

磺甲基化腐殖酸系水煤浆分散剂的合成与性能

张光华, 卫颖菲*, 李俊国, 牛育华, 屈倩倩

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

摘要:以腐殖酸为原料, 通过磺甲基化与尿素缩聚反应合成了一种具有良好水溶性和较高相对分子质量的新型腐殖酸系水煤浆分散剂。采用红外、热重、DSC 及 XRD 等分析方法对产物进行结构表征; 根据不同分散剂添加量对水煤浆进行表观黏度及流变性能的测试, 探讨了分散剂在煤表面的吸附性能、接触角。结果表明, 所合成的阴离子型分散剂磺甲基化腐殖酸脲缩合物可以良好的应用于水煤浆。

关键词:水煤浆; 分散剂; 缩聚物; 腐殖酸

中图分类号:TQ536.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)06-0072-04

Synthesis and properties of sulfomethylated humic acid dispersant for coal-water-slurry

ZHANG Guang-hua, WEI Ying-fei*, LI Jun-guo, NIU Yu-hua, QU Qian-qian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A derivative of humic acid with good water solubility and high molecular weight, sulfomethylated humic acid-urea polycondensate, is synthesized through sulfomethylation and polycondensation reactions using humic acid, sodium sulfite, formaldehyde and urea as raw materials. The products are characterized by TG, IR, DSC and XRD. Meanwhile, the apparent viscosity and rheological of coal-water slurry (CWS) with different amount of dispersants are determined. The adsorption and contact angle of dispersant on coal surface are studied. The results show that the synthetic anionic dispersant sulfomethylated humic acid-urea polycondensate is suitable for coal-water slurry (CWS).

Key words: coal water slurry (CWS); dispersant; condensates; humic acid (HA)

水煤浆是 20 世纪 70 年代石油危机中发展起来的一种煤基流体燃料, 他是由约 70% 的煤粉、30% 的水和 1% 化学添加剂组成的混合体, 水煤浆具有燃烧效率高、污染物排放低等特点, 可用于电站锅炉、工业锅炉和工业窑炉代油、代气、代煤燃烧, 是当今洁净煤技术的重要组成部分^[1]。

分散剂的主要作用在于改变煤水界面性质, 促使煤粒在水中分散, 使浆体具有良好的流变性。水煤浆分散剂占添加剂的 90%, 因此, 分散剂的种类、性能是影响水煤浆浓度、黏度、稳定性和雾化燃烧等特性参数的关键因素。目前的水煤浆分散剂主要有萘系、木质素系、聚烯烃系、丙烯酸系以及相关复配产品。但存在价格昂贵、分散性较差等缺点。而腐殖酸系分散剂从低阶煤中提取, 具有分散性能佳、来源广泛等优点^[2]。腐殖酸的特点是分散性较好, 稳定性较差。针对腐殖酸的化学结构特性, 笔者通过磺甲基化来增加其亲水性能, 引入尿素基团增大相

对分子质量, 扩大空间位阻来提高稳定性能, 合成的改性腐殖酸产品可以作为分散剂更好的应用于水煤浆中。

1 添加剂的合成

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器包括: VECTOR-22 型红外光谱仪; 电热鼓风干燥器; 循环水式多用真空泵; NXS-4C 型水煤浆黏度仪; 球磨机; 电子精密天平; 250 mL 合成装置 1 套; 电子恒温水浴锅等。

主要试剂有甲醛溶液(质量分数 $\geq 37\%$); 无水亚硫酸钠和氢氧化钠, 均为分析纯; 浓盐酸、尿素, 工业级, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 陕西神华煤样等。

1.2 分散剂的合成

1.2.1 腐殖酸的纯化

实验所用原料为粗品腐殖酸, 取粗品腐殖酸与

收稿日期: 2014-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176148); 陕西省教育厅产业化培育项目(2010JC03); 陕西省教育厅科技计划项目(11JK0609); 陕西省农业科技创新项目(2012NKC02-09)

作者简介: 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; 卫颖菲(1988-), 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, 270311216@qq.com。

NaOH 按质量比 5:1 混合,加入蒸馏水,用玻璃棒不断搅拌,静置 24 h。取上清液,用 10% HCl 调节 pH \approx 2,再用玻璃棒不断搅拌,静置 24 h,真空泵抽滤得滤渣经过蒸馏水洗涤,静置 24 h,再用真空泵抽滤,滤渣在电热鼓风干燥器中于 90 $^{\circ}$ C 烘干至恒重,即得实验用腐植酸。

1.2.2 制备方法

将 15 g 干腐植酸和 40 g 水在反应烧瓶中混合均匀,调节 pH 为 10.0~11.0,持续搅拌至体系温度为 90 $^{\circ}$ C,冷凝回流。滴加 8.56 g 甲醛溶液进行羟甲基化反应,10 min 内滴完。

在另一烧瓶中将 12.49 g 无水亚硫酸钠加入 50 g 水中,溶解后加入 3.2 g 甲醛溶液,在 50 $^{\circ}$ C 下反应 30 min。将该反应物全部滴入上述含有腐植酸的溶液中。

用 10 g 水溶解 5 g 尿素,将三口接管连接 2 个恒压滴液漏斗,分别装有尿素和 7.5 g 甲醛水溶液,调节反应温度为 85 $^{\circ}$ C,1.5 h 滴完,持续反应 3 h 后停止搅拌,溶液冷却后,可得到脲醛缩合物。

2 水煤浆的制备

陕西神华煤属于低变质程度的不粘结煤,选用陕西神华煤制浆,煤质分析结果见表 1^[3]。采用干法制浆,通过多峰级配实验确定制浆的最佳粒度级配,20~40 目占 8%,40~120 目占 42%,120~200 目占 7%,200~300 目占 8%,300 目以下占 35%。将研磨好的煤粉按以上比例取 50 g 装入研磨罐中,加一定量的分散剂水溶液,再加入适量研磨球于罐中,在行星球磨机中以转速为 600 r/min 研磨 10 min^[4],取下研磨罐,倒入接收瓶中即得成品水煤浆样品。采用 NXS-4C 型水煤浆黏度仪测定室温下剪切率为 100 s $^{-1}$ 的水煤浆表观黏度。

表 1 神华煤煤质分析 %

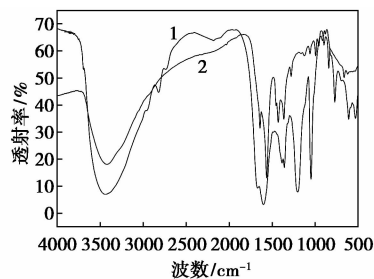
煤种	工业分析			元素分析				
	水分 (M)	灰分 (A)	挥发分 (V)	S	C	H	O	N
神华	6.29	4.58	33.01	0.26	82.55	4.69	11.59	0.91

3 结果与讨论

3.1 聚合物的红外光谱分析

采用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪进行测试,将样品与溴化钾压片,测试条件为 4 000~400 cm $^{-1}$,扫描次数为 32 次,分辨率为

4 cm $^{-1}$ 。将合成的新型磺甲基化腐植酸脲醛缩合物与原腐植酸(HA)进行对比,结果如图 1 所示。由分析结果可知,3 400 cm $^{-1}$ 为尿素中胺基的伸缩振动,2 928 cm $^{-1}$ 和 2 828 cm $^{-1}$ 处的峰为亚甲基的价键振动,1 041 cm $^{-1}$ 处为磺酸基的伸缩振动,1 440 cm $^{-1}$ 处的吸收同时增强,证明有亚甲基的引入,1 600 cm $^{-1}$ 为尿素中酰胺的伸缩振动,说明腐植酸发生了磺甲基化反应,并通过尿素进行缩合。由红外光谱图说明合成了该目标产物。

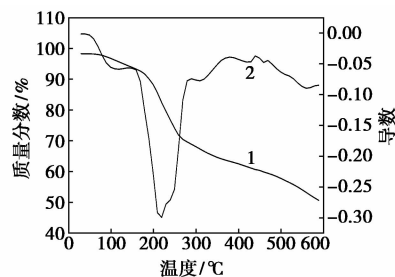


1—HA;2—脲醛缩合物

图 1 红外谱图

3.2 聚合物的热重分析

热重分析是在程序控制温度下测量聚合物质量与温度变化关系的一种对水煤浆分散剂的热稳定性分析方法,热重分析采用美国 TA 公司 Q1000DSC + LNCS + FACEQ600SDT 型热分析仪,在氮气的保护下,以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率由 0 $^{\circ}$ C 升温至 600 $^{\circ}$ C,结果如图 2 所示。



1—脲醛缩合物;2—导数

图 2 热重分析

由图 2 可得出:随着温度的升高,该缩合物在低温时,有少量水分蒸发,对其进行微分求导可知,在温度达到 150 $^{\circ}$ C 之后聚合物开始分解,在 220 $^{\circ}$ C 达到最高分解速度,质量发生明显变化,因此该缩合物热稳定性较好,能够作为分散剂应用于水煤浆。

3.3 聚合物的 XRD 衍射图谱

采用日本理学公司 D/Max2550VB +/PC 型全自动 X-射线衍射仪测试聚合物的结晶性。磺甲基化腐植酸脲醛缩合物分散剂的 XRD 衍射图谱如

图 3 所示。

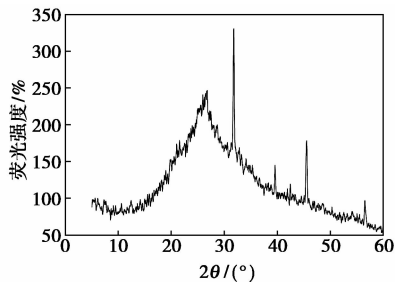


图 3 聚合物的 XRD 衍射图谱

由图 3 可以看出,该缩聚物的结晶度较低,一个有序化的聚合物的结晶过程是分子链的折叠,腐植酸发生磺甲基化反应并与尿素缩合后,分子链的有序性下降,分子间位阻及分子链间的作用力使得大分子链的有序折叠能力下降,影响排进晶格能力,因此结晶度下降^[5]。

结晶度较低的分散剂在溶液中更易于分散,分子链段的运动更便捷,增加了煤粉颗粒表面的紧密度,更有利于电荷在煤粒表面的均匀分布,扩大分散效果。

3.4 缩聚物的 DSC 图谱

缩聚物的差示扫描量热分析如图 4 所示。由图 4 可知,随着温度的升高,磺甲基化腐植酸脲醛缩聚物的玻璃化转变温度向高温方向移动,在 114℃ 达到固化所需的高温熔融温度^[6]。说明磺甲基化腐植酸脲醛缩聚物的耐高温性能较好,热稳定性较优,适合作为分散剂应用于水煤浆,便于燃烧、雾化和泵送。

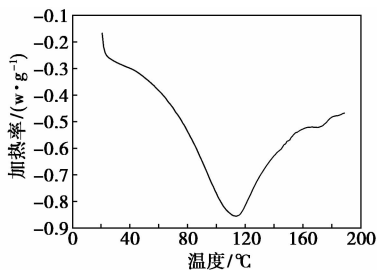
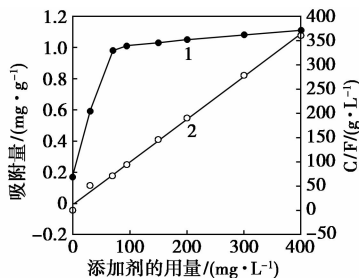


图 4 聚合物的 DSC 图谱

3.5 分散剂的用量对水煤浆表观黏度的影响

配制水煤浆质量分数为 63%,分散剂质量分数为 0.05% ~ 0.35%,通过成都仪器厂生产的 NXS-4C 型水煤浆黏度计对其进行测定,从而比较不同分散剂用量对水煤浆表观黏度的影响,如图 5 所示。由图 5 可知,伴随着分散剂质量分数的增加,水煤浆的表观黏度呈现先降低后增加的趋势,当分散剂质量分数为 0.15% 时,水煤浆表观黏度降到最低为

577 mPa·s。另外,分散剂溶于水时,由于较强的水化作用,必使相当数量的水分子被固定在分散剂的溶剂化层之内^[7],所以,分散剂用量越多,作为分散介质的自由水越少,因此,分散剂质量分数为 0.15% 是水煤浆的最佳配比用量。同时,将改性后的腐植酸与未改性的相比可知,磺甲基化脲醛缩聚物的水煤浆表观黏度明显降低。



1—脲醛缩合物吸附等温线;2—拟合曲线

图 5 分散剂质量分数对水煤浆表观黏度的影响

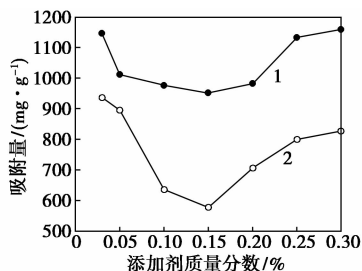
3.6 分散剂在煤粒表面吸附量的测定

取不同质量浓度的分散剂溶液,分别加入 5 g 煤粉,静置 24 h 后,离心分离 30 min 取上清液,分离出的上清液使其符合比尔定律的浓度范围,采用紫外分光光度仪测定吸光度,换算出溶液浓度。同时做空白试验以校正煤样浸泡过程中析出的溶出物对紫外的干扰^[8]。计算出吸附平衡液的质量浓度。

$$\text{吸附量 } \Gamma = [(C_0 - C_t + C_{\text{blank}})V]/m \quad (1)$$

其中: Γ 为单位煤粉所吸附的分散剂质量 (mg/g); C_0 为加煤前的分散剂质量浓度 (mg/L); C_t 为加煤后分散剂的质量浓度 (mg/L); C_{blank} 为空白试样的质量浓度 (mg/L); V 为所测分散剂溶液的体积 (L); m 为加在分散剂溶液中的煤粉质量 (g)。

分散剂在煤粒表面的吸附曲线如图 6 所示。由图 6 可知,随着分散剂质量浓度的增加,分散剂在煤粒表面的吸附量逐渐增加后又趋于平缓。煤结构主要为缩合芳环,具有疏水性,加入水后,已形成半固凝状,加入磺甲基化腐植酸脲醛缩合物分散剂后,



1—脲醛缩聚物;2—HA

图 6 分散剂在煤粒表面的吸附曲线

疏水主链苯环在煤粒间隙中吸附,磺酸基团则伸向溶液中与水作用,这种结构有利于分散剂在煤粒表面形成单层吸附,吸附等温线明显升高,当分散剂质量浓度为 300 mg/L 时,达到吸附饱和而平衡^[9-10]。

采用 Langmuir 等温吸附方程[式(2)]对其进行拟合(如图 6 所示),其中 $R^2 = 0.996$, $k \approx 0.02$, $\Gamma_{\infty} \approx 0.88$,即 1 g 神华煤粉可吸附约 0.88 mg 磺甲基化腐植酸脲醛缩合物分散剂,其吸附特性符合 Langmuir 单分子层吸附特性^[11],说明合成的分散剂的苯环疏水基与煤粒表面充分结合,亲水性磺酸基定向排列在水中,使煤粒表面由疏水性为亲水性,表面性质的转化致使体系的界面能得到降低,煤粒在水中均匀分散,从而降低了水煤浆的表观黏度。

Langmuir 等温吸附方程:

$$\Gamma/\Gamma_{\infty} = kC/(1 + kC) \quad (2)$$

其中, Γ 为单位煤的吸附量(mg/g); Γ_{∞} 为煤的极限吸附量(mg/g); C 为吸附平衡后的质量浓度(mg/L); k 为吸附常数。

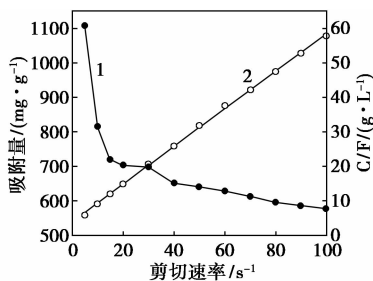
3.7 水煤浆的流变性能

在 25℃ 下,水煤浆的质量分数为 63%,分散剂的质量分数为 0.2%,采用 AR2000ex 水煤浆流变仪测其流变性可知,随着剪切速率的变大,水煤浆表观黏度逐渐降低,具有剪切变稀效应,此为屈服假塑性流体,如图 7 所示^[12]。当剪切速率由 10 s^{-1} 增加到 100 s^{-1} ,剪切应力随着剪切速率的变化近似一条直线,用式(3)对其进行拟合,可知拟合的相关系数 $R^2 = 0.99$,说明由该分散剂制备的水煤浆流变特性符合 Bingham 流体模型,更适合工业上应用于雾化和泵送。

Bingham 模型:

$$\tau = \tau_0 + \gamma\eta \quad (3)$$

Bingham 流体即为宾汉塑性流体,在 Bingham 模型方程中, τ_0 为屈服应力,在剪切应力为 0 的条件下,需要对流体施加一定的剪切应力才可以流动,也就是初始剪切应力; η 为刚度系数^[13-14]。



1—脲醛缩合物;2—流变

图 7 水煤浆的流变性能

3.8 分散剂在煤粒表面接触角的测量

采用德国 KRUSS 公司生产的 Eazy Drop 型接触角测量仪对浓度不同的分散剂溶液在神华煤块表面的接触角进行测量,结果如图 8 所示。接触角是指在气、液、固三相交点处所做的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间的夹角 θ ,是润湿程度的量度^[15]。

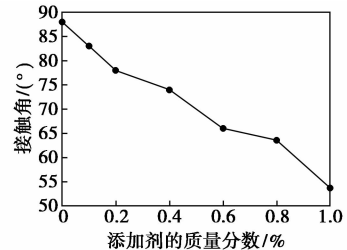


图 8 分散剂在煤粒表面接触角的测量

分散剂溶液滴在煤表面后迅速铺展,随着时间继续铺展直到完全铺开,随着分散剂质量分数的不断变大,分散剂在煤块表面的接触角逐渐降低,均小于水在煤块表面的接触角。当分散剂质量分数为 1% (干基煤),分散剂在煤表面的接触角最低为 57.3° 。说明磺甲基化腐植酸脲醛缩合物能快速与水结合,吸附在煤表面,提高了分散剂与煤表面的亲和性。

4 结论

腐植酸经过磺甲基化后与尿素进行缩合形成新型腐植酸基水煤浆分散剂,通过对其结构进行红外、热重、XRD 衍射、DSC 固化性能的分析可知,该方法有效地合成了磺甲基化脲醛缩合物。并对其性能研究可得,该分散剂可明显降低水煤浆的表观黏度,具有较高的稳定浆体作用。分散剂在煤块表面为单层吸附,符合 Langmuir 等温吸附方程,1 g 神华煤粉可吸附约 0.88 mg 磺甲基化腐植酸甲脲缩合物分散剂。同时其流变性符合 Bingham 流体模型,具有剪切变稀的性质。此外,分散剂还可以增强煤块表面的润湿性,使煤更好更均匀地分散在水中。综上所述可知,磺甲基化腐植酸脲醛缩合物水煤浆分散剂具有良好的分散性、亲水性、稳定性,今后在制备性能优良的水煤浆中具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 朱书全,邹立壮,黄波,等.水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律研究 I.复合煤颗粒间的相互作用对水煤浆流变性的影响[J].燃料化学学报,2003,31(6):519-524.

基二苯基硅氧烷(108-1和108-2)、端羟基聚二甲苯基硅氧烷(B35)、含氢硅油、硅藻土、羟基硅油、铂催化剂。

德国 Hakke 公司生产的 RS600 旋转流变分析仪;美国 TA 公司生产的 RSA III 固体流变分析仪;Leica Cambrige 公司生产的 S440 扫描电子显微镜;Agilent 公司生产的 PL-GPC50 凝胶色谱仪。

1.2 室温硫化硅橡胶泡沫材料的制备

称取 100 份硅橡胶与 15 份干燥后的硅藻土填料搅拌均匀后作为基础胶料备用。取一定量的基础胶料,加入等量的含氢硅油、羟基硅油、抑制剂,搅拌均匀后加入铂催化剂,迅速搅拌 30 s 后倒入模腔厚度为 2 mm 的模具中,加压。常温下硫化一段时间后,取出样品置于烘箱中于 120℃ 硫化 4 h,然后裁样进行性能表征。

1.3 性能表征

1.3.1 生胶物化性能的表征

采用凝胶渗透色谱、旋转流变仪对生胶的相对分子质量、苯基含量和黏度进行了表征,实验所用生胶的物化性能参数如表 1 所示。

1.3.2 硫化特性分析

为考察生胶分子结构对硫化特性的影响,利用旋转流变仪测试不同生胶配方的硫化过程,为保证有足够的流变分析可操作时间,在加入催化剂前,不同生胶配方中均需加入一定量的抑制剂。加入催化剂搅拌均匀后,迅速将胶料加入旋转流变仪的 PP60 平板夹具中进行硫化曲线测试。测试频率为 1 Hz,剪切力为 50 Pa。

1.3.3 泡孔结构表征

去除样品表皮后对切面进行喷金处理,采用扫描电镜观察泡孔形貌;用微纳米测试软件通过平均弦长法对泡孔的平均孔径进行测量,并按式(1)对单位体积内的泡孔数量进行计算^[4]:

$$N = 6/D^3(\rho_s/\rho_c - 1) \quad (1)$$

式中, D 为泡孔的平均直径, ρ_s 为实心橡胶的密度, ρ_c 为发泡橡胶的密度。

1.3.4 压缩性能分析

制备尺寸 $\phi 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆柱体试样,利用 RSA III 测试样品的压缩应力应变曲线和压缩量为 45% 时的压缩应力松弛率,测试温度为 25℃,加载速度为 0.5 mm/min,松弛时间为 10 800 s。

2 结果与讨论

2.1 生胶分子结构对硫化特性的影响

生胶的分子结构链节组成示意图以及物化性能参数分别如图 1、表 1 所示。

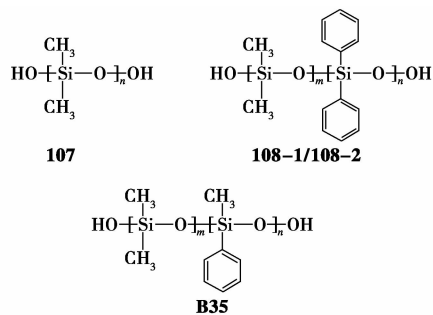


图 1 生胶分子结构链节组成示意图

(上接第 75 页)

- [2] 李凤起,朱书全.水煤浆添加剂改性木质素磺酸钠结构与性能的研究[J].煤炭学报,2000,25(4):439-443.
- [3] Toshio Kakui,Hidehiro Kamiya. Effect of sodium aromatic sulfonate group in anionic polymer dispersant on the viscosity of coal-water mixtures[J]. Energy & Fuels,2004,18:652-658.
- [4] 宋金梅,朱书全,等.水煤浆及其分散剂的应用现状[J].煤炭加工与综合利用,2008,(4):45-48.
- [5] Boylu F,Diğer H,Atesok G,et al. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries[J]. Fuel Processing Technology,2004,85:241-250.
- [6] Libuse M,Josef K,Jirina C,et al. Humic acids from coal of the North-Bohemia Coal field[J]. Reactive and Functional Polymers,2001,47(2):119-123.
- [7] 张乔良,张贵才,等.腐殖酸在油田中的应用[J].钻井液与完井液,2004,21(3):53-55.
- [8] 罗跃,张斌.褐煤腐殖酸与烯烃单体接枝共聚物的合成与性能

初评[J].油田化学,1991,8(4):287-292.

- [9] 王中华.腐殖酸接枝共聚物超高温钻井液降滤失剂合成[J].西南石油大学学报,2010,32(4):149-155.
- [10] 闰宏刚,曲启恒,范英霞.腐殖酸类肥料生产综述[J].磷肥与复肥,2005,20(2):51-53.
- [11] Debadutta Das,Uma Dash,Amalendu Nayak. Surface engineering of low rank indian coals by starch-based additives for the formulation of concentrated coal-water slurry[J]. Energy Fuels,2010,1(24):1260-1268.
- [12] 张光华,尚婷,韩文静,等.马来海松醇酰胺的合成及其对神华煤的分散作用[J].精细化工,2012,29(8):827-832.
- [13] 王青蕾,郭娟娟,宋沁峰,等.腐殖酸与纤维素的复合物对废水中重金属离子络合性能的研究[J].山西师范大学学报:自然科学版,2003,17(1):69-71.
- [14] Kias A Z,Wood burn E T. Effect of addition of surface active agent on the viscosity of a high concentration slurry of a low rank british coal in water[J]. Fuel Process Technol,2000,62(1):1-15.
- [15] 张光华,魏辉,费菲.丙烯酸系水煤浆添加剂的合成研究进展[J].皮革与化工,2010,27:36-38. ■