

煤炭加工

氨基磺酸系高效水煤浆添加剂合成与性能研究

王 国 房^{1 2 3 4}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 节能工程技术研究分院,北京 100013; 2. 国家水煤浆工程技术研究中心,北京 100013;
3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013; 4. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

摘 要: 为提高水煤浆添加剂的分散性,降低加入比例,针对神府煤表面性质和结构特点,以对氨基苯磺酸钠、苯酚、甲醛为主要原料进行了三元共缩聚反应研究,探讨了不同合成条件对产物成浆性能的影响,成功合成氨基磺酸系高效水煤浆添加剂。结果表明,最佳合成条件为苯酚、对氨基苯磺酸钠摩尔比为 1.8 : 1,甲醛、对氨基苯磺酸钠+苯酚摩尔比为 1.4 : 1,反应体系 pH 值为 9,反应温度为 85 °C,反应时间为 5 h,添加剂加入比例为 0.15% 时,即可制得浓度为 64% 的神府煤气化水煤浆。

关键词: 氨基磺酸系; 对氨基苯磺酸钠; 苯酚; 水煤浆添加剂; 成浆性

中图分类号: TQ536 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2016)01-0001-04

Synthesis and properties of aminosulfonic high-efficiency coal water slurry additive

WANG Guofang^{1 2 3 4}

(1. Energy Conservation and Engineering Technology Research Institute, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China; 2. National Research Center of Coal Water Slurry Engineering and Technology, Beijing 100013, China;
3. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China; 4. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to improve dispersion of coal water slurry additives, reduce additive amount, amino sulfonic acid series of high efficiency water coal slurry additives was successfully synthesized by copolymerization of three monomers which were sodium p-aminobenzenesulfonate, phenol and formaldehyde according to the surface properties and structure characteristics of Shenfu coal. The effects of different synthesis conditions on the properties of product were studied. The optimum conditions were that $n(\text{phenol}) : n(\text{sodium p-aminobenzenesulfonate})$ was 1.8 : 1, $n(\text{methanal}) : n(\text{phenol+sodium p-aminobenzenesulfonate})$ was 1.4 : 1, the reaction system pH value was 9, the reaction temperature was 85 °C, the reaction time was 5 h. When the additive ratio was 0.15%, the Shenfu coal water slurry for gasification with a concentration of 64% was obtained.

Key words: aminosulfonic; sodium p-aminobenzenesulfonate; phenol; coal water slurry additive; slurryability

0 引 言

我国的能源资源状况是“富煤、贫油、少气”,以煤炭为主要能源的格局在短期内不会改变^[1]。水煤浆是国家洁净煤计划发展中的一项重要技术,其作为洁净燃料和气化原料,一直受到国家及地方政

府部门的重视,经过 30 余年的科技攻关和生产实践,水煤浆技术取得了长足发展,现已进入工业化推广应用阶段^[2]。目前水煤浆应用范围涵盖了电力、石油、冶金、化工、建材轻工等多个行业,我国也将成为世界上水煤浆产能最大、应用行业最广泛、制备技术最为先进的国家^[3]。水煤浆添加剂的作用是改

收稿日期: 2015-10-25; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.01.001

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) 资助项目(2012AA063506)

作者简介: 王国房(1979—),男,河北临城人,副研究员,硕士,现任国家水煤浆工程技术研究中心副主任,研究方向为水煤浆添加剂技术。
E-mail: wgf1004@163.com

引用格式: 王国房. 氨基磺酸系高效水煤浆添加剂合成与性能研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 1-4 9.

WANG Guofang. Synthesis and properties of aminosulfonic high-efficiency coal water slurry additive[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 1-4 9.

变煤粒表面性能,使制得的水煤浆具有高浓度、低黏度和良好的稳定性^[4]。由于煤种间的煤质及表面物理化学性质相差很大,因此添加剂的普遍适应性较差,煤种和添加剂之间具有选择性^[5]。氨基磺酸系添加剂是一种单环芳烃型聚合物,主要由对氨基苯磺酸钠、苯酚和甲醛在碱性条件下加热缩聚而成^[6]。其分子主链由苯基和亚甲基交替链接而成,由极性的亲水官能团和非极性的憎水基两部分组成^[7],所含极性基团主要有磺酸基、氨基、羟基,其分子极性很强,容易以氢键形式与水分子结合,形成稳定的溶剂化水膜^[8]。目前,国内外专家对氨基磺酸系高效减水剂的合成及应用进行了大量研究。孙振平等^[9]以对氨基苯磺酸、苯酚和甲醛等为原料,设计并合成了一种氨基磺酸盐减水剂,研究了不同工艺参数对产物塑化效果的影响规律,与常用的萘系高效减水剂相比,该产物具有更强的分散性。颜世涛等^[10]合成的氨基磺酸盐高效减水剂具有分支较多、疏水基分子段较短等结构特点,与萘系减水剂相比不仅减水率高,

而且合成温度低,工艺简单。王红霞等^[11]通过优化合成工艺,增加减水剂分子中的磺酸基数量,引入了羧基,有效提高了减水剂的分散能力,优化了减水剂的性能,降低了生产成本。由此可见,氨基磺酸系在混凝土减水剂领域的研究及应用已经非常普遍,但其在水煤浆添加剂领域目前还是空白。鉴于此,笔者以对氨基苯磺酸钠、苯酚、甲醛为主要原料,在氨基磺酸系高效减水剂合成工艺的基础上,根据煤粒表面与混凝土表面性质的差异,研究原料摩尔比、体系 pH 值、反应温度和反应时间等合成条件对神府煤成浆性能的影响,确定适宜煤粒性质的最佳合成条件,以期达到提高添加剂分散性,降低药剂加入量及应用成本的目的。

1 试验部分

1.1 试验原料

对氨基苯磺酸钠,工业品,97%;苯酚,分析纯,99.5%;甲醛,工业品,36.5%;NaOH,分析纯。

试验煤种选用神府煤,性质见表1。

表1 神府煤性质分析

Table 1 Analysis results of Shenfu coal

工业分析/%				元素分析/%					$Q_{gr,ad}$	哈氏可磨性
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(S_{t,ad})$	($MJ \cdot kg^{-1}$)	指数 HGI
5.95	6.27	31.86	55.92	71.15	4.21	0.85	11.23	0.34	26.97	58

1.2 试验仪器及方法

合成试验仪器主要包括四口烧瓶、滴液漏斗、回流冷凝管、电动搅拌器、电热恒温水浴锅等,合成装置如图1所示。



图1 合成试验装置

Fig. 1 Synthetic test apparatus

按照设计的试验配比,先称取一定量的蒸馏水加入四口烧瓶中,启动电动搅拌器,调整适当的搅拌速度。将一定量的对氨基苯磺酸钠、苯酚加入烧瓶,搅拌均匀后加入 NaOH,调节 pH 值。将物料加热至

80 °C 后,用恒压滴液漏斗滴加甲醛,甲醛全部加完后在一定温度下保温一段时间,降温后出料。

1.3 成浆性能检测

首先将神府煤破碎至 3 mm 以下,采用分级研磨制浆工艺进行磨粉试验^[12]。粗粉采用棒磨机制备,细粉采用超细磨机制备,粒度分布满足气化水煤浆工艺要求^[13],然后将粗粉、细粉按照一定比例混合,加入一定比例的合成产物搅拌成浆。水煤浆粒度分布见表2。

表2 水煤浆粒度分布

Table 2 Particle size distribution of coal water slurry

粒度/mm	<1.18	<0.83	<0.38	<0.075	<0.045
比例/%	100	98	90	50	38

水煤浆浓度采用 HB43 型快速水分测定仪测定,表观黏度采用 NXS-4C 型水煤浆黏度计测定,流动性采用目测法。

2 结果与讨论

根据相似相溶原理, 添加剂的分子结构、分子量及其分布、官能团种类及含量与煤粒表面具有一定的匹配性和适应性。在初步试验的基础上, 通过单因素试验研究了苯酚量、甲醛量、体系 pH 值、反应温度和反应时间等合成条件对产物分散性的影响。成浆性试验制浆浓度统一设定为 64%, 添加剂加入比例为 0.15% (干添加剂/干煤)。

2.1 苯酚量对成浆性的影响

苯酚与对氨基苯磺酸钠的摩尔比决定了添加剂分子的主体结构 and 官能团数量, 只有比例合适时才具有最佳的分散性。试验研究了苯酚与对氨基苯磺酸钠不同摩尔比时合成的产物对神府煤水煤浆表观黏度的影响, 结果见表 3。

表 3 苯酚量对神府煤成浆性的影响

Table 3 The effects of phenol on Shenfu coal slurryability

$n(\text{苯酚}) : n(\text{对氨基苯磺酸钠})$	表观黏度 / (mPa · s)	流动性
1.2 : 1.0	1213	间断流动
1.5 : 1.0	944	连续流动
1.8 : 1.0	860	连续流动
2.1 : 1.0	925	连续流动
2.4 : 1.0	1083	间断流动

由表 3 可知, 苯酚与对氨基苯磺酸钠摩尔比从 1.2 : 1.0 提高到 2.4 : 1.0 时, 水煤浆的表观黏度先降低后升高, 在 1.8 : 1.0 时达到最低值, 同时流动性也达到最佳状态。因此, 苯酚与对氨基苯磺酸钠的摩尔比为 1.8 : 1.0 时达到最佳。

2.2 甲醛量对成浆性的影响

甲醛作为一种羟甲基化试剂, 在聚合中起到桥梁链接作用, 其用量多少决定了苯酚羟基化的程度及产物的分子量及分布。甲醛用量过少, 无法生成足够的羟甲基, 聚合度过小, 使得产物分散性低。甲醛用量过多, 则可能生成大量的三羟甲基酚, 发生交联反应, 聚合度过大, 反而会降低产物的分散性^[14]。试验研究了甲醛与苯酚+对氨基苯磺酸钠不同摩尔比时合成的产物对神府煤水煤浆表观黏度的影响, 结果见表 4。由表 4 可知, 当 $n(\text{甲醛}) : n(\text{苯酚} + \text{对氨基苯磺酸钠})$ 为 1.4 : 1.0 时, 合成产物对神府煤水煤浆的分散效果最佳, 此时表观黏度最低, 流动性最好。

表 4 甲醛量对神府煤成浆性的影响

Table 4 The effects of formaldehyde on Shenfu coal slurryability

$n(\text{甲醛}) : n(\text{苯酚} + \text{对氨基苯磺酸钠})$	表观黏度 / (mPa · s)	流动性
1.0 : 1.0	1536	间断流动
1.2 : 1.0	1089	间断流动
1.4 : 1.0	875	连续流动
1.6 : 1.0	1011	间断流动
1.8 : 1.0	1312	间断流动

2.3 反应体系 pH 值对成浆性的影响

反应体系 pH 值对添加剂分子的分散性也有较大影响。当反应为弱酸性时, 也可进行羟甲基化反应, 但可能造成羟甲基中间体不足, 使得缩合反应难以进行, 影响产物生成, 从而使产物的分散性较低。随着 pH 值的升高, 产物分散性相应提高, 但超过一定数值, 甲醛易发生歧化反应^[15], 影响羟甲基化的进行。反应体系 pH 值对神府煤成浆性的影响见表 5。由表 5 可知, 反应体系 pH 值为 9 时, 合成产物对神府煤水煤浆的分散效果最佳, 此时表观黏度最低, 流动性最好。

表 5 反应体系 pH 值对神府煤成浆性的影响

Table 5 The effects of pH value on Shenfu coal slurryability

反应体系 pH 值	表观黏度 / (mPa · s)	流动性
6	>1800	不流动
7	1640	间断流动
8	1222	间断流动
9	888	连续流动
10	1256	间断流动

2.4 反应温度对成浆性的影响

反应温度对反应速率及产物分子量都有一定影响, 反应温度对神府煤成浆性的影响见表 6。由表 6 可知, 反应温度较低时, 反应速率小, 反应较慢, 甲醛羟甲基化不充分, 产物分散性较低。随着反应温度的升高, 产物分散性逐步增强。但温度过高时, 常压下反应体系接近沸腾, 不利于反应的控制^[16], 影响产物的分散性。因此, 最适宜的反应温度为 85 °C。

2.5 反应时间对成浆性的影响

添加剂对煤粒的分散性与其相对分子量密切相关, 而缩聚反应产物的相对分子量随反应时间的延长而增加, 同时也可以增加转化率。反应时间

表6 反应温度对神府煤成浆性的影响

Table 6 The effects of reaction temperature on Shenfu coal slurryability

反应温度/℃	表观黏度/(mPa·s)	流动性
75	1436	间断流动
80	1087	间断流动
85	862	连续流动
90	1010	间断流动
95	1390	间断流动

对神府煤成浆性的影响见表7。由表7可知,随着缩聚反应时间的延长,水煤浆的表观黏度逐渐降低,说明产物的分散性逐步增强,但超过5h后表观黏度降低趋势减缓,甚至升高。综合考虑性能和能耗因素,最佳反应时间为5h。

表7 反应时间对神府煤成浆性的影响

Table 7 The effects of reaction time on Shenfu coal slurryability

反应时间/h	表观黏度/(mPa·s)	流动性
3	1522	间断流动
4	1165	间断流动
5	876	连续流动
6	868	连续流动
7	902	连续流动

2.6 不同种类添加剂成浆性对比

为了验证氨基磺酸系水煤浆添加剂的性能优势,不同添加比例条件下,对比分析了氨基磺酸系与市场上常用的萘系添加剂、脂肪族添加剂及改性木质素系添加剂的成浆性,具体见表8。

表8 不同种类添加剂对神府煤成浆性的影响

Table 8 The effects of different kinds of additives on Shenfu coal slurryability

添加剂种类	添加剂比例/%	表观黏度/(mPa·s)	流动性
氨基磺酸系	0.15	850	连续流动
	0.25	792	连续流动
萘系	0.15	1212	间断流动
	0.25	876	连续流动
脂肪族	0.15	1276	间断流动
	0.25	922	连续流动
改性木质素系	0.15	1380	间断流动
	0.25	1007	间断流动

由表8可知,在同等添加比例条件下,氨基磺酸

系的分散性能优于萘系和脂肪族添加剂,明显优于改性木质素系添加剂,氨基磺酸系添加比例为0.15%时分散性能与萘系添加比例为0.25%时相当。表明氨基磺酸系添加剂对神府煤的分散性能优于其他种类的添加剂。

3 结 论

1) 以对氨基苯磺酸钠、苯酚、甲醛为主要原料合成的氨基磺酸系添加剂具有官能团种类丰富、分子极性高、与煤粒表面匹配性强等特点,适宜作为高效水煤浆添加剂。

2) 通过单因素试验法确定最佳合成条件为: n (苯酚): n (对氨基苯磺酸钠)为1.8:1, n (甲醛): n (对氨基苯磺酸钠+苯酚)=1.4:1,反应体系pH值为9,反应温度为85℃,反应时间为5h。

3) 合成的氨基磺酸系高效水煤浆添加剂用于神府煤制浆具有添加比例低、分散性强等特点,性能优于萘系、脂肪族和改性木质素系添加剂,在0.15%添加比例条件下可制得浓度为64%的神府煤气化水煤浆,具有市场推广价值。

参考文献:

- [1] 刘建文,谢雨晴,陈楠. 高效水煤浆制浆燃烧集成技术研制与应用[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(2): 35-39, 44.
Liu Jianwen, Xie yuqing, Chen Nan. Research and application of preparation and combustion technology of efficient coal water mixture [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 35-39, 44.
- [2] 何国锋,詹隆,王燕芳. 水煤浆技术发展与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
He Guofeng, Zhan Long, Wang Yanfang. Development and application of coal water slurry technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [3] 段清兵. 中国水煤浆技术应用现状与发展前景[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(2): 129-133.
Duan Qingbing. Application status and development prospect of coal water slurry technology in China [J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(2): 129-133.
- [4] Mishra S K, Kanungo S B. Factor affecting the preparation of highly concentrated coal-water slurry (HCCWS) [J]. Journal of Scientific and Industrial Research, 2000, 59(10): 765-790.
- [5] 武成利,陈彩静,单婉,等. 分散剂对低阶煤制备高浓度气化水煤浆的影响[J]. 煤炭技术, 2012, 31(10): 220-221, 225.
Wu Chenli, Chen Caijing, Shan Wan, et al. Effects of dispersants on low-rank coal making high-concentration coal water slurry for gasification [J]. Coal Technology, 2012, 31(10): 220-221, 225.

(下转第9页)

参考文献:

- [1] 张荣曾. 水煤浆制浆技术[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 陈训刚. 微光波对水煤浆的成浆性和气化性的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [3] 李珊珊. 精细水煤浆的颗粒孔隙-成浆及燃烧机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [4] 王睿坤, 刘建忠, 胡亚轩, 等. 水煤浆掺混湿污泥对浆体成浆特性的影响[J]. 煤炭学报, 2010, 35(S1): 199-204.
Wang Ruikun, Liu Jianzhong, Hu Yaxuan, et al. Influence of wet sludge on the slurring properties of coal-water slurries[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(S1): 199-204.
- [5] 朱雪丹. 粒度级配对神府煤成浆性能的影响[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 1-3 6.
Zhu Xuedan. Influence of grading size on slurryability of Shenfu coal[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 1-3 6.
- [6] Atesok G, Boylu F, Sirkeci A A, et al. The effect of coal properties on the viscosity of coal-water slurries[J]. Fuel, 2002, 81(14): 1855-1858.
- [7] Kaushal K Tiwari, Sibendra K Basu, Kumaresh C Bit, et al. High-concentration coal-water slurry from Indian coals using newly developed additives[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 85(1): 31-42.
- [8] Mishra S K, Senapati P K, Panda D. Rheological behavior of coal-water slurry[J]. Energy Sources, 2002, 24(2): 159-167.
- [9] 杨建刚. 人工神经网络实用教程[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2001.
- [10] Martin T Hagan, Mohammad B Memhaj. Training feedforward network with the marquardt algorithm[J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1994, 5(6): 989-993.
- [11] 殷春根, 骆仲决, 倪明江, 等. 煤的工业分析至元素分析的BP神经网络预测模型[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(5): 408-414.
Yin Chungeng, Luo Zhongyang, Ni Mingjiang, et al. Relationship between ultimate analysis of any coal and its proximate analysis data[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(5): 408-414.
- [12] Li Yongxin, Li Baoqing. Study on the ultrasonic irradiation of coal water slurry[J]. Fuel, 2000, 79(3/4): 235-241.
- [13] 于敦喜, 徐明厚, 刘小伟, 等. 燃煤可磨性指数的人工神经网络预测[J]. 煤炭技术, 2003, 22(9): 91-93.
Yu Dunxi, Xu Minghou, Liu Xiaowei, et al. Forecast of artificial neural network for burn coal grindability index[J]. Coal Technology, 2003, 22(9): 91-93.
- [6] 张国政, 唐林生, 胡广镇, 等. 氨基磺酸盐高效减水剂概述[J]. 辽宁化工, 2011, 40(4): 408-413.
Zhang Guozheng, Tang Linsheng, Hu Guangzhen, et al. Summary of amino-sulfonate superplasticizer[J]. Liaoning Chemical Industry, 2011, 40(4): 408-413.
- [7] 李宪军, 郝建英, 王芳芳, 等. 氨基系高效减水剂合成工艺的研究综述[J]. 混凝土, 2010(9): 115-117.
Li Xianjun, Hao Jianying, Wang Fangfang, et al. Reviews of synthetic technology of amino-based superplasticizer[J]. Concrete, 2010(9): 115-117.
- [8] 赵群, 王新平, 逢鲁峰. 改性氨基磺酸盐高效减水剂的合成研究[J]. 混凝土, 2012(6): 142-144.
Zhao Qun, Wang Xinping, Pang Lufeng. Modified aminosulfonic-based superplasticizer and synthesizing technology[J]. Concrete, 2012(6): 142-144.
- [9] 孙振平, 蒋正武, 范建东, 等. 氨基磺酸盐高性能减水剂的合成及应用[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 864-870.
Sun Zhenping, Jiang Zhengwu, Fan Jiandong, et al. Development and application of a sulphonated aminophenol based high performance plasticizer[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(7): 864-870.
- [10] 颜世涛, 张云飞, 谢慧东, 等. 氨基磺酸盐高效减水剂的合成优化及应用[J]. 广东化工, 2009, 36(12): 69-71.
Yan Shitao, Zhang Yunfei, Xie Huidong, et al. Research on synthesis and application of aminosulfonic-based superplasticizer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(12): 69-71.
- [11] 王红霞, 王星, 何廷树. 新型氨基磺酸盐高效减水剂的分子设计及机理研究[J]. 混凝土, 2014(1): 87-89.
Wang Hongxia, Wang Xing, He Tingshu. Study on the molecular design and mechanism of a new aminosulfonic acid-based superplasticizer[J]. Concrete, 2014(1): 87-89.
- [12] 段清兵. 分级研磨低阶煤高浓度水煤浆制备技术与应用[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 113-115.
Duan Qingbing. Application of high concentration coal water slurry preparation technology with graded grinding low rank coal[J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(10): 113-115.
- [13] GB/T 31426-2015, 气态水煤浆[S].
- [14] 李强, 刘秋明. 无热源法氨基磺酸盐高效减水剂的研制[J]. 新型建筑材料, 2013(8): 78-80.
Li Qiang, Liu Qiuming. Manufacture of aminosulfonic-based superplasticizer without heat source[J]. New Building Materials, 2013(8): 78-80.
- [15] 张智强, 钱中秋, 丁晓川, 等. 氨基磺酸盐系高性能减水剂的研制[J]. 新型建筑材料, 2006(7): 41-44.
Zhang Zhiqiang, Qian Zhongqiu, Ding Xiaochuan, et al. Development of high performance aminosulfonic acid-based superplasticizer[J]. New Building Materials, 2006(7): 41-44.
- [16] 李崇智, 冯乃谦, 李永德, 等. 高性能减水剂的研究现状与展望[J]. 混凝土与水泥制品, 2001(2): 3-6.
Li Chongzhi, Feng Naiqian, Li Yongde, et al. Research and prospect of high performance superplasticizer[J]. China Concrete and Cement Products, 2001(2): 3-6.