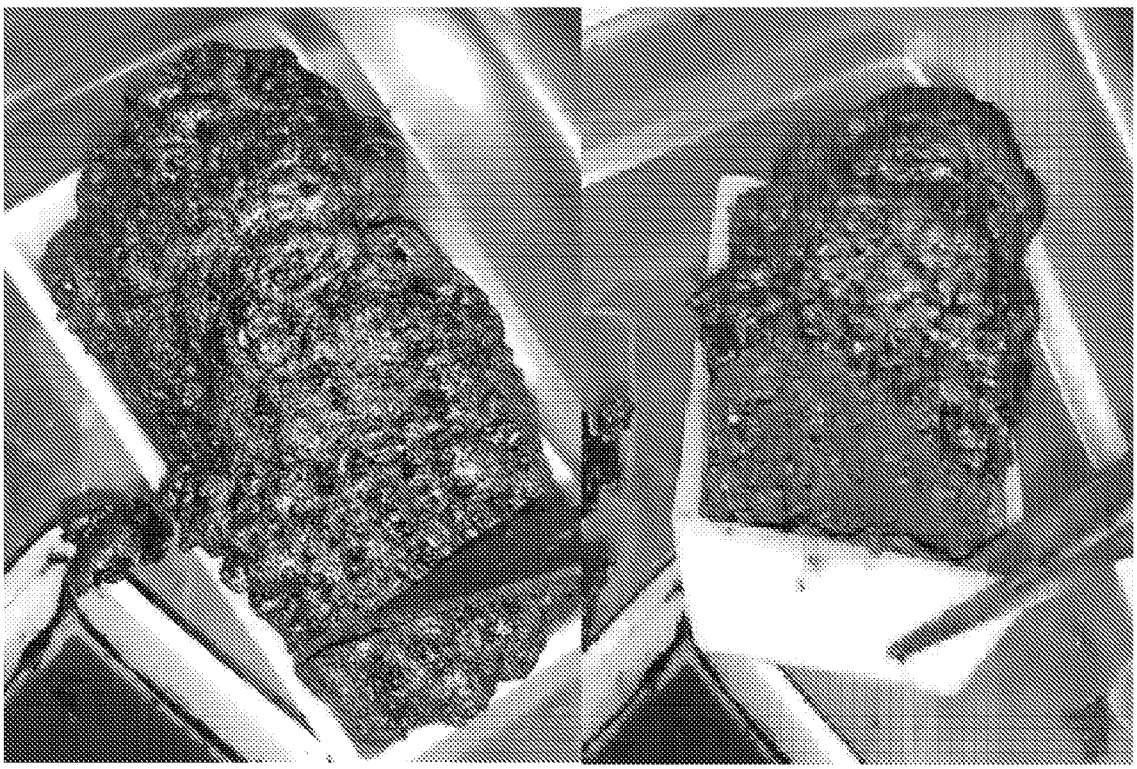


图 3

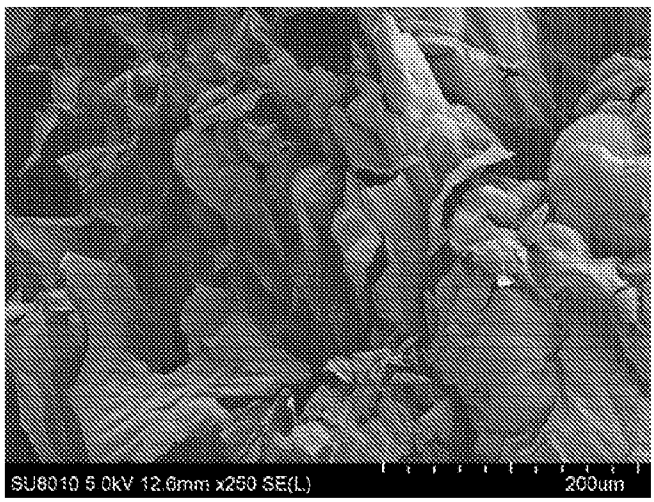


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/076121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 8/42(2006.01)i; C09K 21/06(2006.01)i; C09K 21/14(2006.01)i; A62D 1/00(2006.01)i; A62D 1/06(2006.01)i; B01J 20/08(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; E21F 5/00(2006.01)i; E21B 33/13(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K8; A62D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI: 堵, 矿, 井, 煤, 油, 鹅掌菜, 藻, 海带, 燃, 提取物, 提取液, 三聚氰胺, 蜜胺, 季戊四醇, 聚磷酸铵, kelp, alga, leak prevent+, block+, plug+, drill+, well, coal, mine, extract.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107189772 A (CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES (WUHAN); THE SECOND GEOLOGICAL AND MINERAL EXPLORATION INSTITUTE OF QINGHAI) 22 September 2017 (2017-09-22) see claims 1 and 4, description paragraphs 0020-0023	1, 2, 10
X	CN 107151552 A (CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES (WUHAN); THE SECOND GEOLOGICAL AND MINERAL EXPLORATION INSTITUTE OF QINGHAI) 12 September 2017 (2017-09-12) see claims 1-4, description paragraphs 0020-0023	1, 2, 10
A	CN 103113865 A (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) 22 May 2013 (2013-05-22) see entire document	1-10
A	CN 110724507 A (JIANGSU BRANCH OF SHANGHAI DATUN ENERGY CO., LTD.; SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 January 2020 (2020-01-24) see entire document	1-10
A	CN 101250398 A (SHI, Xiaohong) 27 August 2008 (2008-08-27) see entire document	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 September 2021	**11 October 2021**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107502322 A (CHINA UNITED COALBED METHANE CO., LTD.; CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM) 22 December 2017 (2017-12-22) see entire document	1-10
A	CN 110627440 A (SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 December 2019 (2019-12-31) see entire document	1-10
A	CN 107285723 A (SHANGHAI OU ZHUO INDUSTRIAL DEVELOPMENT CO., LTD.; MIN Hongsheng; MIN Yanyun) 24 October 2017 (2017-10-24) see entire document	1-10
A	WO 0071591 A1 (RHODIA) 30 November 2000 (2000-11-30) see entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/076121

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107189772	A	22 September 2017	None			
CN	107151552	A	12 September 2017	None			
CN	103113865	A	22 May 2013	CN	103113865	B	24 June 2015
CN	110724507	A	24 January 2020	None			
CN	101250398	A	27 August 2008	None			
CN	107502322	A	22 December 2017	None			
CN	110627440	A	31 December 2019	None			
CN	107285723	A	24 October 2017	None			
WO	0071591	A1	30 November 2000	EP	1194461	A4	28 September 2005
				US	9044413	B2	02 June 2015
				AU	5160900	A	12 December 2000
				BR	0010927	A	16 April 2002
				EP	1194461	A1	10 April 2002
				US	2005113272	A1	26 May 2005
				US	2008131393	A1	05 June 2008
				JP	2003500496	A	07 January 2003
				ES	2317838	T3	01 May 2009
				US	7335700	B2	26 February 2008
				US	7915212	B2	29 March 2011
				AT	410455	T	15 October 2008
				EP	1194461	B1	08 October 2008
				AU	781532	B2	26 May 2005
				DE	60040464	D1	20 November 2008
				BR	0010927	B1	09 August 2011
				US	8492481	B2	23 July 2013
				US	6864314	B1	08 March 2005
				US	2011183852	A1	28 July 2011
				US	2013295032	A1	07 November 2013

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/076121

A. 主题的分类

C09K 8/42(2006.01)i; C09K 21/06(2006.01)i; C09K 21/14(2006.01)i; A62D 1/00(2006.01)i; A62D 1/06(2006.01)i; B01J 20/08(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; E21F 5/00(2006.01)i; E21B 33/13(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K8; A62D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS,CNTXT,VEN,CNKI:堵，矿，井，煤，油，鹅掌菜，藻，海带，燃，提取物，提取液，三聚氰胺，蜜胺，季戊四醇，聚磷酸铵，kelp, alga, leak prevent+, block+, plug+, drill+,well, coal, mine, extract.

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 107189772 A (中国地质大学武汉，青海省第二地质矿产勘查院) 2017年 9月 22日 (2017-09-22) 参见权利要求1和4，说明书第0020-0023段	1，2，10
X	CN 107151552 A (中国地质大学武汉，青海省第二地质矿产勘查院) 2017年 9月 12日 (2017-09-12) 参见权利要求1-4，说明书第0020-0023段	1，2，10
A	CN 103113865 A (中国矿业大学) 2013年 5月 22日 (2013-05-22) 参见全文	1-10
A	CN 110724507 A (上海大屯能源股份有限公司江苏分公司，山东科技大学) 2020年 1月 24日 (2020-01-24) 参见全文	1-10
A	CN 101250398 A (施晓红) 2008年 8月 27日 (2008-08-27) 参见全文	1-10
A	CN 107502322 A (中联煤层气有限责任公司，中国石油大学华东) 2017年 12月 22日 (2017-12-22) 参见全文	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2021年 9月 28日	2021年 10月 11日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 迟韶华 电话号码 62084593

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/076121

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 110627440 A (山东科技大学) 2019年 12月 31日 (2019-12-31) 参见全文	1-10
A	CN 107285723 A (上海欧卓实业发展有限公司，闵红生，闵燕芸) 2017年 10月 24日 (2017-10-24) 参见全文	1-10
A	WO 0071591 A1 (RHODIA) 2000年 11月 30日 (2000-11-30) 参见全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/076121

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	107189772	A	2017年 9月 22日	无			
CN	107151552	A	2017年 9月 12日	无			
CN	103113865	A	2013年 5月 22日	CN	103113865	B	2015年 6月 24日
CN	110724507	A	2020年 1月 24日	无			
CN	101250398	A	2008年 8月 27日	无			
CN	107502322	A	2017年 12月 22日	无			
CN	110627440	A	2019年 12月 31日	无			
CN	107285723	A	2017年 10月 24日	无			
WO	0071591	A1	2000年 11月 30日	EP	1194461	A4	2005年 9月 28日
				US	9044413	B2	2015年 6月 2日
				AU	5160900	A	2000年 12月 12日
				BR	0010927	A	2002年 4月 16日
				EP	1194461	A1	2002年 4月 10日
				US	2005113272	A1	2005年 5月 26日
				US	2008131393	A1	2008年 6月 5日
				JP	2003500496	A	2003年 1月 7日
				ES	2317838	T3	2009年 5月 1日
				US	7335700	B2	2008年 2月 26日
				US	7915212	B2	2011年 3月 29日
				AT	410455	T	2008年 10月 15日
				EP	1194461	B1	2008年 10月 8日
				AU	781532	B2	2005年 5月 26日
				DE	60040464	D1	2008年 11月 20日
				BR	0010927	B1	2011年 8月 9日
				US	8492481	B2	2013年 7月 23日
				US	6864314	B1	2005年 3月 8日
				US	2011183852	A1	2011年 7月 28日
				US	2013295032	A1	2013年 11月 7日