

无氨复合凝胶的制备及其胶凝特性

于水军^{1,2}, 贾博宇², 兀帅东³

1. 河南理工大学; 河南省煤矿瓦斯与火灾防治重点实验室, 河南焦作 454003

2. 河南理工大学安全科学与工程学院, 河南焦作 454003

3. 义马煤业集团股份有限公司, 河南义马 472300

摘要 为了提高凝胶的防火性能及热稳定性, 用光电分析法研究了新型无氨复合凝胶的胶凝特性。采用光电法测出无氨复合凝胶的成胶时间, 分析温度对复合凝胶成胶时间影响, 并在同环境下对比了普通凝胶和复合凝胶的热稳定性。结果表明, 复合凝胶的成胶时间随环境温度的升高而缩短, 且环境温度对成胶时间的影响程度与复合胶凝剂的质量分数有关, 影响程度为: 6%的胶凝剂 > 8%的胶凝剂 > 10%的胶凝剂。Na₂SiO₃·nH₂O 溶液中添加含有多种 Lewis 酸的复合胶凝剂后, 中和了硅酸胶团的电荷, 破坏硅酸胶团的融合膜, 促使胶粒发生沉降而转变为有弹性的凝胶, 并且复合胶凝剂的粒度为破碎多面体, 进而增加了比表面积, 增加了吸水量, 提高了热稳定性。

关键词 无氨; 复合凝胶; 成胶时间; 热稳定性

中图分类号 TD75+2.2

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.16.003

Synthesis of Ammonia-free Compound Gel and Its Gelation Characterization

YU Shuijun^{1,2}, JIA Boyu², WU Shuaidong³

1. Henan Province Key Laboratory of Prevention and Cure of Mine Methane & Fires; Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan Province, China

2. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan Province, China

3. Yima Coal Mining Group Co. Ltd., Yima 472300, Henan Province, China

Abstract In order to improve fire extinguishing properties and thermal stability of gel, the gelation characteristics of ammonia-free compound gel were investigated by photoelectric analysis. The gelling time of ammonia-free compound gel was measured by photoelectric method and the effect of temperature on gelling time of compound gel was analyzed and the thermal stability of plain gel and compound gel were compared with each other in different environments. The results show that the gelling time of compound gel shortens rapidly with temperature increasing and the influence of environmental temperature on the gelling time has a relationship with the mass fraction of compound gel, the degree of influence is that 6% gelatinizing agent > 8% gelatinizing agent > 10% gelatinizing agent. Adding gelling agent composed of varied complex Lewis acid to Na₂SiO₃·nH₂O solution could counteract the charge of the micelle silicate, damage the fusion membrane of the micelle silicate, and promote colloidal particle coagulation in order to convert into full of flexibility. Because the composite gelling agent is crushing polyhedron, the increases of specific surface area and water absorption improve the thermal stability of the gel.

Keywords ammonia-free; compound gel; gelling time; thermal stability

0 引言

凝胶防灭火技术是一项新型防灭火技术, 利用该项技术能及时有效地防治矿井煤层自燃火灾, 具有灭火速度快、安

全性好、火区复燃性低、工艺简单等特点^[1]。现在国内外常用的防灭火凝胶多生成氨气或有一定的气味^[2], 或者所使用的酸性或碱性促凝剂对设备和人体皮肤具有一定的腐蚀性, 选

收稿日期: 2011-04-19; 修回日期: 2011-04-29

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划项目 (IRT0618); 国家安监总局煤矿安全生产科技发展计划项目 (08-149); 河南省基础与前沿技术研究计划项目 (082300463205, 09230041004); 河南省教育厅自然科学基金项目 (2007620004)

作者简介: 于水军 (中国科协所属全国学会个人会员登记号: E382380048M), 教授, 研究方向为燃烧理论和火灾科学, 电子信箱: yusj0509@126.com

择无氨盐类促凝剂是最佳选择。普通凝胶虽然固水率高,有良好的防灭火作用,但在高温下容易失水干缩,影响其对煤层的填充效果。使用无氨促凝剂和添加剂制成的复合胶凝剂,能有效地解决普通凝胶这一缺陷,提高凝胶的密闭堵漏性、抗冲击能力、耐高温及稳定性。因此,开发一种性能优良的无氨复合凝胶防灭火材料,对提高防灭火水平,保护井下作业人员的身体健康具有重要的现实意义。本文通过改变水玻璃和复合胶凝剂的浓度,优化制备方法,用光电分析法^[3]测定凝胶的成胶时间,研究该凝胶的使用环境^[4],并根据 Lewis 酸碱电子理论^[5-6]及胶体化学理论^[7-8],对该凝胶的成胶机制和热稳定特性^[9]进行了研究。

1 试验材料、仪器和方法

1.1 试验材料与仪器

无氨复合凝胶材料主要由水玻璃、复合胶凝剂和保水剂等组成。其中,水玻璃,模数 3.0,密度 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$,义马煤业集团股份有限公司水玻璃厂生产;复合胶凝剂,由+2 价和+3 价金属离子组成的 Lewis 酸复合而成,义马煤业集团股份有限公司化工厂生产;保水剂,为高效吸水树脂、膨润土或凹凸棒石黏土等材料复合组成。

主要仪器:可见分光光度计,722N 型,上海精密科学仪器有限公司制造;数显鼓风干燥箱,GZX-9023 MBE 型,上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产;电子分析天平,BS2202S 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司生产;电子秒表。

1.2 试验方法

1.2.1 凝胶成胶时间的测定方法

首先将 Lewis 酸与保水剂以质量比 2:3 制成复合胶凝剂,然后分别取质量分数为 7% 和 8% 的水玻璃与质量分数为 6%、7%、8%、9% 和 10% 的复合胶凝剂,进行交叉反应实验,使用光度法测定不同质量分数复合凝胶的成胶时间。

1.2.2 温度对凝胶成胶时间影响测定方法

凝胶的成胶过程是复杂的化学反应过程,随着温度的升高,分子热运动速率加快,溶液中的分子碰撞频率增加。根据阿累尼乌斯定律可知,化学反应速率与温度有着密切的关系,因而温度对凝胶的成胶时间有重要的影响。

测定方法:取质量分数为 7% 的水玻璃,质量分数分别为 6%、8% 和 10% 的胶凝剂,加水后分别制成水玻璃溶液和胶凝剂溶液,放入干燥箱,在 20、40、60、80、100 和 120°C 温度下加热若干小时,当各溶液温度达到指定温度时,进行凝胶的成胶实验,测得各温度下的成胶时间,并分析温度与复合凝胶成胶时间的关系。

1.2.3 普通凝胶与复合凝胶热稳定性对比实验

普通凝胶高温下失水迅速,容易干缩,所以降低其失水率,提高凝胶的防灭火及填充效果,增加凝胶的热稳定性至关重要。凝胶的热稳定性可用凝胶的失水率 v 表示:

$$v = \frac{m_q - m_h}{m_q} \times 100\%$$

式中, m_q 为凝胶的起始质量,g; m_h 为凝胶某时刻的质量,g。

凝胶的失水率是衡量其防灭火性能的重要指标。虽然普通凝胶的失水率较高,对早期的降温效果和防火性能明显,但后期失去了原有的防灭火性能;即失水速率高的凝胶,其防火的持久性较差。

普通凝胶热稳定性的测定方法:取质量分数为 7% 水玻璃和质量分数为 7% 促凝剂,分别制成同规格无氨凝胶若干,分别放入直径为 180mm,高度为 16mm 的不锈钢圆盘内,然后放入干燥箱内。在 80°C 下,分别测定 6h 内凝胶的失水率;分别在 20、40、60、80、100 和 120°C 温度下,测定 1h 内凝胶的失水率。

复合凝胶热稳定性的测定方法:取质量分数为 7% 水玻璃和质量分数为 7% 复合胶凝剂,分别制成同规格无氨凝胶若干,分别放入不锈钢圆盘内,然后放入干燥箱内。在 80°C 下,分别测定 6h 内凝胶的失水率;分别在 20、40、60、80、100 和 120°C 温度下,测定 1h 内凝胶的失水率。

2 结果与讨论

2.1 复合凝胶成胶时间及状态

根据 Lewis 酸碱电子理论,复合胶凝剂解离后,可解离出+2 价和+3 价金属离子(用 M^{n+} 表示),这些 M^{n+} 离子为 Lewis 酸,可以接受外来电子对;而水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)可解离出 SiO_3^{2-} 离子,是电子对的给予体,可与 M^{n+} 离子以共价键相结合,生成难溶的 $\text{M}_2\text{O}_n \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 凝胶。

使用光度法对复合无氨凝胶的成胶时间进行测定,结果如表 1 所示。由表 1 可知,水玻璃可以与复合胶凝剂反应,水玻璃质量分数为 7% 或 8%,复合胶凝剂质量分数为 7%—10% 时,生成的凝胶弹性高,强度大,可以整块提起,成胶时间基本控制在 0.5—3min,可用于巷道顶板等充填堵漏和扑灭高温火源;水玻璃质量分数为 7% 或 8%,复合胶凝剂质量分数为 6% 时,生成的复合凝胶流动性较高,胶体稍软,成胶时间在 10min 左右,可用于采空区、停采线等阻化浮煤自燃火灾;在复合胶凝剂比例相同的情况下,用质量分数为 8% 的水玻璃反而比 7% 的水玻璃成胶时间长,说明水玻璃对成胶过程具有一定的抑制作用,不是越多越好。

2.2 环境温度对复合凝胶成胶时间的影响

为了得到环境温度对复合凝胶成胶时间的影响规律,试验测定了环境温度分别为 20、40、60、80 和 100°C 时,质量分数为 7% 的水玻璃与不同质量分数胶凝剂的成胶时间,试验结果如图 1 所示。

由图 1 可知:① 当水玻璃质量分数为 7%,胶凝剂质量分数为 6% 时,环境温度对成胶时间影响明显, 20°C 时的成胶时间与 100°C 时的成胶时间相差 9.5min;② 胶凝剂质量分数为 8%、10% 时,环境温度对成胶时间的影响很小;当胶凝剂质量分数达 10% 时,成胶时间基本不受温度的影响;③ 复合凝胶的成胶时间随环境温度的升高而缩短,且环境温度对成胶时间的影响程度会随着复合胶凝剂质量分数的增加而减弱。所

表 1 复合凝胶成胶时间及状态
Table 1 Gelling time and status of compound gel

序号	水玻璃 质量分 数/%	复合胶 凝剂质量 分数/%	成胶时间 /min	成胶状态
1	7	10	0.25	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
2	7	9	1	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
3	7	8	1.5	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
4	7	7	3	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
5	7	6	10	初凝呈浆糊状, 流动性较 强,胶稍软,胶水有分层
6	8	10	0.5	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
7	8	9	1.33	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
8	8	8	1.67	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
9	8	7	3.5	初凝呈浆糊状, 完全凝 结后,有弹性,能整块提起
10	8	6	12	初凝呈浆糊状, 流动性较 强,胶稍软,胶水有分层

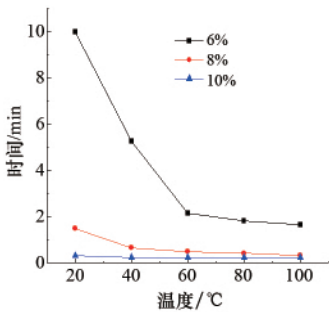


图 1 复合凝胶成胶时间与温度的关系
Fig. 1 Relationship between gelling time and temperature of compound gel

以, 环境温度对成胶时间的影响程度为:6%的胶凝剂>8%的胶凝剂>10%的胶凝剂。

2.3 普通凝胶与复合凝胶热稳定性的比较

为了比较普通凝胶与复合凝胶热稳定性的差异,在相同的环境温度下,使用等质量分数的水玻璃和胶凝剂,对两种凝胶的热稳定性进行了比较研究。

两种凝胶分别在 20、40、60、80、100 和 120℃温度下,恒温 1h 后,两种凝胶的失水率变化关系如图 2 所示。当温度为 80℃时,两种凝胶在 6h 内的失水率变化关系如图 3 所示。

由图 2 可以得出:① 普通凝胶和复合凝胶失水率都随温度的升高而增大;② 普通凝胶曲线斜率明显大于复合凝胶曲线斜率,说明复合凝胶的热稳定性要高于普通凝胶;③ 在 20、40、60、80℃的温度下,两种凝胶的失水率曲线接近直线;而当温度大于 80℃时,曲线的斜率显著增大,普通凝胶的失水率曲线变化尤为突出,说明 80℃为凝胶热稳定性发生突变的临界温度,在此温度以上,凝胶的失水率和温度的关系满足指数关系,即 $v=\alpha_1 \cdot t^{\beta_1}$ ($\beta_1>1$),其中, t 为温度,℃; α_1 、 β_1 为比例系数, α_1 由凝胶的类型决定, 反应凝胶的失水率程度, α_1 越大,失水率越大, α_1 普通 $>$ α_1 复合, β_1 反应不同温度下凝胶的失水速率状态, β_1 越大,曲线斜率越大,失水速率也就越大, β_1 普通 $>$ β_1 复合。

由图 3 可以得出:① 普通凝胶和复合凝胶的失水率都随时间的增长而增大;② 在整个试验时间内,普通凝胶的失水率随时间的关系曲线分为 2 段,即前期和后期。在前期(0—4h),普通凝胶失水率稳定,该阶段凝胶的失水率为表面控制,动力学方程可表示为 $v=\alpha_2 \cdot \tau+m$, 其中, τ 为加热时间,min; α_2 为比例系数,反应不同时间下凝胶的失水速率状态, α_2 越大,曲线斜率越大,失水速率就越大, α_2 普通 $>$ α_2 复合; m 为常数,为凝胶初始失水率。在中期(4—6h),普通凝胶的失水率与时间的关系为曲线关系,失水率和时间满足 $v=\beta_2 \cdot \tau^{\alpha_2}$ ($\alpha_2<1$),其中, β_2 为比例系数,反应普通凝胶中期失水率程度, β_2 越大,失水率越大,该阶段凝胶失水率为扩散控制。复合凝胶在整个阶段失水率为表面控制,其动力学方程可表示为 $v=\alpha_2 \cdot \tau+m$ 。

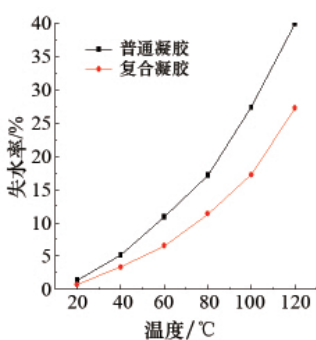


图 2 两类凝胶不同温度下失水率对比
Fig. 2 Fluid loss rate comparison chart for two kinds of gel with different temperatures

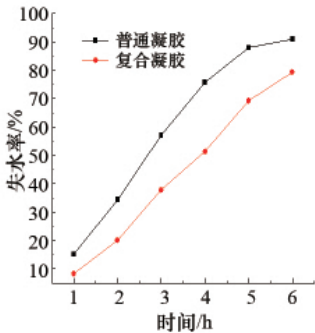


图 3 两类凝胶失水率随时间的变化关系
Fig. 3 Relationship between fluid loss rate and time for two kinds of gel

3 结论

(1) 用 Lewis 酸代替无机铵盐作为硅凝胶的胶凝剂,生成的凝胶强度高,弹性好,无氨气释放,可改善井下环境质量。

(2) 在 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶液中添加复合胶凝剂后,中和了硅胶胶团的电荷,破坏硅胶胶团的融合膜,促使胶粒发生沉

聚而转变为有弹性的凝胶,复合胶凝剂的粒度为破碎多面体,增加了凝胶粒子的比表面积,提高了凝胶的固水性。

(3) 复合凝胶的成胶时间随环境温度的升高而缩短,且环境温度对成胶时间的影响程度与复合胶凝剂的质量分数有关,环境温度的影响程度为:6%的胶凝剂>8%的胶凝剂>10%的胶凝剂。

(4) 80℃为保持凝胶热稳定性的临界温度,在高温现场防火时,可以先使用降温效果较好的,含水量较高的,低质量分数凝胶降低煤层温度,再用强度较高的高质量分数凝胶填充煤层裂隙,进行堵漏风灭火。

参考文献 (References)

- [1] 徐精彩, 张辛亥, 文虎, 等. 煤层自燃胶体防灭火理论与技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003.
Xu Jingcai, Zhang Xinhai, Wen Hu, et al. Theory and technology of extinguishing and preventing coal seam spontaneous combustion with gel [M]. Beijing: Coal Industry Press, 2003.
- [2] 吴吉南. 无氨凝胶防灭火技术在姚桥煤矿的应用[J]. 矿业安全与环保, 2000, 27(S1): 75-76.
Wu Jinan. Mining Safety & Environmental Protection, 2000, 27(S1): 75-76.
- [3] 隋涛. 粉煤灰凝胶防灭火技术在煤矿中的应用 [D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
Sui Tao. The Application study of fly ash gelatin precautions-extinguisher

fire technology in coal mine[D]. Taiyuan: Taiyuan Polytechnic University, 2007.

- [4] 王绪友. 新型煤矿用高分子防火凝胶的应用 [J]. 矿业安全与环保, 2003, 30(1): 42-43.
Wang Xuyou. Mining Safety & Environmental Protection, 2003, 30(1): 42-43.
- [5] Vogel U, Timoshkin A Y, Schwan K C, et al. The formation of Lewis acid/base stabilized phosphanyl-trielanes - A theoretical and experimental study [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2006, 691 (21): 4556-4564.
- [6] He H B, Feng Y Q, Da S L, et al. An investigation on the cation-exchange and Lewis-base interactions of a n-octadecyl phosphonic acid-modified magnesia-zirconia stationary phase [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 551(1-2): 213-221.
- [7] Kerker M. Some historical ruminations on the ACS colloid and surface chemistry symposium [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291(2): 606-609.
- [8] 张波, 刘洪来, 胡英. 带同种电荷胶体颗粒间的相互吸引[J]. 化学进展, 2001, 13(1): 1-8.
Zhang Bo, Liu Honglai, Hu Ying. Progress in Chemistry, 2001, 13(1): 1-8.
- [9] 罗振敏, 邓军, 杨永斌, 等. 煤矿井下灾区水凝胶密闭填充材料性能研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(6): 748-751.
Luo Zhenmin, Deng Jun, Yang Yongbin, et al. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(6): 748-751.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



“2011 年第 31 届 中国质谱学会年会”征文

中国物理学会质谱分会将于 2011 年 8 月 6—10 日在西安召开“2011 年第 31 届中国质谱学会年会”。

征文范围:无机质谱学领域前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展;有机质谱学领域前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展;同位素质谱学领域前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展;生物医学质谱学领域前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展;质谱仪器制造和教育领域前沿质谱新方法、新技术及其应用的最新进展。

联系电话:010-69357734;传真:010-69357285;电子信箱:jcmss401@163.com。

会议网址: <http://www.cmss.org.cn/?action=viewevent&nid=124>。