

两种新型聚合物的合成及用于水煤浆制浆性能评价

张光华, 齐晶晶, 来智超

(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 α -甲基丙烯酸、丙烯磺酸钠、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、苯乙烯为原料, 合成 2 种新型水煤浆分散剂, 用于水煤浆制浆, 测试添加这 2 种分散剂制得的水煤浆的各项性能, 并对产物进行了分析。研究发现, 2 种分散剂性质稳定, 均可用在较苛刻的环境, 并不同程度改善了水煤浆性能, 具有很好的降黏效果, 并明显增强了浆体的静态稳定性。

关键词: 新型分散剂; 合成; 水煤浆; 分析

中图分类号: TQ536

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)03-0048-03

Synthesis of two new dispersants for coal water slurry and its performance in making slurry

ZHANG Guang-hua, QI Jing-jing, LAI Zhi-chao

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

Abstract: Two new coal-water slurry dispersants synthesized by methyl acrylic acid (MAA), sodium allyl sulfonate (SAS), methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DMC) and styrene, are used for the preparation of coal water slurry. And the performance of the prepared coal-water slurry is analyzed. It is found that both dispersants have steady properties and can be used in harsh environment, and they can improve performances of coal water slurry to a different degrees, with satisfying effects of cutting down the viscosity and ability to enhance the static stability of coal water slurry.

Key words: novel dispersant; synthesis; coal water slurry; analysis

水煤浆添加剂是制备高质量水煤浆的关键, 目前我国水煤浆添加剂市场上以萘系添加剂为主, 其他添加剂如腐殖酸系、木脂素磺酸盐系添加剂虽价格便宜, 但效能较低^[1-7]。近年来国外水煤浆添加剂的研究方向主要有高缩合度萘磺酸缩合、丙烯酸与其他丙烯酸单体共聚并控制分子质量、聚烯烃系列如马来酸与各类环戊二烯的聚合物钠盐、聚苯乙烯磺酸盐系列^[8]。作者研究了以 α -甲基丙烯酸 (MAA)、丙烯磺酸钠 (SAS) 为原料合成的甲基丙烯酸-丙烯磺酸钠 (PMS) 聚羧酸系阴离子型分散剂, 结果表明其具有良好分散降黏能力。在此基础上笔者尝试合成 2 种更高效的新型丙烯酸共聚物作为水煤浆分散剂, 并探讨其对水煤浆性能的影响。

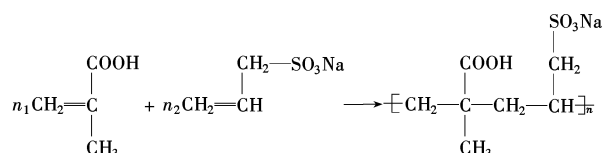
1 实验部分

1.1 两种新型分散剂的合成

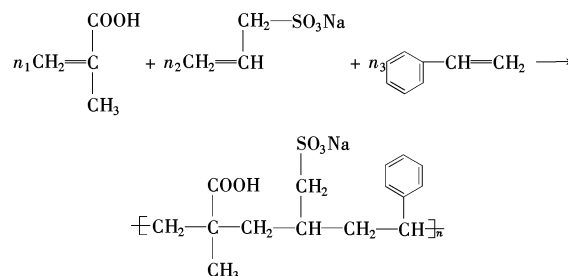
1.1.1 合成原理

(1) MAA、SAS 合成聚羧酸系阴离子型分散剂

PMS 的基本反应式如下:



(2) MAA、SAS、苯乙烯合成的新型阴离子分散剂, 基本反应式如下:

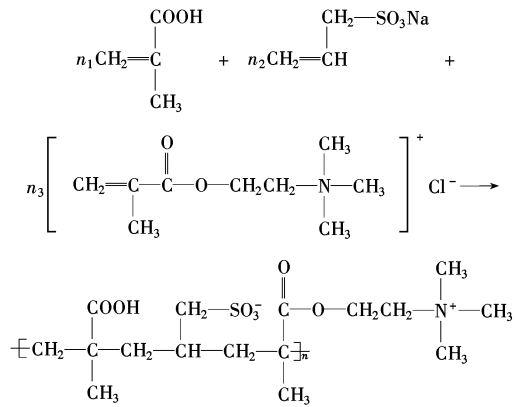


(3) MAA、SAS、DMC 合成的两性离子分散剂, 两性离子分散剂是指大分子链上同时带有阴、阳离子基团的聚合物^[9]。基本反应式如下:

收稿日期: 2008-12-11

基金项目: 青海省创新基金资助项目 (2005-J-C-11)

作者简介: 张光华 (1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子、水煤浆分散剂等方面的研究, 029-86168312, zhanggh@sust.edu.cn。



1.1.2 合成原料

α -甲基丙烯酸、苯乙烯、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、氢氧化钠,均为分析纯;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯磺酸钠均为工业级。

1.1.3 合成步骤

在装有搅拌器、冷凝管、滴液漏斗和温度计的250 mL四口烧瓶中,加入一定量的去离子水、SAS、DMC(或苯乙烯)和亚硫酸氢钠,搅拌溶解,然后在不断搅拌下加热升温至70℃时,开始滴加单体MAA和引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液,并在1~2 h内滴加完毕。之后保温反应2 h。反应完毕,将反应物冷却至40~50℃时,缓慢加入浓度为30%的氢氧化钠水溶液中和至pH=7~9,得到透明黏稠的聚合物溶液。

1.2 水煤浆的制备及性能检测

实验选用的陕西神府煤属于变质程度较低的不黏-弱黏煤,属于低灰、低硫、高水,煤质优良,其成浆性能属于难偏向中等。煤质分析结果:工业分析(ad),水分7.68%,灰分4.59%,挥发分33.01%;元素分析(daf),C 82.55%,H 4.69%,O 11.59%,N 0.91%,S 0.26%。采用干法制浆,所有浆样均在完全相同的条件下制备,分散剂用量为干基煤样的0.5%。水煤浆的表观黏度和浆体流变性由Brookfield DV-III Ultra型共轴圆筒旋转式流变仪测定,表观黏度取剪切速率为100 r/min时的黏度值,测定温度为25℃。浆体稳定性采用析水率表示。

1.3 产物分析

红外光谱分析采用德国Bruker公司EQUINX55型红外光谱仪,溴化钾压片。相对分子质量及相对分子质量分布采用G02515-911M型515凝胶渗透色谱(美国沃特斯公司)测定。热重分析采用热分析系统(Q1000DSC + LNCS + FACEQ600SDT,美国TA公司),在氮气保护下以10℃/min的升温速率由室温加热至700℃。

2 结果与讨论

2.1 两种新型分散剂对水煤浆表观黏度的影响

保持浆中煤的质量分数为64%,改变两性离子分散剂合成时阳离子单体的投加量以及新型阴离子分散剂合成时苯乙烯的投加量,测定浆体在剪切速率100 r/min下的黏度,得出水煤浆黏度随阳离子单体或苯乙烯质量分数的变化曲线,如图1所示。添加两性离子分散剂时,随着阳离子单体质量分数的增加,水煤浆黏度迅速降低,当加入阳离子单体的质量占合成的共聚物质量的25%时,分散剂对水煤浆分散性能最佳,浆体黏度最低,而后又随着阳离子单体质量分数的增加,浆体黏度增加;添加新型阴离子分散剂时,随着苯乙烯质量分数的增加,水煤浆黏度有所降低。可见两种分散剂的分散降黏效果明显优于PMS分散剂,对成浆有利。

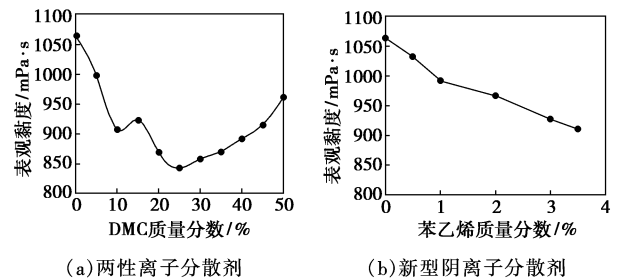


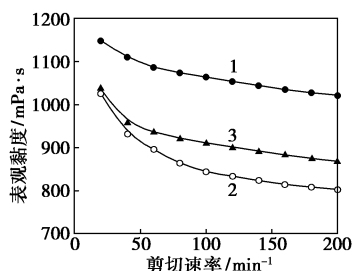
图1 分散剂对浆体表观黏度的影响

分散剂对水煤浆的分散降黏机理主要是由于分散剂分子在煤粒表面吸附,静电斥力和空间位阻的双重作用导致了煤颗粒的分散^[10-11]。神府煤属于不黏-弱黏煤,表面活性低,吸附能力弱。与煤化学结构相似,合成的阴离子分散剂分子结构中苯乙烯单元有助于增加分散剂在煤表面的吸附能力。而两性离子分散剂在原有阴离子分散剂聚合物PMS中引入了季铵阳离子官能团,使分散剂与煤表面的相互作用方式由单一的氢键吸附变为氢键吸附和静电吸附的双重作用。随着阳离子单体比率的继续增加,煤粒间的静电斥力开始减弱,水煤浆的表观黏度有所增加。

2.2 两种新型分散剂对水煤浆流变特性的影响

由图2可看出,3种分散剂均使水煤浆表现为假塑性流体,具有剪切变稀的流动特性,这一特性正是混合燃料在实际应用中所需要的。与阴离子型分散剂PMS相比,2种新型分散剂均可优化浆体的流变特性。实验表明当添加质量分数为25%的阳离子单体合成两性离子分散剂时,随着剪切速率的增

大,制得的浆体表观黏度下降明显,更有利于浆体呈屈服假塑性行为。



1—阴离子型分散剂 PMS;2—添加 25% 阳离子单体的两性离子分散剂;3—添加 3% 苯乙烯的新型阴离子分散剂

图 2 不同分散剂对浆体流变性的影响

2.3 两种新型分散剂对水煤浆稳定化作用的影响

在一定的制浆浓度下,将不同比例阳离子单体的两性离子分散剂和不同比例苯乙烯的新型阴离子分散剂制备的水煤浆试样放置 7 d,测其析水率,并观察其沉淀情况。结果显示浆样放置 3 d 后,使用两性离子分散剂制备的水煤浆没有出现煤水分层现象,而阴离子型分散剂制备的浆体均已有少量析水。浆样放置 7 d 后,使用 PMS 阴离子分散剂制备的水煤浆析水率最大,用新型阴离子分散剂制备的水煤浆浆体稳定性无明显改善,而随着阳离子单体加入量的增多,浆体析水率越来越小。这表明阳离子单体的引入明显强化了浆体的稳定化作用,并且阳离子单体比例越大,浆体稳定性越好。7 d 后观察所有浆体的沉淀情况,所有浆样均没有产生硬沉淀,3 种分散剂制备的水煤浆均具有良好的静态稳定性。

2.4 两种新型聚合物的红外光谱表征

图 3 所示为两种聚合物的红外光谱图。两性离子聚合物中含有羧基、磺酸基和胺基等亲水基团;新型阴离子聚合物中含有羧基、磺酸基及苯环结构。对谱图中特征峰的分析,证明产物是前面结构式所示的两种聚合物。

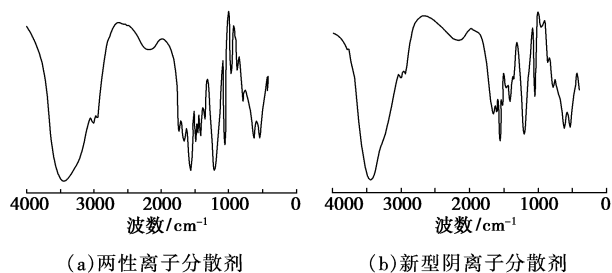


图 3 分散剂红外光谱图

2.5 两种新型聚合物的凝胶色谱谱图分析结果

用凝胶色谱测得的两聚合物的重均相对分子质

量分布从 3 000 到 4 000,其分散性均在 2.0 左右,制备工艺比较稳定。

2.6 两种新型聚合物的热重分析

由图 4 可看出,两性离子分散剂和新型阴离子分散剂在高温加热的情况下,失重 7% 的分解温度约为 350℃ 和 330℃,说明均能用在较苛刻的环境,适用温度范围较宽。

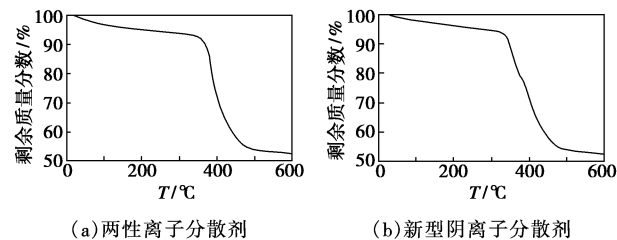


图 4 分散剂的 TGA 谱图

3 结语

通过单体共聚反应合成了 2 种新型高效水煤浆分散剂。其中两性离子分散剂使水煤浆具有良好的流动性和稳定性,与阴离子分散剂 PMS 相比,两性离子分散剂具有很好的降黏效果,并明显增强了浆体的静态稳定性;随着合成时阳离子单体比例的增大,其制浆稳定性增加;当加入阳离子单体的质量占共聚物总质量的 25% 时,浆体表现出最好的流变特性,且浆体表观黏度最低。而新型阴离子分散剂具有优于 PMS 的分散降黏能力,对浆体的稳定化作用与 PMS 相当;随着合成时苯乙烯投加量的增多,制备的水煤浆黏度降低。

参考文献

- [1] 邹立壮,朱书全,王晓玲,等.不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究 X 分散剂在煤粒表面上的吸附作用特征[J].燃料化学学报,2006,34(1):11-14.
- [2] 周明松,邱学青,杨东杰,等.不同来源木脂素磺酸钠的结构特征及用作水煤浆分散剂[J].化工学报,2006,57(10):2445-2449.
- [3] 李永昕,李保庆,陈涌英,等.添加剂分子结构特征与灵武煤水煤浆浆体各性质间匹配规律研究[J].燃料化学学报,1997,25(3):247-252.
- [4] Oxco Fuel Company. Coal-aqueous slurry: US, 4645514 [P]. 1987-02-24.
- [5] 曾凡,黄仁和.分散剂在煤表面吸附膜厚度的研究[J].中国矿业大学学报,1995,24(2):20-24.
- [6] Dincer H, Boylu F, Sirkeci A A, et al. The effect of chemicals on the viscosity and stability of coal water slurries[J]. Int J Miner Process, 2003, 70:41-51.

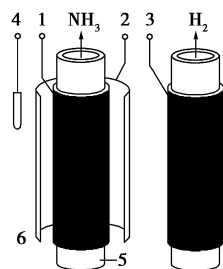
(下转第 52 页)

1.2 参比电极及其催化剂的制备

如上所述的多孔聚四氟乙烯薄膜上溅射 80 nm 钽,然后溅射 300 nm 铂,以该铂电极为阴极,在 0.1 mol/L 氯铂酸(含 0.02 mol/L 醋酸铅)中电镀铂黑。在稀盐酸中清洗 4 h,洗去附着的铅离子,然后在去离子水中反复洗涤至无氯离子后备用。

1.3 检测器的制备

将上述氧化钴催化膜附着在管状骨架材料上面,疏水面向里,电极面向外。内腔直径 8 mm,催化剂层高度 25 mm,被测气体从管中间通过。另一铂黑电极按同样方法制备成筒状,用作氢电极,体积分数不小于 1.0% 氢气/氮气混合气从管中流过,流速约 200 mL/h 以上。以上述氧化钴催化电极为工作电极,以铂丝网为对电极,以氢电极为参比电极组成三电极库仑分析池(见图 1)。并在电化池上配备恒温控制装置,使检测器始终工作在恒定的温度下。



1—催化电极;2—铂网对电极;3—参比电极;
4—温度传感器;5—管状支撑体;6—电解液

图 1 检测器的结构示意图

1.4 测试

在 Camry Reference 600 综合电化学工作站上测试检测器的响应和性能。其中标准浓度氨气/氮气混合气体由中国计量研究院提供,标准气体用氢气/氮气混合气体稀释后,用于催化电极性能考察。其中氢气浓度在体积分数 1.0% 以上。

2 结果与讨论

2.1 氧化钴催化剂制备工艺的优化

溅射在多孔聚四氟乙烯薄膜上的金属受聚四氟乙烯骨架结构的影响,依然保持了多孔结构,这是气

体化学反应能够顺利发生的关键。金属电极的溅射厚度应在保证金属网络连续性的前提下,不能堵塞气体扩散通道。因此金属总厚度不能超过平均孔径的一半。从图 2 中可看出,制备了催化剂层的多孔聚四氟乙烯保持了一定的空隙率。

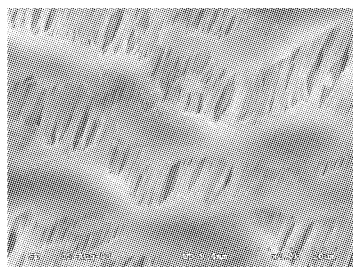
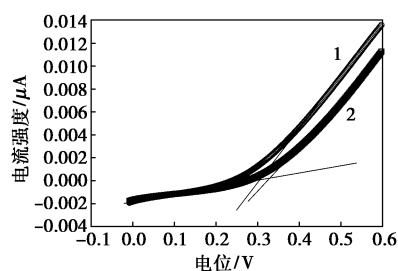


图 2 电极催化剂侧的 SEM 照片

由于金属钴厚度很薄,且产物氧化钴结构疏松,阳极氧化电压相对较低,但过渡层里的钴由于受铂的阻碍作用,因此不易完全氧化,实验表明前期阳极氧化结束后,催化薄膜必须在一定电压下保持数小时,以使埋在铂下面的钴能够完全氧化。

2.2 催化电极工作电位的选择

从图 3 氧化钴电极的伏安特性曲线上可看出,在小于 0.25 V 的条件下,氧化钴电极上电流特征在有氨和无氨的条件下几乎完全相同,这说明在这一条件下氨没有发生氧化反应,电极上的电流只与电压有关;随着电位的进一步上升,氧化钴电极上出现一个拐点,这可能与钴的价态进一步升高有关,R. N. Singh 等^[7]认为这时生成了“Co(III)/Co(IV)离子对”,而这个离子对对氨的氧化有催化活性。



1— $[\text{NH}_3] = 10 \times 10^{-6}$; 2— $[\text{NH}_3] = 0$

图 3 氧化钴电极伏安特性分析

(上接第 50 页)

- [7] 张延霖,邱学青,王卫星. 水煤浆添加剂的发展动向[J]. 现代化工, 2004, 24(3): 16-19.
- [8] 吴晓华,朱书全,王奇,等. 聚羧酸系水煤浆添加剂的合成研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(1): 40-43.
- [9] 齐从丽,马喜平,吴建军. 新型两性离子聚合物在油田的应用现

状[J]. 化工时刊, 2004, 18(6): 20-24.

- [10] Funk, James E. Coal-water slurry and methods for its preparation: US, 4282006[P]. 1981-08-04.
- [11] Kaji R, Muranaka Y, Otsuka K, et al. Effect of ions on the rheology of CWM[C]//Proceedings-Seventh International Symposium on Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization. New Orleans: Louisiana Press, 1985: 16-23. ■