

木质素改性水煤浆添加剂研究现状及发展趋势

曾梅^{1,2} 戴爱军^{1,2} 赵蒙^{1,2} 杜彦学^{1,2} 葛启明^{1,2}

(1. 西安元创化工科技股份有限公司 陕西 西安 710061; 2. 西北化工研究院 陕西 西安 710061)

摘要: 为提高木质素添加剂的稳定性和分散性,采用分离提纯、复配和化学改性对木质素进行改性。论述了 3 种改性方法的应用现状和优缺点,重点分析了氧化、磺化、缩聚、接枝共聚 4 种化学改性法。最后对木质素改性水煤浆添加剂的发展趋势进行展望。结果表明:分离提纯和复配改性无法改变木质素的结构和表面性能,对其在煤粒表面的吸附作用没有影响,且价格较高,缺乏市场竞争力。化学改性通过在木质素分子中引入有利官能团或去掉不利官能团,能从根本上改变分子结构,改善木质素分散性能,制备出性能优良的水煤浆。今后应根据煤种特性差异,深层研究木质素反应特征,采用化学改性技术对木质素结构进行调整,开发更多的化学反应途径,通过控制反应过程,合成一系列不同性能的木质素添加剂,提高木质素的煤种适应性,扩大木质素应用范围。

关键词: 木质素; 水煤浆; 添加剂; 分离提纯; 复配; 化学改性

中图分类号: TQ538; TD849 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)05-0049-04

Research status and development trend of modified lignin additives for coal water mixture

ZENG Mei^{1,2}, DAI Aijun^{1,2}, ZHAO Meng^{1,2}, DU Yanxue^{1,2}, GE Qiming^{1,2}

(1. Xi'an Origin Chemical Technologies Co., Ltd., Xi'an 710061, China;

2. Northwest Research Institute of Chemical Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: To improve the stability and dispersion of lignin additive, the separation, purification, distribution and chemical modification methods were used to modify lignin. Discussed the advantages and disadvantages of the methods, mainly analyzed four chemical modification methods which were oxidation, sulfonation, condensation, graft copolymerization. Finally, the trends of development of lignin modified coal water mixture additives were prospected. The results show that separation-purification technology, compound technology which have no effects on the surface adsorption of coal, can not change the structure and surface properties of lignin. The above two methods also lack market competitiveness because of high cost. The chemical modification method by introducing favorable functional groups or removing unfavorable functional groups in the lignin molecules, changes the molecular structure, improves dispersiveness, and modified product prepares coal water mixture with excellent performance. The reaction characteristics of lignin should be adjusted based on the coal properties. A series of additives can be compounded by controlling the reaction process. So the usable range of lignin can be expanded.

Key words: lignin; coal water mixture; additive; separation-purification; compound technology; chemical modification

0 引言

作为湿法加压气化制取合成气的原料,水煤浆必须具有较高浓度、较低黏度、良好的流动性和稳定性。水煤浆的特性除与煤炭本身性质有关外,还与

添加剂的性能有关,添加剂价格是影响水煤浆成本的第二大因素^[1]。因此研究低成本、同时具有分散性和稳定性的高效水煤浆添加剂是水煤浆添加剂研究的发展趋势。木质素是自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非化石资源,是第二大天然有机物,主

收稿日期: 2014-04-15; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.05.012

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划资助项目(2012KTG04-14)

作者简介: 曾梅(1985—),女,陕西蓝田人,工程师,从事煤化工研究工作。E-mail: zengmeimay@163.com

引用格式: 曾梅,戴爱军,赵蒙,等.木质素改性水煤浆添加剂研究现状及发展趋势[J].洁净煤技术,2014,20(5):49-52.

ZENG Mei, DAI Aijun, ZHAO Meng et al. Research status and development trend of modified lignin additives for coal water mixture [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 49-52.

要来源于造纸废液,其主要成分为木质素磺酸盐^[2]。以木质素为原料制备水煤浆添加剂,可提高再生资源利用率,节约化石能源,降低添加剂成本,但木质素相对分子质量分布不均(从几百到几十万)、结构复杂、功能单一,又受网状分子结构的限制,只能用于制作低品质产品,通过对木质素进行改性可提高其溶解性和分散性,增加使用价值^[3-4]。改性方法主要有分离提纯、复配和化学改性。分离提纯是将木质素中的灰分、糖类物质去除,灰分和糖类物质是影响木质素利用性能的重要因素。提纯方法有强化原料的筛选和净化、生物脱糖、膜分离法、有机溶剂法。复配是采用其他分散剂与木质素复配,弥补木质素应用的不足。化学改性是通过化学反应使木质素的分子质量均一化,改变分子质量分布,引入疏水基团或亲水基团改变分子结构,提高木质素的水溶性和分散性。

1 分离提纯

木质素自身体积较大,不能形成整齐的相界面排列状态,降低界面张力的作用不大,无法形成胶束,但具有强的亲水性和负电性,能吸附在煤粒表面,在阴离子基团和静电斥力的作用下使质点保持稳定的分散状态。木质素的分散效果与分子质量及悬浮体系有关,分子质量为5000~40000的木质素具有良好的分散效果。

邱学青等^[5]采用超滤装置对木质素磺酸钠溶液进行分级,将其分为分子质量<5000、5000~10000、10000~50000、>50000四个级分。分别采用4个级分的木质素磺酸钠进行水煤浆制备研究。结果表明,分子质量为10000~50000的木质素磺酸钠分散降黏效果最好,分子质量大于50000的木质素磺酸钠分散降黏效果与未分级相当,其余2种低分子质量木质素磺酸钠随分子质量降低,分散降黏效果减弱。

木质素经分离提纯可得到不同性能的木质素磺酸盐产物,但成本较高,且木质素磺酸盐结构未改变,对煤粒表面的吸附作用没有影响,制浆效果较差,不宜制备高性能水煤浆添加剂。

2 复配

单一木质素分散剂的分散效果较差,但稳定性较好,与分散性能良好的分散剂复配使用可改善水煤浆性能,降低添加剂成本。

时留新等^[6]将麦草黑液与非离子型表面活性剂复配用作大同煤制备水煤浆的添加剂。与萘系、丙烯酸系添加剂相比,其制得的水煤浆性能更加优良。郭培培等^[7]分别采用实验室合成分散剂SFA、木质素磺酸钠用于宁夏回族自治区羊场湾煤制水煤浆,最大成浆浓度分别为67%和63%,将SFA与木质素磺酸钠以质量比1:2复配制浆,最大成浆浓度为71%,且制得的水煤浆稳定性良好,析水率大幅度降低。

木质素磺酸盐与其他添加剂复配制水煤浆,可提高水煤浆性能,扩大木质素磺酸盐应用范围;但无法改变木质素磺酸盐的结构和表面性能,且复配物价格较高,缺乏市场竞争力。

3 化学改性

木质素的主体结构是苯丙烷,分子中含有羰基、甲氧基、醚键、碳碳双键、醇羟基、酚羟基,可发生多种化学反应。通过在木质素分子中引入有利官能团或去掉不利官能团,能从根本上改变分子结构,从而改善木质素分散性能。常见的化学改性方法有氧化、磺化、缩聚、接枝共聚等。

3.1 氧化

木质素的反应活性较低,活性部位不专一,反应选择性差。通过氧化能使木质素分子质量降低并均一化,氧化过程主要发生烷基侧链氧化、羟基化、脱甲氧基反应。木质素氧化后分子中愈创木基结构增多,紫丁香结构减少,改变了木质素中极性基团和非极性基团比例,提高了木质素在煤粒表面的吸附量,增大了煤粒间的空间位阻效应和静电排斥作用,水煤浆制浆浓度与氧化前相比有所提高,水煤浆流变性和稳定性明显改善。氧化后木质素的酚羟基含量明显增加,增强了木质素的反应活性,有利于进行其他改性反应^[8-9]。

张小丽等^[10]以 H_2O_2 为羟基化试剂, $Fe(OH)_3$ 为催化剂对碱木质素进行羟基化改性,反应温度60℃,反应时间60min, H_2O_2 与木质素质量比为1.2:1,改性后碱木质素的羟基为改性前的2倍。刘晓萍等^[11]先利用 O_3/H_2O_2 氧化麦草碱木质素,再对氧化产物进行高温磺化,随着 H_2O_2 用量的增大,磺酸基含量增加,先氧化有利于磺化反应,且改性后木质素的分散性能明显改善。

3.2 磺化

木质素的溶解度较低,分散性较差,磺化改性

后,亲水基团增多,溶解性增大,表面活性增强。木质素的磺化反应有 3 种:①高温磺化,以 Na_2SO_3 为磺化剂,较高温下(150~200 °C)在其侧链引入磺酸基;②磺甲基化, Na_2SO_3 和甲醛在低温下(50~100 °C)可使碱木质素磺化,即一步磺化;③苯环磺化,在低温下,氧化剂的引发使木质素发生苯环上的磺化反应^[12]。

穆怀珍等^[13]研究碱法蔗渣制浆黑液木质素的低温磺化反应,先将黑液中的木质素提纯,以 Na_2SO_3 为磺化剂, $\text{FeCl}_3/\text{CuSO}_4$ 为催化剂,pH 值为 10.5,反应温度 90 °C,进行磺化反应 5 h,有效提高了木质素的磺化度。敖先权等^[14]认为亲水基(SO_3^{2-})是木质素具有分散作用的关键部位,将提纯后的硫酸盐木质素溶于碱性水溶液,加入 Na_2SO_3 和甲醛,调节 pH 为 11~13,在 50~100 °C 反应 2~3 h,制得磺甲基化木质素,将其用于贵州老鹰山煤矿原煤制浆,水煤浆能满足工业应用要求。

3.3 缩聚

缩聚反应是木质素的重要化学反应之一,是研究木质素应用的重要途径。在碱性催化剂的作用下,木质素结构中的酚型结构会与醛发生缩合反应;在酸性催化剂的作用下,木质素可作为醛与酚发生缩合反应。木质素与甲醛缩合,是木质素应用的重要反应。

杨红波^[15]先采用 H_2O_2 氧化木质素,后加入 Na_2SO_3 进行磺化,再加入甲醛进行缩合反应,制得改性木质素(DCSA)。以 DCSA 为添加剂,研究山西煤、娄底煤、义马煤的成浆性能,结果表明:DCSA 适应煤种广,具有良好的分散性与稳定性,能够制备出性能优良的水煤浆,且性价比较高。张延霖等^[16]采用木质素磺酸钠与十二胺进行曼尼希反应(Mannich 反应),通过与甲醛缩合的方法对木质素磺酸钠进行改性,改性木质素磺酸钠相对分子质量增加,空间位阻作用显著增大,在煤表面的吸附厚度由 25 nm 增至 53 nm,分散作用增强,制浆效果优于木质素磺酸钠。王国房^[17]在 Na_2SO_3 溶液中加入丙酮,在 45 °C 下进行磺化反应 1.5 h,生成 α -羟基磺酸盐,再加入碱木质素水溶液,滴加甲醛在 90 °C 进行缩聚反应 4 h,合成同时具有脂肪族高分子结构和木质素分子特征的水煤浆添加剂,聚合物的分散性能和成本均优于萘系和脂肪族添加剂。

3.4 接枝共聚

木质素与烯类单体在催化剂作用下可发生接枝

共聚反应。李淑琴等^[18]、李凤起等^[19]以 FeSO_4 和 H_2O_2 为引发剂,在 60~70 °C 下,木质素磺酸钠溶液与丙烯酸反应 2 h,制得木质素磺酸钠接枝丙烯酸共聚物。共聚物具有木质素与丙烯酸的综合性能,其分散性和稳定性大幅提高,共聚物中的羧基、磺酸基增强了煤粒的亲水性和空间位阻。与木质素磺酸钠相比,以共聚产物为添加剂制备的大同煤水煤浆浓度提高了 1%~2%,且黏度降低,稳定性增强。宋军旺等^[20]以 3% 过硫酸钾为引发剂,采用木质素磺酸钠与二甲基二烯丙基氯化铵(质量比为 2:1)进行接枝共聚,反应温度 75 °C,反应 4 h,生成两性接枝共聚物。与原木质素磺酸钠相比,接枝共聚物的相对分子质量由 29367 提高至 92697,使用接枝共聚物制得的神华煤水煤浆具有更好的流变性和稳定性。

4 发展趋势

添加剂是影响水煤浆性能的重要因素。目前广泛使用的萘系添加剂分散性能优良,但稳定性较差,受原料来源影响价格较高。木质素主要来源于造纸废液,作为天然可再生资源,通过化学改性生产水煤浆添加剂,不仅可改善环境污染,提高可再生资源的利用,还可节约化石能源,降低添加剂成本,推进水煤浆产业发展,具有重要的经济、社会效益。但目前木质素添加剂还存在分散差,对煤种适应性差等缺点。因此应根据煤种特性差异,更深层研究木质素反应特征,采用化学改性技术对木质素结构进行调整,开发更多的化学反应途径,通过控制反应过程,合成一系列不同性能的木质素添加剂,提高木质素的煤种适应性,扩大木质素应用范围。

5 结 语

在木质素改性方法中,分离提纯和复配改性无法从根本上提高木质素添加剂分散性能,降低木质素添加剂的成本。化学改性可制得具有良好分散性和稳定性的木质素添加剂,可制备出性能优良的水煤浆,性价比较高,因此化学改性是制备高性能、低成本、适应性广的木质素添加剂的有效途径。

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] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] 郭照冰, 吴光国. 水煤浆添加剂的研究现状及发展趋势[J]. 洁

- 净煤技术 2001, 7(1): 32-34.
- [4] 张现林, 刘建秋, 付翠彦, 等. 造纸黑液制备水煤浆添加剂的性能研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(4): 87-90.
- [5] 邱学青, 周明松, 王卫星, 等. 不同分子质量木质素磺酸钠对煤粉分散作用研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 179-183.
- [6] 时留新, 杨益琴. 木质素磺酸盐类水煤浆添加剂的制备[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(6): 30-33.
- [7] 郭培培, 苏华, 卫卫, 等. SAF及其与木质素磺酸钠复配分散剂的性能研究[J]. 应用化工, 2011, 40(10): 1689-1691.
- [8] 吴辉燃, 湛凡更, 钱磊磊. 碱抽提木质素制备磺化木质素的研究[J]. 造纸科学与技术, 2011, 30(5): 27-30.
- [9] 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): 439-442.
- [10] 张小丽, 周益同, 高源, 等. 碱木质素羟基化改性的研究[J]. 现代化工, 2011, 31(S1): 194-196.
- [11] 刘晓萍, 王海燕. 臭氧氧化后麦草碱木质素磺化反应性能的研究[J]. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 68-72.
- [12] 戴财胜, 杨红波. 复合型水煤浆添加剂的合成与性能研究[J]. 煤化工, 2008(1): 41-43.
- [13] 穆怀珍, 黄衍初, 杨问波, 等. 碱法蔗渣制浆黑液木质素磺化反应研究[J]. 环境化学, 2003, 22(4): 377-379.
- [14] 敖先权, 周素华, 曾祥钦. 木质素表面活性剂在水煤浆制备中的应用[J]. 煤炭转化, 2004, 27(3): 45-48.
- [15] 杨红波. 木质素制复合型水煤浆添加剂的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2008.
- [16] 张延霖, 邱学青, 杨东杰. 木质素磺酸钠、改性木质素磺酸钠用作水煤浆添加剂在煤表面吸附膜厚度的测定[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(4): 47-50.
- [17] 王国房. 碱木质素改性制备气化水煤浆添加剂[J]. 煤炭学报, 2013, 38(4): 688-693.
- [18] 李淑琴, 朱书全, 李凤起. 木钠接枝丙烯酸添加剂在水煤浆制备中的应用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2001(2): 24-25.
- [19] 李凤起, 袁瑾, 辛宝玲. 接枝型木质素磺酸钠的制备和应用[J]. 化学工业与工程技术, 2002, 23(3): 1-2.
- [20] 宋军旺, 郭睿, 鹿凯, 等. DMDAAC/木质素磺酸钠接枝共聚物的制备及应用[J]. 纸和造纸, 2012, 31(7): 60-63.

(上接第23页)

内外此类技术的研究、工程实践具有较强的参考价值。同时, 经过试验、运行, 积累了相关的工程数据, 为后续同类设计提供了可借鉴的经验。

2) 随着烟气脱硝、脱硫、脱雾技术的发展, 进入CO₂捕集装置前的烟气参数可达到 $\rho(\text{NO}_x) < 100 \text{ mg/m}^3$ 、 $\rho(\text{SO}_2) < 100 \text{ mg/m}^3$ 、 $\rho(\text{粉尘}) < 20 \text{ mg/m}^3$, 较为纯净的烟气也能缓解目前对CO₂烟气捕集纯化装置造成困扰的腐蚀、能耗、稳定性的问题。

3) 目前, 正在筹划依托胜利发电厂三期600 MW机组的100万t/a CO₂捕集及利用工程的设计论证, 已完成了3种初步设计方案。本项目建成后, 将成为国内最大规模的捕集纯化燃煤烟气CO₂工程。项目拟建成50万~100万t/a CO₂捕集纯化与输送装置, 形成大型燃煤电厂烟气CO₂捕集纯化—

体化工程综合技术, 将为中国碳减排提供宝贵的工程技术经验。

参考文献:

- [1] 黄斌, 刘练波, 许世森, 等. 燃煤电站CO₂捕集与处理技术的现状与发展[J]. 电力设备, 2008, 9(5): 3-6.
- [2] 杨向平, 陆诗建. 回收烟气中CO₂用于强化采油技术进展及可行性分析[J]. 现代化工, 2009, 29(11): 24-27.
- [3] 王福勇, 王宏宇. 注CO₂提高原油采收率技术[J]. 国外石油地质, 1997(2): 56-61.
- [4] 彭松水. 胜利正理庄油田特低渗透油藏CO₂驱气窜规律研究[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(3): 147-149.
- [5] 刘炳成, 李聪, 张建, 等. 燃煤锅炉烟气CO₂捕集系统经济性分析[J]. 热力发电, 2012, 41(8): 9-11.
- [6] 张小刚, 张向涛, 华锦贵, 等. 燃煤电厂烟气CO₂捕集系统腐蚀原因及防护措施[J]. 热力发电, 2011, 40(12): 98-100.

(上接第27页)

- [4] 申宝宏, 刘见中, 赵路正. 煤矿区煤层气产业化发展现状与前景[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(1): 6-10.
- [5] 黄盛初, 刘文革, 赵国泉. 中国煤层气开发利用现状及发展趋势[J]. 中国煤炭, 2009, 35(1): 5-10.
- [6] 王魁军. 矿井瓦斯防治技术优选—瓦斯涌出量预测与抽放[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008: 102-106.
- [7] 陈贵锋. 洁净煤技术产业发展机遇与挑战[J]. 中国能源, 2010, 32(4): 5-8.
- [8] 周娴, 姜凡, 吕元, 等. 煤矿通风瓦斯处理技术的比较和应用前景[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(4): 91-94.
- [9] 高增丽, 高振强, 刘永启, 等. 矿井乏风瓦斯治理利用现状与发展[J]. 冶金能源, 2010, 29(5): 43-45.

- [10] UNEP DTU CDM/JI Pipeline Analysis and Database. CDM Pipeline Overview [EB/OL]. (2014-05-01) [2014-05-21]. <http://www.cdmpipeline.org>.
- [11] 刘文革. 中国煤矿区煤层气CDM项目的开发现状与潜力[J]. 中国能源, 2006, 28(8): 40-42.
- [12] 张子敏. 瓦斯地质学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009: 9-42.
- [13] 秦勇, 袁亮, 胡千庭, 等. 我国煤层气勘探与开发技术现状及发展方向[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 1-6.
- [14] 中国工程院. 我国煤层气开发利用战略研究[R]. 北京: 中国工程院, 2012: 15-18.
- [15] 张群. 关于中国煤矿区煤层气开发的战略思考[J]. 中国煤炭, 2007, 33(11): 9-11.