



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150017

APEG-g-LA 的制备及作为水煤浆分散剂的应用

袁海晨¹, 郭艳玲², 张冉冉¹

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 以自制的木质素磺酸钠(LA)为基体,过硫酸钾($K_2S_2O_8$)为引发剂,与烯丙基聚醚(APEG)进行聚合制备了烯丙基聚醚接枝木质素磺酸钠的共聚物(APEG-g-LA).利用红外光谱对 LA 与 APEG-g-LA 进行了结构表征,并考察了合成条件对水煤浆分散效果的影响.结果表明:接枝反应的最佳方案为温度 85 °C、 $K_2S_2O_8$ 的添加量为 5% (相对于 LA)、APEG 的添加量为 35% (相对于 LA).将该分散剂用于神华煤成浆试验,在优化条件下制备的接枝共聚物可使水煤浆的黏度明显降低,而且水煤浆的稳定性也有明显改善.

关键词: 木质素磺酸钠; 烯丙基聚醚; 接枝; 水煤浆

中图分类号: TQ536.9 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2016)01-0055-05

Preparation of APEG-g-LA and its Use as a CWS Dispersant

YUAN Haichen¹, GUO Yanling², ZHANG Ranran¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Based on self-made ligninsulfonate (LA) and allyl polyether (APEG) used as raw materials, and potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) as the initiator, a new dispersant APEG-g-LA for coal water slurry was synthesized with the free radical polymerization method. Both LA and APEG-g-LA were analysed by infrared spectrum. The synthetic conditions of the polymer which might affect the dispersing properties of the coal water slurry were investigated. Experimental results showed that the optimum condition was at 85 °C, the content ratio of the initiator was 0.05, and APEG was 0.35 relative to LA. The dispersant was proved to have a high dispersing effect when applied to Shenhua coal water slurry.

Key words: ligninsulfonate; APEG; graft; CWS

水煤浆是一种煤基流体燃料,由 65% 左右的煤粉、34% 左右的水以及大约 1% 的添加剂经加工形成.制浆用添加剂有分散剂、稳定剂和其他辅助添加剂,其中分散剂的作用最显著.如今,工业应用的水煤浆分散剂主要有萘系、腐植酸系、木质素系、聚烯烃系、丙烯酸系以及相关复配产品^[1].

碱木素是造纸工业碱法制浆黑液的主要成分.近年来,人们对改性碱木素在许多领域的应用进行了探究^[2-3],其改性反应随其组分、结构特性、用途不同而不同.

碱木素在结构特性方面有许多不同于木素之处,如平均相对分子质量较低、有明显的相对分子质量多

分散性、甲氧基和酚羟基含量较多而醇羟基含量较少等^[4].通过对碱木素进行改性,开发黑液木素产品,提高其应用附加值,是合理利用碱木素的好方法^[5].

文献^[6-7]报道,对提纯的麦草碱木素可进行磺化改性制成分散剂.作为使用最早的分散剂,其来源极为丰富,且价格便宜.聚醚类分散剂是一种新型的高效非离子型分散剂,它具有在较低掺量下减水率高、分散性能好、对环境无污染等特点,已经成为国内外高效能减水剂的研究重点.然而到目前为止,该类分散剂因其价格昂贵而尚未被广泛采用^[8].因此结合聚醚型分散剂对木质素磺酸盐进行改性处理有利于提高木质素磺酸盐实际应用效果.

收稿日期: 2015-01-25; 修回日期: 2015-06-08

基金项目: 煤炭科学研究总院技术创新基金资助项目(2010CX01)

作者简介: 袁海晨(1989—),男,天津人,硕士研究生;通信作者: 郭艳玲,教授, guoyl@tust.edu.cn.

本文以造纸废液中的碱木素为原料,对其进行磺化改性,制备了木质素磺酸钠.将木质素磺酸钠在水溶液中与烯丙基聚醚接枝共聚,研究了磺化产物和接枝产物作为分散剂应用于水煤浆中相关性能的影响.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

碱木素,工业级,河南邓州造纸厂;甲醛,分析纯,天津市百世化工有限公司;烯丙基聚醚(APEG, $M_n = 1000$)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、亚硫酸钠(Na_2SO_3),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;异丙醇,分析纯,天津市化学试剂一厂;神华煤粉,准 5-4300,陕西.

Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪, Bruker 仪器公司; NXS-4C 型数字式黏度计,上海伦捷机电仪表有限公司; NJ-160A 型水煤浆搅拌机,无锡市建筑材料仪器机械厂; XQM-1L 型行星式球磨机,长沙天创粉末技术有限公司; DDS-11A 型电导率仪,广州市太克电子科技有限公司.

1.2 碱木素的磺化^[9]

称量 3.287 g 碱木素与 0.176 g NaOH 溶于 30 mL 蒸馏水,加热搅拌,使其充分溶解,待温度升至 85 °C,加入 5 mL 质量分数 30% 的 H_2O_2 溶液;恒温反应 1 h 后向混合液中加入 0.635 8 g 无水 Na_2SO_3 及 3 mL 甲醛,升高温度至 90 °C,恒温反应 3 h. 在 85 °C 下旋转蒸发液体,将所得产物置于真空干燥箱中,60 °C 下烘干.按式(1)计算磺化产率.

$$\text{磺化产率} = \frac{\text{木质素磺酸钠的质量}}{\text{碱木素总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3 木质素磺酸钠与 APEG 接枝共聚物的制备^[10]

将所得的木质素磺酸钠溶于 150 mL 蒸馏水中,加热搅拌,待其完全溶解后加入浓 H_2SO_4 酸化木质素磺酸钠并调节 pH 至 2~3,反应一段时间,加入一定量质量分数 30% 的 H_2O_2 溶液,调节温度至 65 °C,恒温反应 2 h.继续加热搅拌并通入高纯 N_2 排净反应体系中的空气后,加入适量引发剂 $K_2S_2O_8$,保持一定温度,反应一段时间,逐滴加入熔化的 APEG,待滴加完毕后恒温反应数小时.

取反应溶液 50 mL,向其中加入 300 mL 异丙醇,分离出沉淀.沉淀中加入 200 mL 乙醇,将 APEG 均聚物同产物进行分离.剩余沉淀中再加入 300 mL

甲醇,除去未反应的木素磺酸钠沉淀^[11],调节溶液 pH 至 10 左右,蒸馏溶液即得接枝共聚物.将产物置于真空干燥箱中,85 °C 下烘干.按式(2)计算接枝率.

$$\text{接枝率} = \frac{\text{接枝共聚物的质量}}{\text{磺化碱木素的质量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.4 表征及性能测试

1.4.1 红外光谱测试

使用 Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测试,样品均采用 KBr 压片,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16.

1.4.2 临界胶束浓度(CMC)测试

将样品配成质量浓度为 20、10、2 g/L 的溶液,取不同量的 20 g/L 的溶液滴加到 2 g/L 的溶液中,测 5 次配得的溶液的电导率.再分别取不同量的 20 g/L 溶液滴加到 10 g/L 溶液中,测 5 次配得的溶液的电导率.由所测得的数据作出不同质量浓度-电导率曲线,拟合出直线公式并计算出交点对应的质量浓度值,即为该产物的 CMC 值.

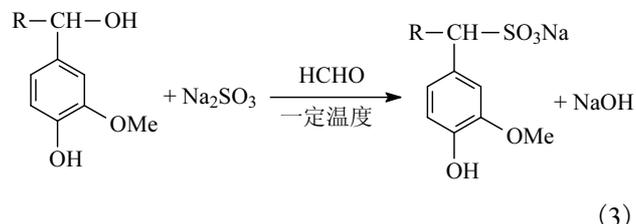
1.4.3 水煤浆性能测试

以神华煤粉为原料,在水煤浆的制浆过程中加入木质素磺酸钠或木质素磺酸钠 APEG 接枝共聚物,通过水煤浆的黏度对聚合物的性能进行测量.采用旋转黏度计对水煤浆的黏度及净浆流动度进行了测定^[12].同样条件下,计算减水率和凝结时间^[12].

2 结果与讨论

2.1 碱木素的磺化反应

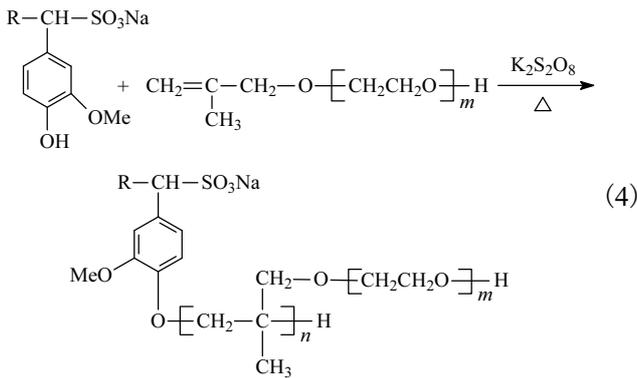
碱木素在一定温度下与 $HCHO$ 、 Na_2SO_3 共同作用生成木质素磺酸钠,反应如式(3)所示.



采用单因素变量法探究温度、反应时间、甲醛用量(与碱木素质量比)对磺化产率的影响,结果表明磺化反应在温度 90 °C、反应 3 h、 $m(\text{碱木素}) : m(\text{HCHO}) = 1 : 3$ 的条件下产率最高,为 86%.

2.2 LA 与 APEG 接枝共聚反应

磺化产物在一定温度和引发剂的作用下与 APEG 反应,生成接枝共聚物,反应如式(4)所示.



采用单因素变量法探究 APEG 质量分数、引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加量、温度对磺化产率的影响, 结果表明接枝反应在温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、APEG 的质量分数为 35%、引发剂添加量 5% (相对于 LA) 的条件下产率最高, 最高产率为 83%。

2.3 LA 与 APEG-g-LA 的红外光谱测定

木质素磺酸钠的红外光谱如图 1 所示。该图反映了碱木素中含有的各种极性和非极性官能团, 通过与特征频率相关图进行对照分析, 可以得出如下的推断: 在 $1\ 212.36\ \text{cm}^{-1}$ 处 C—H 的伸缩振动以及 $3\ 446.21\ \text{cm}^{-1}$ 处 O—H 的伸展振动均表明了碱木素中含量最多的酚羟基和游离羟基的存在。 $1\ 603.15$ 、 $1\ 504.54$ 、 $1\ 457.39\ \text{cm}^{-1}$ 处的 3 个峰为芳环骨架振动。在 $2\ 925.24$ 、 $2\ 849.26\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收反映了甲基、亚甲基的伸缩。 $1\ 041.25\ \text{cm}^{-1}$ 为磺酸根的吸收, 反应前无此吸收峰, 可断定发生磺化反应。

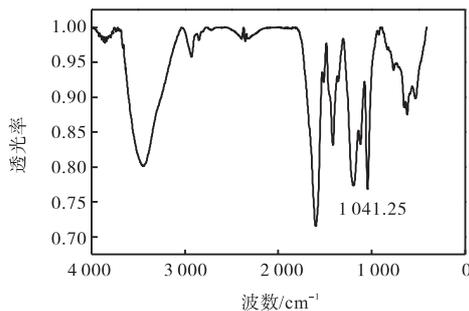


图 1 LA 的红外光谱图
Fig. 1 IR spectra of LA

LA 与 APEG 接枝共聚物的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 可知: $2\ 982\ \text{cm}^{-1}$ 是苯环上 C—H 伸缩振动峰; $861.58\ \text{cm}^{-1}$ 是苯环上 C—H 的弯曲振动峰; $1\ 750 \sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环的骨架振动; $1\ 247\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 081\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—O—C 的反对称伸缩振动峰, 与反应前相比, 该峰的振动明显加强, 因此证明接枝共聚反应的发生。

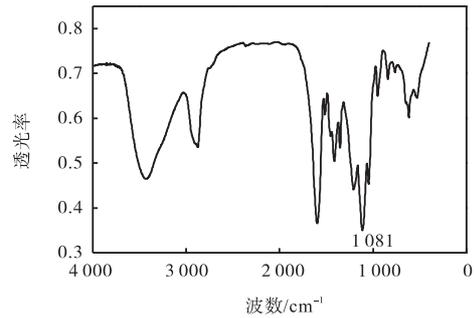


图 2 APEG-g-LA 的红外光谱图
Fig. 2 IR spectra of APEG-g-LA

2.4 LA 与 APEG-g-LA 的临界胶束浓度

临界胶束浓度是测定水煤浆分散剂表面活性的一个重要指标, 通常用电导法测定离子型表面活性剂的浓度。

木质素磺酸钠浓度与电导率关系如图 3 所示。由图 3 可知所得磺化产物的 CMC 值为 $11.48\ \text{g/L}$ 。

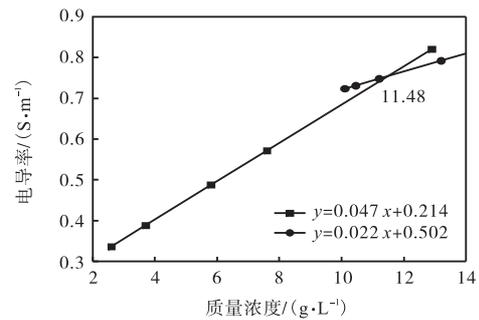


图 3 LA 浓度与电导率关系图

Fig. 3 Relationship between the concentration of LA and conductivity

APEG-g-LA 浓度与电导率关系如图 4 所示。由图 4 可知 APEG 接枝产物的 CMC 值为 $9.87\ \text{g/L}$ 。对比可知: 接枝产物的 CMC 值低于磺化产物, 因此接枝产物的性能更为优越。

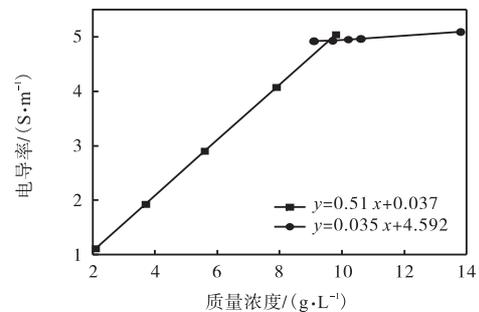


图 4 APEG-g-LA 浓度与电导率关系图

Fig. 4 Relationship between the concentration of APEG-g-LA and conductivity

2.5 LA 与 APEG-g-LA 作为水煤浆分散剂对水煤浆性能的影响

2.5.1 表观黏度

表观黏度,是指在一定速度梯度下,用相应的剪切应力除以剪切速率所得的商.对比木质素磺酸钠与 APEG 木质素磺酸钠接枝共聚物作为水煤浆分散剂的性能,结果如图 5 所示.在分散剂的量相同的情况下,接枝共聚物作为水煤浆分散剂的性能明显高于磺化产物.

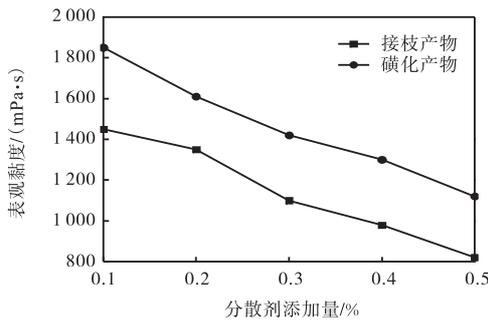


图 5 分散剂的添加量与表观黏度关系图

Fig. 5 Relationship between the concentration of dispersants and the viscosity

2.5.2 减水率

减水率一般针对于水煤浆分散剂而言,用来表征分散剂减水的作用效果.通过实验测定了不同添加量下木质素磺酸钠与 APEG 接枝共聚物作为水煤浆分散剂的减水率,结果如图 6 所示.实验表明,随着样品添加量的增加,减水率增大.在添加量相同的情况下,APEG 木质素磺酸钠接枝共聚物的净浆减水率明显高于木质素磺酸钠.

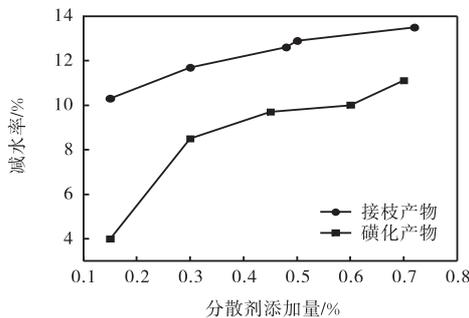


图 6 分散剂的添加量与减水率关系图

Fig. 6 Relationship between the concentration of dispersants and the water reducing ratio

2.5.3 净浆流动度损失

净浆流动度是评价水煤浆添加剂性能的一个重要指标.实验测定掺分散剂后的水煤浆净浆流动度随时间的变化,结果见表 1.由表 1 可知:与 APEG 接

枝改性的木质素磺酸钠的流动度损失相比,木质素磺酸钠流动损失较大.说明 APEG 接枝改性的木质素磺酸钠降低了浆体的净浆流动度损失,因此相较于木质素磺酸钠,其性能更为优越.

表 1 水煤浆净浆流动度与时间的关系

Tab. 1 Relationship between the flowability of cement and the time

分散剂	添加量/%	流动度/mm				
		0 h	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
LA	0.5	209	162	143	129	118
APEG-g-LA	0.5	243	192	178	156	155

2.5.4 凝结时间

水煤浆开始失去塑性、流动性减小所需的时间称为凝结时间.在酸碱度相同的情况下测定了掺有 LA、APEG-g-LA 的水煤浆的凝结时间,结果见表 2.由表 2 可知:在添加量较低的情况下,经过 APEG 接枝改性的碱木素的初凝时间比磺化改性碱木素水煤浆初凝时间延缓 150 min,说明接枝改性产物的分散性能优于磺化碱木素.这是由于共聚物分子中聚醚侧链上的氧原子可与水分子形成氢键,从而形成具有亲水性的立体膜,有利于在固液界面产生润湿及吸附作用.同时聚醚链的引入可以提供位阻作用而使其分散作用进一步提高^[13].

表 2 分散剂对凝结时间的影响

Tab. 2 Effect of dispersants on the setting time

分散剂	添加量/%	pH	凝结时间/min
磺化产物	0.5	7.5	250
接枝产物	0.5	7.5	400

3 结论

以木质素磺酸钠(LA)、烯丙基聚醚(APEG)为单体,过硫酸钾为引发剂,在水溶液中合成了 LA-g-APEG 接枝共聚物.碱木素磺化的最佳方案:反应温度 90 °C、磺化时间 3 h、 $m(\text{碱木素}) : m(\text{HCHO}) = 1 : 3$.该条件下产率最高,最高产率为 86%.接枝共聚反应的最佳方案:反应温度 85 °C、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的质量分数为 5% (相对于 LA)、APEG 的质量分数为 35% (相对于 LA).研究所合成产物对水煤浆的表观黏度等性能的影响,结果表明 LA-g-APEG 作为水煤浆分散剂的性能优于木质素磺酸钠.

参考文献:

[1] 苗云霞.水煤浆制备工艺技术研究[J].河北化工,

- 2009, 32(7): 27-29.
- [2] 张安琪, 张光华, 任军哲, 等. 新型聚醚类水煤浆分散剂的合成与性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(7): 116-119.
- [3] Qu Y, Tian Y, Zou B, et al. A novel mesoporous lignin/silica hybrid from rice husk produced by a sol-gel method[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8402-8405.
- [4] Zhang Y Z, Zhou W, Han Y, et al. Influence of pulse discharge on pore structure and surface properties of activated carbon[J]. *Energy Procedia*, 2012, 16: 1886-1890.
- [5] 田震, 邱学青, 王晓东. 碱木素性能及应用研究进展[J]. 精细化工, 2001, 18(2): 63-66.
- [6] 魏辉, 张光华, 李云飞, 等. 新型聚羧酸水煤浆分散剂对制浆性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(8): 122-124.
- [7] 邱学青, 田震, 欧阳新平, 等. 碱木素改性及其减水分散性能的研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2002, 34(5): 10-13.
- [8] 张明, 段彬, 贾吉堂, 等. 新型聚羧酸系高性能减水剂的合成研究[J]. 新型建筑材料, 2010(3): 84-87.
- [9] 劳善根. 造纸黑液资源化治理途径[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2000, 26(1): 85-88.
- [10] 张东华. 木质素磺酸盐的改性及其性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [11] Kuratani K, Okuno K, Iwaki T, et al. Converting rice husk activated carbon into active material for capacitor using three-dimensional porous current collector[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(24): 10788-10790.
- [12] 袁海晨, 郭艳玲, 王国房, 等. 磺化碱木素与甲基丙烯酸接枝共聚物制备研究[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(4): 141-144.
- [13] 张安琪, 张光华, 任军哲, 等. 新型聚醚类水煤浆分散剂的合成与性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(7): 116-119.

责任编辑: 周建军

(上接第 54 页)

- [8] Yamada S, Koyama T, Katayama Y, et al. Observation of light propagation in two-dimensional photonic crystal-based bent optical waveguides[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(2): 855-858.
- [9] 李启成. 光子晶体光纤的原理、结构、制作及潜在应用[J]. 应用光学, 2005, 26(6): 49-52.
- [10] 刘建静, 刘锴, 吴延昭, 等. 一维光子晶体的带隙结构研究[J]. 半导体光电, 2010, 31(6): 916-918.
- [11] Sigalas M, Soukoulis C M, Economou E N, et al. Photonic band gaps and defects in two dimensions: Studies of the transmission coefficient [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(19): 14121-14126.
- [12] Chan C T, Yu Q L, Ho K M. Order-N spectral method for electromagnetic waves[J]. *Physical Review B*, 1995, 51(23): 16635-16642.
- [13] Li L M, Zhang Z Q, Zhang X. Transmission and absorption properties of two-dimensional metallic photonic-band-gap materials[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(23): 15589-15594.
- [14] Johnson S G, Joannopoulos J D. Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis[J]. *Optics Express*, 2001, 8(3): 173-190.
- [15] Pendry J B. Calculating photonic band structure[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1996, 8(9): 1085-1108.

责任编辑: 周建军