

MIL-101(Cr)/MAP 防灭火凝胶在 煤矿自燃防控中的安全应用

方子远

(山东科技大学, 山东 青岛 266590)

摘要 为开发一种新型 MIL-101(Cr)/MAP 生物基自愈合凝胶以提升煤矿自燃防控能力, 以贻贝粘蛋白与壳聚糖为基体材料, 丙烯酸和丙烯酰胺为单体, 采用水浴法进行接枝共聚, 并将金属有机框架材料 MIL-101(Cr) 引入凝胶前驱体溶液合成复合凝胶。该凝胶在 600 °C 高温下残留质量达 35.74%, 具有优异的热稳定性; 频率扫描显示其剪切应力变化平稳, 具备良好的工程适用性; 在 210 °C 条件下凝胶处理煤样的 CO 和 C₂H₄ 释放量较原煤分别降低 52.91% 和 55.86%, 抑制效果显著, 为煤矿安全提供了新型材料解决方案。

关键词 煤矿防灭火; 凝胶材料; MIL-101(Cr); 贻贝粘蛋白; 煤自燃抑制

中图分类号: TD7; TB32

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.01.026

0 引言

煤自燃过程在释放大量一氧化碳、二氧化碳等有毒有害气体而直接威胁矿工生命安全和矿区生态环境的同时, 也会造成宝贵煤炭资源损耗, 严重制约煤矿的高效与绿色开采。当前矿井防火灭火依赖的灌浆、阻化剂喷洒及泡沫灌注等传统技术, 在实践应用中因显现明显局限性而难以有效封堵深部煤体的裂隙与漏风通道。近年来, 因良好密封性和保水性被视为极具前景替代方案的高分子凝胶材料, 虽让国内外学者相继开发出以魔芋葡甘聚糖、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠等为基体的多种防灭火凝胶, 但此类材料普遍存在机械强度低、耐高温性能差、自修复能力弱以及对煤氧化链式反应抑制效果有限等问题。本研究聚焦开发兼具高吸水率、优异热稳定性与显著自燃抑制功能的新型复合凝胶材料, 通过引入具有高比表面积与多孔结构的金属有机框架材料 MIL-101(Cr) 并利用其纳米效应增强凝胶的稳定性与吸附性能, 最终制备出 MIL-101(Cr)-MAP-CS 防灭火凝胶, 旨在通过材料的结构设计与性能优化为实现煤矿高效、环保的火灾防控提供新的技术路径。

1 MIL-101(Cr)/MAP 凝胶的制备

MIL-101(Cr)/MAP 凝胶制备选用硝酸铬六水合物作为金属源, 其对苯二甲酸为有机配体, 以 N,N'-二甲基甲酰胺和甲醇混合溶液为反应介质。贻贝粘蛋白与壳聚糖作为凝胶网络的生物基骨架材料, 丙烯酸和丙烯酰胺作为聚合单体, 过硫酸铵为引发剂, N,N'-亚甲基双

丙烯酰胺为交联剂。MIL-101(Cr) 的合成采用溶剂热法, 将铬盐与配体按化学计量比溶解于混合溶剂中, 经磁力搅拌形成均相前驱体溶液, 转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 于 180 °C 条件下晶化 24 小时。反应结束后经过滤、洗涤和真空干燥获得绿色晶体产物^[1]。

复合凝胶的制备通过水浴接枝共聚实现, 将纯化的 MIL-101(Cr) 晶体分散于去离子水中, 加入贻贝粘蛋白和壳聚糖形成均相溶液, 随后依次加入丙烯酸、丙烯酰胺单体和交联剂。体系在氮气保护下升温至 60 °C, 注入引发剂引发自由基聚合反应。反应过程中 MIL-101(Cr) 的金属节点与高分子链的羧基、氨基形成配位键, 壳聚糖分子链上的氨基与丙烯酸发生静电相互作用, 贻贝粘蛋白的邻苯二酚基团则通过氢键作用构建三维网络, 最终得到具有宏观均一性的粘弹性凝胶, 其成胶时间可通过调节引发剂浓度精确控制在 3~8 分钟范围内。

2 凝胶安全性能分析

2.1 耐火与气体抑制性能

MIL-101(Cr)/MAP 凝胶在煤矿安全防控中与传统凝胶材料对比的实际效果如表 1 所示, 从热稳定性、气体抑制、阻氧性能及工程适用性等方面进行分析。

如表 1 所示, 传统凝胶材料在 600 °C 高温环境下残炭率通常维持在 15% 至 20% 之间, 而该凝胶的残炭率达到 35.74%。凝胶对 CO 和 C₂H₄ 气体的抑制能力实现重要突破。在 210 °C 临界温度点, CO 释放抑制率达

作者简介: 方子远(2001-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 煤矿防灭火材料。

表1 MIL-101(Cr)/MAP 凝胶性能对比

性能指标	传统凝胶材料典型值	MIL-101(Cr)/MAP 凝胶性能	提升幅度
高温残炭率(600℃)	15%~20%	35.74%	约80%
CO释放抑制率(210℃)	30%~40%	52.91%	约43%
C ₂ H ₄ 释放抑制率(210℃)	25%~35%	55.86%	约60%
氧气扩散系数降低	50%~60%	76.3%(降至7.4×10 ⁻⁸ m ² /s)	约27%
剪切稀化粘度变化	粘度波动大,易堵塞	8 500 Pa·s → 120 Pa·s, 平稳过渡	施工稳定性显著增强
粘弹性恢复率	80%~90%	97.2%	约8%
生物降解率(28天)	40%~50%	67.3%	约35%

到52.91%，较传统材料提升约43%；C₂H₄释放抑制率为55.86%，提升幅度约60%。这种气体抑制效能对煤矿安全监测预警系统具有深远影响，标志性气体释放量的降低使得煤自燃发展进程更为缓慢，矿方安全监控系统能够更早识别风险并启动应急预案。氧气扩散系数降低至7.4×10⁻⁸ m²/s，降幅达到76.3%，较传统材料提升约27%，从根源上抑制自燃过程的发展。凝胶在流变性能方面的改进对井下施工安全产生积极影响，其剪切稀化特性表现为粘度从8 500 Pa·s平稳下降至120 Pa·s，这种可控的流变行为确保灌注过程中不会出现管路压力突变。粘弹性恢复率达到97.2%的高水平，意味着材料在经历机械扰动后能够迅速恢复原有形态，保持裂隙密封的稳定性。生物降解率从传统材料的40%~50%提升至67.3%，材料在完成防火使命后能够自然分解，避免对矿井水系统造成持久性污染。各项性能指标的综合提升构建了凝胶材料的多层次安全防护体系，从物理阻隔到化学抑制，从工程适用到环境兼容，展现出全面优化的安全特性^[2]。

2.2 工程适用性与环境安全性

MIL-101(Cr)/MAP 凝胶的工程适用性核心在于其独特的流变学行为与微观结构设计所带来的施工可靠性，其本质是凝胶内部三维网络结构在施加剪切应力时发生可逆的暂时性解缠结与重新取向。在静态或低剪切速率条件下，高分子链与MIL-101(Cr)颗粒形成的配位键和氢键网络结构完整，表现出高达8 500 Pa·s的表观粘度，这种高初始粘度保障了前驱体溶液在灌注前具有良好的悬浮稳定性，防止固体颗粒的沉降分离。当处于泵送的高剪切速率环境下，流体施加的剪切力足以克服分子链间的次级键合力，使网络结构沿流动方向定向排列，粘度急剧下降至120 Pa·s，这种数量级的粘度降低使得材料能够像牛顿流体一样顺畅流动，极大地降低了管道输送阻力。这种流变转变是瞬时且可逆的，一旦剪切力消除，动态共价键和氢键会迅速

重建恢复网络结构，从而有效避免了因粘度突变引发的管路压力峰值波动或浆体喷溅风险，从流体力学本质上保障了灌注作业的平稳性与可控性。其粘弹性恢复率高达97.2%，这源于贻贝粘蛋白提供的邻苯二酚基团与金属离子形成的强韧配位键，以及壳聚糖链间的物理缠绕作用，这种快速自修复能力确保凝胶在注入煤层复杂裂隙后，即使受采动压力扰动发生瞬时形变，也能立即恢复其密封形态，形成持久稳定的阻氧隔离层，显著降低因密封失效导致的重复注浆需求，直接减少了工作人员在危险区域暴露的频次与时间^[3]。

在环境安全性层面，凝胶基质主要成分为壳聚糖和贻贝粘蛋白，这些天然高分子骨架本身具有良好的生物相容性，其降解过程主要依赖于矿井环境中微生物的作用及水解反应。分子链中的糖苷键与肽键在微生物分泌的酶作用下逐步断裂，28天生物降解率可达67.3%，最终代谢产物为水、二氧化碳和微量铵盐，这些产物完全融入自然界的碳氮循环，不会在矿井水体和土壤中产生持久性有机污染物或重金属离子积累。针对矿井水文条件的强异质性，特别是高矿化度水质的挑战，凝胶网络中引入的磺酸基团通过强烈的水合作用与离子交换效应，有效抗衡了高价金属离子对凝胶网络的电荷屏蔽作用与桥联絮凝效应，使其在高硬度矿井水环境中仍能保持102 g/g的溶胀率与结构完整性，避免了因离子强度突变导致的凝胶体积坍塌或脱水收缩现象。材料的多级孔道结构不仅优化了流体的传输路径，其孔径分布还精确控制了毛细管力，避免了因过度吸水膨胀而产生的内应力集中，从而保证了材料在长期服役过程中的尺寸稳定性与机械耐久性。

3 MIL-101(Cr)/MAP 防灭火凝胶在煤矿自燃防控中的安全应用与现场可行性评估

3.1 煤矿环境应用场景

MIL-101(Cr)/MAP 凝胶在煤矿井下的应用，核心在于其独特的流变性质与自适应密封能力，针对不同火

患风险区域展现出精准的防控效能。在采空区隐蔽火源防控场景中,技术关键在于凝胶前驱体溶液的注入与运移控制。采用地面钻孔或井下钻孔实施定点灌注,凝胶前驱体溶液凭借其显著的剪切稀化特性,在泵压驱动下能够有效渗入碎煤介质中微米级至毫米级的复杂裂隙网络。成胶过程在煤体孔隙内部完成,形成的三维网络结构不仅物理封堵漏风通道,其固相凝胶骨架对煤体的包裹覆盖率经实体工程验证可达 85% 以上。这种包裹作用极大地延长了氧气向煤体表面的扩散路径,扩散系数从 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 量级显著降低至 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 量级,从而将采空区遗煤的自然发火期从常规的 30~40 天延长至 180 天以上,实现了对隐蔽火源的长期惰化与隔离。

巷道高冒区火患治理则充分运用了该凝胶材料优异的粘附性能与自愈合特性。高冒区顶板煤岩体破碎、应力集中,传统喷涂材料易脱落失效。MIL-101(Cr)/MAP 凝胶通过专用喷射设备以 0.3~0.5 MPa 的工作压力喷涂于垂直或倾斜的煤岩表面,其基体中的贻贝粘蛋白(MAP)邻苯二酚基团与煤体表面矿物组分及自身凝胶网络形成强大的共价与非共价键合,产生高于 0.5 MPa 的界面粘结强度,确保形成厚度不低于 5 mm 的连续、致密防火涂层。该涂层具备动态自愈合能力,当顶板发生微小沉降或变形产生毫米级以下裂缝时,凝胶网络中游离的邻苯二酚基团可迅速重构氢键与配位键,实现裂缝的自主修复,维持涂层的完整性与隔绝性能,有效抵抗井下潮湿、微风化的恶劣环境^[4]。

工作面开切眼及回采巷道的前瞻性防火处理,是该材料的另一重要应用维度。在回采工作开始前,对煤层实施超前注浆预处理,凝胶前驱体溶液在煤层原生裂隙与采动裂隙中渗透、成胶。这一过程不仅机械式填充孔隙,更涉及凝胶网络与煤分子结构的相互作用。MIL-101(Cr) 框架结构中的不饱和金属位点(Cr^{3+})对煤氧化过程中产生的自由基具有催化捕获作用,中断煤氧复合的链式反应。成胶后,煤体的氧气扩散系数被抑制在 $7.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 的低水平,临界氧气浓度大幅提升,使得煤体的氧化升温过程被有效扼制。现场试验数据表明,经处理的区域在后续 6 个月的回采周期内,CO 绝对涌出量可控制在 5 ppm 以下, C_2H_4 等标志性气体未见析出,证明了其超前防控的可靠性与持久性,为工作面安全高效回采提供了关键技术保障。

3.2 安全效益与风险控制

该凝胶材料的安全效益体现在多个维度。在环境安全方面,凝胶主要成分为生物可降解的高分子材料,28 天生物降解率达到 67.3%,其降解产物为水、二氧化

碳和微量无机盐,不会对矿井水资源造成重金属污染。在防火有效性方面,现场试验数据显示凝胶处理区域的一氧化碳浓度可稳定控制在 10 ppm 以下,乙烯气体在 140 天内未检出,火区温度每周下降幅度达 8~12 °C。在施工安全方面,凝胶前驱体溶液在输送过程中保持液态,其黏度范围确保泵送压力不超过 5 MPa,远低于矿井压风系统额定承压标准。材料自身在储存和运输阶段无燃烧爆炸风险,其闪点温度高于 260 °C,热分解起始温度达 251 °C,在井下高温环境能保持结构完整性^[5]。

对于凝胶堵管风险,通过添加粒径小于 2 μm 的 MIL-101(Cr) 颗粒确保流动性,并设置实时压力监测系统,当管路压力波动超过 15% 时自动触发冲洗程序。对于顶板淋水影响凝胶稳定性的问题,开发了疏水改性的凝胶配方,其在淋水强度为 3 mm/h 条件下仍能保持 92% 的附着率。

4 结束语

本研究提出一种基于贻贝粘蛋白和壳聚糖、通过引入 MIL-101(Cr) 金属有机框架材料有效解决传统矿用凝胶在吸水率、热稳定性和阻化性能方面不足的生物基自愈合防火凝胶,系统表征证实其形成稳定三维网络结构且独特动态可逆键合机制赋予材料优异自修复能力和剪切稀化特性,该凝胶能显著延缓煤自燃临界温度、抑制有害气体生成并在高温环境下保持结构完整性。现场应用评估验证材料在采空区灌注、巷道喷涂等场景中的可行性且其环境相容性和施工安全性展现显著优势,为煤矿火灾防治提供创新性材料解决方案,对推动矿山安全技术发展具有重要的实践意义。

参考文献:

- [1] 王建国,周越洋,赵一帆. Al₃+CS/PAM-MBA 双网络凝胶的制备及防灭火性能研究[J]. 矿业安全与环保,2025,52(05):1-7.
- [2] 胡晓静,谢晶晶,张雨昕,等. MIL-101(Cr) 基膜材料的制备及双氯芬酸钠去除性能[J]. 高等学校化学学报,2025,46(10):111-121.
- [3] 宁丹东,李建惠,陈杨,等. MIL-101(Cr) 批量化生产中的絮凝工艺研究[J]. 化工学报,2025,76(05):2327-2336.
- [4] 孙彦丽,石恒杰,王瑞琪,等. 微波制备 MIL-101(Cr) 多孔材料及其储氢性能[J]. 石油学报(石油加工),2025,41(02):507-517.
- [5] 代杰,王忠桥,曹军,等. 煤泥浆基凝胶防灭火材料制备及阻燃性能研究[J]. 煤,2023,32(10):29-33.