

国家自然科学基金面上项目 (51274146)

国家自然科学基金青年科学基金项目 (51604185, 51704207)

澳大利亚ACARP基金项目 (C22039)

矿用羧甲基纤维素钠/柠檬酸铝 防灭火凝胶的制备与特性研究

周春山 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

项目(51274146)

国家自然科学基金青年科学基金项目(51604185,51704207)

澳大利亚 ACARP 基金项目(C22039)

矿用羧甲基纤维素钠/柠檬酸铝 防灭火凝胶的制备与特性研究

周春山 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书从现有的煤自燃防治材料特点入手,通过羧甲基纤维素钠(CMC)、交联剂柠檬酸铝(AICit)和 pH 改性剂葡萄糖酸- δ -内酯(GDL)延迟交联反应制备了矿用 CMC/AICit 防灭火凝胶,重点介绍了该聚合物凝胶防灭火理论与技术,主要包括:CMC/AICit 凝胶的影响因素、配比、流变性、黏弹性、触变性、固水性、热稳定性和堵漏风性能;阻化浮煤自燃及其灭火特性;CMC/AICit 凝胶防灭火机理及工艺;用该凝胶防灭火技术对矿井火灾治理的应用实例。

本书可作为矿井安全和火灾防治方面的研究人员、煤矿工程技术人员的参考书,也可作为现场从事矿井火灾防治技术及管理人员解决实际问题的得力工具。

图书在版编目(CIP)数据

矿用羧甲基纤维素钠/柠檬酸铝防灭火凝胶的制备与
特性研究/周春山著. —徐州:中国矿业大学出版社,2018.7
ISBN 978-7-5646-4017-0

I. ①矿… II. ①周… III. ①煤炭自燃—防治—凝胶
—研究 IV. ①TD75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 139420 号

书 名 矿用羧甲基纤维素钠/柠檬酸铝防灭火凝胶的制备与特性研究

著 者 周春山

责任编辑 章 毅 李 敬

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83883937 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 6.75 字数 164 千字

版次印次 2018 年 7 月第 1 版 2018 年 7 月第 1 次印刷

定 价 27.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前言

在过去的“十二五”期间,我国煤炭产量和消费量稳步增长,年均增速分别为1.8%和2.6%,2015年实现煤炭产量37.5亿t、消费量39.6亿t,均处于世界第一。随着新能源的利用,煤炭在一次能源消费中比重有所下降,但仍占到64%,加之煤炭是我国经济、稳定、自主保障程度最高的能源,因此,在相当长时期内,煤炭作为我国主体能源的地位不会变化,煤炭工业是关系国家经济命脉和能源安全的重要基础产业。在煤矿开采过程中90%以上的矿井火灾是由煤自燃引起的。随着矿井机械化程度的提高,综采放顶煤技术广泛应用,煤矿采空区冒落高度增大、遗煤增多、漏风增加,自燃灾害更易发生,并多次引发采空区瓦斯燃烧和爆炸事故。据统计,全国70%以上的大中型矿井存在煤层自然发火危险,每年因煤自燃引起CO超限事故4000余次。到目前为止,因火灾而封闭的工作面超过800个,冻结和损失煤炭资源约2亿t,并造成水资源、土壤、植被、大气层的严重污染,威胁到人类生存的环境。

经过众多学者的研究和现场实际,煤自燃防治技术手段得到不断发展,逐步建立起均压、灌浆、注惰性气体、注阻化剂、注泡沫或凝胶等新型材料抑制火灾发展,这些材料都为煤自燃防治提供了新的方法和途径,但仍存在一定的局限和问题。而聚合物凝胶是聚合物和交联剂按一定配比混合后通过物理或化学反应形成具有空间网状结构的类固体状态,是一种特殊的分散体系,具有良好的固水、堵漏、降温性能,近年来已广泛用于石油开采、污水处理、黏合剂及重金属回收分离等领域。因此,本书结合目前聚合物凝胶的研究现状,寻求一种适用于煤矿防灭火的聚合物凝胶,具备制备容易、成胶时间可调、稳定性好、适应性强等特点,集堵漏控风、充填加固、吸热降温于一体,从而达到防治采空区煤自燃的目的。

作者在前期大量初试试验的基础上,从众多的聚合物凝胶中优选出羧甲基纤维素钠(CMC)、交联剂柠檬酸铝(AlCit)和pH改性剂葡萄糖酸- δ -内酯(GDL),通过延迟交联反应制备了矿用CMC/AlCit防灭火凝胶。首先通过对该凝胶不同配比下成胶时间、成胶效果的考察,结合矿井防灭火相关要求,确定了用于封闭堵漏、扑灭高温火源、阻化浮煤自燃等不同条件下的凝胶配比,并根据使用过程中水中高价离子、初始pH值和温度等不同环境对配比进行调整,以

取得最佳防灭火效果。其次,基于流变学测试分析,对 CMC/AlCit 交联体系整个成胶过程中流变性能进行了综合测试,该凝胶属屈服假塑性流体,其剪切稀化特性利于在管路中流动和在防灭火区域的堆积和封堵,同时具有良好的黏弹性和触变性,可有效封堵采空区裂隙和漏风,并减少有毒有害气体的涌出,适用于巷帮、高冒区等高位火灾的处理。然后利用作者研制的封堵性能装置、程序升温氧化装置、小型和中型灭火试验台(装煤量达 2 m^3)对该凝胶的抗压性能、固水性能、热稳定性能、煤自燃阻化性能及其灭火效果进行了综合测试,结果表明 CMC/AlCit 凝胶通过润湿包裹,形成液膜隔氧;产生机械键合,堵塞漏风通道,降低氧气浓度;惰化煤体表面活性结构,降低反应速率;固结大量水分、吸热降温等几方面实现综合防灭火,具有安全性好、经济性好、稳定性好、火区复燃性低等优点。最后,综合理论研究成果,结合现场操作实践,建立了 CMC/AlCit 凝胶防灭火工艺,并在南峰煤业 9103 工作面进行了应用,有效治理了火区,从而为矿井火灾防治提供了一项新的技术手段,具有广阔的应用前景。

应该指出,CMC/AlCit 凝胶的防灭火性能通过小型和中型规模的实验室测试及在一个矿井的现场应用,虽然取得了较好的效果,但由于现场条件的差异性,应进一步验证和推广应用该凝胶灭火,并在应用中发现存在的问题,以适应在各种条件下的使用。

感谢国家自然科学基金面上项目“煤自燃过程中氢气生成动力学机理研究与标志性气体的协同预报”(项目编号:51274146),国家自然科学基金青年科学基金项目“相变溶胶化学沉积防治煤矿采空区自燃火灾基础研究”(项目编号:51604185),国家自然科学基金青年科学基金项目“不同形态水分参与煤自燃过程的热效应及反应机理研究”(项目编号:51704207)以及澳大利亚 ACARP 基金项目“Controlling Heatings and Gas Leakage with Innovative Polymer Gel Technique-Pilot-Plant Scale Testing”(项目编号:C22039)对本书出版的大力支持和帮助!

由于作者水平有限,书中难免存在不足之处,敬请批评指正。

作者
2018 年 4 月

目 录

1 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 国内外研究现状	2
1.3 问题的提出	9
1.4 研究内容及技术路线	9
2 CMC/AlCit 凝胶的制备及影响因素	11
2.1 原材料及其性质	11
2.2 CMC/AlCit 凝胶的制备	13
2.3 CMC/AlCit 凝胶性能的评价方法	15
2.4 CMC/AlCit 凝胶配比实验	16
2.5 CMC/AlCit 凝胶影响因素分析	21
2.6 本章小结	23
3 CMC/AlCit 凝胶的流变特性	25
3.1 流体的基本特性	25
3.2 CMC 溶液稳态剪切	27
3.3 CMC/AlCit 交联体系时间扫描	30
3.4 CMC/AlCit 交联体系温度扫描	32
3.5 CMC/AlCit 凝胶黏弹性测试	33
3.6 CMC/AlCit 交联体系的流变方程	34
3.7 CMC/AlCit 凝胶成胶途径	38
3.8 本章小结	39
4 CMC/AlCit 凝胶的防灭火特性	41
4.1 CMC/AlCit 凝胶的封堵性能	41

4.2	CMC/AlCit 凝胶的热稳定性	44
4.3	CMC/AlCit 凝胶的阻化性能	46
4.4	CMC/AlCit 凝胶对煤自燃过程质量及热量的影响	52
4.5	CMC/AlCit 凝胶对煤微观结构特性的影响	56
4.6	本章小结	58
5	CMC/AlCit 凝胶灭火实验	59
5.1	小型灭火实验	59
5.2	中型灭火实验	62
5.3	CMC/AlCit 凝胶的防灭火机理	75
5.4	本章小结	77
6	CMC/AlCit 凝胶防灭火技术的工程应用	78
6.1	CMC/AlCit 凝胶防灭火现场操作方案	78
6.2	CMC/AlCit 在自燃火灾中的应用	82
6.3	本章小结	86
7	结论与展望	87
7.1	主要结论	87
7.2	创新点	88
7.3	研究展望	89
	参考文献	90

CHAPTER

1

绪 论

1.1 研究背景及意义

在过去的“十二五”期间,我国煤炭产量和消费量稳步增长,年均增速分别为 1.8% 和 2.6%,2015 年实现煤炭产量 37.5 亿 t、消费量 39.6 亿 t,均处于世界第一^[1]。随着新能源的利用,煤炭在一次能源消费中比重有所下降,但仍占到 64%,加之煤炭是我国经济、稳定、自主保障程度最高的能源,因此,在相当长时期内,煤炭作为我国主体能源的地位不会变化,煤炭工业是关系国家经济命脉和能源安全的重要基础产业^[2]。

在煤矿开采过程中 90% 以上的矿井火灾是由煤自燃引起的^[3]。特别是近年来,随着开采深度和开采强度的增大,采空区范围的扩大,综采放顶煤技术的普及和瓦斯抽采力度的加大,采空区遗煤增多同时漏风更为严重,使得矿井自燃火灾更为频繁,并多次引发采空区瓦斯燃烧和爆炸事故,如 2013 年 3 月 29 日,吉林省通化市八宝煤矿煤自燃封闭火区引发瓦斯爆炸并造成 36 人死亡。据统计,全国 70% 以上的大中型矿井存在煤层自然发火危险,每年因煤自燃引起 CO 超限事故 4 000 余次。到目前为止,因火灾而封闭的工作面超过 800 个,冻结和损失煤炭资源约 2 亿 t^[4],并造成水资源、土壤、植被、大气层的严重污染,威胁到人类生存的环境^[5,6]。

煤自燃是具有自燃倾向性呈破碎状态堆积的煤在适量的通风供氧条件下,发生一系列物理、化学反应并放出热量,当放出的热量大于向外界环境散失的热量时,就会引起煤温升高,进而促进热量的释放,并最终导致煤自燃,是一个复杂的自加热过程^[7,8],是煤与氧气在特定环境下综合作用的结果,具有以下特点^[9,10]:① 火源位置一般在距煤体暴露面的一定深度,比较隐蔽且呈立体分布;② 在自然对流和温差作用下形成气体的热力循环供氧,使得火区氧气浓度能维持在一定水平,加之煤低温贫氧氧化特性,火区难以熄灭;③ 由于自燃发展缓慢,一旦形成火区则蓄热量较大,而松散煤岩体组成的多孔介质散热性较差,热量不易散失,火区易复燃。

煤自燃防治应在消除供氧条件的同时破坏蓄热环境,因此,研究一项集堵漏控风、充填加固、吸热降温于一体的防治煤层自燃的新技术及新材料迫在眉睫。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 煤自燃火灾防治技术

国内外普遍采用均压、堵漏、灌浆和注惰性气体等技术来防治煤层自燃^[11,12],这些技术均在不同情况下取得了良好的防治效果,对保障矿井的安全生产起到了重要作用,但也存在着一定程度的不足。

1.2.1.1 均压防灭火技术

均压防灭火技术是在 20 世纪 50 年代由波兰学者 H.Bystron^[13] 提出,在准确测定矿井通风参数的基础上,通过风窗、风机或连通管等调压设施减少防灭火区域漏风通道两端的压差,以减少漏风供氧及有毒有害气体的扩散,从而抑制自燃、惰化火区,具有工艺简单、成本低等优点,在我国煤矿现场得到广泛使用。

任万兴等^[14]在扩大回撤通道和设备回撤两个时期分阶段实施均压防灭火技术,减少张双楼煤矿 9421 工作面内部漏风,解决了近距离易自燃煤层群工作面撤架期间采空区浮煤自燃的问题。

丁盛等^[15]在均压过程中根据现场风压的变化,及时调整工作面风量,实现采空区内外风压的动态平衡,降低了地面漏风压差和采空区漏风,抑制了工作面火区的发展。

由于均压防灭火技术要求高,在实际应用过程中,往往受到操作管理等诸多因素的限制,尤其在井下漏风严重时,其效果大打折扣,因此在一些复杂条件下较难应用。

1.2.1.2 堵漏防灭火技术

堵漏防灭火技术主要是采取各种技术措施对漏风通道进行封堵,从而减少或杜绝氧气的供给和有毒有害气体的泄漏。该技术发展迅猛,相继研究了多种适用于煤矿井下的堵漏风材料,并在数十个国家推广应用。

按基材成分不同,堵漏风材料主要包括无机材料和有机材料两大类,现场应用较多的有:水泥、粉煤灰、高水速凝材料、高分子胶体、马丽散泡沫、罗克休泡沫、复合泡沫等。其中水泥浆抗动压性差、回弹多;而马丽散等密封性好、抗压性强,但成本较高,且高温下易分解出有毒有害气体。

郭剑明等^[16,17]通过对聚氨酯弹性体进行纳米改性处理,提高了材料的热稳定性和阻燃性,降低了吸水率,在国内多家煤矿进行了应用,取得了良好的堵漏风效果。

胡相明^[18]以苯酚、尿素和多聚甲醛为聚合单体合成酚—脲—醛树脂,并通过玻璃纤维与纳米黏土进行改性,制备了矿用充填堵漏风新型复合泡沫,具有发泡温度低、收缩率小、抗压强度高、热稳定好等特点。

1.2.1.3 灌浆防灭火技术

灌浆技术利用浆材包裹煤体、堵塞通道,隔绝煤体与氧气的接触,同时发挥浆液中水的吸热降温作用,目前已形成地面固定式和井下移动式灌浆相结合技术体系,并在灌浆材料上从传统的黄土向粉煤灰、页岩、矸石等多种材料发展和应用,该技术工艺简单、效果稳定可靠,是煤矿最主要的防灭火技术措施之一。

王德明等^[19]通过在砂浆中加入由多糖聚合物制备的 KDC 稠化添加剂,使浆液具有很强的悬砂能力,同时降低了流动阻力。

邓军等^[20]通过在粉煤灰灌浆系统中加入悬浮剂提高了浆液的流动性,实现了管路远距离输送和流动范围的控制。

题正义等^[21]通过数值模拟确定了综放工作面倾角在 $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 时,采空区灌浆管口设置在回风侧距工作面 44~48 m 处防灭火效果最佳,为现场实践提供了参考。

由于灌浆浓度在实际操作时难以控制,浆液易形成“拉沟”现象,不能均匀覆盖煤体,对于高位火灾难以彻底降低温度。

1.2.1.4 注惰性气体防灭火技术

注惰性气体技术是将惰性气体(主要是 N_2 和 CO_2)注入防灭火区域,这些惰性气体是无毒物质,并且几乎不参与燃烧反应。大量惰气的注入导致有限空间内氧气浓度降低,抑制煤的燃烧,同时可预防瓦斯爆炸,其防灭火效果与注氮参数和工艺密切相关^[22]。

朱红青等^[23]设计了旋转牵引方式的非间隔式注氮防灭火工艺,提出了非间隔式注氮防灭火工艺的动力参数计算方法。

文虎等^[24]依据采空区自热氧化带的分布规律,理论计算了采空区注氮的最佳参数,强调了注氮口位置对灭火效果的影响。

李宗翔等^[25]通过对 Y 形通风系统工作面注氮效果的数值模拟,研究发现进风侧氮气扩散至采空区后便直接取代渗入风流,极大地降低了氧气体积分数,达到良好的灭火效果。

周春山等^[26]研究了液态 CO_2 灭火技术工艺及相关参数,在和顺一缘煤矿 150105 工作面注液态 CO_2 惰化灭火,迅速控制了火区 CO 浓度。

由于气体的扩散性强,注入的惰性气体虽可充满整个空间,但同时也容易泄漏,并且对大热容的煤体降温效果不好,灭火周期长、火区易复燃。

1.2.2 矿井防灭火材料

1.2.2.1 阻化剂

阻化剂是阻止煤炭氧化自燃的化学药剂,通过隔氧窒息、冷却降温的物理方法或以惰化煤氧化反应过程中的活性基团的化学方法,抑制或延缓煤的氧化,成本低廉、工艺简单,但由于阻化剂对不同的煤样具有选择性,不同的阻化剂对不同煤样的阻化效果也不尽相同^[27],近年来各种新型复合阻化剂得到广泛的研究和应用。

董希琳^[28]在天然聚合物 DDS 中加入铵盐、抗氧化剂、电解质、表面活性剂等研制了 DDS 系列复合水溶液阻化剂,通过覆盖煤表面活性中心和捕获煤氧化反应生成的自由基,证明该类阻化剂对烟煤自燃具有良好的抑制作用。

肖辉等^[29]通过在水玻璃中添加高聚物分子、表面活性剂等材料制备了新型高聚物阻化剂,并测试了其阻化效果,阻化率达到 90% 以上。

杨漪^[30]采用原位共沉淀法将 LDHs 与 6 种煤样复合形成煤基矿物复合材料(CLCs),实验结果表明:LDHs 在升温过程中能够延缓煤中活性官能团的氧化分解,同时吸收热量,从而预防和控制自燃。

1.2.2.2 泡沫

针对采空区自燃火源难以定位且呈立体分布的特点,泡沫防灭火以其良好的流动性和

堆积性,可对远距离中高位立体空间进行灭火而逐渐得到应用。常用的泡沫主要有惰气泡沫、三相泡沫、固化泡沫和凝胶泡沫。

(1) 惰气泡沫

惰气泡沫是通过在水中加入气泡剂、稳泡剂等,在惰性气体的作用下物理发泡而成,在我国 20 世纪 90 年代引入到采空区自燃火灾防治之中^[31]。该泡沫由于起泡倍数低、稳定性较差,稳定时间短,在注入采空区过程中容易破裂,需要大流量长时间持续产生泡沫,一旦停止则可能引起复燃。

(2) 三相泡沫

针对我国复杂的煤矿开采条件,中国矿业大学王德明教授在 2000 年研发了由固态不燃物(粉煤灰或黄泥等)、惰性气体(N_2)和水通过发泡装置将固态不燃物均匀地附着在泡沫壁上,泡沫内充满惰性气体,从而形成气—液—固三相体系的泡沫。该三相泡沫集氮气、泡沫和灌浆技术的综合防灭火功能于一体,利用浆材的覆盖性、惰气的窒息性和水的吸热降温性,实现煤自然发火的预防和治理^[32-34]。

时国庆^[35]对三相泡沫在采空区中的流动特性进行了详细的研究,指出该泡沫属屈服假塑性流体,构建了其流动本构方程,优化了三相泡沫的应用工艺。

李孜军等^[36]通过在水泥灰溶液中加入发泡剂、稳泡剂后通入氮气或空气在发泡器充分搅拌混合下形成水泥灰三相泡沫,具有很好的覆盖性、堆积性和阻化性,可有效防治高硫矿石的自燃。

(3) 固化泡沫

奚志林^[37]利用树脂液、催化剂、发泡剂和固化剂等制备了一种矿用防灭火有机固化泡沫,并测试了其发泡倍数、固化时间、阻燃性和堵漏风等性能。

鲁义^[38], Qin 等^[39]通过复合浆液与水基泡沫的混合制备了一种高倍数无机固化泡沫及配套发生装置,并开展了堵漏与防灭火实验和工程的现场应用,结果表明该固化泡沫可用于裂隙的充填加固、堵漏隔风,抑制煤炭自燃。

(4) 凝胶泡沫

凝胶泡沫是将聚合物和发泡剂分散在水中,在气体的作用下发泡并经一段时间后,聚合物在泡沫液膜内形成三维网状结构,该凝胶泡沫兼有凝胶和泡沫的双重性质,具有良好的封堵性能和阻化性能,从而提高了防灭火效果^[40]。

张雷林^[41,42]结合泡沫与凝胶的优点,将表面活性剂、交联剂和高分子溶液经机械发泡形成稳定性较强的凝胶泡沫材料,具有良好的阻化性能与封堵性能。

于水军等^[43]利用新型无机发泡凝胶对平顶山十三矿工作面回风巷高冒区托顶煤火灾进行处理,取得了良好的效果。

秦波涛等^[44]研制了具有延迟交联和成膜功能的高效凝胶泡沫,探究了其形成过程、影响因素以及其封堵漏风和防热辐射特性。

1.2.2.3 气溶胶

气溶胶是指粒径大部分小于 $1\ \mu\text{m}$ 的液体或固体的微细颗粒悬浮于气体介质中的一种物系,具有胶体性质。由于其颗粒粒度极小,具有比表面积大、悬浮时间长、扩散速度快等特点,并通过物理、化学作用实现灭火^[45]。

Korobeinichev 等^[46]通过含碘化合物与有机磷溶液制备冷态气溶胶,实验证明其拥有

良好的灭火效率,所需的体积流量仅为纯水的 1/30。

邓军等^[47]通过自制的超音速雾化装备制取了超细水雾气溶胶,并分析了不同条件下雾滴粒径的分布,选出了最佳气溶胶制备条件。

Zhang 等^[48]对热气溶胶技术的现状进行探讨,认为热气溶胶的灭火主要依靠吸热降温与化学抑制,清洁无腐蚀的热气溶胶是将来的发展方向。

1.2.2.4 胶体

胶体防灭火的研究在 20 世纪 90 年代开始得到深入研究,并作为一种快速灭火技术在煤自燃防治中被逐渐采用,目前已发展成一系列胶体灭火材料、多种灭火工艺和配套灭火设备的成套技术^[49]。常用的矿井防灭火凝胶有:无机凝胶类、有机凝胶类、复合胶体、稠化胶体和温敏性水凝胶等。

(1) 无机凝胶类

在电解质作用下或利用化学反应溶胶经胶凝作用均可形成凝胶,但电解质制备凝胶时对水质要求很高,且形成的胶体稳定性较差、易老化,在煤矿现场的应用受到限制;化学反应生成凝胶则相对容易,且热稳定性好、失水慢、成胶工艺简单,便于现场应用,其中最典型的是硅酸凝胶。硅酸凝胶主要以硅酸钠溶液($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)为基料、氨盐为促凝剂(碳酸氢氨成胶过程最稳定、用量最少),形成具有三维网状结构的水凝胶,在现场取得了良好的效果^[50,51],但在成胶过程中会产生刺激性气体,恶化工作环境^[52]。

许多黏土矿物质(膨润土、海泡石、蒙脱石、硅藻土等)具有高吸水性,当其溶解在水中后,大量的水进入矿物的层间或与矿物反应形成结晶水,其吸水倍率可达自身质量的数百倍,可以达到固水的作用,从而形成凝胶。其胶体的耐温性极好,也有一定的阻化性,但易于脱水,同时受到矿物的纯度、结晶度影响较大,性质不稳定。

(2) 有机凝胶类

有机凝胶目前主要利用亲水性高分子材料吸收大量水分形成的,这些材料主要包括纤维素、蛋白质、明胶等天然高分子材料,人工合成及改性的纤维素醚、黄原胶、聚氨酯树脂、乙烯醇等。由于单一材料合成的高分子材料的亲水官能团比较单一,用含有大量离子的矿井水进行制备胶体时效果不甚理想,常采用多种单体共聚的方法形成的含有多种亲水官能团的吸水高分子材料^[49]。

(3) 复合胶体和稠化胶体

复合胶体是在泥浆中加入少量基料制备而成的,所用的基料可分为无机矿物类和线性高分子类,泥浆颗粒充填在基料形成的网状胶体结构之间,可增加胶体的强度^[53];稠化胶体是在泥浆中加入少量具有悬浮分散作用的添加剂改善浆液的流动性^[54,55],两者形态不同,所用基料既有相同之处也有不同之处^[56,57],该类胶体的性质主要受胶凝原料性质的控制。

Zhang 等^[58]通过在黄泥浆中加入聚合物凝胶后具有更好的流动性、均匀性和更短的成胶时间。

王刚^[59]通过在水偏硅酸钠和碳酸氢钠中添加聚丙烯酰胺形成新型高分子凝胶,具有阻化性能强、渗透性好和吸热量大等优点,可有效控制巷道高冒处自燃火灾。

周佩玲等^[60]通过在黄泥浆中添加聚丙烯酸钠和聚丙烯酰胺高分子材料,可使复合浆液具有更好的流动性和靶向性。

(4) 温敏性水凝胶

温敏性水凝胶是指随着温度的变化凝胶的性质发生改变,该类凝胶当温度在低临界溶解温度(LCST)以下时呈溶胶状态,黏度低,流动性好;当其温度高于 LCST 后,溶胶向凝胶发生转变,黏度增加,从而能长时间滞留于着火物表面,提高了灭火的封堵、窒息和降温的作用^[61]。

邓军等^[62]采用相分离法合成了 P(NIPA-co-SA)温敏性高分子水凝胶,发现当温度高于 90 ℃ 时凝胶发生体积相转变,表面张力降低,黏度明显增高,并利用自行搭建的 A 类灭火实验台进行了灭火实验,灭火效果优于水与普通凝胶。

综上,胶体防灭火材料丰富,又有各自独特的性质,在火灾处理时应根据矿井的条件和发火特点,选择合适的胶体材料、配比及工艺。

1.2.3 聚合物凝胶

聚合物凝胶是聚合物和交联剂按一定配比混合后通过物理或化学反应形成具有空间网状结构的类固体状态,是一种特殊的分散体系^[63],具有良好的固水、堵漏、降温性能,已广泛用于石油开采、污水处理、黏合剂及重金属回收分离等领域^[64-67]。

1.2.3.1 聚合物凝胶交联机理研究方法

目前主要通过黏度法、流变学法、紫外—可见吸光光度法、原子力显微镜法、动态光散射法等^[68]研究聚合物凝胶的交联机理。

(1) 黏度法

交联聚合物溶液向凝胶转变最直观的特征是体系黏度的突然增大,因此,通过测定交联体系成胶过程中黏度的变化,可表征体系的胶凝程度。

Wang 等^[69]根据 HPAM/Cr(Ⅲ)体系交联过程中黏度的变化,将交联过程分为诱导期、加速期和终止期共三个阶段。

段洪东^[70]利用黏度法研究了 HPAM/有机铬(XL-2)体系的交联动力学,得到其表现交联动力学方程。

(2) 流变学法

流变学法是通过向交联体系施加一小振幅的应力,测量该应力下产生的应变,由于聚合物体系具有应力应变松弛行为,测得的应力变化总是滞后于所施加的应变变化,因此,聚合物体系具有黏性和弹性双重特性,通过研究交联过程中体系黏性和弹性的变化,可反映该凝胶体系的交联程度和交联机理。

段洪东等^[71]通过研究 HPAM/Cr(Ⅲ)体系的储能模量和损耗模量随时间变化规律,将交联过程分为第一上升阶段、平缓上升阶段和第二上升阶段,并推测了该体系的反应机理如下:HPAM 与 Cr(Ⅲ)首先发生线性大分子内交联,黏度变大,形成第一上升阶段;然后分子间交联开始产生,但参与的线性分子较少,交联速率较为缓慢,形成平缓上升阶段;最后大量的分子都参与分子间交联,形成空间网络结构,体系黏弹性显著上升,形成第二上升阶段,并且成胶速率随着反应物浓度的增加而增加。

(3) 紫外—可见吸光光度法

紫外—可见吸光光度法是测定特定波长下体系的吸光度随时间的变化率,研究体系的交联反应。

Kleveness 等^[72]根据 570 nm 处 HPAM/Cr(Ⅲ)交联体系吸光度随时间的变化,认为该

体系的交联反应分为快速反应阶段和慢速反应阶段,是一种双阶段反应,反应计算在 1.0~1.3 之间,并利用最终吸光度的值 D_{∞} 与 $[\text{PCOO}^-]_0/[\text{Cr(III)}]_0$ 作图,发现 D_{∞} 先随着 $[\text{PCOO}^-]_0/[\text{Cr(III)}]_0$ 浓度的增大而增大,在超过 2.3 以后基本不变,说明该反应是不可逆反应,交联比 $[\text{PCOO}^-]_0:[\text{Cr(III)}]_0=2.3:1$ 。

(4) 原子力显微镜法

原子力显微镜法 (AFM) 是通过研究交联体系成胶前后纳米结构的变化,分析聚合物浓度、交联剂浓度对凝胶结构的影响。

谭忠印等^[73]利用 AFM 发现 HPAM/Cr(III) 交联体系的生长过程是扩散置限的分形生长过程,其形成是靠交联剂分子在聚合物中的无规则扩散并与之发生化学反应而成的,因为是集团间的凝聚,故也称为“有限扩散集团凝聚”(diffusion-limited cluster aggregation),其中交联剂的浓度对凝胶的结构有很大影响,但不影响其交联机理,其相应参数满足 Laplace 方程,可通过密度相关函数法或凝聚体回转半径法确定。

陈艳玲等^[74]采用 AFM 对聚丙烯酰胺分别和 Cr^{3+} 及酚醛形成的胶态分散凝胶微观结构的显微图像分析,发现最终都形成具有自相似性的树枝状分形图像,这些单个小树杈分形体都是由纳米级的颗粒紧密堆积而成。

(5) 动态光散射法

动态光散射技术是通过散射光强度与时间的相关函数测得凝胶离子的粒度及其分布,研究流体、晶体、液晶和凝聚态物质的分子构象变化和动态特性^[75],可表征高分子线团并判断溶液中高分子与溶剂分子的相互作用情况;判断大分子链及微粒的形态;表征微乳胶粒子并跟踪微乳液聚合的动态过程;跟踪凝胶化过程并可用于表征凝胶的动态行为;判断高分子溶液的多分散性和分散相密度的变化以及研究大分子缔合过程。

左桀^[76]根据凝胶反应过程中出现凝胶化点时光散射性能发生突变的观点,得到凝胶化点、凝胶化反应速率、相分离点等表征凝胶化反应的参数。

Li 等^[77]用动态光散射法对 HPAM/AlCl₃ 交联体系的尺寸及构造进行了研究,发现交联聚合物形成的线团是球形的,与常规的聚合物溶液线团为线状的不同,且其尺寸随着聚合物分子量的增大而增大。

康万利等^[78]根据动态光散射原理,通过 Rheolaser 微流变仪研究了 HPAM 的微观流变特性,实验表明,随着 HPAM 相对分子质量的增加、NaCl 浓度的降低、反应温度的降低以及初始 pH 的增加,HPAM 溶液的黏弹性增加。

1.2.3.2 聚合物凝胶流动特性研究

聚合物凝胶体系在混合后一定时间内才能成胶,在注胶泵、输胶管路、灌注区域流动过程中呈流体状,要求其在管道中应易于流动,而达到指定的区域后能快速成胶并滞留堆积,其流动特性对现场的应用工艺、设备选型及其性能等有着重要影响,是影响施工效果的关键参数之一。

孙爱军等^[79]通过对低浓度部分水解聚丙烯酰胺与柠檬酸铝交联体系流变性的研究表明:交联聚合物溶液在不同剪切速率范围内表现出不同的流变性。

牛会永^[80]通过对防灭火胶体在管道中流动特性的实验研究表明,添加了线性高分子的胶体,对管道壁有润滑作用,降低流体的横向脉动,减少高速流动过程中的阻力。

郭立红^[81]发现聚酰胺溶液的表观黏度随剪切速率的增加而减少,表现为非牛顿假塑性

流体特性。

赵大成^[82]通过对聚丙烯酰胺水溶液流变学性质研究表明:HPAM 溶液呈剪切变稀的特点。在流场中大分子链段的取向是引起高聚物溶液非牛顿性的根本原因。在剪切速率极低时,大分子的构象分布不变,剪切黏度为常数,呈牛顿流体;当剪切速率较大时,长链分子沿链段进行取向,分子构象发生变化,使分子链解缠结并彼此分离,相对运动更加容易,这时黏度随剪切应力(或剪切速率)的增加而下降;当剪切速率很高时,大分子的取向达到极限状态,取向程度不再改变,缠结也不再存在,再一次呈现牛顿性。

赵建会等^[83]通过对比在粉煤灰浆液中加入聚丙烯酰胺复合胶体添加剂 PA 前后浆液的流动性能,认为该复合胶体材料在管道中以较高速度流动时具有减阻性,利于管道的输送;低速流动时,大量滞留在煤层裂隙中,利于堵漏风和灭火。

1.2.4 防灭火材料性能研究

防灭火材料应在消除供氧条件的同时破坏蓄热环境,即同时具备堵漏、阻化、降温等性能于一体,目前一般通过程序升温氧化法、绝热氧化法、热重分析法、差示扫描量热法、红外光谱分析法等分析实验过程中指标气体的生成速率、交叉点温度、活化能、重量、热量以及官能团变化,并结合各种实验炉灭火试验及现场应用,分析材料的防灭火性能及机理。

陆伟等^[84]基于程序升温氧化法重新计算了几种阻化剂的阻化率,发现阻化剂的阻化作用随温度的变化而变化。秦波涛等^[85]利用煤自燃特性实验系统采用程序升温方式研究了经三相泡沫处理前后煤样的升温速率、CO 生成速率的变化,结果表明三相泡沫的阻化效果明显。Schmal 等^[86]提出了基于程序升温的阻化性能测试方法,通过考察煤样程序升温过程中标志性气体、交叉点温度以及活化能等参数的变化,说明防灭火材料对煤自燃过程的阻化作用。邓军等^[87]采用煤自燃程序升温试验装置,对黄土复合胶体和由水玻璃、粉煤灰形成的复合胶体等不同胶体防灭火材料下各煤样升温速率、CO 产生率、耗氧速率等参数的测试,分析判定各种胶体材料的阻化性能。欧立懂^[88]利用有机高分子材料和无机物复配成新型复合胶体,研究了高温下失水率以及程序升温氧化下煤样 CO 生成率的变化,结果表明该胶体具有良好的吸热性、保水性和阻化性。Xu 等^[89]通过程序升温法分析了添加悬砂胶体前后指标气体、临界温度以及活化能等参数的变化,得出悬砂胶体的加入可提高煤样的活化能及临界温度,减少 CO、C₂H₄ 等气体的生成量,有效抑制煤的自燃。Ren 等^[90]采取一定的绝热装置和措施,实现了通过煤自身热量的积聚使煤温度上升并最终达到着火点而燃烧起来。陆伟等^[91]研制了 100 g 左右小煤样的绝热氧化实验设备,并实现了 3 种煤样自然发火过程的模拟试验研究。仲晓星等^[92]采用自行研制的程序升温实验设备对 3 种不同变质程度煤样的升温氧化实验,求解的煤自燃临界温度结果与绝热方法基本一致。

邓军等^[93]研究了高水胶体的胶凝时间、黏度、强度、失水性及渗透性等性能,为现场应用提供了指导作用。余明高等^[94]通过热重—红外光谱实验对 3 种不同自燃倾向性煤进行动力学研究,提出了活化能可作为煤氧化自燃性大小的一个指标。张辛亥等^[95]利用 TG/DSC/FTIR 联用技术对自制的锌镁铝水滑石粉状复合阻化剂(LDHs)阻化效果进行了实验,结果表明在添加该阻化剂后,煤着火点温度提高、吸热量增多、CO 释放量明显减少,有效抑制了煤的氧化。董宪伟等^[96]通过热重实验分析了次磷酸盐添加前后煤自燃氧化过程中热特性曲线和特征温度的变化,结果表明次磷酸盐可破坏煤分子中易被氧化的活性基

团,中断煤自燃链式反应。

任万兴等^[97]通过对泡沫凝胶的固水特性、扩散特性以及封堵漏风性能进行综合测试,阐述了该凝胶的防灭火技术特点及防治机理,并在煤矿现场进行了实际应用,取得了良好的效果。赵建国等^[98]用快硬硫铝酸盐水泥、粉煤灰、水玻璃和外加悬浮剂,一步混合法制备了三元复合胶体防灭火材料,该胶体材料能够包裹覆盖煤体、降低煤表面结构活性、防止煤氧接触、吸热降温等,集高水、速凝、堵漏、隔氧、降温与阻化于一体,既能防火,也能灭火。Ma等^[99]通过聚丙烯酸、海藻酸钠和抗坏血酸研制了新型的缓释放水凝胶 PS-C,并基于自由基理论分析了该凝胶对煤自燃的阻化机理。其他学者通过不同凝胶材料的防灭火试验,证明凝胶防灭火具有一些共性的作用机理^[100],主要表现在隔绝煤氧接触、保持煤体湿度、提高煤表面活性基团的活化能并加快热量的散失,从而抑制煤炭自燃。

1.3 问题的提出

综上所述,煤自燃的有效防治仍是国内外学者面临的难题,并致力于新技术和新材料的研究与开发,其中高分子聚合物材料的发展速度及应用范围大大超过了传统材料,其形成的凝胶具有固水、堵漏、降温等功能,在石油开采、污水处理、重金属回收分离等领域得到广泛应用,但作为矿井防灭火材料的研究在国内外刚刚开始。Xue 等^[101-105]从理论上论证了 CMC/AlCit 聚合物凝胶可用于矿井自燃火灾的防治,并开展了相应的瓶试实验,取得了一些成果,但其流动特性、防灭火特性及应用效果还有待进一步研究。

因此,本书拟根据国内外研究成果,通过实验与理论研究,在确定 CMC/AlCit 凝胶配比的基础上,测试其流变特性、阻化性能及防灭火性能,并进行实验室和现场灭火效果的检验,从而为煤矿提供一种制备容易、成胶时间可调、胶体寿命长、热稳定性好、成本低、防灭火效果好的新型防灭火凝胶,对于提高矿井的防灭火水平,保证煤矿的安全生产具有重要意义。

1.4 研究内容及技术路线

1.4.1 研究内容

本书的主要研究内容如下:

(1) 通过瓶试实验考察不同 CMC、AlCit 和 GDL 添加量下的 CMC/AlCit 凝胶体系的成胶时间及稳定性,结合现场防灭火工艺的要求,确定 CMC/AlCit 凝胶体系的配比;并对使用过程中可能出现的相关影响参数(如水中盐离子、初始 pH 值、温度等)进行研究,从而为其实际应用提供参考。

(2) 通过流变仪测试不同条件下 CMC/AlCit 交联体系黏度及黏弹性的变化,研究该交联体系的流变学特性,进而推导出相应的本构方程,并阐述凝胶的成胶途径。

(3) 分别通过封堵性能测试、黏结性能测试、热稳定性测试、程序升温氧化实验、热重实验、差示扫描量热实验以及红外光谱分析等,研究 CMC/AlCit 凝胶的堵漏风性能、黏结性能

以及对煤升温过程中指标气体、交叉点温度、活化能、质量、热量及官能团的影响,分析其阻化性能。

(4) 通过自制的小型 and 中型灭火实验台,进行不同条件下的 CMC/AlCit 凝胶模拟灭火实验,检验 CMC/AlCit 凝胶灭火效果,进而阐述凝胶灭火机理。

(5) 将研究成果应用于现场实践,提出不同条件下 CMC/AlCit 凝胶灭火现场工艺及操作方案,并进行现场应用。

1.4.2 技术路线

基于上述研究内容和方法,本书采用实验研究与理论分析相结合的方法分析不同物料配比、温度、pH、水质等对成胶时间、成胶效果的影响,结合煤矿防灭火施工要求,确定不同条件下 CMC/AlCit 凝胶体系的配比,并在实际使用过程中根据水中盐离子、初始 pH 和使用温度等参数进行调整;通过对交联体系黏度和流变性能的测定,得到凝胶流变本构方程及流变动力学,为凝胶体系的输送提供参考,并阐述凝胶的成胶途径;通过堵漏风实验、胶结性能测试、热稳定性测定、程序升温氧化实验、热重实验、差示扫描量热实验以及红外光谱分析,考察凝胶对煤自燃进程的阻化性能;最后通过自制的小型 and 中型灭火试验,测试 CMC/AlCit 凝胶的防灭火性能,分析其防灭火机理,提出现场操作方案及工艺,并在现场进行应用。具体的技术路线如图 1-1 所示。

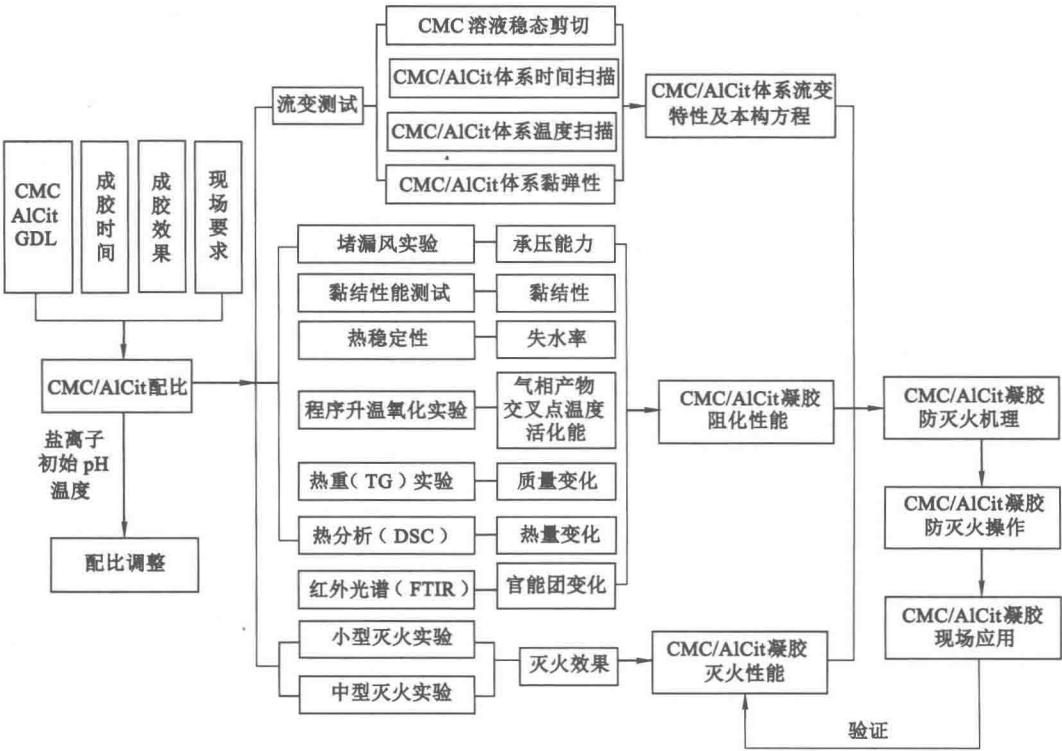


图 1-1 技术路线简图