

文章编号:1671-251X(2019)05-0026-05

DOI:10.13272/j.issn.1671-251x.17417

复合高吸水性树脂对煤自燃的抑制性能研究

张亢^{1,2}, 杜治昊^{1,2}, 王德明^{1,2}, 窦国兰^{1,2}

- (1. 中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116;
2. 煤矿瓦斯与火灾防治教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116)



扫码移动阅读

摘要:针对现有矿用防灭火阻化材料存在流动性差、灭火效果不理想、成本高等问题,采用水溶液聚合法合成无机黏土复合高吸水性树脂,对其进行结构表征和热稳定性测定,并结合煤自燃升温过程对其阻化性能进行研究。红外光谱测试及热稳定性分析结果表明,制备的复合高吸水性树脂具有高吸水性特征的主要官能团,热稳定性高。采用CaCl₂、抗坏血酸、复合高吸水性树脂3种阻化剂对煤样进行阻化处理,并对阻化后的煤样进行氧化动力学和指标性气体测试,结果表明,相比原煤、CaCl₂溶液和抗坏血酸阻化的煤样,煤样温度达到70℃时复合高吸水性树脂阻化煤样氧消耗量最小,交叉点温度最高,产生CO和CO₂所需的初始温度更高,说明复合高吸水性树脂对煤自燃的抑制效果更好。

关键词:煤自燃; 防灭火阻化材料; 复合高吸水性树脂; 红外光谱; 热稳定性; 氧化动力学测试; 指标性气体测试

中图分类号:TD75 文献标志码:A

Research on inhibition of coal spontaneous combustion by composite superabsorbent resin

ZHANG Kang^{1,2}, DU Zhihao^{1,2}, WANG Deming^{1,2}, DOU Guolan^{1,2}

- (1. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
2. Key Laboratory of Coal Methane and Fire Control of the Ministry of Education, Xuzhou 221116, China)

Abstract:In view of problems of poor fluidity, unsatisfactory fire-extinguishing effect and high cost of existing mine-used anti-fire extinguishing resistant material, inorganic clay composite superabsorbent resin was synthesized by aqueous solution polymerization method, and its structural characterization and thermal stability were measured. The resistive properties were studied combined with heating process of coal spontaneous combustion. The results of infrared spectrum and thermal stability analysis show that the prepared composite superabsorbent resin has main functional group with high water absorption characteristics and high thermal stability. The coal samples were treated with CaCl₂, ascorbic acid and composite superabsorbent resin to resist the oxidation, and the oxidation kinetics and index gas tests were carried out on the coal samples after the inhibition. The results show that compared with the raw coal, CaCl₂ and ascorbic acid resistant coal sample, composite superabsorbent resin resistant coal sample has the smallest oxygen consumption when the temperature of coal sample reaches 70℃, and its intersection temperature is the highest, the initial temperature required to produce CO and CO₂ is higher, which indicates that the composite superabsorbent resin has better inhibition effect on coal spontaneous combustion.

收稿日期:2019-03-20;**修回日期:**2019-04-09;**责任编辑:**胡娴。
基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0808100);国家自然科学基金青年基金项目(51704284);江苏省大学生创新训练计划项目(201810290002Y)。
作者简介:张亢(1997—),男,河南商城人,硕士研究生,研究方向为矿井火灾及其防治,E-mail:920957924@qq.com。
引用格式:张亢,杜治昊,王德明,等.复合高吸水性树脂对煤自燃的抑制性能研究[J].工矿自动化,2019,45(5):26-30.
ZHANG Kang, DU Zhihao, WANG Deming, et al. Research on inhibition of coal spontaneous combustion by composite superabsorbent resin[J]. Industry and Mine Automation, 2019, 45(5): 26-30.

Key words: coal spontaneous combustion; anti-fire extinguishing resistant material; composite superabsorbent resin; infrared spectrum; thermal stability; oxidation kinetics test; index gas test

0 引言

煤炭是我国的主要一次能源。由于开采环境的复杂性,煤炭安全问题突出。其中,煤自燃是矿井灾害的主要形式之一。据统计,我国国有重点煤矿中56%以上的矿井都存在自然发火的危险,由煤炭自燃引起的火灾占矿井火灾总数的90%以上^[1-2]。对于自燃倾向性高的煤矿,采空区煤自燃是治理的重点区域。阻化抑制技术是防治煤自燃的重要手段之一^[3],采用何种阻化材料能够高效抑制煤自燃、封闭火区是一个技术难题^[4]。

矿井常用的防灭火材料包括黄泥灌浆材料、水泥砂浆喷涂材料、罗克休、马丽散等,这些材料在不同的方面存在着问题,如流动性差、灭火效果不理想、成本高等^[5-6]。常用的防灭火阻化剂包括MgCl₂、CaCl₂等有机盐化合物,其成本低廉、工艺简单,但需要在有水的情况下工作^[7-8]。高吸水性树脂是一种具有三维空间网络孔径、低交联度功能性高分子材料,其性能稳定,无毒无味,吸水保水倍数高,由它制成的高分子凝胶灭火剂是矿井灭火的主要技术手段之一^[9]。

高吸水性树脂虽然具有良好的灭火效果,但是价格昂贵^[10-13],用来防治大面积矿井火灾成本过高,从而限制了其使用范围。因此,研究新型的成本低、效果好的防灭火阻化材料具有重要的现实意义。本文基于高吸水性树脂的基础理论,对制备合成出的高吸水性树脂进行表征和热性能测定,分析合成的复合吸水性树脂是否具有高吸水性树脂的基本结构,是否符合作为阻化剂的基本条件,并对阻化后的煤进行氧化动力学和指标性气体测试,根据阻化前后煤自燃的难易程度,研究复合高吸水性树脂对煤自燃的抑制性能。

1 复合高吸水性树脂及煤样的制备

1.1 复合高吸水性树脂的制备

采用水溶液聚合法合成无机黏土复合高吸水性树脂。实验所用的化学试剂:无机黏土;丙烯酸,分析纯;丙烯酰胺,分析纯;氢氧化钠,分析纯;交联剂,分析纯;引发剂,分析纯。

在氮气保护下,将高岭土和水混合配成质量分数为20%的无机黏土水溶液,取20 g加入装有磁力搅拌器、冷凝管和氮气袋的3口烧瓶中,剧烈搅拌30 min备用。室温下,取6 g 丙烯酸:丙烯酰胺=2:1

的混合溶液,用NaOH中和70%,并滴加到3口烧瓶中。加入0.06%交联剂和0.09%引发剂,升温至70℃。待反应结束后,将产物用甲醇/水溶液洗涤,110℃干燥至恒重,过筛,便可得到复合高吸水性树脂。

1.2 阻化煤样的制备

实验所用煤样选取宁夏宁东某矿区不粘煤。实验前,取其内部未受氧化影响部分破碎并筛分后,密封保存作为待用煤样。依照GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》对煤样开展工业及元素分析测试,结果见表1,其中M_{ad}为游离水质量分数,A_{ad}为灰分,V_{ad}为挥发分,F_{cad}为固定碳质量分数。

表1 不粘煤煤样的工业分析与元素分析
Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of non-caking coal samples %

煤质特性				元素质量分数				
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	F _{cad}	C	H	O	N	S
20.98	9.77	41.72	39.32	65.30	4.25	27.28	2.55	0.62

将制备的复合高吸水性树脂进行粉碎、筛选,得到粒径为0.15~0.20 mm的复合阻化剂颗粒。为了进一步研究复合吸水树脂对煤的阻燃效果,分别添加CaCl₂溶液(常规阻化剂)和抗坏血酸(有机阻化剂)处理煤样,进行对比试验。将破碎、筛分好的不粘煤等分成4份,第1份原煤煤样用作参照,第2份添加质量分数为3%的CaCl₂溶液进行阻化处理,第3份添加抗坏血酸进行阻化处理,第4份添加复合高吸水性树脂进行阻化处理。将制备所得煤样置于真空干燥箱中以40℃恒温干燥24 h,随后取出存于保干器中备用。

2 复合高吸水性树脂结构基团的红外光谱测试

为检验制备的复合吸水树脂是否具有高吸水性特征的官能团,选用附有原位反应池的尼高力6700型傅里叶红外光谱系统,同时配备相应水冷系统,对制备的树脂进行红外光谱测试,测试步骤如下:

- (1) 打开红外光谱仪,预热系统。打开实时采集软件,设定相应实验条件。
- (2) 连接原位池、气路及水冷系统,将放有KBr粉末的红外原位池装进红外反应池进行基矢采集。将原位池清理干净并放入金属垫,在金属垫上面铺一层复合高吸水性树脂粉末。打开气路,将气体流量设定为50 mL/min。
- (3) 打开红外原位池控温装置,设定测试开始

温度为 30℃。达到测试要求温度后,开始进行煤样红外光谱测定。

红外光谱测试结果表明,合成的复合高吸水性树脂具有高吸水性树脂的基本结构,有关的单体进行了有效的聚合反应,形成了主要的官能团,如图 1 所示。

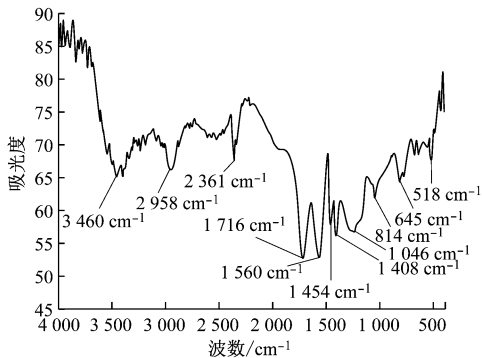


图 1 复合高吸水性树脂的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of composite superabsorbent resin

在含氧基团方面,3 460 cm^{-1} 处的吸收峰为缔合羟基的伸缩振动吸收峰,其波数范围和吸光度均很大,表明复合高吸水性树脂具有很多能够缔合的羟基基团,具备较高的吸水性;1 716 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基的伸缩振动吸收峰,1 560 cm^{-1} 处的吸收峰是高吸水性树脂中羧酸钠的伸缩振动吸收峰,表明复合高吸水性树脂中含有较大的羰基和羧基基团,能够更好地缔合水中的羟基。

在脂肪烃基团方面,2 958 cm^{-1} 附近的吸收峰为饱和碳氢键的伸缩振动吸收峰,指纹区中 1 454, 1 408, 814 cm^{-1} 处的吸收峰是复合高吸水性树脂中饱和碳氢键的弯曲振动吸收峰,形成了相互印证,根据脂肪烃基团 2 958 cm^{-1} 的伸缩振动吸收峰吸光强度和波数范围可知,其在整体含量中占比较低,最强吸光度低于缔合羟基,指纹区中 1 046, 645, 518 cm^{-1} 处的吸收峰为丙烯酸系列高吸水性树脂的特征吸收峰,验证了合成的丙烯酸主体结构性能。

3 复合高吸水性树脂热稳定性分析

为检验制备的复合高吸水性树脂是否有较好的热稳定性,符合作为阻化剂的基本条件,通过同步热分析仪对样品进行热稳定性分析。取大约 6 mg 复合高吸水性树脂样品置于 SDT-Q600 型同步热分析仪坩埚中,通入流量为 100 mL/min 的氮气,从室温开始以 10℃/min 的速度升温至 800℃。热稳定性分析结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,温度在 400℃以下时,试样热分解速率很缓慢,质量损失了 23.71%,这一阶段是试样内部结晶水的损失;406.38~506.45℃,试样

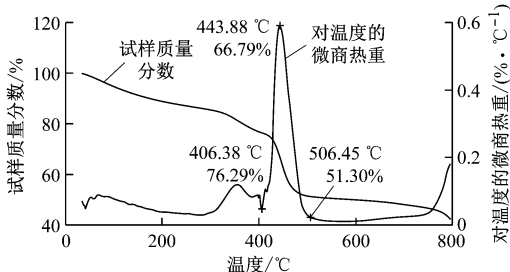


图 2 复合高吸水性树脂热稳定性分析

Fig. 2 Thermal stability analysis of composite superabsorbent resin

的热分解过程经历了一个大的峰值变化,并在 443.88℃时达到了顶峰,此过程中,试样质量损失了约 25%,表明试样内部进行了大量热分解;506.45℃之后,试样的热分解失重速率大大降低,800℃后试样质量剩余 43%,这表明合成的试样结构具有很强的热稳定性,保证了其在矿井灭火过程中的可靠性。

4 复合高吸水性树脂阻化性能测试

煤自燃倾向性反映了煤自然发火的难易程度,通常用煤氧化动力学方法进行测试。煤在氧化过程中要产生多种气体,其中能用来预报煤炭自然发火程度的气体称为煤炭自燃标志性气体,本文采用 CO 和 CO₂ 作为煤炭自燃标志性气体。通过对阻化煤进行氧化动力学和指标性气体测试,可以得出阻化前后煤自燃的难易程度,从而判断复合高吸水性树脂对煤自燃的抑制效果^[14]。

4.1 煤自燃倾向性氧化动力学测试

通过测试在程序升温条件下煤样温度达到 70℃时煤样罐出气口氧气浓度和之后的交叉点温度,得出煤自燃倾向性的判定指数,根据该指数的变化情况分析复合高吸水性树脂对煤样的阻化作用。实验装置采用煤自燃倾向性氧化动力学测定装置^[14]。

分别取 50 g 煤样装入程序控温箱传热罐中,并通入流量为 96 mL/min 的干空气,控温箱温度设置为 40℃恒温;随着反应的进行,煤温逐渐升高,当温度为 35℃时,将流量调为 8 mL/min;当煤温升为 40℃时,启动程序升温,升温速率设置为 0.8℃/min;程序温度达到 70℃时,利用气相色谱仪测量反应后尾气中的氧气浓度;在程序升温系统气相色谱鉴定完毕后,将流量改为 80 mL/min,设定控温箱升温速率依旧为 0.8℃/min,跟踪控制温度,当煤样有效中心温度和炉膛温度相等时,其温度即为交叉点温度。

采用 CaCl₂、抗坏血酸、复合高吸水性树脂 3 种

阻化剂对煤样进行阻化处理,测试在程序升温条件下煤样温度达到 70 ℃时煤样罐出气口氧气浓度和交叉点温度。设煤样罐出气口氧气浓度计算因子为 15.5%,交叉点温度计算因子为 140 ℃,修正因子为 300,按照式(1)一式(3)计算煤自燃倾向性指数。

$$I_{70} = \frac{C_{70} - 15.5}{15.5} \times 100$$

(1)

$$I_{\text{cpt}} = \frac{t_{\text{cpt}} - 140}{140} \times 100$$

(2)

$$I = \varphi(\varphi_{\text{c}} I_{70} + \varphi_{\text{cpt}} I_{\text{cpt}}) - 300$$

(3)

式中: I_{70} 为煤样温度为 70 ℃时煤样罐出气口氧气浓度指数; C_{70} 为煤样温度达到 70℃时煤样罐出气口的氧气体积分数,%; I_{cpt} 为煤在程序升温条件下交叉点温度指数; t_{cpt} 为煤在程序升温条件下的交叉点温度,℃; I 为煤自燃倾向性判定指数; φ 为放大因子, $\varphi=40$; φ_{c} 为低温氧化阶段的权数, $\varphi_{\text{c}}=0.6$; φ_{cpt} 为快速氧化阶段的权数, $\varphi_{\text{cpt}}=0.4$ 。

煤自燃倾向性氧化动力学测试结果见表 2。

表 2 煤自燃倾向性氧化动力学测试结果

Table 2 Oxidation kinetic test results of coal spontaneous combustion propensity

煤样种类	$C_{70}/\%$	交叉点温度/℃	I
不粘煤原煤	20.12	134.8	355.92
CaCl ₂ 阻化煤样	20.25	139.1	425.19
抗坏血酸阻化煤样	20.54	155.2	654.10
复合高吸水性树脂阻化煤样	20.63	162.9	756.03

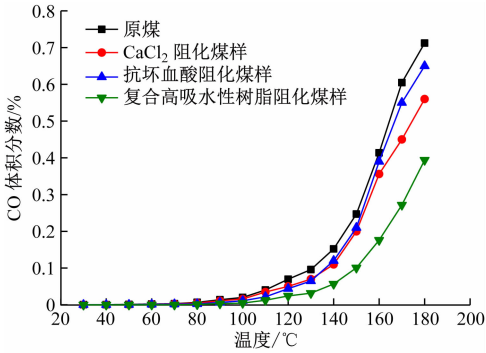
由表 2 可知,3 种阻化剂对煤自燃都有一定的抑制效果,经复合高吸水性树脂阻化的煤样氧消耗量最小,煤样罐出气口氧气浓度最大,交叉点温度也最高,煤自燃判定指数最大,最不易自燃,说明复合高吸水性树脂阻燃效果最好。

4.2 指标气体测试

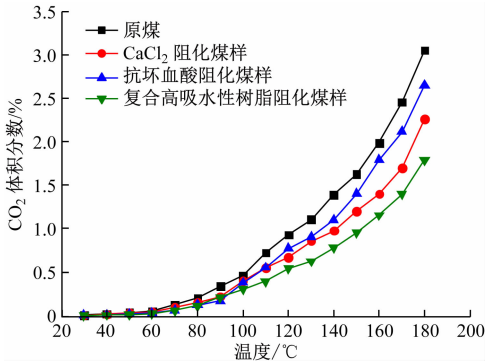
低温氧化阶段煤中含有的活性结构与空气中的氧气反应生成 CO、CO₂ 等气态产物,同时放出热量,导致煤自燃。通过测定煤在阻化前后氧化产物 CO、CO₂ 的生成规律,可以分析煤氧复合过程的变化,从而得出复合高吸水性树脂阻化效果,即煤自燃抑制性能。

将 50 g 粒度为 40~80 目的煤样置于铜质煤样罐内,将煤样罐置于程序控温箱内,连接好进气气路、出气气路和温度探头(探头置于煤样罐的几何中心),并检查气路的气密性。当煤温达到 30 ℃时向煤样内通入 50 mL/min 的干空气,并将测试炉升温速率调整至 0.8 ℃/min,在 25~200 ℃范围内对煤

样自然发火产生的 CO 体积分数进行测试。在反应初期,温度每升高 10 ℃分析一次气体成分和体积分数,加速氧化阶段,每隔 12 min 分析一次气体成分和体积分数。阻化前后不粘煤氧化升温过程中指标气体 CO、CO₂ 体积分数的变化规律如图 3 所示。



(a) CO 体积分数



(b) CO₂ 体积分数

图 3 指标气体体积分数

Fig. 3 Volume fraction of index gas

由图 3 可知,煤氧化过程中 CO、CO₂ 体积分数随温度升高而大幅增加,其中原煤从 70 ℃开始逐渐析出 CO,从 40 ℃开始析出 CO₂。相比之下,复合高吸水性树脂阻化煤样到 100 ℃才开始析出 CO,到 180 ℃时 CO 体积分数为 0.393 6%,仅为原煤析出 CO 体积分数的 55.28%。复合高吸水性树脂阻化煤样中 CO₂ 体积分数也比原煤降低 50.72%。经 CaCl₂ 和抗坏血酸阻化的煤样析出 CO 和 CO₂ 的初始时间和 180 ℃时析出浓度介于原煤和复合高吸水性树脂阻化煤样之间,按 CO 和 CO₂ 出现时煤样初始温度从低到高排序依次为原煤、CaCl₂ 阻化煤样、抗坏血酸阻化煤样、复合高吸水性树脂阻化煤样,按 CO 和 CO₂ 产生浓度从小到大排序依次为原煤、抗坏血酸阻化煤样、CaCl₂ 阻化煤样、复合高吸水性树脂阻化煤样。其中抗坏血酸的阻化效果在 90 ℃之前优于 CaCl₂,但 90 ℃后抗坏血酸失活,阻化效果大幅降低。由此可见,复合高吸水性树脂比 CaCl₂ 和抗坏血酸阻化效果好,且在 120~180 ℃范围内阻化效果明显。

5 结论

(1) 采用水溶液聚合法合成无机黏土复合高吸水性树脂,红外光谱测试和热稳定性分析结果表明,其拥有高吸水性树脂的主要官能团,热稳定性高,热解温度为 406.38~506.45℃,适合作为煤自燃抑制剂。

(2) 利用复合高吸水性树脂阻化处理煤样能够增大煤样温度为 70℃时煤样罐出气口氧气浓度,提高交叉点温度,煤自燃综合判定指数也有了较大提高,这说明煤样经阻化处理后,煤氧化速率降低,煤不易燃烧,煤自燃抑制效果明显。

(3) 用复合高吸水性树脂阻化处理的煤样 CO 析出温度高于其他煤样,大大减少了煤氧化产生的 CO 和 CO₂,体现出复合高吸水性树脂的良好阻燃效果。通过对比发现,复合高吸水性树脂比一般的阻化剂 CaCl₂ 溶液和添加抗坏血酸的有机阻化剂阻化效果更好,煤自燃抑制效果更好。

参考文献 (References):

[1] 许涛. 煤自燃过程分段特性及机理的实验研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2012.

[2] ZHONG Xiaoxing, KAN Luo, XIN Haihui, et al. Thermal effects and active group differentiation of low-rank coal during low-temperature oxidation under vacuum drying after water immersion [J]. Fuel, 2019,236:1204-1212.

[3] 王德明. 矿井火灾学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2008.

[4] 鲜学福,王宏图,姜德义,等. 我国煤矿矿井防灭火技术研究综述[J]. 中国工程科学,2001,3(12):28-32. XIAN Xuefu, WANG Hongtu, JIANG Deyi, et al. The summarization of the investigation on coal mine fire prevention & fire extinguishing techniques in China[J]. Engineering Science,2001,3(12):28-32.

[5] 赵文彬,董清府,薄福利,等. 复合防灭火喷涂封堵材料特性研究[J]. 煤矿安全,2018,49(3):24-28. ZHAO Wenbin, DONG Qingfu, BO Fuli, et al. Study on characteristics of composite fire extinguishing spray sealing material[J]. Safety in Coal Mines,2018,49(3):24-28.

[6] 李胜. 新型防灭火封堵材料——固体泡沫特性参数实验研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2009.

[7] 苏健. 煤矿用防灭火材料的制备与性能研究[D].

北京:北京工业大学,2016.

[8] 赵红. 清洁型泡沫凝胶的制备及其成胶特性的研究[D]. 焦作:河南理工大学,2014.

[9] 张辉建,黄寅生,何亚丽,等. 高分子吸水性树脂的制备及灭火应用[J]. 消防科学与技术,2018,37(9):1242-1244. ZHANG Huijian, HUANG Yinsheng, HE Yali, et al. Preparation of polymer water absorbent resin and its application on fire extinguishment [J]. Fire Science and Technology,2018,37(9):1242-1244.

[10] SAHOO P K, RANA P K. Synthesis and biodegradability of starchethyl methacrylate/sodium acrylate/sodium silicate superabsorbing composite [J]. Journal of Materials Science, 2006,41(19):6470-6475.

[11] 吴淑芳,陈循军,杜建军,等. 高吸水性树脂在农业生产中的应用研究进展[J]. 化工新型材料,2018,46(12):247-251. WU Shufang, CHEN Xunjun, DU Jianjun, et al. Application of superabsorbent in agriculture[J]. New Chemical Materials, 2018,46(12):247-251.

[12] 杨鑫,马雪梅,张钰,等. 有机蒙脱土复合型高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版),2019,32(1):118-121. YANG Xin, MA Xuemei, ZHANG Yu, et al. Preparation and properties of composite super absorbent resin based on organic bentonite [J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2019,32(1):118-121.

[13] 刘丹君,王洪江. 高吸水性树脂对水泥砂浆流变性能的影响研究[J/OL]. 化工矿物与加工. [2019-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20181107.1544.002.html>. LIU Danjun, WANG Hongjiang. Effect of super absorbent polymer on the rheological properties of cement mortar [J/OL]. Industrial Minerals & Processing. [2019-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20181107.1544.002.html>.

[14] 王德明,亓冠圣,戚绪尧,等. 煤实验最短自然发火期的快速测试[J]. 煤炭学报,2014,39(11):2239-2243. WANG Deming, QI Guansheng, QI Xuyao, et al. Quick test method for the experimental period minimum of coal to spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2014,39(11):2239-2243.