

褐煤腐植酸磺化改性工艺及表征

吴红运 高丽娟 杨小莹 赵雪飞 杨秀玲

(辽宁科技大学 化工学院 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 为提高腐植酸的亲水性能,对褐煤腐植酸进行磺化改性。以 Na_2SO_3 为磺化剂,以磺化度为考察指标,通过单因素实验和正交实验研究了磺化温度、磺化剂固液比、磺化时间对褐煤磺化腐植酸磺化度的影响,得到褐煤磺化腐植酸最佳制备条件,并通过红外光谱分析和热重分析对褐煤磺化腐植酸性能进行表征。结果表明:磺化温度对褐煤磺化腐植酸磺化度的影响最大,其次为磺化时间,磺化剂固液比影响较小。在磺化温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,磺化剂固液比 2:20,磺化时间 90 min 条件下制备的褐煤磺化腐植酸磺化度为 17.72%。红外光谱表明:褐煤磺化腐植酸含有苯环、羧基、羟基、酚羟基,磺酸基团明显增多,褐煤腐植酸磺化改性成功。热重分析表明:褐煤磺化腐植酸低于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时稳定,大于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生裂解反应;小于 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 裂解反应为吸热过程,大于 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 为放热过程。

关键词: 褐煤;腐植酸;磺化剂;磺化度;正交设计;磺化

中图分类号: TQ536.9; TD849

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2014)06-0042-04

Sulfonation and characterization of lignite humic acid

WU Hongyun, GAO Lijuan, YANG Xiaoying, ZHAO Xuefei, YANG Xiuling

(School of Chemical Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, China)

Abstract: In order to improve the hydrophilicity of humic acid, the lignite humic acid was modified by sulfonated method. Taking Na_2SO_3 as sulfonating agent, sulfonation degree as index, the influence of humic acid-sulfonating agent ratio, reaction time, temperature on acid sulfonation degree was studied through the single factor experiment and orthogonal design method. The authors got the optimum preparation condition, meanwhile, characterized the humic acid through infrared spectrum analysis and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the reaction temperature was the main influencing factor, followed by reaction time, humic acid-sulfonating agent ratio. When the sulfonating agent-humic acid ratio was 2 to 20, the sulfonation temperature was $50\text{ }^\circ\text{C}$, the reaction time was 90 minutes, the sulfonation degree was 17.72%. The IR spectra showed that the modified humic acid contained benzene ring, carboxyl, hydroxyl, phenolic hydroxyl group. Its sulfo groups increased significantly. The TGA showed that the sulfonated humic acid was stable when the temperature was lower than $200\text{ }^\circ\text{C}$, while the temperature was higher than $200\text{ }^\circ\text{C}$, the sulfonated humic acid began to deposit. When the temperature was lower than $330\text{ }^\circ\text{C}$, the deposition was endothermic reaction, otherwise, the deposition was exothermic reaction.

Key words: lignite; humic acid; sulfonating agent; sulfonation degree; orthogonal design; sulfonation

0 引 言

腐植酸因分子中含有羧基、醇羟基、酚羟基、磺酸基、胺基和甲氧基等多种极性官能团而具有亲水性^[1-3]。为增加腐植酸的亲水性能,常对腐植酸进行化学改性,将一些亲水性能强、水化膜较厚

的基团(如 $-\text{SO}_3\text{H}$)通过化学反应引入腐植酸分子上,提高其水溶性^[4]。按照磺化剂分类,磺化方法主要有二氧化硫法、三氧化硫法、硫酸法、亚硫酸钠法、亚硫酸钠-甲醛法等^[5-6]。硫酸法用浓硫酸作磺化剂,硫酸在工艺中不仅是磺化剂,还是溶剂和脱水剂,耗酸量大、二次污染大、废液处理困

收稿日期: 2014-03-22; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.010

基金项目: 辽宁省教育科学规划研究生培养机制改革专项资助项目(lxwb12024); 辽宁科技大学创新创业资助项目(101462013001)

作者简介: 吴红运(1989—),女,辽宁阜蒙人,硕士研究生,从事新型碳材料研究工作。E-mail: wuhongyun1989@163.com。通讯作者: 高丽娟(1962—),女,辽宁绥中人,教授,从事物质的纯化及结构鉴定工作。E-mail: glj62@sina.com

引用格式: 吴红运,高丽娟,杨小莹,等.褐煤腐植酸磺化改性工艺及表征[J].洁净煤技术,2014,20(6):42-45.

WU Hongyun, GAO Lijuan, YANG Xiaoying, et al. Sulfonation and characterization of lignite humic acid[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 42-45.

难;亚硫酸钠法反应条件温和,污染少,但磺化程度弱。郑平^[7]利用亚硫酸钠法和亚硫酸钠-甲醛法将磺酸基引入煤炭腐植酸,得出磺化程度与腐植酸来源和磺化方法有关。腐植酸经磺化后可增加水溶性、耐盐性和重金属离子交换性等,因此,磺化腐植酸具有广阔的应用前景。田玉川等^[8]采用发烟硫酸对腐植酸进行磺化,并以丙烯酸(AA)和磺化腐植酸(SHA)为原料,合成了高SHA含量的AA-SHA共聚物[P(AA-SHA)]吸水树脂。张光华等^[9]研究了合成腐植酸的改性产品,提高了腐植酸在煤浆中的分散性和稳定性。笔者以 Na_2SO_3 、NaOH为磺化剂对褐煤腐植酸进行磺化改性,研究了磺化温度、磺化剂与腐植酸钠溶液的固液比(简称磺化剂固液比)、磺化时间对褐煤磺化腐植酸磺化度的影响,并对制得的褐煤磺化腐植酸产品性能进行表征,为腐植酸的进一步应用提供基础数据。

1 实验条件

1.1 实验原料及仪器

1) 实验原料。褐煤腐植酸(自制)、NaOH、无水 Na_2SO_3 、N,N,N-三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠、溴甲酚绿、溴代麝香草酚兰、浓盐酸,以上实验试剂均为分析纯。

2) 实验仪器。WQF-200傅立叶红外光谱仪,FA204N电子天平,PHS-25型pH计,HH-2数显恒温水浴锅。

1.2 褐煤磺化腐植酸制备

1) 称取0.074~0.178 mm褐煤100 g,用质量分数1.5%的NaOH溶液将其充分溶解;在50℃恒温水浴中磁力搅拌,反应30 min;离心、过滤;滤液用盐酸调节pH值至黑色沉淀物质析出,过滤;滤饼于50℃鼓风机中干燥得到褐煤腐植酸^[1]。

2) 用小烧杯称取褐煤腐植酸20 g,用质量分数

1.5%的NaOH溶液按固液比1:15将褐煤腐植酸溶解,得到腐植酸钠溶液。在一定温度下,向腐植酸钠溶液中加入一定量 Na_2SO_3 反应一段时间,得到褐煤磺化腐植酸钠溶液。

3) 研究磺化温度、磺化剂固液比、磺化时间对褐煤磺化腐植酸磺化度的影响,确定正交实验条件,得到褐煤磺化腐植酸最佳制备条件。

4) 向褐煤磺化腐植酸钠溶液中加入盐酸,调节pH至棕黑色糊状沉淀析出,离心分离,将沉淀物放入50℃鼓风干燥箱中干燥。将含有无机盐杂质的褐煤磺化腐植酸在超声条件下连续洗涤3次脱盐,每次1 h,再次烘干,得到较纯净的褐煤磺化腐植酸。

1.3 褐煤磺化腐植酸磺化度的测定

1) 测定原理。CTAB在浓度较低(0.001 mol/L)时与褐煤磺化腐植酸钠复合,产生导电性较差的无机盐类小离子,溶液导电性下降。当CTAB与褐煤磺化腐植酸钠等物质的量发生反应时,溶液导电性最低;CTAB过量时,随着CTAB的增多,溶液导电能力又增强。利用电导率的这一转折性变化,通过复合作用电导滴定法^[10]测定褐煤磺化腐植酸钠中的一 SO_3Na 的质量分数。

2) 测定方法。取1 g/L褐煤磺化腐植酸钠溶液5 mL置于锥形瓶,加20 mL蒸馏水稀释,用 4.476×10^{-4} mol/L CTAB溶液滴定,用电导率仪测定溶液电导率,直至电导率随滴定液体积变化曲线出现明显转折点,停止滴定。计算褐煤磺化腐植酸的磺化度 $\alpha = 103CV/m \times 100\%$ 。其中,C为CTAB浓度, mol/L; V为转折点CTAB的体积, L; m为褐煤磺化腐植酸钠的质量, g。

2 褐煤磺化腐植酸制备工艺的确定

2.1 单因素实验

磺化温度、磺化剂固液比、磺化时间对褐煤磺化腐植酸磺化度的影响如图1所示。

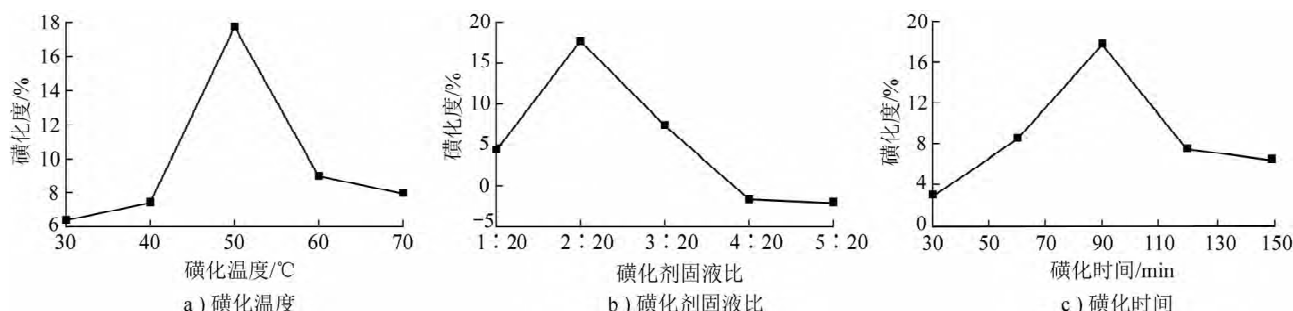


图1 磺化温度、磺化剂固液比、磺化时间对褐煤磺化腐植酸磺化度的影响

由图1可知,随着磺化温度、磺化剂固液比、磺化时间的增加,褐煤磺化腐植酸的磺化度先增大后减小。当磺化温度50℃、磺化剂固液比2:20、磺化时间90min时,褐煤磺化腐植酸磺化度达到最大,之后磺化度急剧下降。当固液比为4:20、5:20时磺化度甚至为负值。原因可能是 Na_2SO_3 不足时,腐植酸未被充分磺化,所以磺化度低,随着 Na_2SO_3 比例的增加,磺化度增加;但当 Na_2SO_3 过量时,产物中过量的 Na_2SO_3 难以彻底分离,残存的 Na_2SO_3 使溶液电导率增大,致使磺化度测定结果偏低。磺化温度较低,磺化时间较短时,褐煤腐植酸磺化反应不充分,磺化度较小;温度过高和时间过长导致褐煤磺化腐植酸热稳定性差,在高温下易分解^[10-11],造成褐煤磺化腐植酸磺化度降低。因此单因素实验确定褐煤腐植酸最佳磺化条件为:磺化温度50℃、磺化剂固液比2:20、磺化时间90min。

2.2 正交实验

在单因素实验基础上,以磺化温度、磺化剂固液比、磺化时间为变量进行三因素三水平正交实验,正交实验设计见表1,正交实验结果见表2。

表1 正交实验设计

水平	A	B	C
	磺化温度/℃	磺化剂固液比	磺化时间/min
1	30	2:20	30
2	50	3:20	90
3	70	4:20	150

表2 正交实验结果

实验编号	A	B	C	磺化度/%
	磺化温度/℃	磺化剂固液比	磺化时间/min	
1	30	2:20	30	4.07
2	30	3:20	90	4.84
3	30	4:20	150	4.33
4	50	2:20	90	17.72
5	50	3:20	150	6.22
6	50	4:20	30	6.39
7	70	2:20	150	9.99
8	70	3:20	30	6.64
9	70	4:20	90	8.96
k_1	4.413	10.593	5.700	
k_2	10.110	5.900	10.507	
k_3	8.530	6.560	6.847	
R	5.687	4.693	4.807	

注: $k_1 \sim k_3$ 分别为各因素各水平下指标的平均值,R为极差

通过比较极差R大小可判断各单因素实验指标的影响程度。由表2可知,各因素对褐煤磺化腐

植酸磺化度影响程度由大到小依次为 $A > C > B$,即磺化温度影响最大,其次为磺化时间,磺化剂固液比影响较小。磺化实验最佳方案为 $A_2B_1C_2$,即褐煤磺化腐植酸最佳制备条件为:磺化温度50℃,磺化剂固液比2:20,磺化时间90min,此时褐煤腐植酸磺化度为17.72%。

3 褐煤腐植酸磺化改性表征

在2.2最佳配比下制备褐煤磺化腐植酸,并对其性质进行表征。

1) 红外光谱分析。褐煤腐植酸和褐煤磺化腐植酸红外光谱分析如图2所示。由图2可知,3429 cm^{-1} 有氢键结合—OH的特征吸收峰,3065 cm^{-1} 有芳环C—H的伸缩振动,1707 cm^{-1} 有羧基和羰基的C=O伸缩振动,1596 cm^{-1} 为芳香性C=C振动峰,1411 cm^{-1} 为羟基—OH振动和酚羟基的C—O振动,1244 cm^{-1} 为羧基中C—O伸缩振动。因此腐植酸为多种官能团通过桥键随机连接的一个或多个稠环芳核组成的天然大分子混合物^[12]。这些活性官能团决定了腐植酸具有很好的弱酸性、亲水性、离子交换性、络合螯合性和吸附性。其中1035 cm^{-1} 处为磺酸基振动峰,振动峰值与改性前相比明显增强,说明褐煤腐植酸磺化改性成功。

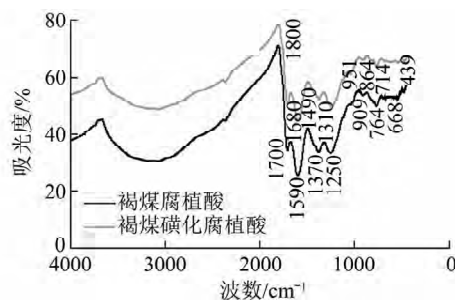


图2 褐煤腐植酸和褐煤磺化腐植酸红外光谱分析

2) 褐煤磺化腐植酸热重分析。褐煤磺化腐植酸热重分析如图3所示。由图3可知,TG曲线有2个快速失重阶段,最后失重变缓趋于稳定。DTG曲

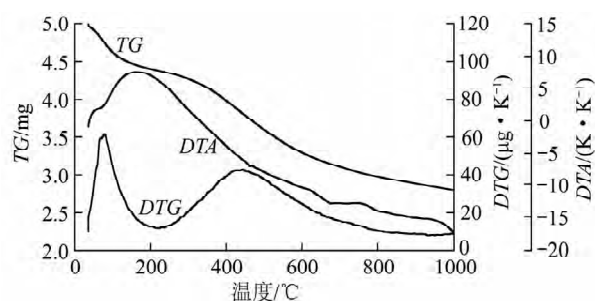


图3 褐煤磺化腐植酸热重分析

线有2个峰,70℃的失重峰为褐煤磺化腐植酸中吸附水分脱除峰,440℃的大峰为稠环芳核结构单元裂解过程^[13-14]。DTA曲线70℃的肩峰是水脱附的吸热过程,170℃的峰代表褐煤磺化腐植酸官能团(羟基、羧基、酚羟基等)脱除过程,330℃后开始放热过程,330℃之前为吸热过程。褐煤磺化腐植酸低于200℃时稳定,大于200℃时发生裂解反应,440℃褐煤磺化腐植酸稠环芳核结构单元裂解速率最大。

4 结 论

1) Na_2SO_3 可以作为褐煤腐植酸磺化剂。在设计参数范围内,对褐煤磺化腐植酸磺化影响程度由大到小分别为:磺化温度、磺化时间、磺化剂固液比。制备褐煤磺化腐植酸最佳工艺条件为:磺化温度50℃,磺化剂固液比2:20,磺化时间90 min,此时褐煤磺化腐植酸磺化度为17.72%。

2) 在最佳工艺条件下制备的褐煤磺化腐植酸含有苯环、羧基、羟基、酚羟基,磺酸基团明显增多,发生了磺化反应。褐煤磺化腐植酸在低于200℃时稳定,大于200℃时发生裂解反应。

参考文献:

[1] 高丽娟,王世强,赵雪飞,等.宁夏石嘴山褐煤腐植酸的提取工艺[J].湖北农业科学,2012,51(22):5168-5170.

[2] 赵振新,朱书全,马名杰,等.中国褐煤的综合优化利用[J].洁净煤技术,2008,14(1):28-31.

[3] 张钊,周霞萍,王杰.复合碱型腐植酸型煤黏结剂的特性研究[J].洁净煤技术,2011,17(1):37-40.

[4] 王高伟,胡光洲,孔倩,等.煤炭腐植酸的基本性能及其工农业应用[J].煤炭技术,2007,26(11):111-114.

[5] 张遵,王旭峰,韩琳,等.磺化反应工艺研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2007,5(1):38-42.

[6] 刘奎,孙淑和,王仙凤.腐植酸磺化度测定方法的研究(I)[J].腐植酸,1990(1):41-45.

[7] 郑平.煤炭腐植酸的磺化[J].腐植酸,1982(3):1-5.

[8] 田玉川,司马义·努尔拉.丙烯酸-磺化腐植酸吸水树脂的合成[J].合成树脂及塑料,2013,30(6):68-73.

[9] 张光华,刘龙,李俊国,等.磺化腐植酸接枝改性共聚物合成及性能研究[J].煤炭转化,2013,36(2):92-96.

[10] 高保娇,吴念,李延斌,等.水溶性高分子链中磺酸盐基团含量的电导滴定测定法[J].高分子学报,2004(4):605-609.

[11] 刘莹,刘政,刘民,等.阜新褐煤中腐植酸的提取[J].光谱实验室,2011,28(5):2036-2039.

[12] Kucerik J, Kovar J, Pekar M. Thermoanalytical investigation of lignite humic acids fractions[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 76(1):55-65.

[13] Nan Zhao, Yintian Zheng, Yizhong Lü. Characterization and three-dimensional structural modeling of humic acid using molecular dynamics[C]//Functions of natural organic matter in changing environment. 杭州:浙江大学出版社,2013:187-189.

[14] 崔英德,黎新明,尹国强,等.绿色高吸水树脂[M].北京:化学工业出版社,2008.

(上接第4页)

参考文献:

[1] 戴和武,谢可玉.褐煤利用技术[M].北京:煤炭工业出版社,1999.

[2] 顾晓愚.低阶煤热力改性提质加工的研究[J].洁净煤技术,2009,15(1):89-92.

[3] 刘建忠,周俊虎,岑可法,等.利用太阳能实现褐煤脱水提质的带式传递干燥系统及方法:中国,201010251124.9[P].2010-08-10.

[4] 王春阳,周国江.褐煤溶剂萃取的基础研究[J].应用能源技术,2007(8):13-14.

[5] 王晓磊,李翔,李志凯.浅谈褐煤干燥成型技术现状[J].煤质技术,2013(2):17-21.

[6] 郭艳玲,胡俊鸽,周文涛,等.日本神户制钢的褐煤提质技术[J].煤化工,2011(4):5-8.

[7] 王纪华,马艳梅,赵宏宇,等.宝日希勒褐煤的热压提质试验研究[J].洁净煤技术,2012,18(3):33-36.

[8] 蒋斌,李胜,高俊荣,等.褐煤干燥技术发展及应用现状[J].洁净煤技术,2011,17(6):69-72.

[9] 朱书全.褐煤提质技术开发现状及分析[J].洁净煤技术,

2011,17(1):1-4.

[10] 曲洋.褐煤干燥技术现状及应用潜力的探讨[J].黑龙江科技信息,2013(1):94-95.

[11] 蒋斌,高俊荣,贾世阳,等.褐煤干燥脱水技术的研究进展[J].干燥技术与设备,2011,9(2):64-68,53.

[12] 王毅,王志青.褐煤水热改质及改质废水催化气化的研究[J].煤炭转化,2012,35(3):28-32.

[13] 鞠春红,张伟君,王志成,等.褐煤热干燥改质后的性能研究[J].化学与黏合,2012,34(1):36-38.

[14] 杨俭,董平,李拥军,等.褐煤水煤浆燃料的试验研究[J].煤炭转化,1996,19(4):68-72.

[15] 刘建忠,虞育杰,罗炉林,等.低阶煤脱水改性新技术研究[C]//第二届全国褐煤干燥、提质技术与产业发展论坛文集.昆明[s.n.]2011.

[16] 黄大军.褐煤微波脱水回收利用初探[J].煤炭工程,2012,44(S2):123-124.

[17] 罗炉林.太阳能干燥褐煤的实验研究[D].杭州:浙江大学,2011:13-49.

[18] 梁永煌,游伟,张卫星.关于我国褐煤提质技术的应用现状及存在问题的解决方案[J].化肥设计,2012,50(6):1-6.