



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116393099 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 07

(21) 申请号 202310459483.0

B01J 3/00 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.26

(71) 申请人 山东科技大学

地址 266590 山东省青岛市黄岛区前湾港路579号

(72) 发明人 张茜 刘毅东 胡相明 吴明跃
毛静然 宋媛媛 杨振宇 姜永茂

(74) 专利代理机构 济南格源知识产权代理有限公司 37306

专利代理师 张蕾

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

E21F 5/00 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

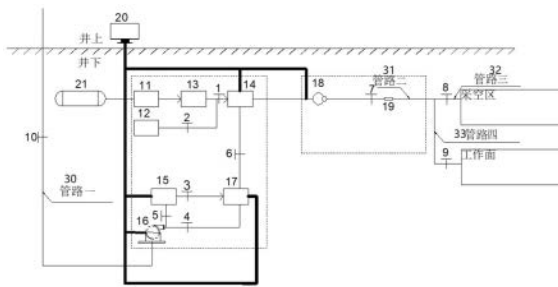
权利要求书3页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统

(57) 摘要

本发明公开一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统,包括雪花状多孔水合物材料,其特征在于:所述雪花状多孔水合物材料由正硅酸乙酯、阳离子表面活性剂、小分子有机胺和去离子水采用软模板法制备而成;样品的平均孔径和孔体积采用BJH模型计算。本发明涉及煤矿防灭火领域,具体地讲,涉及一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统。本发明要解决的技术问题是提供一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统,雪花状多孔水合物具有良好的吸附CO₂的能力,将其运输到矿下,可以降低工作面温度,使煤炭不易达到其自燃点,进而有利于防治煤炭自燃。



1. 一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料,包括雪花状多孔水合物材料,其特征在于:所述雪花状多孔水合物材料由正硅酸乙酯、阳离子表面活性剂、小分子有机胺和去离子水采用软模板法制备而成;

样品的平均孔径和孔体积采用 BJH 模型计算;

用于合成雪花状多孔水合物的mix-3颗粒的粒径小于170 nm,该雪花状多孔水合物所具有的大多是孔径在2~50nm的介孔。

2. 根据权利要求1所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料,其特征在于:所述正硅酸乙酯、所述阳离子表面活性剂、所述小分子有机胺及所述去离子水的质量分数比为:8.4:1.6:0.2:90.5~220.6。

3. 根据权利要求2所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料,其特征在于:所述阳离子表面活性剂为十六烷基三甲基对甲苯磺铵,所述小分子有机胺为三乙醇胺。

4. 采用权利要求2所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料,其特征在于:所述软模板法包括以下步骤:

步骤1:称取一定质量的所述阳离子表面活性剂加入烧杯中,称取一定质量的所述小分子有机胺及所述去离子水依次加入到盛有所述阳离子表面活性剂的烧杯之中,在烧杯中加入一个磁子,将烧杯置于磁力搅拌器上进行第一次搅拌,使其混合均匀,得到混合物mix-1;

步骤2:当所述阳离子表面活性剂完全溶解在所述小分子有机胺中后,将所述正硅酸乙酯快速加入到所述混合物mix-1中,得到新的混合物mix-2;

步骤3:将所述混合物mix-2置于磁力搅拌器上进行第二次搅拌,将搅拌完成后的产物用布氏漏斗过滤,洗涤,用烘箱烘干,得到mix-3颗粒;

步骤4:将所述mix-3颗粒和所述去离子水进行混合,然后将其置于高速搅拌器中,搅拌一定时间后得到所述雪花状多孔水合物材料。

5. 采用权利要求4所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料制备方法的应用系统,其特征在于,包括:雪花状多孔水合物制备及应用模块、智能控制模块(20)及二氧化碳水合物注浆模块;

所述的雪花状多孔水合物制备及应用模块包括:液态CO₂源(11)、气态CO₂源(12)、CO₂汽化装置(13)、反应釜(14)、mix-3颗粒制备系统(15)、水泵(16)、高速搅拌器(17)、磁力搅拌器(26)、烘箱(28)、过滤装置(27)、物料储罐和若干阀门;

所述物料储罐包括去离子水储罐(22)、正硅酸乙酯储罐(23)、小分子有机胺储罐(24)、阳离子表面活性剂储罐(25)、去离子水储罐二(29)及液态CO₂储存罐(21);

所述的液态CO₂源(11)通过管道分别与所述液态CO₂储存罐(21)和CO₂汽化器(13)连通,CO₂汽化器(13)通过管道与所述反应釜(14)连通,所述CO₂汽化器(13)与所述反应釜(14)连接管道上安装有第一阀门(1);所述的气态CO₂源(12)与所述反应釜(14)通过管道连接且管道上安装有第二阀门(2);

所述反应釜(14)与所述高速搅拌器(17)连通管道上安装有第六阀门(6);

管路一(30)上端连接至地面,所述管路一(30)的中部安装有第十阀门(10),其下端连接所述水泵(16),打开所述第十阀门(10),通过所述管路一(30)可向所述水泵(16)中输送去离子水;

所述mix-3颗粒制备系统(15)通过管道与所述高速搅拌器(17)连通且管道上安装有第

三阀门(3),所述水泵(16)通过管道与所述高速搅拌器(17)连通且管道上安装有第四阀门(4),所述mix-3颗粒制备系统(15)通过管道与所述水泵(16)连通且管道上安装有第五阀门(5);

所述二氧化碳水合物注浆模块包括注浆泵(18)、第七阀门(7)和流量传感器(19),所述注浆泵(18)通过管道与所述的反应釜(14)连通,所述注浆泵(18)连通管路二(31),所述管路二(31)上安装有所述流量传感器(19),所述流量传感器(19)和所述注浆泵(18)之间安装有所述第七阀门(7);

所述智能控制模块(20)包括显示控制装置及控制电线,所述显示控制装置安装在井上,所述控制电线用于将所述反应釜(14)、所述高速搅拌器(17)、所述磁力搅拌器(26)、所述过滤装置(27)、所述烘箱(28)、所述离子水储罐(22)、所述正硅酸乙酯储罐(23)、所述小分子有机胺储罐(24)、所述阳离子表面活性剂储罐(25)、所述去离子水储罐二(29)、所述注浆泵(18)及所述流量传感器(19)电性连接所述显示控制装置。

6. 根据权利要求5所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料应用系统,其特征在于:所述雪花状多孔水合物在井下制备的流程是:

通过所述智能控制模块(20)控制所述物料储罐,先向所述磁力搅拌器(26)中加入1.6份所述阳离子表面活性剂,然后依次加入0.2份小分子有机胺和58份去离子水,加入完毕后,开启磁力搅拌器(26),搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃,搅拌时间为1h;

搅拌完成后,加入所述正硅酸乙酯8.4份,开启所述磁力搅拌器(26),搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃,搅拌时间为1h,将得到的产物通过所述过滤装置(27)过滤洗涤,再运送至所述烘箱(28)进行烘干,即可得到所述mix-3颗粒,其中过滤在常温下进行,所述烘箱(28)的烘干温度设置为100℃,烘干时间设置为20h;

向所述高速搅拌器(17)中所述加入mix-3颗粒和所述去离子水,两者质量比为1:9~19,其中所述去离子水来源于所述去离子水储罐二(29),开启所述高速搅拌器(17),转速为19000转/min,搅拌60s后得到雪花状多孔水合物。

7. 根据权利要求5所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料应用系统,其特征在于:所述的雪花状多孔水合物的应用方法为:

打开所述第六阀门(6),通过管道将所述雪花状多孔水合物运输到所述反应釜(14)中,利用所述反应釜(14)自带真空泵抽出所述反应釜(14)和管道中的气体;

待所述反应釜(14)内的真空压强达到2atm时关闭真空泵抽吸阀门,打开真空泵进气阀,开始通入CO₂;

通入CO₂时,若选择所述液态CO₂源(11),则将井上所述液态CO₂储存罐(21)运输到井下作为物料储罐,所述液态CO₂储存罐(21)通过运输设备从立井吊装运输到井下,通入至所述液态CO₂源(11),通过所述CO₂汽化器(13)进行汽化,打开所述第一阀门(1)向所述反应釜(14)通入CO₂;

若选择所述气态CO₂源(12),打开所述第二阀门(2)向所述反应釜(14)通入CO₂;

若要使被吸附后的CO₂为气态,充入CO₂气体后,所述反应釜(14)内最终压强小于6atm,若要使被吸附后的CO₂为液态,充入CO₂气体后,所述反应釜(14)内最终压强大于6atm;

待所述反应釜(14)内的压强达到规定值时,开启所述高速搅拌器(17),开始CO₂和所述雪花状多孔水合物的结合反应,反应进行4h后,关闭装置,得到二氧化碳水合物。

8. 根据权利要求7所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料应用系统,其特征在于:所述二氧化碳水合物通过所述注浆泵(18)输入管路二(31),流经所述流量传感器(19)时,所述流量传感器(19)将得到的监测数据反馈给所述智能控制模块(20),所述智能控制模块(20)根据反馈数据,调节合成雪花状多孔水合物的速率和雪花状多孔水合物吸附CO₂的速率,从而调节管道中物质的流量。

9. 根据权利要求7所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料应用系统,其特征在于:所述管路二(31)连通管路三(32)及管路四(33),所述管路三(32)上安装有第八阀门(8),通向工作面,所述管路四(33)上安装有第九阀门(9),通向采空区。

10. 根据权利要求6所述的可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料应用系统,其特征在于:所述雪花状多孔水合物材料可用于防治煤炭自燃,其应用原理为:雪花状多孔水合物吸附CO₂之后生成一种二氧化碳水合物,通过注浆泵将二氧化碳水合物注入煤隙表面,封堵裂隙,当温度升高时,二氧化碳水合物中的CO₂将会释放出来,原位降低煤体表面的氧浓度,进而延缓或抑制煤自燃的发生。

一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统

技术领域

[0001] 本发明涉及煤矿防灭火领域,具体地讲,涉及一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统。

背景技术

[0002] 煤自燃火灾是煤矿井下面临的五大灾害之一。在井下采煤过程中,不可避免的会在采空区产生遗煤,这部分遗煤在漏风作用下会发生氧化放热反应,进而发生自燃发火危险。煤炭自燃不仅会烧毁大量的设备、器材和煤炭,对资源造成的极大浪费,对工作人员的安全带来重大威胁,同时还会排放大量CO₂,破坏生态环境。造成煤炭自燃的主要原因之一是煤体具有良好的供氧条件,因此,阻断供氧或者降低氧浓度是防治煤炭自燃的关键。另外,现如今,存在很多产生CO₂的生产系统,而这些生产系统产生的CO₂气体,往往被直接排放至大气中,不仅得不到利用,还会造成温室效应,使全球温度升高。

[0003] 针对上述问题,提出一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及其应用系统。当矿井发生火灾时,该系统可通过制备一种雪花状多孔水合物材料吸附工业废气中的CO₂,运输到矿井下对火源处进行灭火降温;当煤矿正常工作时,该系统可以通过向工作面运输少量材料从而对工作面进行降温。该系统可以对井下火灾进行防治,同时还能吸收工厂废气中的CO₂,符合碳减排的要求。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统,雪花状多孔水合物具有良好的吸附CO₂的能力,将其运输到矿下,可以降低工作面温度,使煤炭不易达到其自燃点,进而有利于防治煤炭自燃。

[0005] 本发明采用如下技术方案实现发明目的:

一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料及应用系统,包括雪花状多孔水合物材料,其特征在于:所述雪花状多孔水合物材料由正硅酸乙酯、阳离子表面活性剂、小分子有机胺和去离子水采用软模板法制备而成;样品的平均孔径和孔体积采用BJH模型计算;用于合成雪花状多孔水合物的mix-3颗粒的粒径小于170 nm,该雪花状多孔水合物所具有的大多是孔径在2~50nm的介孔。

[0006] 作为本技术方案的进一步限定,所述正硅酸乙酯、所述阳离子表面活性剂、所述小分子有机胺及所述去离子水的质量分数比为:8.4:1.6:0.2:90.5~220.6。

[0007] 作为本技术方案的进一步限定,所述阳离子表面活性剂为十六烷基三甲基对甲苯磺铵,所述小分子有机胺为三乙醇胺。

[0008] 作为本技术方案的进一步限定,所述软模板法包括以下步骤:

步骤1:称取一定质量的所述阳离子表面活性剂加入烧杯中,称取一定质量的所述小分子有机胺及所述去离子水依次加入到盛有所述阳离子表面活性剂的烧杯之中,在烧杯中加入一个磁子,将烧杯置于磁力搅拌器上进行第一次搅拌,使其混合均匀,得到混合物

mix-1;

步骤2:当所述阳离子表面活性剂完全溶解在所述小分子有机胺中后,将所述正硅酸乙酯快速加入到所述混合物mix-1中,得到新的混合物mix-2;

步骤3:将所述混合物mix-2置于磁力搅拌器上进行第二次搅拌,将搅拌完成后的产物用布氏漏斗过滤,洗涤,用烘箱烘干,得到mix-3颗粒;

步骤4:将所述mix-3颗粒和所述去离子水进行混合,然后将其置于高速搅拌器中,搅拌一定时间后得到所述雪花状多孔水合物材料。

[0009] 一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料应用系统,其特征在于,包括:雪花状多孔水合物制备及应用模块、智能控制模块及二氧化碳水合物注浆模块;

所述的雪花状多孔水合物制备及应用模块包括:液态CO₂源、气态CO₂源、CO₂汽化装置、反应釜、mix-3颗粒制备系统、水泵、高速搅拌器、磁力搅拌器、烘箱、过滤装置、物料储罐和若干阀门;

所述物料储罐包括去离子水储罐、正硅酸乙酯储罐、小分子有机胺储罐、阳离子表面活性剂储罐、去离子水储罐二及液态CO₂储存罐;

所述的液态CO₂源通过管道分别与所述液态CO₂储存罐和CO₂汽化器连通,CO₂汽化器通过管道与所述反应釜连通,所述CO₂汽化器与所述反应釜连接管道上安装有第一阀门;所述的气态CO₂源与所述反应釜通过管道连接且管道上安装有第二阀门;

所述反应釜与所述高速搅拌器连通管道上安装有第六阀门;

管路一上端连接至地面,所述管路一的中部安装有第十阀门,其下端连接所述水泵,打开所述第十阀门,通过所述管路一可向所述水泵中输送去离子水;

所述mix-3颗粒制备系统通过管道与所述高速搅拌器连通且管道上安装有第三阀门,所述水泵通过管道与所述高速搅拌器连通且管道上安装有第四阀门,所述mix-3颗粒制备系统通过管道与所述水泵连通且管道上安装有第五阀门;

所述二氧化碳水合物注浆模块包括注浆泵、第七阀门和流量传感器,所述注浆泵通过管道与所述的反应釜连通,所述注浆泵连通管路二,所述管路二上安装有所述流量传感器,所述流量传感器和所述注浆泵之间安装有所述第七阀门。所述流量传感器可对注浆过程中的雪花状多孔水合物流量进行实时监测。

[0010] 作为本技术方案的进一步限定,所述智能控制模块包括显示控制装置及控制电线,所述显示控制装置安装在井上,所述控制电线用于将所述反应釜、所述高速搅拌器、所述磁力搅拌器、所述过滤装置、所述烘箱、所述去离子水储罐、所述正硅酸乙酯储罐、所述小分子有机胺储罐、所述阳离子表面活性剂储罐、所述去离子水储罐二、所述注浆泵及所述流量传感器电性连接所述显示控制装置,以便智能控制模块控制井下雪花状多孔水合物的制备、吸附CO₂和注浆操作。所述的智能控制模块可以监控雪花状多孔水合物制备及应用模块的反应釜、水泵、高速搅拌器、磁力搅拌器和二氧化碳水合物注浆模块,实现井下自动注浆,防治煤矿火灾,为井上的操作人员提供便利,同时减少人为失误的概率,提高工作人员的安全性。

[0011] 作为本技术方案的进一步限定,所述雪花状多孔水合物在井下制备的流程是:

通过所述智能控制模块控制所述物料储罐,先向所述磁力搅拌器中加入1.6份所述阳离子表面活性剂,然后依次加入0.2份小分子有机胺和58份去离子水,加入完毕后,开

启磁力搅拌器,搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃,搅拌1h;

搅拌完成后,加入所述正硅酸乙酯8.4份,开启所述磁力搅拌器,搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃,搅拌时间为1h,得到的产物通过所述过滤装置过滤洗涤,再运送至所述烘箱进行烘干,即可得到所述mix-3颗粒,其中过滤在常温下进行,所述烘箱的烘干温度设置为100℃,烘干时间设置为20h;

向所述高速搅拌器中所述加入mix-3颗粒和所述去离子水,两者质量比为1:9~19,其中所述去离子水来源于所述去离子水储罐二,开启所述高速搅拌器,转速为19000转/min,搅拌60s后得到雪花状多孔水合物。

[0012] 作为本技术方案的进一步限定,所述的雪花状多孔水合物的应用方法为:

打开所述第六阀门,通过管道将所述雪花状多孔水合物运输到所述反应釜中,利用所述反应釜自带真空泵抽出所述反应釜和管道中的气体;

待所述反应釜内的真空压强达到2atm时关闭真空泵抽吸阀门,打开真空泵进气阀,开始通入CO₂,

通入CO₂时,若选择所述液态CO₂源,则将井上所述液态CO₂储存罐运输到井下作为物料储罐,所述液态CO₂储存罐通过运输设备从立井吊装运输到井下,通入至所述液态CO₂源,通过所述CO₂汽化器进行汽化,打开所述第一阀门向所述反应釜通入CO₂;

若选择所述气态CO₂源,打开所述第二阀门向所述反应釜通入CO₂;

若要使被吸附后的CO₂为气态,充入CO₂气体后,所述反应釜内最终压强小于6atm,若要使被吸附后的CO₂为液态,充入CO₂气体后,所述反应釜内最终压强大于6atm;

待所述反应釜内的压强达到规定值时,开启所述高速搅拌器,开始CO₂和所述雪花状多孔水合物的结合反应,反应进行4h后,关闭装置,得到二氧化碳水合物。

[0013] 作为本技术方案的进一步限定,所述二氧化碳水合物通过所述注浆泵输入管路二,流经所述流量传感器时,所述流量传感器将得到的监测数据反馈给所述智能控制模块,所述智能控制模块根据反馈数据,调节合成雪花状多孔水合物的速率和雪花状多孔水合物吸附CO₂的速率,从而调节管道中物质的流量。

[0014] 作为本技术方案的进一步限定,所述管路二连通管路三及管路四,所述管路三上安装有第八阀门,通向工作面,所述管路四上安装有第九阀门(9),通向采空区。

[0015] 作为本技术方案的进一步限定,所述雪花状多孔水合物材料可用于防治煤炭自燃,其应用原理为:雪花状多孔水合物吸附CO₂之后生成一种二氧化碳水合物,通过注浆泵将二氧化碳水合物注入煤隙表面,封堵裂隙,当温度升高时,二氧化碳水合物中的CO₂将会释放出来,原位降低煤体表面的氧浓度,进而延缓或抑制煤自燃的发生。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点和积极效果是:

1、该材料具有良好的吸附CO₂的能力,通过吸收工厂废气中的CO₂,不仅能利用工厂废气中的CO₂对煤矿进行灭火降温,同时降低了CO₂的排放量,对工业废气中的CO₂进行了合理利用。

[0017] 2、该装置通过计算机控制制备雪花状多孔水合物,对材料的添加和反应的进行可进行严格精确的监控和操作,实现井下自动化注浆,为工作人员提供便利,减少人为失误,提高安全性。

[0018] 3、该雪花状多孔水合物吸附CO₂之后,不仅可以起到降低氧浓度,阻化煤氧反应的

作用,同时还能降低火源处温度,降低复燃的概率。

附图说明

[0019] 图1为雪花状多孔水合物制备与在采空区和工作面的应用图。

[0020] 图2为智能控制模块图。

[0021] 图3为雪花状多孔水合物TEM图。

[0022] 图4为样品的 N₂吸附/解吸等温线和孔径分布曲线。

[0023] 图中:1、第一阀门;2、第二阀门;3、第三阀门;4、第四阀门;5、第五阀门;6、第六阀门;7、第七阀门;8、第八阀门;9、第九阀门;10、第十阀门;11、液态CO₂源;12、气态CO₂源;13、CO₂汽化器;14、反应釜;15、mix-3颗粒制备装置;16、水泵;17、高速搅拌器;18、注浆泵;19、流量传感器;20、智能控制模块;21、液态CO₂储存罐;22、去离子水储罐;23、正硅酸乙酯储罐;24、小分子有机胺储罐;25、阳离子表面活性剂储罐;26、磁力搅拌器;27、过滤装置;28、烘箱;29、去离子水储罐;30、管路一;31、管路二;32、管路三;33、管路四。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图,对本发明的一个具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0025] 本发明包括雪花状多孔水合物材料,所述雪花状多孔水合物材料由正硅酸乙酯、阳离子表面活性剂、小分子有机胺和去离子水采用软模板法制备而成,样品的平均孔径和孔体积采用 BJH 模型计算,用于合成雪花状多孔水合物的mix-3颗粒的粒径小于170 nm,该雪花状多孔水合物所具有的大多是孔径在2~50nm的介孔。

[0026] 根据实验得出该材料的孔径在15-16nm之间的介孔具备优良的CO₂吸附能力。

[0027] 由图4可以看出吸附/解吸等温线存在滞后环,表明样品具有介孔结构,有利于其对CO₂的吸附,这与TEM结果相一致。孔径分布曲线呈单峰,且峰值主要在15-16nm左右,说明在此范围内吸附效果最佳。

[0028] 所述正硅酸乙酯、所述阳离子表面活性剂、所述小分子有机胺及所述去离子水的质量分数比为:8.4:1.6:0.2:90.5~220.6。

[0029] 所述阳离子表面活性剂为十六烷基三甲基对甲苯磺铵,所述小分子有机胺为三乙醇胺。

[0030] 所述软模板法包括以下步骤:

步骤1:称取一定质量的所述阳离子表面活性剂加入烧杯中,称取一定质量的所述小分子有机胺及所述去离子水依次加入到盛有所述阳离子表面活性剂的烧杯之中,在烧杯中加入一个磁子,将烧杯置于磁力搅拌器上进行第一次搅拌,使其混合均匀,得到混合物mix-1;

步骤2:当所述阳离子表面活性剂完全溶解在所述小分子有机胺中后,将所述正硅酸乙酯快速加入到所述混合物mix-1中,得到新的混合物mix-2;

步骤3:将所述混合物mix-2置于磁力搅拌器上进行第二次搅拌,将搅拌完成后的产物用布氏漏斗过滤,洗涤,用烘箱烘干,得到mix-3颗粒;

步骤4:将所述mix-3颗粒和所述去离子水进行混合,然后将其置于高速搅拌器中,

搅拌一定时间后得到所述雪花状多孔水合物材料。

[0031] 所述的步骤1中阳离子表面活性剂、小分子有机胺和去离子水的质量比为1.6:0.2:58,正硅酸乙酯和混合物mix-1的质量比为8.4:59.8;

所述的步骤1中,磁力搅拌器的第一次搅拌设置参数如下:搅拌时长为1h,搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃,磁力搅拌器的设置第二次搅拌参数设置如下:搅拌时长为1h,搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃;

所述的步骤1中,过滤在常温下进行,烘干时烘箱的温度设置为100℃,烘干的时间设置为20h;

所述的步骤1中,所得到的mix-3颗粒的粒径在115~170nm之间,其中,大部分颗粒的粒径在135~145nm之间;

所述的步骤2中,mix-3颗粒和去离子水的质量比为1:9~19。

[0032] 所述的步骤2中,高速搅拌器的设置参数如下:搅拌时长为60s,搅拌转速为19000转/min。

[0033] 一种可吸附CO₂的雪花状多孔水合物材料应用系统,其特征在于,包括:雪花状多孔水合物制备及应用模块、智能控制模块20及二氧化碳水合物注浆模块;

所述的雪花状多孔水合物制备及应用模块包括:液态CO₂源11、气态CO₂源12、CO₂汽化装置13、反应釜14、mix-3颗粒制备系统15、水泵16、高速搅拌器17、磁力搅拌器26、烘箱28、过滤装置27、物料储罐和若干阀门;

所述物料储罐包括去离子水储罐22、正硅酸乙酯储罐23、小分子有机胺储罐24、阳离子表面活性剂储罐25、去离子水储罐二29及液态CO₂储存罐21;

所述的液态CO₂源11通过管道分别与所述液态CO₂储存罐21和CO₂汽化器13连通,CO₂汽化器13通过管道与所述反应釜14连通,所述CO₂汽化器13与反应釜14连接管道上安装有第一阀门1;所述的气态CO₂源12与所述反应釜14通过管道连接且管道上安装有第二阀门2;

所述反应釜14与所述高速搅拌器17连通管道上安装有第六阀门6;

管路一30上端连接至地面,所述管路一30的中部安装有第十阀门10,其下端连接所述水泵16,打开所述第十阀门10,通过所述管路一30可向所述水泵16中输送去离子水;

所述mix-3颗粒制备系统15通过管道与所述高速搅拌器17连通且管道上安装有第三阀门3,所述水泵16通过管道与所述高速搅拌器17连通且管道上安装有第四阀门4,所述mix-3颗粒制备系统15通过管道与所述水泵16连通且管道上安装有第五阀门5;

所述二氧化碳水合物注浆模块包括注浆泵18、第七阀门7和流量传感器19,所述注浆泵18通过管道与所述的反应釜14连通,所述注浆泵18连通管路二31,所述管路二31上安装有所述流量传感器19,所述流量传感器19和所述注浆泵18之间安装有所述第七阀门7。

[0034] 所述流量传感器19可对注浆过程中的雪花状多孔水合物流量进行实时监测。

[0035] 所述智能控制模块20包括显示控制装置及控制电线,所述显示控制装置安装在井上,所述控制电线用于将所述反应釜14、所述高速搅拌器17、所述磁力搅拌器26、所述过滤装置27、所述烘箱28、所述离子水储罐22、所述正硅酸乙酯储罐23、所述小分子有机胺储罐24、所述阳离子表面活性剂储罐25、所述去离子水储罐二29、所述注浆泵18及所述流量传感器19电性连接所述显示控制装置,以便智能控制模块控制井下雪花状多孔水合物的制备、

吸附CO₂和注浆操作。所述的智能控制模块20可以监控雪花状多孔水合物制备及应用模块的反应釜14、水泵16、高速搅拌器17、磁力搅拌器26和二氧化碳水合物注浆模块,实现井下自动注浆,防治煤矿火灾,为井上的操作人员提供便利,同时减少人为失误的概率,提高工作人员的安全性。

[0036] 所述雪花状多孔水合物在井下制备的流程是:

通过所述智能控制模块20控制所述物料储罐,先向所述磁力搅拌器26中加入1.6份所述阳离子表面活性剂,然后依次加入0.2份小分子有机胺和58份去离子水,加入完毕后,开启磁力搅拌器26,搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃,搅拌1h;

搅拌完成后,加入所述正硅酸乙酯8.4份,开启所述磁力搅拌器26,搅拌转速为1200转/min,搅拌温度为80℃,搅拌时间为1h,得到的产物通过所述过滤装置27过滤洗涤,再运送至所述烘箱28进行烘干,即可得到所述mix-3颗粒,其中过滤在常温下进行,所述烘箱28的烘干温度设置为100℃,烘干时间设置为20h;

向所述高速搅拌器17中所述加入mix-3颗粒和所述去离子水,两者质量比为1:9~19,其中所述去离子水来源于所述去离子水储罐二29,开启所述高速搅拌器17,转速为19000转/min,搅拌60s后得到雪花状多孔水合物。

[0037] 所述的雪花状多孔水合物的应用方法为:

打开所述第六阀门6,通过管道将所述雪花状多孔水合物运输到所述反应釜14中,利用所述反应釜14自带真空泵抽出所述反应釜14和管道中的气体;

待所述反应釜14内的真空压强达到2atm时关闭真空泵抽吸阀门,打开真空泵进气阀,开始通入CO₂,

通入CO₂时,若选择所述液态CO₂源11,则将井上所述液态CO₂储存罐21运输到井下作为物料储罐,所述液态CO₂储存罐21通过运输设备从立井吊装运输到井下,通入至所述液态CO₂源11,通过所述CO₂汽化器13进行汽化,打开所述第一阀门1向所述反应釜14通入CO₂;

若选择所述气态CO₂源12,打开所述第二阀门2向所述反应釜14通入CO₂;

若要使被吸附后的CO₂为气态,充入CO₂气体后,所述反应釜14内最终压强小于6atm,若要使被吸附后的CO₂为液态,充入CO₂气体后,所述反应釜14内最终压强大于6atm;

待所述反应釜14内的压强达到规定值时,开启所述高速搅拌器17,开始CO₂和所述雪花状多孔水合物的结合反应,反应进行4h后,关闭装置,得到二氧化碳水合物。

[0038] 所述二氧化碳水合物通过所述注浆泵18输入管路二31,流经所述流量传感器19时,所述流量传感器19将得到的监测数据反馈给所述智能控制模块20,所述智能控制模块20根据反馈数据,调节合成雪花状多孔水合物的速率和雪花状多孔水合物吸附CO₂的速率,从而调节管道中物质的流量。

[0039] 所述管路二31连通管路三32及管路四33,所述管路三32上安装有第八阀门8,通向工作面,所述管路四33上安装有第九阀门9,通向采空区。

[0040] 所述雪花状多孔水合物材料可用于防治煤炭自燃,其应用原理为:雪花状多孔水合物吸附CO₂之后生成一种二氧化碳水合物,通过注浆泵将二氧化碳水合物注入煤隙表面,封堵裂隙,当温度升高时,二氧化碳水合物中的CO₂将会释放出来,原位降低煤体表面的氧浓度,进而延缓或抑制煤自燃的发生。

[0041] 以上公开的仅为本发明的具体实施例,但是,本发明并非局限于此,任何本领域的

技术人员能思之的变化都应落入本发明的保护范围。

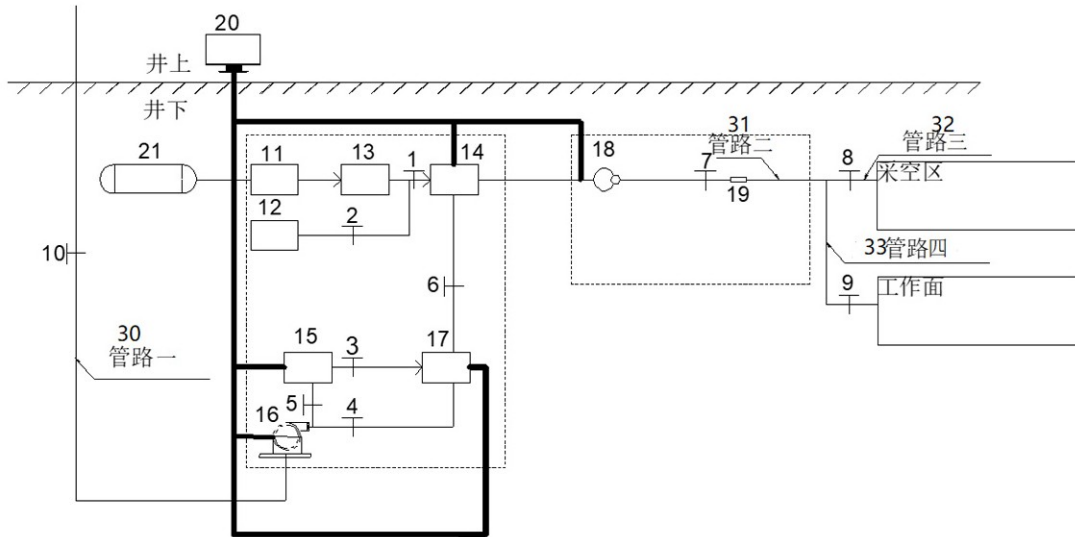


图1

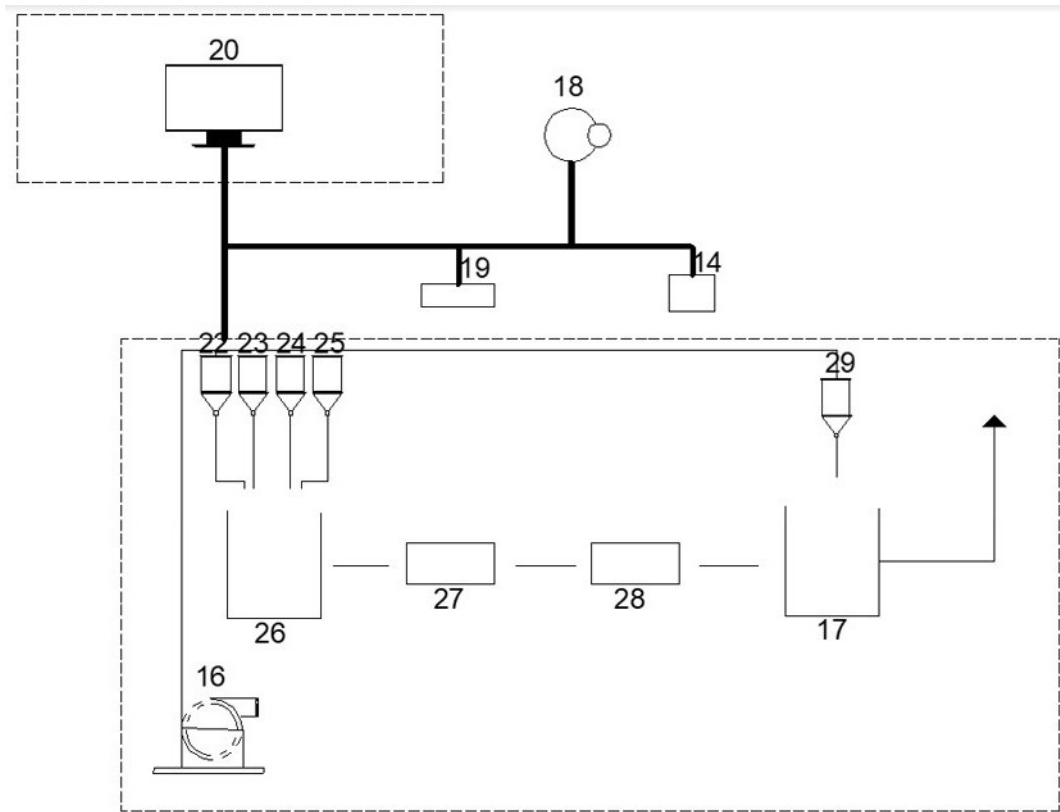


图2

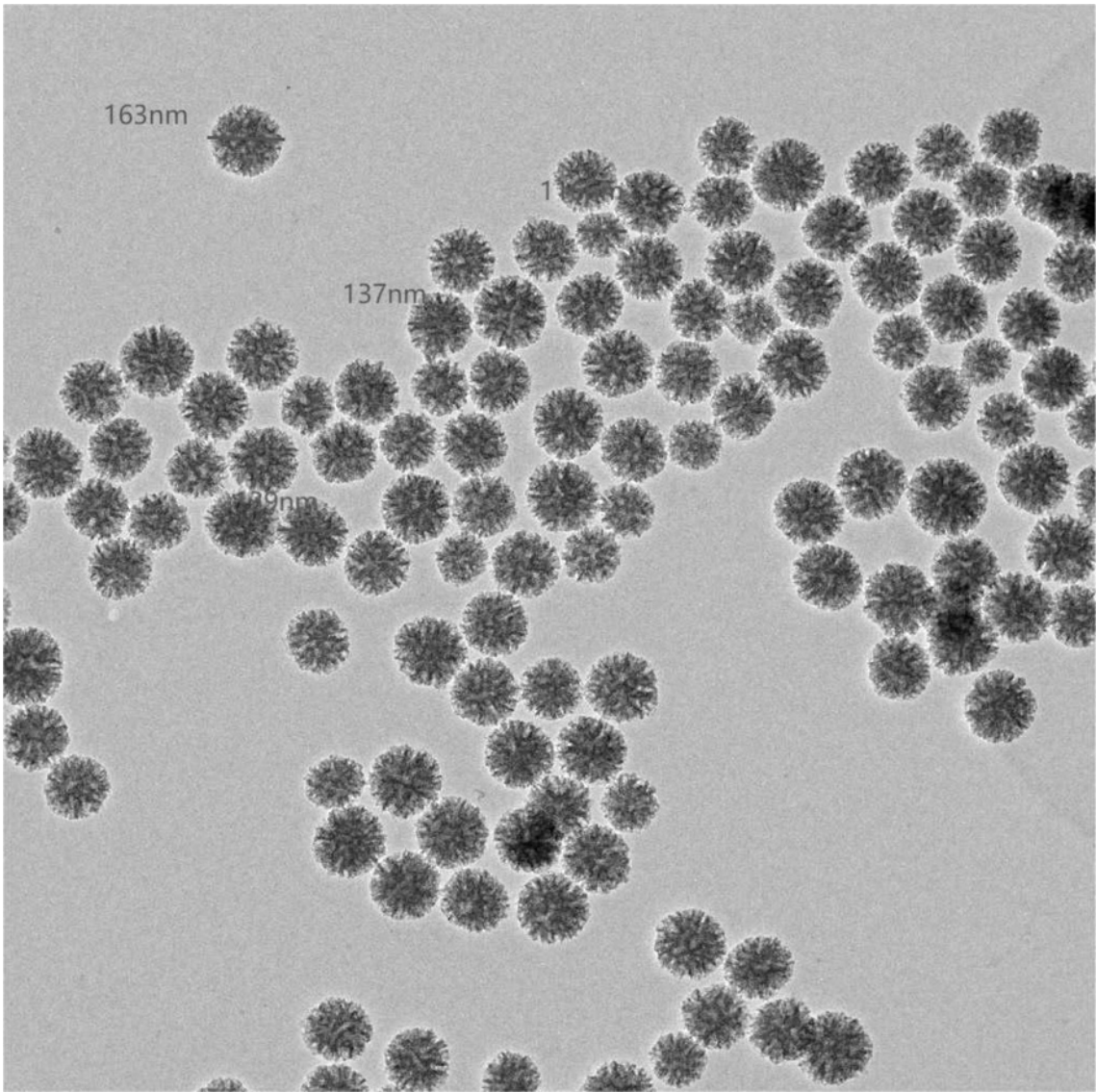


图3

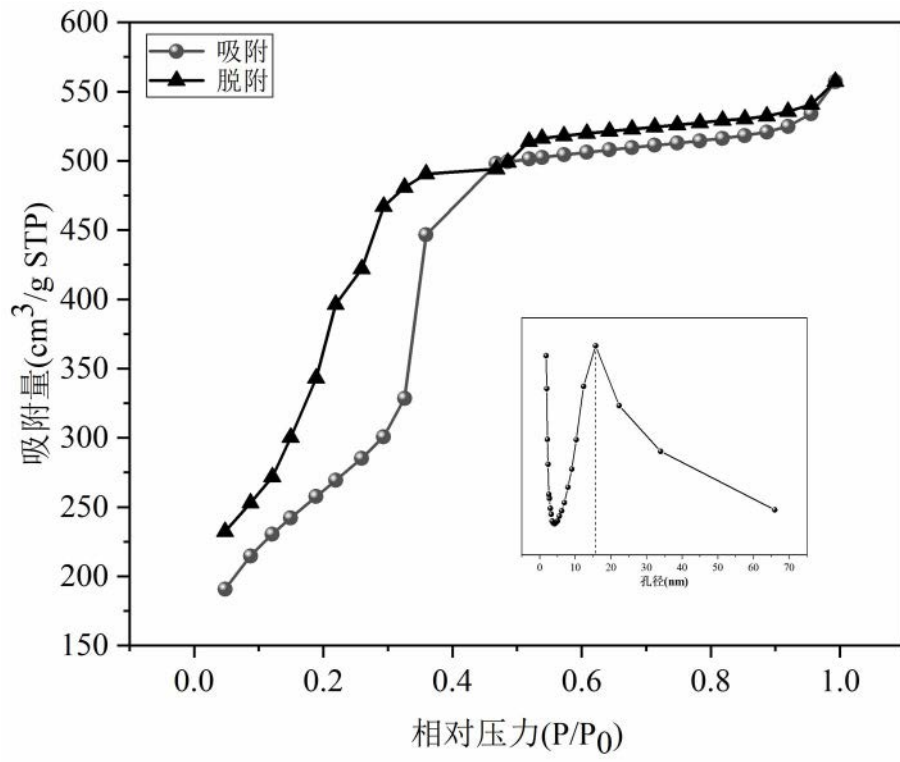


图4