

柠檬酸酯型聚羧酸水煤浆分散剂的合成与研究

张光华，郝 翯，朱军峰

(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：以柠檬酸、丙烯酸、聚乙二醇为原料采用直接酯化法合成大分子单体，以水为溶剂，以酯化大单体、苯乙烯磺酸钠、丙烯酸、烯丙基聚乙二醇单体为共聚单体，通过自由基聚合制备了柠檬酸酯型水煤浆分散剂。探讨了分散剂的聚合条件对其性能的影响并对分散剂性质进行了分析。结果表明：当酯化大单体、丙烯酸、苯乙烯磺酸钠、烯丙基聚乙二醇物质的量之比为2: 4: 1: 1，引发剂用量为单体质量的2%，聚合温度为75℃时，分散剂性能最好，当分散剂添加量为0.3%，水煤浆质量分数为64%时，水煤浆黏度为626 mPa·s，说明该分散剂具有较高的分散性能。

关键词：聚羧酸系；水煤浆；分散剂；柠檬酸；丙烯酸；聚乙二醇

中图分类号：TQ536 文献标志码：A 文章编号：0253-2336(2011)09-0121-04

Synthesis and Research on Citric Acid Polycarboxylic Dispersant of Coal Water Slurry

ZHANG Guang-hua, HAO Hao, ZHU Jun-feng

(MOE Key Lab of Chemistry and Technology of Light Chemical Assistant, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: With citric acid, acrylic acid, polyethylene glycol as raw materials, the direct esterification method was applied to synthesize the molecule monomer. Taking water as the solvent, taking esterification monomer, sodium p-styrene sulfonate, acrylic acid, allyl polyethylene glycol as the copolymerization monomer, the free-radical polymerization was applied to prepare a new citric acid polycarboxylic dispersant of coal water slurry. The paper had a discussion on the polymerization condition of the dispersant influenced to the performances and had a property analysis on the dispersant. The results showed that when the mixing ratio of esterification monomer, acrylic acid, sodium p-styrene sulfonate, allyl polyethylene glycol was 2: 4: 1: 1 individually, the dosage of the initiator was 2% of the monomer quantity and the polymerization temperature was 75℃, the performances of the dispersant would be best. With the dispersant, when the added quantity was 0.3%, the quality fraction of the coal water slurry was 64% and the viscosity of the coal water slurry was 626 mPa·s, the dispersant would have high dispersion performances.

Key words: polycarboxylic; coal water slurry; dispersant; citric acid; acrylic acid; polyethylene glycol

水煤浆作为一种重要的煤炭加工利用技术受到广泛关注，其中水煤浆分散剂是制浆的关键组成部分。传统的分散剂包括萘系、木质素系、腐植酸系以及其复配产品等^[1-3]。相较于传统的分散剂，聚羧酸系水煤浆分散剂具有环保、高效、结构灵活、适用范围广等优点，并逐渐取代了传统分散剂。基于此，笔者设计合成了一种具有典型梳型结构的聚合物分子^[4-7]。将柠檬酸、丙烯酸与聚乙二醇分步酯化制备大分子单体，并与苯乙烯磺酸钠、丙烯酸、烯丙基聚乙二醇在引发剂的作用下共聚得到聚

羧酸型水煤浆分散剂。这样可将柠檬酸的多个羧基引入侧链，提高分散剂的亲水性和分散性。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器有：250 mL 合成装置一套、电子恒温水浴锅等。主要试剂有：分析纯柠檬酸、丙烯酸(AA)、聚乙二醇(PEG-400)、烯丙基聚乙二醇(APEG-1000)、过硫酸钾、对甲基苯磺酸及对苯二酚；工业纯苯乙烯磺酸钠(SSS)。

收稿日期：2011-03-14 责任编辑：代艳玲

基金项目：陕西省教育厅重点实验室资助项目(2011JS00)

作者简介：张光华(1962—)，男，陕西咸阳人，教授，博士生导师，博士，主要从事水溶性高分子助剂等方面的教学与研究工作。联系人：郝 翯，Tel: 13474686836，E-mail: syxyhh@163.com

1.2 分散剂的合成与分析

1) 大分子单体的合成。将等物质量的 AA、PEG-400 加入到 250 mL 三口圆底烧瓶中，并加入质量分数 2% 的催化剂对甲基苯磺酸和 0.5% 阻聚剂对苯二酚，在 95 ℃ 下的水浴中搅拌反应 2 h 后，投入与 PEG-400 物质量相等的柠檬酸保温反应 2 h，即制得酯化大分子单体。

2) 聚合物的合成。先将 APEG-1000、酯化大分子单体及占体系质量 70% 的去离子水加入三口烧瓶中，加热到 75 ℃，使用滴液漏斗、三口接管将一定量的引发剂过硫酸钾同单体 SSS、AA 滴入三口烧瓶中，滴加 1 h，保温反应 4 h。反应结束后，用质量分数 30% 的 NaOH 水溶液将 pH 调节至 7~9，即制得柠檬酸酯型水煤浆分散剂。

3) 聚合物分析。聚合物提纯后样品采用溴化钾压片法，分子红外光谱分析采用 VECTOR-22 型红外光谱仪。热重分析采用 TG-209 F1 型热失重分析仪，在氮气保护下以 10 ℃/min 的升温速率由室温加热至 600 ℃。

1.3 水煤浆的制备与性能检测

试验采用干法制浆，通过多峰级配试验确定制浆的最佳粒度级配，分散剂用量为水煤浆质量的 0.3%。采用实验室常用的观察法评价水煤浆的稳定性，具体方法为：取少量水煤浆样品，密封于容器中，静置 3 d，然后观察其变化情况，如析水状况，是否发生沉淀，浆体的再生能力，流动性情况等^[8]。根据变化情况将水煤浆稳定性分为 4 个等级。
①一级：表层无析水，底部无明显沉淀产生；
②二级：表层少量析水，底部少量软沉淀；
③三级：表层有析水，底部有软沉淀，密度分布不均，可以搅动；
④四级：表层析水明显，底部有硬沉淀，无法搅动。

2 结果与讨论

2.1 聚合物红外光谱分析

图 1 为聚合物的红外光谱图，波数 3 430 cm⁻¹ 为—OH 的伸缩振动吸收峰；1 726 cm⁻¹ 出现了—COO 中 C=O 双键的伸缩振动峰，说明梳型聚合物分子的侧链含有酯键，酯化大分子单体发生共聚；1 400 cm⁻¹ 为—SO₃H 的吸收峰，说明苯乙烯磺酸钠发生共聚；1 083 cm⁻¹ 为 C—O—C 的伸缩振动峰。分析结果说明试验合成了目标产物。

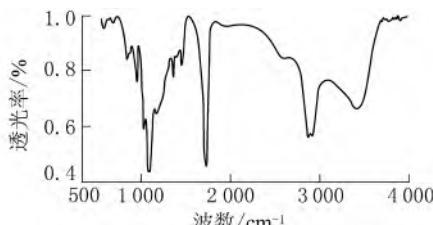


图 1 聚合物红外光谱图

2.2 聚合物热重分析

图 2 为聚合物的热重分析曲线。分散剂在升温速率 10 ℃/min 下的初始分解温度、半分解温度和最快分解温度分别为 81.76 ℃、370.18 ℃ 和 390.18 ℃。在温度较低（小于 81.76 ℃）时，样品的失重率较小，可能是高分子中小分子和微量溶剂的挥发导致。样品的半分解温度为 370.18 ℃、最快分解温度为 390.18 ℃，证明聚合物的热分解温度高，耐热性好，可适用于高温环境。

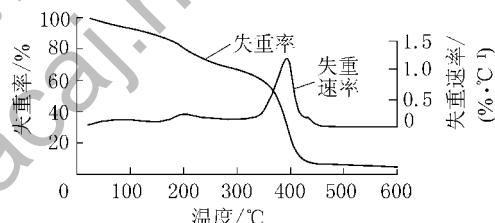


图 2 聚合物热重分析

2.3 聚合物合成的影响因素分析

1) 单体配比对水煤浆表观黏度的影响。控制丙烯酸、苯乙烯磺酸钠和烯丙基聚乙二醇单体物质的量比为 4:1:1，反应温度 75 ℃，引发剂用量为单体质量的 2%，水煤浆质量分数为 64%，改变酯化大分子单体的投入量，考察其对水煤浆表观黏度的影响，如图 3 所示。

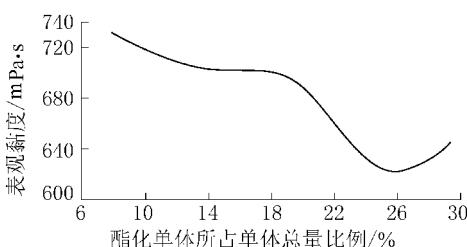


图 3 酯化单体投入量对水煤浆表观黏度的影响

随着酯化单体投入量的增加，含有柠檬酸的侧链发挥作用，酯化侧链上带有多个亲水基团—COO，具有较好的分散性和缓凝效果，所以随着其投入量的增加，水煤浆表观黏度随之降低。投入量过大，则 APEG 的比例相应减小，其长侧链的空

间阻隔作用发挥不明显，使聚合产物分散性变差；投入量过小，APEG 比例相对大，因其相对分子质量较大，在一定程度上影响了聚合反应的充分进行，不利于聚合物生成，影响了水煤浆的表观黏度。所以呈现了先降低后升高的趋势。酯化大分子单体的投入量为单体总量的 25% 时，分散性能最佳。

2) 引发剂过硫酸钾的用量对水煤浆表观黏度的影响。控制酯化大分子单体、AA、SSS 和 APEG 物质的量比为 2: 4: 1: 1，反应温度 75 ℃，水煤浆质量分数 64%，改变引发剂用量，考察其对水煤浆表观黏度的影响，如图 4 所示。图 4 中，随着引发剂用量的增加，水煤浆表观黏度呈现先减小后增大的趋势，在引发剂用量为 2% 时，聚合物的分散性最佳。这是由于反应速度与引发剂用量成正比，若反应体系中引发剂用量过小，则单体不能完全反应，而且因为引发剂在聚合反应中具有调节相对分子质量的作用^[9]，引发剂用量过小导致聚合物相对分子质量偏大，易产生絮凝。引发剂用量过大时，聚合物相对分子质量变小，聚合物分子中的长侧链单元减少，无法发挥其空间阻隔作用，影响分散性。

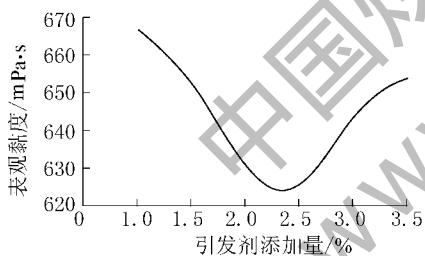


图 4 引发剂添加量对水煤浆表观黏度的影响

3) 聚合温度对水煤浆表观黏度的影响。控制酯化大分子单体、AA、SSS 和 APEG 物质的量比为 2: 4: 1: 1，引发剂用量为单体质量的 2%，反应 4 h，水煤浆质量分数 64%，考察聚合温度对水煤浆表观黏度的影响，如图 5 所示。图 5 中，反应温

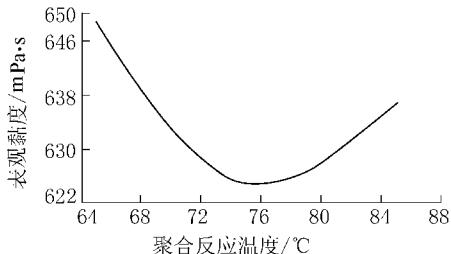


图 5 聚合温度对水煤浆表观黏度的影响

度在 65 ~ 85 ℃ 内，水煤浆表观黏度随反应温度升高呈现先减小后增大的趋势。因为反应温度低导致反应时间延长，单体反应不充分，进而影响聚合物相对分子质量；温度过高将致使引发剂过早消耗完，单体反应不完全，相对分子质量过低，这都会影响聚合物的分散性，因此 75 ℃ 为最佳反应温度。

4) 聚合反应时间对水煤浆表观黏度的影响。控制酯化大分子单体、AA、SSS 和 APEG 物质的量比为 2: 4: 1: 1，引发剂用量为单体质量的 2%，反应温度 75 ℃，引发剂滴加 1 h，水煤浆质量分数 64%。考察聚合反应时间对水煤浆表观黏度的影响，如图 6 所示。图 6 显示，聚合反应时间低于 4 h 会导致单体不能完全反应，从而影响聚合物分散性。4 h 后，反应时间对聚合物分散性影响不明显，因而选择 4 h 为最佳。

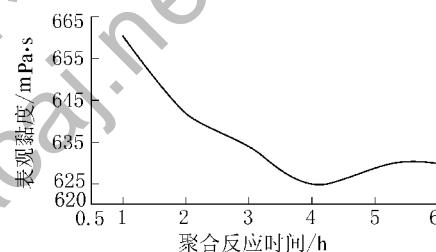


图 6 聚合反应时间对水煤浆表观黏度的影响

2.4 水煤浆电位分析

取柠檬酸酯型分散剂，按不同的添加量制备水煤浆，将水煤浆样品离心 30 min 后取上清液。使用 Zetasizer Nano 电位粒度仪在室温下测量对应的 ζ 电位值。以同样的方法测量未加入柠檬酸的聚羧酸分散剂所制备水煤浆的 ζ 电位值，如图 7 所示。

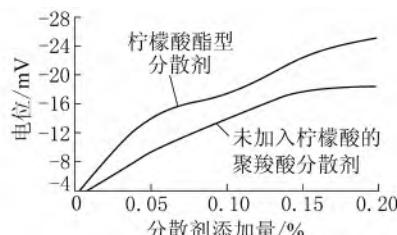


图 7 ζ 电位与分散剂添加量关系

分散剂分子会在煤粒表面形成双电层^[10]，从而产生静电斥力，达到分散煤粒的效果。静电斥力越大，说明分散效果越好。由于柠檬酸具有多个羧基，相较于普通的聚羧酸分散剂，更有效地增强了煤粒间的静电斥力，提高水煤浆的分散性、稳定性。图 7 表明了在不同的分散剂添加量时，用柠檬

酸酯型分散剂制备的水煤浆 ζ 电位值均高于用普通聚羧酸分散剂制备的水煤浆 ζ 电位值。

2.5 水煤浆稳定性检测

分别用萘系、未加入柠檬酸的聚羧酸分散剂和柠檬酸酯型分散剂制备水煤浆，添加量为0.5%，浆体质量分数66%。密封放置7 d，观察水煤浆稳定性状况，其稳定性分别为四级、三级、二级。

由于聚合单体中含有APEG-1000，它多条重而长的侧链伸向水溶液，如同结成了网状结构，将煤粒阻隔开，具有明显的空间位阻效应。同时含柠檬酸的侧链既有产生静电排斥力的基团，又有产生立体排斥力的基团。因而两方面共同作用能对水煤浆起到更为有效的稳定效果。

3 结 论

1) 当AA、PEG与柠檬酸物质的量比为1:1:1，催化剂甲基苯磺酸和阻聚剂对苯二酚的用量分别为单体质量的2%与0.5%，反应温度95℃，反应时间共4 h；大分子单体、AA、SSS与APEG-1000物质的量比为2:4:1，引发剂过硫酸钾用量为单体质量的2%，反应温度75℃，反应时间为5 h时，合成的分散剂性能最佳。

2) 电位分析试验表明，柠檬酸酯型分散剂的多羧基结构能有效增大水煤浆的静电斥力，提高分散性。与传统萘系分散剂相比，试验所合成分散剂

具有稳定性高、环保等优势，在高稳定性水煤浆制备中具有很好的应用前景。

参 考 文 献：

- [1] 宋金梅，朱书全，吴晓华，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.
- [2] 胡学寅，王 好. 新型水煤浆分散剂的合成与应用研究 [J]. 能源技术, 2003, 24 (3): 110-111.
- [3] 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.
- [4] Toshio Kaku , 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.
- [5] 刘治猛，蒋 欣，刘煜平，等. 一类聚羧酸高性能减水剂的设计合成与应用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (8): 95-97.
- [6] 茅晔辉，朱书全，吴晓华，等. 聚羧酸系水煤浆分散剂的合成试验 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2009 (1): 44-48.
- [7] 李崇智，冯乃谦，牛全林，等. 聚羧酸系减水剂结构模型与高性能化分子设计 [J]. 建筑材料学报, 2004, 7 (6): 194-201.
- [8] 支献华. 水煤浆稳定性的影响因素及评定办法 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2001 (1): 38-39.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [10] 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.

(上接第36页)

3 结 语

以中梁山南矿井K₁煤层煤样程序升温试验结果分析为基础，选取CO作为该矿早期预测预报煤自然发火的标志性气体。根据1216_下工作面采空区气样检测数据分析与计算，提出应采用CO绝对生成量和R₂指标相结合的指标体系预测预报采空区煤炭自燃。

参 考 文 献：

- [1] AQ/T 1019—2006，煤层自然发火标志气体色谱分析及指标优选方法 [S].
- [2] 何萍，王飞宇，唐修义，等. 煤氧化过程中气体的形成特征与煤自燃指标气体选择 [J]. 煤炭学报, 1994, 29 (6): 635-643.
- [3] 刘爱华，蔡康旭. 青山矿煤自燃预报标志气体研究 [J]. 煤

炭科学技术, 2006, 34 (7): 11-16.

- [4] 邵 辉，代广龙. 浅析煤炭自燃指标气体的优选与使用 [J]. 煤炭科学技术, 1996, 24 (9): 43-46.
- [5] 肖 昶，王振平，马 研，等. 煤自燃指标气体与特征温度的对应关系研究 [J]. 煤炭科学技术, 2008, 36 (8): 47-51.
- [6] 韦玉沛，李 波. 姚桥煤矿煤炭自燃预测预报指标气体的探索与研究 [J]. 煤炭技术, 2006, 25 (8): 62-64.
- [7] 许延辉，许满贵，徐精彩. 煤自燃火灾指标气体预测预报的几个关键问题探讨 [J]. 矿业安全与环保, 2005, 32 (2): 16-24.
- [8] 戚绪尧，王德明. 预测煤自燃的气体分析法判定指标研究现状 [J/OL]. 中国科技论文网. (2008-12-26) [2011-02-01]. <http://www.kjlw.cn>.
- [9] 王永湘. 利用指标气体预测预报煤矿自燃火灾 [J]. 煤矿安全, 2001, 32 (6): 15-16.
- [10] 仲继仁，李凤泽. 应用格雷哈姆系数进行自然发火点预测预报 [J]. 煤矿安全, 1987, 18 (10): 21-25.