

新型无氨凝胶的制备与胶凝特性研究

于水军¹, 贾博宇²

(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)

摘要:采用光电分析法研究了环保型无氨凝胶防灭火材料, 比较了三种促凝剂与水玻璃生成无氨凝胶的胶凝特性, 并研究了具有较好胶凝特性的促凝剂 C 与水玻璃在不同浓度、不同温度下的成胶特性及其失水性和热稳定性。结果表明: 促凝剂 C 对水玻璃的促凝效果较好, 生成的凝胶强度高、失水率低; 当水玻璃浓度为 7%、促凝剂 C 浓度为 1.8%~3.0% 时, 对成胶过程有利; 由浓度为 7% 的水玻璃与浓度为 2.5%~3.0% 的促凝剂 C 生成的凝胶失水速率最小; 温度大于 80 °C 时, 凝胶失水速率随温度升高快速增大; 凝胶在不同阶段的失水速率满足不同的动力学特征, 初期主要受表面控制, 中期为扩散控制。水玻璃成胶特性与促凝剂中阳离子的化学价有关, 高价阳离子更有助于凝胶的生成。

关键词: 无氨凝胶; 促凝剂; 成胶时间; 失水率; 热稳定性

中图分类号: TD753

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2012)02-0042-06

Preparation and Coagulating Characteristics of New-type Ammonia-free Gel

YU Shuijun¹, JIA Boyu²

(1. Henan Province Key Laboratory of Prevention and Cure of Mine Methane & Fires,

Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454003, China;

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

Abstract: The fire extinguishing material of environmentally-sound ammonia-free gel was developed by using photoelectric analysis method. The coagulating characteristics of new-type ammonia-free gel produced by three types of coagulants and water glass were compared, and the gel-forming characteristics, the nature of water loss and the thermal stability of coagulant C with good gelling characteristics and water glass were studied with different concentrations and different temperatures. The results show that the coagulating effect of coagulant C on water glass is better, and the gel is of high strength, low water loss. It is beneficial for the process of gel-forming that the sodium silicate concentration is 7% and the concentration of coagulant C is 1.8%—3.0%. The gel formed with 7% of the sodium silicate concentration and 2.5%—3.0% of the concentration of coagulant C is of the minimum rate of water loss. When the temperature is higher than 80 °C, water loss rate of gel will increase rapidly with the increase of temperature. Water loss rates of the gel at various stages satisfy the different dynamic characteristics, it is mainly the surface control at the initial stage and diffusion control at intermediate stage. The gel-forming characteristics of water glass are related to the chemical valence of cations in coagulant and high valence cation is more helpful to the gel generation.

Key words: ammonia-free gel; coagulant; gel-forming time; rate of water loss; thermal stability

收稿日期: 2011-09-01

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(1962—), 男, 河南漯河人, 教授, 主要从事燃烧理论和火灾科学研究. E-mail: yusj0509@126.com

煤自燃是自然界存在的一种客观现象。自燃使煤在高温下分解或氧化释放出大量有毒有害气体,同时高温促使煤层中所含瓦斯释放,有可能引起瓦斯爆炸。因此,煤自燃有极大的危害性,必须快速处理^[1]。水玻璃溶液与弱酸反应生成的硅酸凝胶是非常有效的矿井防灭火材料之一。国内外常用的防灭火凝胶多生成氨气或有一定的气味^[2],或者所使用的酸性促凝剂对设备有腐蚀性。例如:水玻璃和碳酸氢铵形成的硅酸凝胶^[3],在形成凝胶的过程中会产生大量的氨气;水玻璃与磷酸^[4]、稀盐酸或柠檬酸形成硅酸凝胶,无氨气释放,一定程度上保护了矿井空气质量,但磷酸或稀盐酸等具有较强的腐蚀性,对施工设备和施工人员的身体造成严重的腐蚀作用;水玻璃与柠檬酸的成胶性能较好,无氨气释放,对设备和施工人员的腐蚀性较低,但柠檬酸的价格比碳酸氢铵、磷酸和盐酸的价格高很多,使防灭火成本大大增加,从而影响了这种防灭火技术的推广应用。因此,开发低成本的环保型无氨凝胶防灭火材料,对提高防灭火水平,减少灾害损失,保护井下作业人员的身体健康具有重要的现实意义。本研究从多种促凝剂中选择促凝剂 C,通过改变水玻璃和促凝剂 C 的浓度优化制备方法^[5],用光度分析法测定了无氨凝胶的成胶时间,并根据胶体化学动力学^[6]及传热特性^[7]对无氨凝胶的热稳定特性^[8]进行了研究。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

无氨凝胶材料主要由形成凝胶的基料(水玻璃)、促凝剂和水组成。分别选择 A,B,C 三种腐蚀性较低,且无毒无害的 Lewis 酸作为凝胶促凝剂,其中 A 和 B 为 2 价阳离子组成的 Lewis 酸,C 为含 3 价阳离子的 Lewis 酸。

1.2 试验仪器

分光光度计(721 型)、数显鼓风干燥箱(GZX-9023 MBE 型)、电子天平(BS2202S 型)、秒表等。

1.3 试验方法

1.3.1 无氨凝胶促凝剂的选择

水玻璃溶液能与弱酸性促凝剂反应,生成硅酸凝胶。这些弱酸性的促凝剂往往是一些质子酸,有些质子酸具有较强的化学腐蚀性,会对施工设备和操作人员的皮肤造成一定的腐蚀;有些质子酸在成胶过程中会释放出有毒有害气体(氨气等)。本研究选择浓度分别为 1%,1.5%,2%,2.5%和 3%的三种 Lewis 酸 A,B,C 与浓度为 7%和 8%的水玻璃进行交叉成胶反应试验,通过对成胶状态的对比,选择出较为优良的促凝剂。

1.3.2 凝胶成胶时间的测定

矿井防灭火一般要求凝胶的成胶时间为 30 s 至十几 min。根据使用条件的不同,要求的成胶时间有很大差别。用于封闭堵漏和扑灭高温火源火灾时,成胶时间一般控制在混合液体喷出注胶口 30 s 以内;用于阻化浮煤自燃,成胶时间应以混合液体喷出注胶口 5~10 min 为宜。在水玻璃与促凝剂形成凝胶的过程中,混合液的透光率逐渐减小,形成凝胶后透光率趋于极小值,用光度法测定凝胶的成胶时间。

具体试验方法是:分别取浓度为 7%~10%的水玻璃与浓度为 1.6%~3.0%的凝胶剂 C,进行交叉反应试验,使用光度法测定不同浓度凝胶的成胶时间,然后用回归法分析试验结果。

1.3.3 温度对凝胶成胶时间的影响试验

凝胶的成胶过程是复杂的化学反应过程,随着温度的升高,分子热运动速度加快,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很大的影响。

取浓度为 7%的水玻璃,浓度分别为 2%,2.5%和 3%的促凝剂 C,加水后分别制成水玻璃溶液和促凝剂溶液,放入鼓风干燥箱在 20~100 °C 加热若干小时,当各溶液温度达到预定值时,进行凝胶的成胶试验,测得各温度下的成胶时间,并分析温度与凝胶成胶时间的关系。

1.3.4 凝胶的热稳定性试验

无氨凝胶的热稳定性可用失水率 μ 来表示:

$$\mu = 100\% \times \frac{m_q - m_h}{m_q} \quad (1)$$

其中： m_q —凝胶的起始质量，g； m_h —凝胶在某一时刻的质量，g。

凝胶的失水率是衡量其防灭火性能的重要指标。一方面，凝胶的失水率越高，其热稳定性越差，早期的降温效果越高，早期的防火性能也越高。另一方面，由于凝胶所含的水分失去后，便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。所以，为了使凝胶保持较持久的防火效果，可及时的对注胶区域注水，以使凝胶体保持较高的含水率，提高其防火效果。

影响凝胶热稳定性的因素主要有水玻璃浓度、促凝剂 C 浓度和环境温度，分别对三因素进行试验研究。

促凝剂 C 对凝胶热稳定性的影响试验：取浓度为 7% 的水玻璃，浓度分别为 2%，3%，4%，5% 的促凝剂 C，分别制成不同比例的凝胶，置入直径为 200 mm，高 15 mm 的不锈钢圆盘内，然后放入干燥箱内，80 °C 恒温加热，分别测定 6 h 内凝胶的失水率。

水玻璃(基料)对凝胶热稳定性的影响试验：取浓度为 3% 的促凝剂 C，浓度分别为 7%，8%，9%，10% 的水玻璃，分别制成不同比例的凝胶，置入直径为 200 mm，高 15 mm 的不锈钢圆盘内，然后放入干燥箱内，80 °C 恒温加热，分别测定 6 h 内凝胶的失水率。

环境温度对凝胶热稳定性的影响试验：取浓度为 7% 的水玻璃和 3% 的促凝剂 C，制成 6 组相同比例的凝胶，放入干燥箱内，分别在 20, 40, 60, 80, 100 和 120 °C 下，测定 6 h 内凝胶的失水率。

2 结果与讨论

2.1 促凝剂的选择

为选择合适的无氨促凝剂及其配方，用 A, B, C 三种不同的 Lewis 酸(促凝剂)与不同比例的水玻璃进行交叉成胶试验，发现 A, B 浓度在达到 3%，水玻璃浓度达到 8% 时，仍然无法成胶或成胶效果差；促凝剂 C 浓度为 2%，水玻璃浓度为 7% 时，成胶效果良好。各促凝剂浓度为 3%，水玻璃浓度为 8% 时，凝胶的成胶性选择试验结果如表 1 所示。

表 1 三种促凝剂的成胶特性表

Tab. 1 Coagulant properties of three kinds of coagulant agents

基料	促凝剂	成胶现象及胶体特征
水玻璃	A	乳白色，呈稀胶水状，透明度有所下降，粘度增加，流动性降低，生成沉淀，有泌水性，保水性差。
水玻璃	B	乳白色，有凝胶生成，透明度下降，粘度增加，流动性降低，生成松软凝胶，强度低，成胶效果差。
水玻璃	C	乳白色，呈凝胶状，凝胶有弹性，能整块提起，重力作用下不流失，流动性小，固水率达 90% 以上。

由表 1 可知，水玻璃可以与这三种促凝剂反应，促凝剂 A 与水玻璃无法生成凝胶，最终生成乳白色沉淀，该沉淀保水性差，有泌水现象；促凝剂 B 与水玻璃最终可以生成凝胶，但凝胶松软，强度低，成胶效果差；而促凝剂 C 与水玻璃的成胶效果优良，并且流动性小，凝胶强度高，可以整块提起，固水率高，较好地解决了注胶防灭火时水渗漏流失的问题。因此，以下实验选用促凝剂 C。

2.2 促凝剂 C 与水玻璃浓度对凝胶成胶时间的影响

水玻璃(以 S 表示)与促凝剂 C 的成胶时间是凝胶特性的重要指标，为得到凝胶成胶时间的规律，在常温下通过大量试验，得到了促凝剂 C 浓度(c_c)、水玻璃浓度(c_s)与成胶时间的关系，试验结果如图 1 所示。

当水玻璃浓度一定时，使用最小二乘法，拟合出成胶时间 t 与 c_c 的关系符合指数形式的回归曲线方程：

$$t = ac_c^b \quad (2)$$

其中： c_c —促凝剂 C 浓度，%； t —成胶时间，min； a, b —比例系数。

从图 1 可得,不同浓度水玻璃的成胶时间 t 与促凝剂浓度 c_c 的回归曲线方程,结果如表 2 所示。

由图 1 可知:①在水玻璃浓度一定的情况下,凝胶的成胶时间随促凝剂 C 浓度的增大而减少;②促凝剂 C 超过 2.5% 时,成胶时间基本达到最低点 0.25 min;③在促凝剂 C 浓度一定及水玻璃浓度不低于 7% 的情况下,凝胶的成胶时间随水玻璃浓度的增大而延长。说明水玻璃不是越多越好,过量的水玻璃反而对成胶具有一定的抑制作用。④促凝剂浓度对凝胶的成胶时间影响有 2 个水平,在第 1 水平(1.6%~2.2%)时,成胶可控时间较长(3~80 min);在第 2 水平(2.2%~3.0%)时,成胶可控时间较短(0.25~3 min)。

由表 2 可知,拟合曲线的线性相关系数 R^2 均接近于 1,试验结果的线性相关性很好。

2.3 环境温度对凝胶成胶时间的影响

为得到环境温度对成胶时间的影响规律,通过试验考察了环境温度为 20,40,60,80 和 100 °C 时的凝胶成胶时间,试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知:①当水玻璃浓度为 7%,促凝剂 C 浓度为 2% 时,环境温度对成胶时间的影响非常明显,20 °C 时的成胶时间与 100 °C 时的成胶时间相差 5.5 min。②促凝剂 C 浓度分别为 2.5%,3.0% 时,环境温度对成胶时间的影响程度较弱。③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促凝剂 C 的浓度有关,其影响程度为:2% 促凝剂 C > 2.5% 促凝剂 C > 3% 促凝剂 C,这是因为当促凝剂 C 浓度较低时,影响凝胶成胶时间长短因素中的分子热运动速率的权重大于其促凝剂 C 浓度的权重。

2.4 凝胶热稳定性的影响因素分析

为了得到水玻璃浓度、促凝剂 C 浓度和环境温度三个因素对凝胶热稳定性的影响规律,分别对其进行了试验研究。

2.4.1 促凝剂浓度对凝胶热稳定性的影响

试验温度控制为 80 °C,水玻璃浓度为 7%,促凝剂 C 浓度分别为 2%,3%,4% 和 5% 时,无氨凝胶的失水率随时间的变化关系如图 3 所示。

由图 3 可知:①在 80 °C 恒温、相同时间内、水玻璃浓度为 7% 时,凝胶失水率与促凝剂浓度有关;②由 2% 促凝剂 C 生成的凝胶比较松软,强度较低,泌水性高,其失水率要高于由 3% 以上浓度的促凝剂 C 生成的凝胶。其原因可解释为低浓度凝胶的三维网络结构比较松散,保水性较差,失水率较高。当促凝剂 C 的浓度分别为 3%,4% 和 5% 时,所生成凝胶的失水率基本相等,三条失水率曲线基本重合在一起。③在失水的初期(0~4 h),凝胶失水曲线基本为一条直线,即在该时间段(初期)凝胶失水速率基本相同。动力学分析表

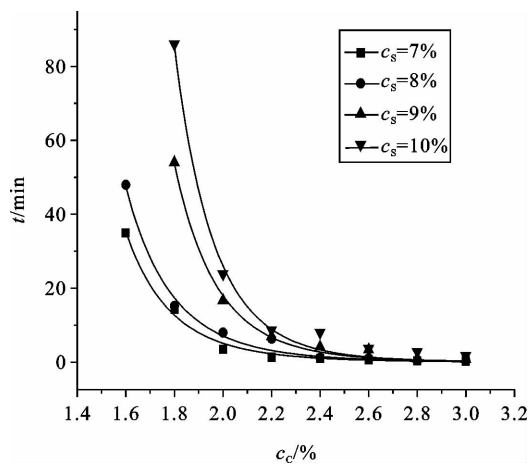


图 1 成胶时间与凝胶材料配比的关系图

Fig. 1 Relationship between gelling time and ratio of gel material

表 2 不同浓度水玻璃的回归曲线参数表

Tab. 2 The regression curve equation parameters of different concentrations of sodium silicates

水玻璃 浓度 / %	回归曲线方程参数		线性相关 性 (R^2)
	a	b	
7	2 083.70	-8.68	0.993 2
8	2 621.29	-8.53	0.989 6
9	23 983.68	-10.38	0.995 2
10	64 779.83	-11.28	0.991 3

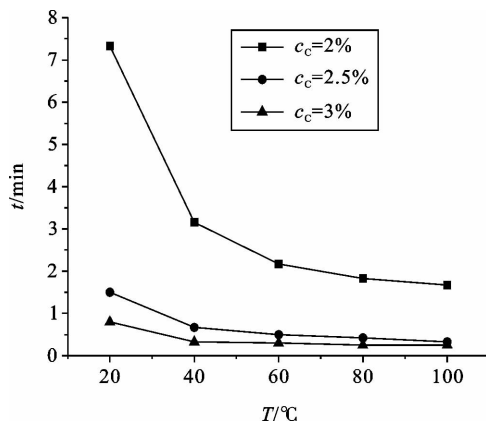


图 2 凝胶成胶时间与温度的关系图

Fig. 2 Relationship between gelling time and temperature

明:在该时间段凝胶失水速率主要由其表面控制,即凝胶表面积越大,其失水速率就越快;在凝胶表面积一定的情况下,其失水速率保持恒定。在凝胶失水的中期(4~6 h),失水率曲线变得平缓,失水速率缓慢降低。动力学分析表明:在该阶段凝胶失水速率主要受扩散控制,即凝胶内部的水分子扩散至表层需要克服凝胶表面较致密干缩层的阻力影响,使其失水速率降低。

2.4.2 水玻璃(基料)浓度对凝胶热稳定性的影响

80 °C 恒温,促凝剂 C 浓度为 3%,水玻璃浓度分别为 7%,8%,9%和 10%时,无氨凝胶失水率随时间的变化关系如图 4 所示。

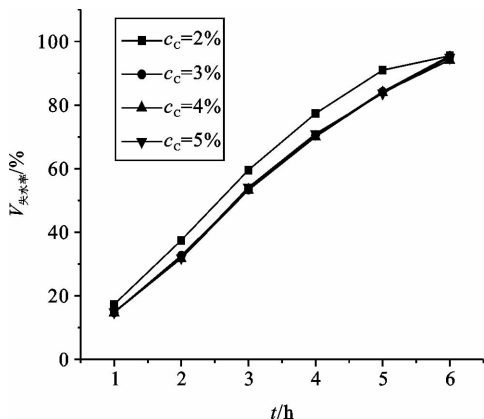


图 3 促凝剂浓度与凝胶失水率关系图

Fig. 3 Relationship between the concentrations of coagulants and water loss rate of gel

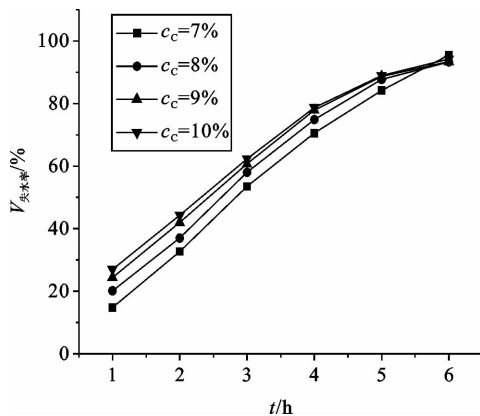


图 4 水玻璃浓度与凝胶失水率关系图

Fig. 4 Relationship between concentration of water glass and water loss rate of gel

由图 4 可知:①无氨凝胶失水率随着水玻璃浓度的升高而增大,且最终凝胶失水率基本相同。②当促凝剂 C 的浓度为定值,水玻璃浓度不同时,在 6 h 的试验时间段内,凝胶的失水率曲线分为 2 段,分别称为凝胶失水的 2 个时期,即前期和中期。在前期(0~4 h),凝胶的失水率曲线基本为直线,即在该阶段凝胶的失水速率为定值,该阶段凝胶的失水速率为表面控制,动力学方程可表示为 $v = \alpha \cdot t + m$;在中期(4~6 h),凝胶的失水率与时间的关系为曲线关系,失水速率和时间的关系满足指数关系,即 $v = \alpha \cdot t^\beta (\beta < 1)$,最终失水率基本相同,该阶段凝胶失水速率为扩散控制。造成失水率不同的原因可解释为:失水率的不同与凝胶的三维网络结构有关。在促凝剂一定的情况下,随着水玻璃浓度的增加,水玻璃过量,使生成的凝胶结构发生变化,结构变得松散,网络的致密性降低,失水率升高。

2.4.3 环境温度对凝胶热稳定性的影响

水玻璃浓度为 7%、促凝剂 C 浓度为 3% 的无氨凝胶在不同温度下,失水率随时间的变化关系如图 5 所示。

由图 5 可以得出:①无氨凝胶失水速率随温度的升高而增大;凝胶在高温下的失水速率变化更大。②温度低于或等于 80 °C 时,在前期(0~6 h),凝胶的失水率与时间的关系基本为直线关系,即在低温下,凝胶的失水速率很慢,且为定值;在整个试验的时间段内,凝胶的失水速率为表面控制,失水的动力学方程可表示为 $v = \alpha \cdot t + m$ 。③温度高于 80 °C 时,失水速率增大,使前期时间缩短至 0~2.5 h。在前期,凝胶的失水率曲线仍

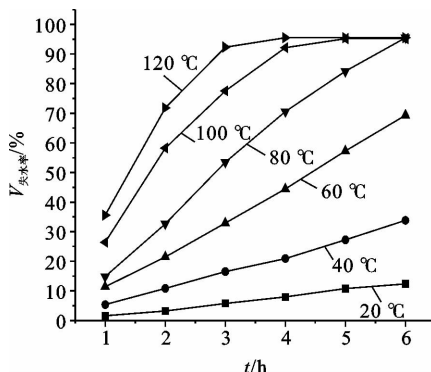


图 5 各温度下凝胶失水率随时间的变化关系图

Fig. 5 Relationship between water loss rate of gel and time under different temperatures

为直线,即在该阶段凝胶的失水速率为定值,该阶段凝胶的失水速率受表面控制;在中期(2.5~4 h),凝胶的失水率与时间的关系为曲线关系,该阶段凝胶的失水速率主要受扩散控制,失水速率和时间的关系满足指数关系,即 $v = \alpha \cdot t^\beta$ ($\beta < 1$);在后期(>4 h),凝胶的失水率与时间的关系为平行于横轴的直线,在该阶段凝胶的失水速率 $v = 0$,即凝胶中的游离水分已全部失去。

3 结论

1)水玻璃虽然可以和多种盐类化合物反应,但生成物并非都是凝胶,也可以生成沉淀,凝胶的强度和保水性也有所不同,这与促凝剂中阳离子的化合价有关,高价阳离子更有利于凝胶的生成。

2)水玻璃浓度为7%时,促凝剂C的适宜浓度为1.8%~3.0%。

3)凝胶的失水率及失水速率对防火效果有重要影响,当促凝剂C浓度小于3%,水玻璃浓度为7%时,凝胶失水速率最小。

4)温度高于80℃时,凝胶失水速率随温度升高急剧增大;在80℃以上注凝胶时应尽量选用含水量高的低浓度凝胶。

5)凝胶在不同阶段的失水速率满足不同的动力学特征,初期主要受表面控制,中期为扩散控制。

6)由于煤矿防火现场温度的不同,应综合考虑各因素对成胶时间的影响,找出合理配比。当促凝剂C的浓度小于2.5%时,应重点考虑温度对成胶时间的影响。

参考文献:

[1]隋涛.粉煤灰凝胶防火技术在煤矿中的应用[D].太原:太原理工大学,2007.

[2]胡传亭,禹申友.新型聚合材料在防治自然发火中的应用[J].煤矿安全,2003,34(9):35-36.

HU Chuanting, YU Shenyou. Application of new style polymeric material in coal spontaneous combustion[J]. Mine Safety, 2003, 34(9): 35-36.

[3]费万朝,张恒年,杭银键.注凝胶防火技术及应用[J].煤炭开采,2000,39(2):53-56.

FEI Wanchao, ZHANG Hengnian, HANG Yinjian. Study and application of filling gel to avoid fire disaster[J]. Coal Mining, 2000, 39(2): 53-56.

[4]徐红枫,吴国光,张永建,等.磷酸作为防止煤炭自燃凝胶促凝剂的研究[J].能源技术与管理,2008(5):91-93.

XU Hongfeng, WU Guoguang, ZHANG Yongjian, et al. Study on phosphoric acid as gel accelerant for preventing spontaneous combustion of coal[J]. Energy Technology and Management, 2008(5): 91-93.

[5]PIJARN N, JAROENWORALUCK A, SUNSANEEYAMETHA W, et al. Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions[J]. Powder Technology, 2010, 203(3): 462-468.

[6]RETUERT J, MARTINEZ Y, QUIJADA R. Highly porous silica networks derived from gelatin siloxane hybrids prepared starting from sodium metasilicate[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 347(1-3): 273-278.

[7]田兆君,王德明,徐永亮,等.矿用防火凝胶泡沫的研究[J].中国矿业大学学报,2010,39(2):6-10.

TIAN Zhaojun, WANG Deming, XU Yongliang, et al. Research of foam gel using for fire prevention and gas plug[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(2): 6-10.

[8]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. Study on hydrogel material for sealing and filling in coalmine disaster zone [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(6): 748-751.