

水煤浆添加剂的发展动向

张延霖 邱学青 王卫星

(华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了日本、美国开发的一系列水煤浆添加剂的特点,并从性能上给予了评价;概述了国内水煤浆添加剂的研究现状,尤其列举了国内有关木质素类添加剂的研究成果。从煤的分散机理方面阐述了聚苯乙烯磺酸钠与亚甲基磺酸盐两类添加剂的差异在于吸附方式的不同,指出了木质素作为水煤浆添加剂的优势及其在我国利用的广阔前景。最后阐述了目前水煤浆添加剂对煤的作用机理的两种理论:双电子层与空间位阻理论;空间位阻与熵斥力作用理论。

关键词:水煤浆添加剂;木质素;空间位阻

中图分类号:TQ423;TQ536

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)03-0016-04

Development of coal water slurry additives

ZHANG Yan-lin, QIU Xue-qing, WANG Wei-xing

(School of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The characteristics of coal-water-slurry(CWS) additives developed by Japan and America were evaluated. The research situation of CWS additives, especially lignin additives developed in China was summarized. The advantage using the lignin as the raw stuff was analyzed and it was also pointed out that the lignin has wide prospects in China. Judging from the mechanism of CWS additives, the difference between polystyrene sulfonic sodiums and naphthalene sulfonic condensations is due to the different adsorption ways. Finally the mechanism of the CWS additives acting on coal was discussed, including the theory of dual electronic layer and steric hindrance, and the one of the steric hindrance and the entropy repulsion.

Key words: coal water slurry additive; lignin; steric hindrance

20 世纪 70 年代开始,许多国家寻求由煤制取洁净流体燃料的新方法,水煤浆是其中研究的一个重要方面。作为一种新型低污染代油燃料,它既保持了煤炭原有的物理特性,又具有石油一样的流动性和稳定性。水煤浆是由 60%~70% 的煤粉、30%~40% 的水与约 1% 的化学添加剂混合而成的粗颗粒分散系统,其流动性好,可储运,不沉淀。由于其用煤要经过浮选,再加上水蒸气燃烧时的还原作用可有效地减少 SO_2 和 NO_x ^[1],因此水煤浆作为代油燃料可以有效减少环境污染^[2]。随着燃油供应的不足和油价的上涨,电力、石化、冶金、化工、轻工、机械、建材等行业将会逐渐认识到水煤浆代油的优越性,其在国内将有很大的潜在市场。

水煤浆添加剂是水煤浆生产过程中必需的重要助剂,特别是高浓度、高稳定性水煤浆的制备,添加剂的作用尤为关键。作为水煤浆的添加剂,必须考

虑分散剂和稳定剂之间的配合效应,以保证水煤浆的最终性能。多年来,各主要发展水煤浆的国家都投入大量人力、物力来开发添加剂的新品种。

1 水煤浆添加剂的分类

水煤浆添加剂的引入是制备高浓度低黏度水煤浆的关键技术。其主要作用是改善煤表面亲水性,增大表面动电位,使煤煤易于分散,浆体具有良好的流动性和稳定性。根据作用不同,添加剂可分为分散剂和稳定剂,它们一般是表面活性剂、无机电解质和高分子聚合物。

常用的表面活性剂有阴离子型和非离子型表面活性剂。阳离子型表面活性剂,一方面因其成本高,另一方面,由于煤表面负电性,少量阳离子表面活性剂不足以改善煤表面润湿性,故并不常用。阴离子表面活性剂主要包括磺酸盐类、羧酸盐类、磷酸酯类

收稿日期:2003-09-01;修回日期:2003-12-28

作者简介:张延霖(1975-),男,博士;王卫星(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事可再生资源利用与精细化工方面的研究,通讯联系人,020-87114722, cexqiu@scut.edu.cn。

等,其中萘磺酸甲醛缩合物、磺化木质素、聚苯乙烯磺酸盐、聚丙烯酸系共聚物是普遍采用的水煤浆添加剂。非离子表面活性剂自面世以来发展很快,其特点是在水中并不电离,亲水基主要由分子结构中的含氧官能团提供,水煤浆制备中所用的此类添加剂多为聚合度不同的环氧乙烷聚合物。非离子表面活性剂的共同特点是它们既可作为分散剂,又能兼作稳定剂,但到目前为止,因其价格昂贵而尚未被广泛采用。无机电解质主要指氯化钠、碳酸钠、氢氧化钠等。高分子聚合物主要为聚环氧乙烷、聚丙烯酰胺、阿拉伯胶^[3]等,其在水煤浆中主要用作稳定剂。

2 水煤浆添加剂的国内外研究现状

2.1 国外研究现状

目前,国外水煤浆添加剂主要种类有:①较高缩合度的萘磺酸盐^[4-5];②丙烯酸与其他丙烯酸单体共聚;③聚烯烃系列^[5];④木质素磺酸盐;⑤羧酸及磷酸盐系列;⑥腐植酸及磺化腐植酸系列^[6];⑦非离子分散剂^[7-9]。其中,萘磺酸盐缩合物与聚苯乙烯磺酸盐是应用最为广泛的两类水煤浆分散剂。

国外尤其是日本在水煤浆添加剂的研究上做了很多工作,研制了一批性能优良的专用水煤浆添加剂,如:聚苯乙烯磺酸盐(PSS)与聚乙烯磺酸(PSA)的混合物^[10],该混合添加剂可适用于不同灰分含量煤种水煤浆的制备,已经得到工业化应用。

日本Lion公司在20世纪80年代中期开发出来以聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)为基础的水煤浆添加剂^[11-12],它的重均相对分子质量为1.5万~2.0万,加入量少,其分散性、稳定性都比亚甲基磺酸盐(NSF)等传统分散剂优越。Gabrielli^[13]研究了NSF和PSSNa在煤粒表面的吸附方式后指出,由于NSF中的萘环和煤中稠合芳环之间有很强的亲和力,其以萘环平行于煤粒表面的方式被吸附,而PSSNa则以圈式或尾式吸附方式吸附在煤表面上。因此,用PSSNa作添加剂时,煤粒之间不仅存在较强的静电排斥作用,还存在较强的位阻排斥作用,因而其分散效果要比NSF好。

日本DN集团(Dai-ichi kogyo Seiyaku有限公司和Neos有限公司)研究人员秋宏那贺报道了一种F-3006添加剂,中试情况为:在Roymond磨粉厂,用Flow Jet搅拌器,将大同煤和F-3006水溶液配制成1t的水煤浆。添加剂用量为干煤质量的0.5%,煤浆质量分数70%时,黏度仅 $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[14]。

日本Lion公司用电子探针X射线分析仪和电

镜观察煤表面特征,研究了煤表面结构及其物化性质与分散剂的相关性,并从上百种分散剂中成功研制出性能优良的分散剂ACC-710^[15]。由此可以看出,研究添加剂分子结构特征与煤表面物化性能间的规律是改变目前添加剂研究中盲目性或经验性的关键。

美国Oxco Fuel公司^[16]报道了一种能改善剪切稳定性和降低黏度的水煤浆添加剂。该添加剂是由2种表面活性剂复配而成,每一种表面活性剂具有不同分子质量的亲水基足以润湿分散煤颗粒。一种表面活性剂带有高分子质量的氧乙基,另一种则带有低分子质量的氧乙基,2种表面活性剂共用时可使煤的质量分数达到70%以上。

美国Nat Distillers化学公司^[17]报道了一种非离子型分散剂作为水煤浆添加剂。该添加剂能与煤粒很好地亲和,形成牢固的吸附层;分散剂的亲水端是高分子聚合物,能与水很好地亲和,使煤粒均匀分散在水中,形成稳定的分散体系。在不使用稳定剂的情况下,直接用这种分散剂作为添加剂使用,所制备的水煤浆质量分数可达到70%,稳定性可达到3个月以上,表观黏度也可降至 $0.41 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。同样可贵的是这种分散剂对煤种适应性强,对水的硬度要求低,是目前较为理想的水煤浆添加剂。

2.2 国内研究现状

我国研制水煤浆始于1982年,在20多年的研究过程中先后组织了几十家科研和生产单位,进行联合科技攻关,取得了一定的成果。浙江大学等研究单位通过组建国家水煤浆工程技术研究中心,建立国内一流水平的水煤浆制备、储运、燃烧、工程设计等科学基地,建立了年产7万t与5万t的抚顺制浆厂和枣庄矿业集团八一煤矿制浆厂,年产1000t与500t的北京京西、淮南矿业集团2个添加剂厂。

在水煤浆添加剂研制方面,许多国产添加剂陆续面世。冉宁庆等^[18]合成了亚甲基萘磺酸钠-苯乙烯磺酸钠-马来酸钠(NDF)水煤浆添加剂,当NDF的数均相对分子质量达到约2万时,其对水煤浆的降黏作用最好。当NDF的磺化率和羧酸含量一定时,可调节NDF的分子质量,达到调节其表面色散力,使NDF对煤/水界面张力大小适中,保证煤颗粒相对稳定地分散在水中。只有恰当的亲水基团和疏水基团比例,才能保证NDF与煤达到较强的相互作用,在煤表面形成较为牢固的高分子吸附层,保证粒子相对稳定地分散在水中。

寿崇琦等^[19]比较了多环芳香羧酸甲醛缩合物

(NASP)和聚氧乙烯醚两类添加剂对兴隆煤的成浆性能,研究了不同分子结构的添加剂对同种煤质水煤浆成浆性的性能,选出了 NASP 和较长碳链聚氧乙烯醚为主剂并配合 CuSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 助剂的配方,探讨了添加剂的添加量与煤的成浆性、流变性以及静态稳定性的关系。

我国水煤浆技术虽然取得了长足的进步,但许多地方尚需不断完善,尤其在添加剂方面,这是影响水煤浆性能及价格的主要因素之一。只有针对不同煤种研制性能优越、价廉的添加剂及配方,水煤浆技术才能得到广泛的应用和推广。

2.3 木质素类水煤浆添加剂的研究状况

工业木质素,以廉价、无毒及某些比石油产品更为优异的性能越来越受到重视^[20-21]。过去几十年来,科学家们在木质素利用方面做了大量工作,开发可替代部分石油和煤炭的木质素产品。

Murko^[22]以木质素磺酸盐作塑化剂与其他助剂进行的中试测试表明,在保持水煤浆系统流变和稳定的情况下,木质素的应用能显著降低水煤浆悬浮液的成本。日本对木质素类水煤浆添加剂也有较多的研究,并取得了许多专利^[23]。

李寒旭等^[24]用造纸黑液依次加入磺化剂和缩合液反应,然后加入改性剂,最后根据不同煤种加入少量复配剂,即可得到质优价廉的水煤浆添加剂。其利用多元线性回归得到了添加剂制备的最优化条件,并对添加剂进行了中试试验。与改性前产品相比,改性产品在制浆浓度上提高 0.5%,改性效果较明显。与丙烯酸、萘系添加剂相比,改性产品在制浆浓度上分别高出其 1.0% 和 0.5%。

华南理工大学^[25]对木质素磺酸盐制备水煤浆分散剂提出了新思路:引入锚固基团使木质素磺酸盐以多点紧密吸附在煤颗粒表面,消除传统分散剂的脱附问题;通过磺化、接枝反应引入柔性溶剂化链,防止煤粉颗粒相互接近而絮凝;通过选择溶剂化链的分子结构类型与长度改善水煤浆的流变性和雾化性能。

高明球等^[26]用腐植酸-木质素磺酸盐作水煤浆添加剂,使水煤浆的成浆性和稳定性取得了令人满意的效果,产品性能优于原同类产品性能,而生产成本可降低 30% 以上,吨浆添加剂费用减少 25%。在实验室工作基础上,进行工业放大和试生产,建成年产 1 000 t 的生产线,为碱法造纸黑液的治理和利用开辟了新途径。

2.4 水煤浆添加剂对煤的作用机理研究现状

水煤浆属粗分散体系,容易产生煤水分离,且煤为疏水性物质,所以制浆中须加入少量添加剂。关于水煤浆添加剂对煤的作用,目前有 2 种观点:双电子层与空间位阻理论;空间位阻与熵斥力理论。

双电子层与空间位阻理论认为^[26]离子型分散剂有增强煤粒表面电动电位(ζ 电位)的作用。通过增加 pH 值可以提高 ζ 电位的负值,但很难达到 -50 mV。当加入阴离子表面活性剂时,该值迅速增大,增强了煤粒之间的静电斥力,同时也表明煤对添加剂分子存在特性吸附。对于空间位阻,该理论指出,由于分散剂是两亲性大分子物质,除亲水性基团可形成氢键将水分子吸附在周围形成水化膜外,其极性端还可伸展在水中形成立体阻碍,有效将煤粒隔离开,阻止彼此的团聚。

张荣曾^[27-28]提出了空间位阻与熵斥力作用理论,他指出亲水基团与水形成的水化膜因受到表面电场的吸引而呈定向排列。水化膜受挤压而变形,引力力图恢复原来的定向,使水化膜产生一定的弹性。煤粒表面吸附的添加剂分子与水化膜可形成空间位阻与熵斥力效应,使煤粒分散。空间位阻作用是指当煤粒表面吸附了一层物质后,在颗粒间形成了一层障碍,当颗粒相互接近时,可机械地阻挡聚结。熵斥力作用是指当 2 个带吸附层的颗粒相互接近彼此重合时,由于吸附层中物质运动的自由度受到妨碍,吸附分子的熵减少,而体系的熵总是自发地向增加方向发展,所以颗粒有再次分开的倾向。如果是离子型分散剂,其还可以使周围聚集更多的离子,这些离子和水分子结合也能形成水化膜,增强分散作用。对于 ζ 电位的影响,他提出了反驳的论点:双电子层对于外加离子非常敏感,只要溶液中有少量的外加高价金属离子,就足以大幅度地降低 ζ 电位。水煤浆中的水与煤都有一定数量的高价离子,即使添加了这类添加剂,煤粒表面也不能维持较高的 ζ 电位。

3 水煤浆添加剂的发展动向

近年来,国外水煤浆添加剂的发展方向有:采用较高聚合度萘磺化甲醛缩合物与有机磷酸盐和有机羧酸盐复配;控制一定的分子质量,使丙烯酸和丙烯酸酯进行共聚;用马来酸、衣康酸等与苯乙烯进行共聚并进行磺化。

目前性能优异的水煤浆添加剂多采用石油产品合成,其生产成本维持在较高水平。而木质素在自

自然界存在的数量巨大,是自然界恩赐给人类的宝贵资源,但至今非但没有很好地利用,反而变成了环境污染物。这一方面是由于木质素作为表面活性剂的性能不够突出,来源复杂,对木质素的精细结构还缺乏精确了解的缘故,另一方面是因为造纸废液的处理会增加生产成本使各个厂家不愿触及。实际上,用造纸废液为原料生产水煤浆添加剂是一个既环保又经济的方法,由于木质素本身就具备作为水煤浆添加剂的条件,只是性能略差,所以如果能好好挖掘其潜在的利用价值,在制造廉价且性能优异的水煤浆添加剂方面将大有可为。具体说来可从下面几方面着手:①从分子水平研究木质素结构与性能之间的关系,并结合各种煤的不同性质对木质素的官能团进行改性,使其有利于煤粒的分散;②筛选其他助剂,以弥补单一木质素性能上的不足,使之出现一定的协同效应;③研究外界因素,如温度、搅拌、pH值等对煤的影响规律等;④加强木质素表面活性剂与煤作用机理的研究,从微观上阐明煤与木质素作用机制。

参考文献

- [1] Melick T, Battista J. [J]. Fuel and Energy Abstracts, 1996, 37 (1): 41.
- [2] 贾明生, 陈恩蓉. [J]. 工业加热, 2003, (1): 8 - 11.
- [3] 程京艳, 张玲. [J]. 煤炭加工与综合利用, 1999, (3): 24 - 25.
- [4] Saeki Takashi, Tatsukawa Takafumi, Usui Hiromoto. [J]. Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy, 1998, 72(6): 492 - 502.
- [5] Dincer H, Boylu F, Sirkeci A A, et al. [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 70(1 - 4): 41 - 51.
- [6] Pawlik M, Laskowski J S, Liu H. [J]. Coal Preparation, 1997, 18(3 - 4): 129 - 149.
- [7] Akta Zeki, Woodburn E Ted. [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 62 (1): 1 - 15.
- [8] Taylor P, Liang W, Boqnolo G, et al. [J]. Colloids and Surfaces, 1991, 61(12): 147 - 165.
- [9] Yamauchi Junnosuke, Terada Kazutoshi, Sato Toshiaki, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(11): 1553 - 1561.
- [10] Saeki T, Usui H. [J]. National Conference Publication (Institution of Engineers, Australia), 1992, 1(7): 159 - 162.
- [11] Ukigai T, Sugawara H, Tabori N. [J]. Japan Oil Chem Soc, 1992, (41): 544.
- [12] 孙慈忠. [J]. 精细与专用化学品, 2002, (8): 17 - 18.
- [13] Gabrielli. [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 1994, 15: 207.
- [14] 曾凡, 马学军, 朱书全, 等. 煤炭加工利用文集: 水煤浆技术译文集-国际煤浆会议论文选[M]. 北京: 中国煤炭加工利用协会, 1994. 86 - 93, 105.
- [15] 李永昕, 孙成功. [J]. 煤炭转化, 1997, 20(1): 8 - 13.
- [16] Oxco Fuel Company. Coal-aqueous slurry [P]. US 4645514, 1987 - 02 - 24.
- [17] Nat Distillers Chem Corp. Derivatives of polyether glycol esters of polycarboxylic acids as rheological additives for coal-water slurries [P]. CA 1303353, 1992 - 06 - 16.
- [18] 冉宁庆, 戴郁菁, 朱光, 等. [J]. 南京大学学报(自然科学版), 1999, 35(5): 643 - 647.
- [19] 寿崇琦, 赵春宾, 贾海波, 等. [J]. 日用化学工业, 2003, 33(2): 120 - 123.
- [20] Ng W L, Rana D, Neale G H, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(4): 860 - 865.
- [21] Chiriac Aurica P, Neamtu Iordana, Simionescu Cristofor I. [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie/Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1999, 273(1): 75 - 85.
- [22] Murko V I. [J]. Khimiya Tverdogo Topliva/Solid Fuel Chemistry, 2001, (2): 62 - 72.
- [23] 刘程. 表面活性剂应用大全[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1994.
- [24] 李寒旭, 白成志, 王群英, 等. [J]. 煤化工, 2001, 8(3): 23 - 25.
- [25] 华南理工大学. 水煤浆的改性木素磺酸盐分散剂及其制备方法 [P]. CN 1404912. 2003 - 03 - 26.
- [26] 高明球, 曾凡, 武剑青, 等. [J]. 腐植酸, 1992, (2): 44 - 47.
- [27] 张荣曾, 何为军. [J]. 佛山陶瓷, 2003, (4): 11 - 15.
- [28] 张荣曾. [J]. 洁净煤技术, 1999, 5(增刊): 13 - 18. ■

2003年《现代化工》增刊征订启事

经有关方面审查并批准,《现代化工》编辑部已于2003年7月30日出版1期增刊。该期增刊共刊载论文75篇(其中52篇被美国《工程索引》收录),包括“专论与评述”栏目2篇,“技术进展”26篇,“科研与开发”35篇,“工艺与设备”8篇和“知识介绍”4篇,总页码254页。售价40元/本(含邮费),欲购请从速。《现代化工》订户5折优惠。

电话:总机 010 - 64444090/4095/4015,分机 837 ~ 842 传真:010 - 64437104

E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

汇款请寄:北京安外小关街53号《现代化工》编辑部(100029)

开户行:农行亚运村支行营业室

户名:北京中化信达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

请注明:现代化工 2003 增刊