

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



ZHANG Yan-lin

张延霖¹, 邱学青², 杨东杰²

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006;

2. 华南理工大学 化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘 要: 简要介绍了木质素磺酸钠(简称木钠,LS)用作水煤浆添加剂的改性方法及结果,并采用椭圆偏振法测定了木钠及改性木钠(MLS)在光滑的煤表面和载波片表面的吸附膜厚度,定量地对比了添加剂在固体表面吸附的空间位阻作用的大小。通过研究可知:改性木钠的空间位阻作用与木钠相比较,其表面吸附膜厚度增加 1 倍左右,改性木钠的分散作用大大增强;木钠及改性木钠在疏水性和亲水性固体表面的吸附层厚度不同,其分子疏水链段的增加有利于增大其在疏水性(煤)表面的吸附厚度。

关键词: 木质素磺酸钠;吸附膜厚度;椭圆偏振;环境扫描电镜

中图分类号:TQ53

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)04-0047-04

Determination of Adsorption Film Thickness of Lignosulphonate and Modified Lignosulfonate on Coal Surface as Coal-water Slurry Additives

ZHANG Yan-lin¹, QIU Xue-qing², YANG Dong-jie²

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

2. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: It is introduced briefly the modification way and result of lignosulphonate (LS) as coal-water slurry (CWS) additive and determination of the adsorption film thicknesses of the LS and modified lignosulphonate (MLS) on the smooth surface of coal and microscopic slide by the method of elliptical polarization. The size of the space steric hindrance between LS and MLS adsorbing on the solid surface were quantitatively compared. Results showed that the adsorption film thickness of MLS is doubled compared to LS. The thicknesses are different on the lyophobic surface and hydrophilic surface. It is favorable for the increase of the adsorption film thickness by increasing the lyophobic chain. The determination of adsorption film thickness verifies the validity of the modification result.

Key words: lignosulphonate; adsorption film thickness; elliptical polarization; ESEM

木质素磺酸盐价格低廉、来源丰富,是新型燃料水煤浆的一类主要添加剂^[1]。木质素磺酸盐能对表面积很大的煤颗粒进行较好的分散,其作用力主要为离子间的静电排斥力、空间位阻作用。在不改变木质素磺酸盐阴、阳离子官能团的情况下,空间位阻的变化对添加剂在煤表面的分散有较大的影响^[2]。当煤粒表面吸附了木质素磺酸盐表面活性剂后,颗粒间的相互靠近会引起木质素磺酸盐大分子的相互穿插和渗透,引起体系内熵焓值的变化。如果熵焓相互作用对体系的自由能贡献为正值,则粒子相互排斥,起稳定性的保护作用;若自由能贡献为负值,吸附层会促进粒子的团聚。目前对添加剂的作用效果测定主要采用煤粉、添加剂和水混合制浆后测定浆体的黏度(或流变性能)的方法,不失为一种方便快捷的方法,但国内外对制浆性能和添加剂与煤表面作用关系的研究较少。Miodrag 等^[3]利用近场扫描光

收稿日期:2007-02-27

基金项目:广东省科技计划项目资助(2003A3030102)

作者简介:张延霖(1975-),男,山东烟台人,讲师,博士,主要从事精细化学工程和木质素可再生资源方面的研究;

E-mail: zhangyl@scnu.edu.cn

学显微镜研究了溶液中木质素的结构,并指出:木质素球形结构的尺寸大约为 $10 \sim 1\,000$ nm,且分布在一个较窄的范围内;球体具有洋葱式的结构,球体内部充满着溶剂和空气。但这只是对木质素在水溶液中聚集状态的研究。黄仁 and 等^[4-5]曾用 X 射线光电子能谱(XPS)加氩离子刻蚀的方法,对分散剂在吸附前后不同刻蚀时间煤表面的特征元素进行了分析,并通过特征元素的价态、能量和相对峰面积变化情况来判断吸附膜的厚度。该方法具有一定的实用性,但其需使用加氩离子刻蚀的方法,具有一定的技术难度,且受到设备昂贵的限制,故应用上具有一定的局限性。木质素磺酸钠(木钠)作为水煤浆添加剂性能较一般,难以达到优良的分散要求,作者介绍了木钠改性的基本方法和结果,并在此基础上,采用椭圆偏振法来测定煤颗粒表面吸附添加剂后的吸附膜的厚度,可以定量地判断煤颗粒间空间位阻作用的大小。作为对比,实验还测定了木钠改性前后在亲水性的载波片表面吸附膜厚度。

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 木质素磺酸钠(LS) 广州造纸有限公司提供,来自于马尾松木片酸性亚硫酸氢钙制浆废液。

1.1.2 贵州煤 茂名热电厂提供,产于贵州盘江。煤质特征如下:制浆用煤空气干燥基水分为 1.08% ;煤样的干燥基灰分为 9.21% ;煤样的干燥无灰基挥发分为 30.98% ;煤样中固定碳、氢和硫元素的质量分数分别为 85.06% 、 4.27% 和 0.46% ,烟煤的黏结指数为 87% ,煤样的可磨性指数为 82 。

1.1.3 仪器 椭圆偏振仪:HST-1 多功能智能椭圆偏厚仪;凝胶渗透色谱:Waters 1515 Isocratic HPLP pump/Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector 凝胶色谱仪,流动相为 0.10 mol/L 的 NaNO_3 溶液,流速为 0.50 mL/min,标准物质为聚苯乙烯磺酸钠;环境扫描电镜(ESEM):Philips 公司 XL30-ESEM 环境扫描电镜。

1.2 原理和方法

1.2.1 吸附膜厚度测定原理 吸附膜厚度测定的原理见文献[6]。

1.2.2 吸附膜厚度测定的方法 选取大块精煤加压、切片、磨光成厚 $1 \sim 2$ mm, 6 cm \times 4 cm 的薄片,然后置于与制浆质量浓度相同(800 mg/L)的分散剂溶液中浸泡,分散剂在煤表面吸附 10 h 后,取出煤薄片,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥后放入干燥器内待测。洁净的载波片吸附添加剂后吸附膜的测定方法同煤薄片。

1.2.3 环境扫描电镜的测定 测定方法见文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 木钠改性方法及结果

实验采用木钠与十二胺进行 Mannich 反应和与甲醛缩合的方法对木钠进行改性,增加了疏水性官能团十二胺基和木钠的相对分子质量(M_r),得到的改性木钠(MLS)和木钠(LS)的 IR 谱图、ESEM 及 M_r 分别如图 1~2 和表 1 所示。从图 1(b)的红外光谱图的 3384 、 1464 和 1082 cm^{-1} 峰可以看出十二胺已接到了木钠分子上, 3384 cm^{-1} 峰是仲胺脂肪族的吸收峰, 1464 cm^{-1} 峰是仲胺的 $\delta_{\text{N-H}}$ 振动, 1082 cm^{-1} 峰是脂肪族胺 $\delta_{\text{C-N}}$ 的吸收峰。

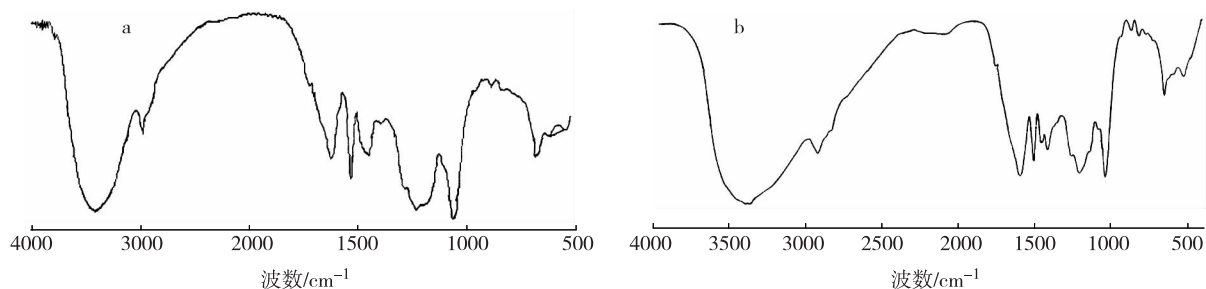


图 1 木钠(a)、改性木钠(b) IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of LS (a) and MLS (b)

图2中ESEM图显示了木质素磺酸盐聚合物的近球形组织结构,并伴有少量的胶体簇状结构,属于Miodrag Micic^[3]所描述的第三层结构。球形结构由于结合了不同数量的超分子,球体大小不尽相同,但基本上都在300~500 nm范围内。从图中可明显看出改性木钠球形结构更加分散,簇状结构明显减少,这种较均匀分散状态的存在,对于分子的吸附非常有利,不仅可以加快向煤颗粒表面的移动速度,而且在吸附后能够在煤表面呈较为密集的排布,这对于提高吸附效率、增加吸附量、改善煤表面的疏水性极为有利。通过表1对比可看出,改性木钠比木钠 M_r 有较大的增加,重均相对分子质量(M_w)从10 784增加到14 875,数均相对分子质量(M_n)从2 881增加到3 248,黏均相对分子质量(M_v), Z 均相对分子质量(M_z), $Z+1$ 均相对分子质量(M_{z+1})均有改变。

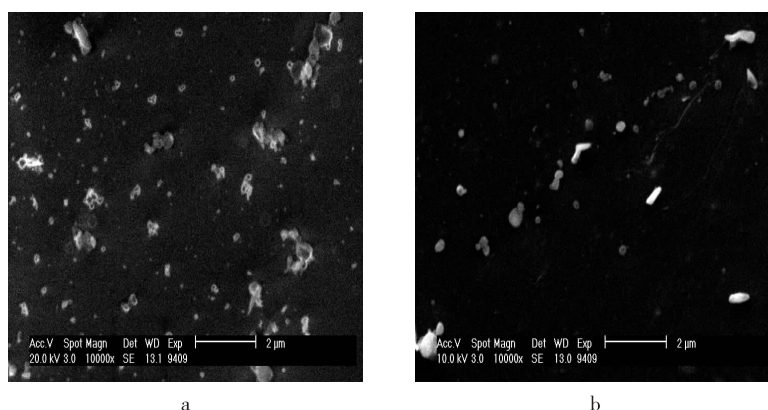


图2 木钠(a)及改性木钠(b)在溶液中的ESEM图

Fig.2 ESEM of LS (a) and MLS (b) in aqueous solution

表1 木钠与改性木钠的 M_r 对比

Table 1 Comparison of M_r between LS and MLS

名称 items	M_n	M_w	M_v	M_z	M_{z+1}	多分散性指数 multidispersity
木钠 LS	2881	10784	10409	24293	37718	3.743
改性木钠 MLS	3248	14875	14848	36430	58564	4.579

2.2 煤表面及载波片表面的折射率

实验用椭圆偏振仪分别测定了煤表面及载波片表面的折射率,测定结果列入表2(入射角 70° ,波长635.0 nm)。

表2 煤薄片及载波片表面折射率的测定¹⁾

Table 2 Measurements of refractive indices of coal surface and glass surface

样品 samples No.	$P_1/^\circ$	$A_1/^\circ$	$P_2/^\circ$	$A_2/^\circ$	$\psi/^\circ$	$\Delta/^\circ$	表面折射率实部 real part	虚部 imaginary part
煤表面 coal surface 1 [#]	38.57	166.52	128.38	15.25	14.07	12.60	1.82	-0.16
煤表面 coal surface 2 [#]	38.77	166.51	129.10	15.26	14.08	12.13	1.82	-0.15
载波片表面 glass surface 3 [#]	134.40	21.46	42.80	159.39	20.74	2.80	1.50	-0.04
载波片表面 glass surface 4 [#]	134.53	21.43	42.75	159.33	20.75	2.72	1.50	-0.04

1) P_1 、 P_2 为起偏角 angle of starting polarization; A_1 、 A_2 为检偏角 angle of detecting polarization; ψ 和 Δ 为描述光波反射时偏振态变化的参数 polarization condition variable parameters; 下同 same as in following tables

煤表面经过一定程度的加压切片打磨后,表面变得较光滑,上述测定结果也证明了这一点。同一表面的两次测定结果(煤表面分别为1[#],2[#];载波片表面分别为3[#],4[#])表明各表面较均匀,表面之间无异常变化,因此可保证测定结果的可靠性及准确性。

2.3 木钠及改性木钠在煤表面的吸附膜厚度测定

改性过程中通过 Mannich 反应和缩合反应并没有引入离子基团,因此静电排斥作用力改变不大,这已得到证实^[2]。由于木钠与改性木钠在煤表面的吸附均为单分子层吸附^[2,8],改性木钠的制浆效果要好于木钠主要在于改性木钠 M_r 增大带来的空间位阻作用的显著增大。通过表3可以看出,木钠及改性木钠在煤表面的吸附层厚度由25 nm增加到53 nm,增大约1倍左右,使得其分散能力得到较大提高。

表3 木钠及改性木钠在煤薄片表面的吸附层厚度

Table 3 Adsorption layer thickness formed by LS and MLS adsorbing on coal surface

样品 samples	$P_1/^\circ$	$A_1/^\circ$	$P_2/^\circ$	$A_2/^\circ$	$\psi/^\circ$	$\Delta/^\circ$	表面折射率实部 real part	直径/nm diameter
SL 1	35.00	162.94	125.74	17.38	16.92	19.25	1.60	25.2
SL 2	36.04	163.28	126.21	17.53	16.83	17.74	1.64	25.4
MLS 1	37.59	160.15	130.31	20.45	19.85	12.10	1.67	53.3
MLS 2	38.77	166.51	129.10	15.26	14.08	12.13	1.82	54.2

2.4 木钠及改性木钠在载波片表面的吸附膜厚度测定

为了解固体表面性质的差异对木钠及改性木钠添加剂在固体表面吸附的影响,实验测定了木钠及改性木钠在洁净的载波片表面(亲水性)的吸附层厚度如表4所示。

表4 木钠及改性木钠在载波片表面的吸附层厚度

Table 4 Adsorption layer thickness formed by LS and MLS adsorbing on glass surface

样品 samples	$P_1/^\circ$	$A_1/^\circ$	$P_2/^\circ$	$A_2/^\circ$	$\psi/^\circ$	$\Delta/^\circ$	表面折射率实部 real part	直径/nm diameter
SL 1	41.64	160.37	132.66	20.78	19.90	5.87	1.60	22.6
SL 2	134.17	21.25	43.28	159.70	20.48	2.25	1.66	21.5
MLS 1	137.25	21.49	44.87	159.34	20.78	357.88	1.57	40.3
MLS 2	38.77	166.51	129.10	15.26	14.08	12.13	1.55	45.8

由表4可看出,改性木钠在载波片表面的吸附膜厚度大于木钠。但与添加剂在煤薄片的厚度比较,其在载波片表面的厚度相对要小一些,这是由固体表面的亲疏水性性质差异引起的。玻璃表面含有比煤表面多的一OH极性化学键可与木钠大分子中的亲水基—OH和—SO₃²⁻有较强的相互作用,使木钠分子有被拉到表面的趋势,引起其吸附层厚度相对减少,而煤的疏水表面与木钠大分子的作用主要表现为范德华力的吸附作用及少量的化学吸附作用。通过两者的对比,也从另一方面说明木钠改性中引入疏水性官能团的必要性。

由于实验采用的是干法测定,所以测定数值与木质素在溶液中观测到的尺寸不同,但该测定结果仍然具有一定的意义。在溶液中,木钠及改性木钠在固体表面形成的吸附层厚度使得颗粒表面间的作用力超过范德华引力的作用范围50~100 nm,所以可满足分散的要求。

3 结论

3.1 改性木质素磺酸钠(MLS)较木质素磺酸钠(LS)在煤表面的吸附层厚度增加了约1倍左右,空间位阻作用大大提高,改性木钠的分散作用也大大增强。

3.2 添加剂在疏水性和亲水性固体表面的吸附层厚度不同,添加剂分子上疏水链段的增加有利于增加其在疏水性表面的吸附膜厚度。

3.3 在保证测定介质表面平整光滑的前提下,椭圆偏振法不失为测定吸附膜厚度的一种简单易行的方法。

参考文献:

- [1]周明松,邱学青,杨东杰,等.不同来源木质素磺酸钠的结构特征及用作水煤浆分散剂[J].化工学报,2006,57(10):2445-2449.
- [2]张延霖.木质素磺酸盐用作水煤浆添加剂的性能及其分散稳定机理研究[D].广州:华南理工大学工学博士学位论文,2005.
- [3]MIODRAG M, KSENJICA R, MILORAD J, et al. Study of the lignin compound supramolecular structure by combination of near-field scanning optical microscopy and atomic force microscopy[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerface, 2004, 34: 33-40.
- [4]黄仁和,刘泽常,曾凡.水煤浆分散剂制浆性能和物化性能的研究[J].洁净与空调技术,1996,2(1):44-47.
- [5]黄仁和,曾凡.煤对CWM分散剂吸附性能的研究[J].煤炭转化,1997,20(1):59-65.
- [6]陈篮,周岩.膜厚度测量的椭圆偏振法原理分析[J].大学物理实验,1999,12(3):10-13.
- [7]李春艳. ESEM高温环境的创建及其应用[D].天津:天津大学工学硕士学位论文,2002.
- [8]张延霖,邱学青,王卫星,等.木质素磺酸盐在煤-水界面的吸附性能[J].华南理工大学学报:自然科学版,2005,33(6):50-54.