

磺化-氧化淀粉水煤浆分散剂的合成与性能

郭艺*, 张光华, 李俊国, 张昕玮, 吴桂霞

(陕西科技大学, 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以玉米淀粉(St)为原料,三磺酸钠胺 $[N(SO_3Na)_3]$ 为磺化剂,次氯酸钠为氧化剂,制取磺化-氧化淀粉(SOS)。通过FT-IR, 1H NMR, XRD, GPC 对其结构、相对分子质量及分布进行表征和分析。将其应用于彬长煤,以水煤浆表观黏度为标准,考察羧基质量分数、磺化度、分散剂的用量及水煤浆浓度对成浆性能的影响,并对其稳定性、流变性、分散机理进行研究。结果表明:羧基质量分数为0.41%,磺酸基取代度为0.3的SOS分散剂在添加量为0.9%时,水煤浆制浆质量分数可达到67%,表观黏度为927.6 mPa·s,满足应用要求。

关键词:淀粉;水煤浆;分散剂;表观黏度

中图分类号:TQ536.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0105-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.09.025

Synthesis and properties of sulfonated-oxidized starch coal-water-slurry dispersants

GUO Yi*, ZHANG Guang-hua, LI Jun-guo, HANG Xin-wei, WU Gui-xia

(Key Laboratory of Chemistry & Technology for Chemical Industry of Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The sulfonated-oxidized starch (SOS) is prepared with corn starch (St) as raw material, trisulfonated sodium amine ($N(SO_3Na)_3$) as sulfonating agent and sodium hypochlorite as oxidant. Its structure, the molecular weight and distribution are characterized by FT-IR, 1H NMR, XRD and GPC. The dispersant is applied in binchang coal. The influences of the carboxyl content, the degree of sulfonation, the dosage of dispersant and amount of CWS on the slurry performance are studied by taking the apparent viscosity as the reference standard. Besides that, static stability, rheological behavior of the slurry and mechanism are also investigated. The results show that when the dosage of SOS is 0.9% with the degree of sulfonation of 0.3 and the carboxyl content of 0.41%, the concentration of CWS can reach 67%, and the apparent viscosity is 927.6 mPa·s, which can meet the application.

Key words: starch; coal water slurry; dispersant; apparent viscosity

水煤浆是一种低污染的新型代油燃料,由69%的煤、30%的水和1%左右的添加剂组成。水煤浆分散剂是制备高品质水煤浆不可或缺的重要添加剂,是影响水煤浆性能和价格的关键因素^[1-2]。目前,我国水煤浆技术普遍存在分散剂与煤种匹配性差、制浆成本高、污染环境等问题^[3]。淀粉是地球上第2大生物质,在自然界中储量非常丰富,其分子结构中的糖苷键和羟基化学性质比较活泼,可以进行化学改性^[4]。笔者从玉米淀粉的化学性质及分散剂作用机理出发,采用磺化、氧化的手段,在淀粉分子链中引入阴离子基团,制备出一种含有羧基、磺酸基的淀粉型水煤浆分散剂。相较于传统的萘系、聚羧酸盐系等,磺化-氧化淀粉水煤浆分散剂具有分散性能好、价格低廉、环境友好等特点,具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

亚硝酸钠、亚硫酸氢钠、次氯酸钠、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯;玉米淀粉,工业级;煤样:陕西彬长煤。

VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪;ADVANCE III 400 MHz核磁共振波谱仪;Waters 515-2414型凝胶渗透色谱仪;Zetasizer NANO-ZS90型纳米粒度表面电位分析仪;NXS-4C型水煤浆黏度仪。

1.2 磺化-氧化淀粉的制备

采用先磺化后氧化的工艺:

(1)将一定量的 $NaHSO_3$ 溶解于三口烧瓶中,升温至90℃,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 $NaNO_2$ 溶液,滴加完毕后反应1.5 h;降温至40℃,加入一定量的

收稿日期:2015-03-24

基金项目:国家自然科学基金项目(21176148);陕西省教育厅重点实验室项目(2010JS055)

作者简介:郭艺(1991-),女,硕士,主要从事水溶性高分子助剂等方面研究,通讯联系人,gy418064588@sina.com;张光华(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事水溶性高分子助剂等方面的教学与研究工作,zhanggh@sust.edu.cn。

玉米淀粉,控制反应温度和超声时间。待反应完毕,加入过量丙酮,过滤、洗涤、干燥即得磺化淀粉。

(2)在三口烧瓶中加入 40% 的磺化淀粉乳,调节 pH 至 8~10,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 NaClO 溶液,滴加完毕后反应 4 h,后用 3% HCl 溶液中和,并加入 NaHSO₃ 溶液终止反应,过滤、洗涤、干燥即得磺化-氧化淀粉,其分子结构如图 1 所示。

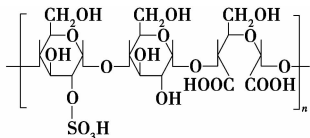


图 1 SOS 的分子结构

磺化、氧化反应为随机反应,每个葡萄糖单元环上含有的基团不尽相同^[5]。

1.3 水煤浆的制备

彬长煤中 O/C 比和内水含量都相对较高,较难制备高浓度水煤浆。煤质分析如表 1 所示。

表 1 彬长煤煤质分析

工业分析 w/%				元素分析 w/%			
M	A	V	C	H	N	O	S
5.71	10.58	23.59	67.84	39.7	1.04	10.86	0.36

将球磨机磨好的煤样按德士古气化工工艺的要求进行粒度级配^[7](20~40 目:8%;40~120 目:42%;120~200 目:7%;200~300 目:8%;300 目以下:35%),加入一定比例的水和分散剂混合均匀即得水煤浆。

(上接第 104 页)

[10] 侯蓉,单玉华,储海霞,等. 环己基苯催化氧化合成苯酚和环己酮[J]. 石油化工,2012,41(9):1023-1027.

[11] Melone L, Prosperini S, Ercole G, et al. Is it possible to implement N-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications? A case study of cumene aerobic oxidation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89 (9): 1370-1378.

[12] 蒋晓丽,单玉华,巫丽君,等. 氧气氧化环己烷合成环己酮的高效催化体系 [J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29 (6): 984-990.

[13] Kroke E, Schwar M. Novel group 14 nitrides [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248 (5/6): 493-532.

[14] Takanabe K, Kamata K, Wang X, et al. Photocatalytic hydrogen evolution on dye-sensitized mesoporous carbon nitride photocatalyst with magnesium phthalocyanine [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12 (40): 13020-13025.

[15] Su F, Mahew S C, Lipner G, et al. mpg-C₃N₄ catalyzed selective oxidation of alcohols using O₂ and visible light [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132 (46): 16299-16301.

[16] Gong Y, Li M, Li H, et al. Graphitic carbon nitride polymers; Promising catalysts or catalyst supports for Heterogeneous oxidation and hydrogenation [J]. Green Chemistry, 2015, 17 (advance article,

1.4 磺酸基、羧基质量分数的测定

1.4.1 磺酸基质量分数的测定

采用 BaCl₂-明胶分光光度法^[8]。根据以下公式计算取代度:

$$DS = (162 \times \omega_s) / (3200 - 102 \times \omega_s) \quad (1)$$

式中, DS 为磺酸基取代度; ω_s 为硫元素的质量分数, %。

1.4.2 羧基质量分数的测定

采用淀粉糊滴定法^[9]。根据以下公式计算羧基质量分数:

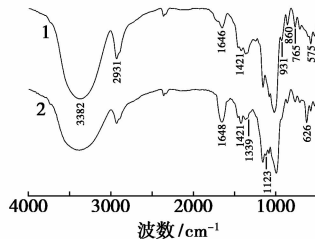
$$W = [(V - V_0) \times 0.1000 \times 0.045] / M \times 100\% \quad (2)$$

式中, V 为样品滴定消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL; V₀ 为空白滴定消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL; m—样品质量(绝干), g。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

玉米淀粉和 SOS 分散剂的 IR 图谱如图 2 所示。



1—St; 2—SOS

图 2 SOS 的红外光谱

doi:10.1039/c4gc01847h)

[17] Goettmann F, Thomas A, Antonietti M. Metal-Free activation of CO₂ by mesoporous graphitic carbon nitride [J]. Angewandte Chemie-international Edition, 2007, 46 (15): 2717-2720.

[18] Gu S, Xie J, Li C. Hierarchically porous graphitic carbon nitride: Large-scale facile synthesis and its application toward photocatalytic dye degradation [J]. RSC Advances, 2014, 103 (4): 59436-59439.

[19] Stephen M, Nabae L Y, Moriya S, et al. Carbon nitride as a nonprecious catalyst for electrochemical oxygen reduction [J]. The Journal of Physical Chemistry, C, 2009, 113 (47): 20148-20151.

[20] Andreyev A, Kaishi M, Golberg D. Synthesis of nanocrystalline nitrogen-rich carbon nitride powder at high pressure [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11 (12): 1885-1889.

[21] 王淑英, 汤铎, 岳永德. 竹类植物的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33 (3): 149-156.

[22] Orlov A M, Skvortsov A A, Pirogov A V, et al. Flexural vibrations of semiconductor wafers in the presence of a pulsed thermal excitation source [J]. Technical Physics Letters, 1999, 25 (3): 191-193.

[23] Tong X, Xu J, Miao H. Highly efficient and metal-free aerobic hydrocarbons oxidation process by an o-phenanthroline-mediated organocatalytic system [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2005, 347 (15): 1953-1957. ■

对比图 2 中 2 条曲线可以看出:SOS 除了出现玉米淀粉 $931, 860, 765 \text{ cm}^{-1}$ 和 575 cm^{-1} 处的特征吸收峰外, $1\ 648, 1\ 421 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{COONa}$ 的特征吸收峰明显增强, 其中 $1\ 648 \text{ cm}^{-1}$ 对应 $-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰。 $1\ 123, 626 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 $\text{S}=\text{O}$ 键和 $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ 键吸收峰。综上所述, 成功制备了目标产物。

2.2 核磁共振氢谱分析

SOS 的 ^1H NMR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, $\delta=4.7 \text{ ppm}$ 处为 D_2O 的化学位移; $\delta=5.3 \text{ ppm}$ 处为 ^3C 上 $-\text{OH}$ 中的 H 质子; $\delta=5.0 \text{ ppm}$ 为 ^1C 处的 H 质子; $\delta=4.5 \text{ ppm}$ 为 ^6C 处的 $-\text{OH}$ 上的 H 质子; $\delta=3.0 \sim 4.0 \text{ ppm}$ 为淀粉单元环中非羟基 H 质子; $\delta=1.8 \text{ ppm}$ 为淀粉中与羧基相连 C 上 H 质子的化学位移; 磺酸基上的活泼 H 原子在 ^1H NMR 上没有显示。

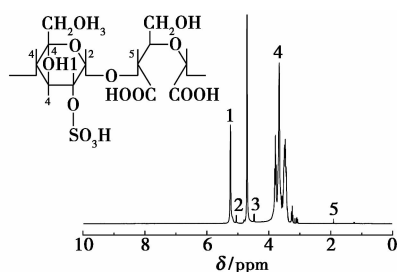
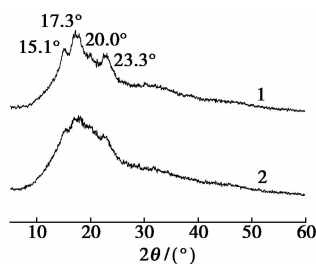


图 3 SOS 的 ^1H NMR 谱图

2.3 X-射线衍射分析

取少量玉米淀粉和 SOS 进行 X-射线衍射测试, 以此分析淀粉改性前后的结晶状态, 结果如图 4 所示。



1—St; 2—SOS

图 4 玉米淀粉和 SOS 的 X-射线衍射图

由图 4 可知, 玉米淀粉的 X-射线衍射图谱为 A 型, 其特征峰所对应的衍射角度分别为 $15.1, 17.3, 20.0, 22.9^\circ$ 。SOS 的 X-射线衍射图谱形状与玉米淀粉大致相同, 但特征吸收峰的强度有所减弱, 结晶度由 22.8% 降至 12.2% 。由此可见, 氧化、磺化反应主要发生在玉米淀粉的无定型区, 超声波会破坏淀粉的晶体结构, 使结晶度降低, 但不会改变其晶型^[9]。

2.4 淀粉改性前后的相对分子质量及其分布

用 GPC 测定淀粉改性前后相对分子质量大小及分布, 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 改性使淀粉的各分子量大幅度降低。这是因为整个改性过程均是在碱性环境下进行, 会促进淀粉糖苷键断裂, 同时磺化、氧化反应均在 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 下进行, 温度也加速了淀粉的水解^[10], 使得淀粉改性物的相对分子质量降低, 且分布更为适宜, 有利于分散作用的发挥。

表 2 淀粉改性前后的相对分子质量及分布

样品	玉米淀粉	SOS 分散剂
$M_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	7.61×10^7	5.80×10^4
$M_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	6.63×10^6	4.95×10^4
$M_z / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	2.24×10^8	6.76×10^4
M_w / M_n	11.48	1.17

2.5 羧基、磺酸基质量分数的确定

依次改变 SOS 中的羧基、磺酸基质量分数, 考察其对水煤浆表观黏度的影响, 结果如图 5 所示。

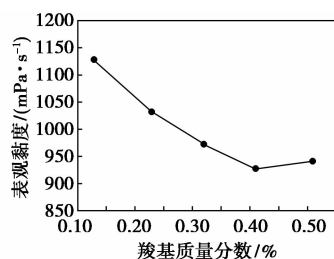


图 5 羧基质量分数对水煤浆表观黏度的影响

由图 5 可知, 在羧基质量分数 $< 0.41\%$ 时, 随着质量分数的增加, SOS 的降黏能力随之增加。这是因为随着氧化程度的增加, 其水溶性增强, 与煤表面的吸附点增多, 有效改善煤粒表面的疏水性, 使得水煤浆表观黏度逐渐降低。若氧化程度进一步增加, 淀粉降解严重, 空间位阻作用减弱, 反而减黏效果下降。

固定 SOS 的羧基质量分数为 0.41% , 改变酯化剂用量, 考察磺酸基取代度对水煤浆表观黏度的影响, 结果如图 6 所示。

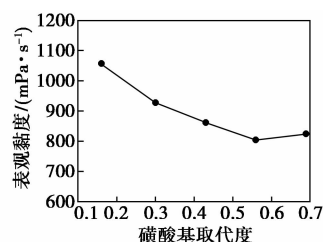


图 6 磺化度对水煤浆表观黏度的影响

由图 6 可知,在磺酸基取代度 < 0.56 时,随着磺酸基取代度的增加,表观黏度不断降低。若取代度继续增加,磺酸基作为强亲水基团会结合浆体中大量自由水,使得用于分散的水减少,这不仅会使水煤浆表观黏度增大,并且会增加成本。当磺酸基取代度为 0.30 时,水煤浆表观黏度为 927.6 mPa·s,即可满足水煤浆国家标准的要求。

2.6 分散剂的用量对水煤浆表观黏度的影响

固定水煤浆质量分数为 67%,改变 SOS 的添加量,测定水煤浆表观黏度的变化,并与 NSF 进行比较,结果如图 7 所示。

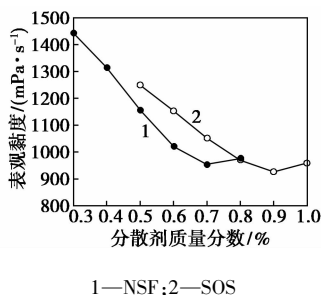


图 7 分散剂添加量对水煤浆表观黏度的影响

从图 7 中可以看出,随着分散剂用量的增加,水煤浆的表观黏度均呈先下降后上升的趋势。在一定范围内,随着分散剂质量分数的增加,煤粒表面的负电荷不断加大,空间位阻效应不断增强,有效阻止了煤粒间的聚集。若分散剂过量,则导致煤粒表面亲水性过强,同时高分子的链段缠绕也会引起黏度上升^[11]。

对比 2 条曲线可知,SOS 质量分数为 0.7% 时,水煤浆黏度最低。虽然 SOS 用量相对较多,但降黏效果好,而 NSF 以石油产品为原料,对环境污染严重,在国外已禁止使用。

2.7 不同成浆浓度对水煤浆表观黏度的影响

固定 SOS 的质量分数为 0.9%,考察水煤浆制浆质量分数变化对表观黏度的影响,并与 NSF 进行比较,结果如图 8 所示。

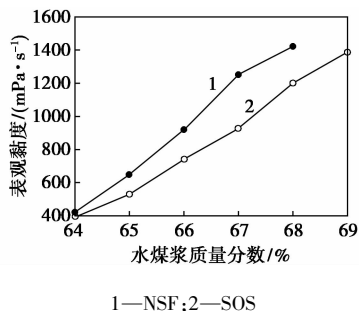


图 8 水煤浆质量分数对水煤浆表观黏度的影响

从图 8 可以看出,随着水煤浆质量分数的增大,水煤浆的表观黏度均不断增大,当水煤浆质量分数较低时,煤粒间距较大,发生团聚的机率小,黏度增加缓慢;随着质量分数进一步增大,煤粒间距缩短,疏水作用力增强,表观黏度急剧增加。对比图中 2 条曲线可得,添加 SOS 的水煤浆最大制浆质量分数可达 67%,高于添加 NSF 的水煤浆。SOS 能有效改善煤粒表面的疏水性,同时淀粉长链可提供较强的空间位阻作用,使得水煤浆在较高质量分数下具有较低的表观黏度^[12]。

2.8 水煤浆的稳定性

利用不同质量分数的分散剂制备水煤浆,取其上清液进行 Zeta 电位测试,结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,当 SOS 质量分数为 0.9% 时,Zeta 电位值由 -12.1 mV 降至 -41 mV,有效增强了煤粒表面的电负性。然而,在相同用量下,添加 NSF 的水煤浆 Zeta 电位值还未降至最低点,这是因为 NSF 的分子结构是线性短支链,以棒状平躺于煤炭表面,形成的吸附层较为紧密以致其表面的磺酸基密度较大^[13]。

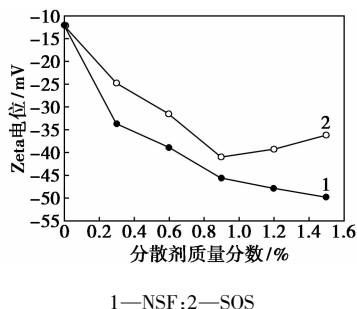


图 9 分散剂用量对 Zeta 电位的影响

在各自最佳分散剂用量和制浆质量分数下,分别制备添加 NSF 和 SOS 的水煤浆,密封放置 7 d 记录析水率,如图 10 所示。由图 10 可以看出,添加 SOS 的水煤浆静置 1 d 几乎无水析出,且 7 d 析水率明显低于添加 NSF 的水煤浆。综合图 8 ~ 图 10 可

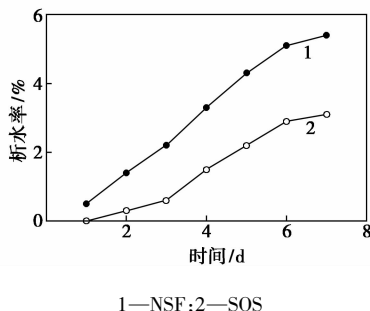


图 10 分散剂对水煤浆稳定性的影响

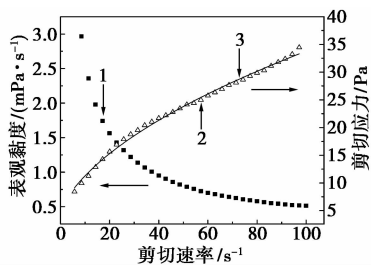
以得出,虽然 NSF 使煤粒表面荷负电的能力强于 SOS,但添加 SOS 的水煤浆具有更大的成浆浓度和更好的稳定性,这表明 SOS 在分散煤粒时淀粉长链的空间位阻效应发挥主要作用。

2.9 水煤浆的流变特性

流变学特性是水煤浆重要的性质之一,理想的水煤浆应该在制浆、管道泵送及雾化燃烧过程中具有较低的黏度,而在存储过程中保持较高的黏度^[14]。水煤浆质量分数为 65%,SOS 质量分数为 0.9%,采用流变仪测其流变性可知,随着剪切速率逐渐增大,水煤浆表观黏度逐渐减小,表现为剪切变稀。将剪切应力随剪切速率变化的曲线以 Power-law 模型公式(3)进行拟合,拟合相关系数 R^2 为 0.9954,稠度系数 $K=2.94$ 相对较小,流动特性指数 $n=0.53 < 1$,表明该分散剂制得的水煤浆为屈服假塑性流体,适合工业应用。

Power-law 模型:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (3)$$



1—黏度曲线;2—应力曲线;3—拟合曲线

图 11 水煤浆的流变性

2.10 分散剂与煤粒表面作用机理研究

煤炭属于疏水性固体,制备水煤浆时原煤颗粒很难自发形成均匀分散^[15]。分散剂的作用是改变煤粒表面的润湿性质,阻止煤粒间的接触,使其均匀地分散在水中。SOS 通过分子中的阴离子基团与煤粒表面正电荷间的静电作用吸附在煤粒表面,封闭包裹住煤炭粒子,羧基、磺酸基等亲水基团伸向水溶液,使煤粒的疏水表面变为亲水。SOS 为阴离子型水煤浆分散剂,其与煤粒表面带有相同电荷,可增强煤粒间的静电斥力,并结合淀粉长链的空间位阻效应,可有效阻止煤粒间的接触、聚集和沉淀,保持浆体长时间稳定分散。

3 结论

(1)以玉米淀粉为原料,经磺化、氧化改性,制得一种淀粉型水煤浆分散剂。通过 FT-IR、¹HNMR

分析,证明成功合成了目标产物。SOS 的相对分子质量为 5 万左右,分子质量分布指数为 1.17。

(2)SOS 相较于市售的萘系分散剂对彬长煤具有更好的分散及稳定作用。其最佳质量分数为 0.9%,水煤浆最大制浆质量分数可达到 67%,稳定性良好。

(3)淀粉型水煤浆分散剂环境友好,原料来源广泛、廉价易得,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 刘明强,刘建忠,王传成,等. 水煤浆添加剂研究及发展动向[J]. 现代化工,2011,31(7):8-11+13.
- [2] 周明松,邱学青,王卫星. 水煤浆分散剂研究进展[J]. 煤炭转化,2004,27(3):12-16.
- [3] 张光华,刘龙. 腐殖酸丙烯酰胺接枝共聚物的合成及性能研究[J]. 功能材料,2012,43(24):3463-3467.
- [4] Debadutta Das, Uma Dash, Amalendu Nayak, et al. Surface engineering of low rank indian coals by strach-based additives for the formulation of concentrated coal-water slurry[J]. Energy & Fuels, 2010,24:1260-1268.
- [5] 王田堂,严云,胡志华,等. 用作混凝土减水剂的改性淀粉的合成及分散性能[J]. 硅酸盐学报,2010,38(7):1191-1196.
- [6] 秦建强,杨占盈. 彬长矿区北部的煤质特征[J]. 煤炭技术,2010,29(7):107-110.
- [7] 赵世永,张晋陶. 粒度对比对神府煤水煤浆稳定性的影响[J]. 煤炭工程,2006,(12):88-90.
- [8] 林艳平,张燕萍. 玉米淀粉硫酸酯的抗氧化性研究[J]. 食品工业科技,2012,33(8):149-151.
- [9] 苏琼,王彦. 淀粉精细化学品合成及应用[M]. 北京:民族出版社,2004:277-278.
- [10] 王田堂,严云,胡志华,等. 淀粉改性作水泥减水剂的制备及性能(一)[J]. 武汉理工大学学报,2010,32(13):30-33.
- [11] Zhu Junfeng, Zhang Guanghua, Li Junguo, et al. Synthesis, adsorption and dispersion of a dispersant based on strach for coal-water slurry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2013,422:165-171.
- [12] 赵方,张光华,朱军峰,等. 淀粉水煤浆分散剂的制备及性能研究[J]. 煤炭学报,2012,37(S2):456-461.
- [13] Zhang Guanghua, Li Junguo, Zhu Junfeng, et al. Syntheses and evaluations of three sulfonated polycondensate dispersants for coal-water slurries[J]. Powder Technology,2014,254:572-578.
- [14] Boylu F, Atesok G, Dincer H. The effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the stability of coal-water slurries[J]. Fuel,2005,84:315-319.
- [15] 张光华,王颖菲,李俊国,等. 磺甲基化腐殖酸系水煤浆分散剂的合成与性能[J]. 现代化工,2014,34(6):72-75+77. ■