

功能材料

软膜型煤炭阻燃抑尘剂的微波合成及其应用

陈 功, 来水利*, 李晨辉, 杨 欣

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 以环氧树脂 E-51、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸 (MAA)、苯乙烯 (St)、植酸等为原料, $K_2S_2O_8$ 和 $NaHSO_3$ 为引发剂, 烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠 (MS-1) 和辛基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 为乳化剂, 在微波辅助下, 合成了一种高分子阻燃抑尘剂乳液。采用 FTIR、SEM、TGA 等产品进行了结构表征和应用性能测试。结果表明, 在 $m(BA) : m(St) = 2 : 1$, 引发剂用量为 0.6% (以单体的总质量为基准, 下同), 乳化剂用量为 6%, $m(MS-1) : m(OP-10) = 2 : 3$, E-51 用量为 6%, 植酸用量为 2%, 微波功率 100 W, 微波辐射时间 90 min 条件下, 所合成的乳液稳定, 粒径分布均匀, 成膜柔软。喷洒阻燃抑尘剂的煤样相较于喷洒水的煤样的失水率、风蚀损失率、振荡损失率、CO 质量浓度分别减小了 47.7%、96.6%、96.0%、67.5%。

关键词: 环氧树脂; 苯丙乳液; 微波; 阻燃性; 抑尘剂; 功能材料

中图分类号: TQ314.2; TP714.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2020) 05-0947-09

Microwave synthesis and application of soft film flame retardant dust suppressant for coal

CHEN Gong, LAI Shuili*, LI Chenhui, YANG Xin

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Under the microwave, a kind of polymer flame retardant dust suppressant was synthesized by using epoxy resin (E-51), butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA), styrene (St), phytic acid as raw materials, $K_2S_2O_8$ and $NaHSO_3$ as initiator, alkyl phenol ether sulfosuccinate (MS-1) and octylphenolpolyoxyethylene ether (OP-10) as emulsifier. FTIR, SEM and TGA were used to characterize the product structure and test its application performance. The results showed that under the conditions of $m(BA) : m(St) = 2 : 1$, initiator dosage 0.6% (based on the total mass of monomers, the same below), emulsifier dosage 6%, $m(MS-1) : m(OP-10) = 2 : 3$, E-51 dosage 6%, phytic acid dosage 2%, microwave power 100 W, microwave irradiation time 90 min, the synthesized emulsion was stable with a uniform particle size distribution, and the film formation was soft. The pulverized coal sprayed with the flame retardant dust suppressant exhibited better properties than that sprayed with water. The water loss rate, wind erosion loss rate, oscillation loss rate, and mass concentration of CO decreased by 47.7%, 96.6%, 96.0%, and 67.5%, respectively.

Key words: epoxy resin; styrene acrylic emulsion; microwave; flame retardancy; dust suppressant; functional materials

中国是煤炭资源消耗大国, 在煤炭的开采、运输、储存、燃烧过程中会产生大量的粉尘, 不仅会造成煤炭资源的严重浪费, 还会给周围的环境造成

较大的污染, 过量的煤尘还会引起粉尘爆炸, 给人们的生命安全带来威胁^[1-3]。同时, 煤炭的自然在煤炭的开采和储存中也一直威胁着作业人员的生命和采掘设

收稿日期: 2019-10-16; 定用日期: 2020-02-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190982

基金项目: 西安市科技计划项目 (2017138SF/WM032)

作者简介: 陈功 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 2531222500@qq.com。联系人: 来水利 (1965—), 男, 教授, E-mail: lsl25206@163.com。

备的安全,造成大量的经济损失和资源的浪费^[4-6]。

随着抑尘技术的不断发展,化学抑尘剂由于抑尘效果显著、经济实用而越来越受到欢迎。传统抑尘剂按照抑尘机理可以分为四大类:润湿型、粘结型、凝聚型、复合型抑尘剂。GONZALEZ 等^[7]利用六水合氯化镁的吸湿性得到一种抑尘剂,有效控制了采矿道路上的粉尘排放。MEDEIROS 等^[8]使用生物柴油的副产品甘油在 140 °C 条件下强酸催化制备出一种抑尘剂,可以防止颗粒物进入大气。近年来,化学抑尘剂逐渐向绿色环保、廉价高效、适用广泛、多功能型等方向发展^[9-10]。JIN 等^[11]以大豆分离蛋白(SPI)为主要原料,在羧甲基纤维素钠及硅酸钠和其他助剂中,利用十二烷基硫酸钠(SDS)修饰 SPI 得到 SDS-SPI 煤尘抑制剂,抑尘效率可以达到 93.47%。VITOLINA 等^[12]利用木材加工废水中的木质纤维素研制出了一种环保抑尘剂,在 18 m/s 风吹蚀下,沙土损失率仅为 3% 左右。微波合成技术因具有反应时间短、加热均匀等特点,近年来得到了快速发展和广泛应用^[13-15]。目前,苯丙乳液研究已有很多,但应用于阻燃抑尘剂的报道较少。中国具有阻燃效果的抑尘产品较少,在煤炭储运中大多将抑尘剂与阻燃剂复配使用或依赖进口,成本高昂。且如今市场上硬壳型抑尘剂应用较多,抗压能力差,产品喷洒后固化层比较脆,受到运输中振荡和风力后容易碎裂,从而失去抑尘效果。

针对以上问题,本文采用微波聚合法利用环氧树脂优良的力学性能、粘结性能及植酸良好的阻燃性能增强改性苯丙乳液制得一种阻燃抑尘剂乳液,该产品不仅可以应用于解决煤炭储运中的粉尘污染和煤炭自燃问题,而且可以给建筑防火涂料、纸张阻燃助剂等领域提供参考思路。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

环氧树脂 E-51,工业级,巴陵石化有限责任公司;丙烯酸丁酯(BA)、K₂S₂O₈、NaHSO₃、NaHCO₃, AR,天津大茂化学试剂厂;甲基丙烯酸(MAA)、

四丁基溴化铵(TBAB), AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;苯乙烯(St), AR,天津福晨化学试剂厂;辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10,化学纯)、烷基酚醚磺基琥珀酸酯钠(MS-1,化学纯)、植酸(食品级),山东优索化工科技有限公司;市售抑尘剂,工业级,河北任丘双成化工产品厂。

UWave-1000 型微波反应仪,上海新仪微波化学科技有限公司;VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 BRUKER 公司;S4800 型场发射扫描电镜(SEM),日本理学株式会社;TGA Q500 型热重分析仪(TGA),美国 TA 公司;NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪(DLS),英国 Malvern 公司;ADKS-1 型 CO 气体检测仪,常州爱德克斯仪器仪表有限公司;NDJ-1 型旋转黏度计,上海精密科学仪器厂;HY-4 型调速多用振荡器,国华电器有限公司;ADKS-1 型气体检测报警器,艾科思电子科技(常州)有限公司。

1.2 软膜型阻燃抑尘剂的合成

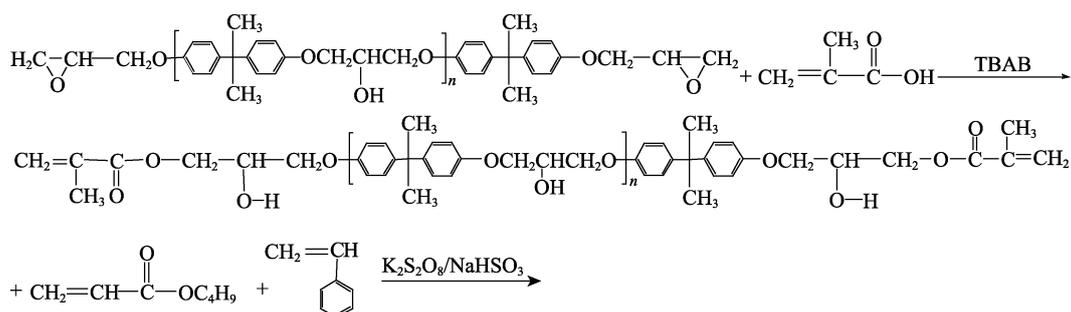
预聚体的制备:称量 3.0 g 环氧树脂 E-51、0.009 g TBAB、10.0 g BA、1.3 g MAA 加入三口烧瓶中,放入油浴锅升温至 110 °C,搅拌 2.5 h,待冷却后取出备用。

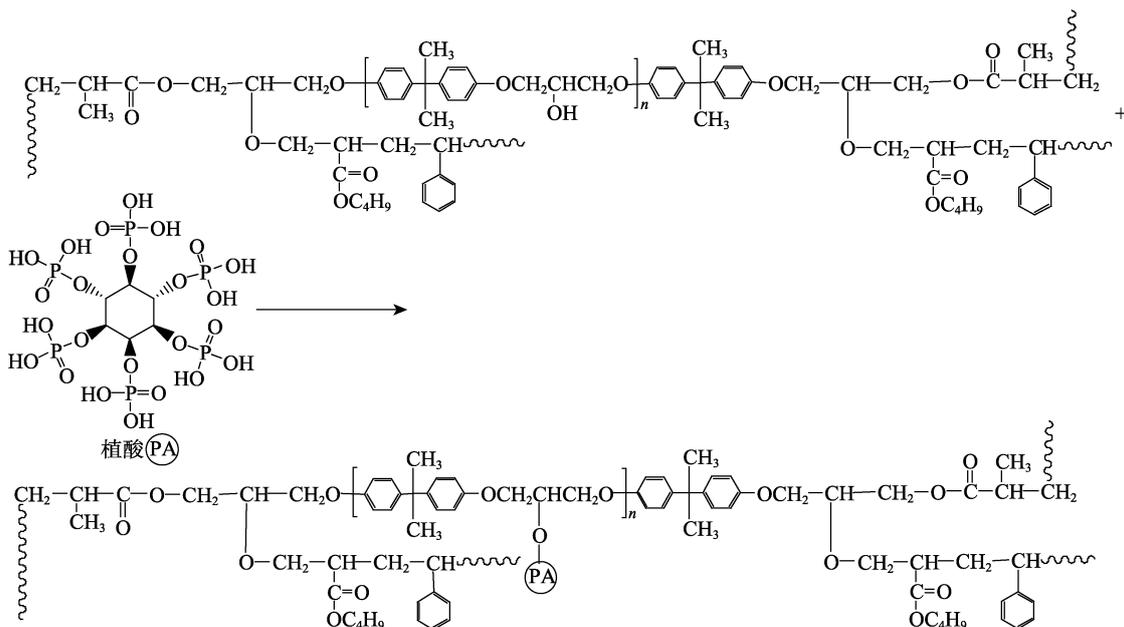
预乳化:另取一只三口烧瓶依次加入 1.22 g OP-10、0.87 g MS-1、1.70 g NaHCO₃、0.31 g K₂S₂O₈、0.18 g NaHSO₃,然后加入 63 g 去离子水;在恒压漏斗中加入 0.62 g MAA、27.50 g BA、10.00 g St 和第一步预聚体,在高速搅拌下滴加 10 min,完成后再搅拌 20 min。

种子乳液制备:取 1/3 预乳化液加入三口烧瓶中,再加入磁子继续进行搅拌。在 N₂ 保护下先通过 500 W 微波辐射 1 min,使其快速达到引发温度(80 °C),然后以 100 W 的微波辐射 10 min。

微波合成:将剩余预乳化液和植酸加入三口烧瓶中,在微波功率 100 W,80 °C 条件下反应 90 min。反应结束后,降温至 40 °C 出料,得白色泛蓝光阻燃抑尘剂乳液。

反应路线如下所示^[16-18]。





1.3 阻燃抑尘剂使用方法

在煤炭开采、储存、运输前, 将阻燃抑尘剂乳液用水稀释 100 倍后, 使用逐层喷雾法或者分层注入法^[19]应用到煤炭开采、储存、运输过程中。

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 FTIR 分析

将所制抑尘剂乳液使用无水乙醇充分洗涤、抽滤, 然后用丙酮溶解, 放入索氏提取器回流提纯 12 h 再抽滤, 真空干燥 12 h 得提纯后产物。将提纯产物 KBr 压片制备样品, 使用红外光谱仪测得 FTIR 谱图。

1.4.2 TG 分析

将提纯后样品充分干燥, 在热重分析仪中以 10 °C/min 升温至 600 °C, 得 TG 分析曲线。

1.4.3 粒径及粒径分布测试

将抑尘剂乳液稀释 1000 倍, 用纳米粒度表面电位分析仪测其粒径及粒径分布^[20]。

1.4.4 SEM 测试

使用 SEM 在加速电压 5 kV 下分别观察喷洒阻燃抑尘剂与水的煤粉在 80 °C 充分干燥之后的表面形貌。

1.4.5 单体转化率测试

单体转化率通过公式 (1) 计算。

$$E/\% = (M \times \omega - M_1) / M_2 \times 100 \quad (1)$$

式中: E 为单体转化率 (单体为 E-51、MAA、BA、St、植酸), %; M 为乳液总质量, g; ω 为乳液固含量, %; M_1 为助剂质量 (助剂为引发剂、乳化剂、pH 缓冲剂、TBAB), g; M_2 为单体总质量, g。

1.4.6 钙离子稳定性测试

根据 GB/T 20623—2006^[21]测试乳液钙离子稳定性。

1.4.7 成膜断裂伸长率测试

将抑尘剂乳液在聚四氟乙烯成膜板成膜后, 裁剪为 10 mm×50 mm 的样条, 依据 GB/T 1040—2006^[22]方法测试。

1.4.8 抑尘性能测试

按照参考文献[23]方法测试抑尘性能, 具体方法为: 称取 2 份 50 g 煤粉放入两个培养皿中, 分别喷洒水和质量分数 5% 阻燃抑尘剂乳液 (均为 50 g) 处理。

保水性: 对比喷洒水和喷洒抑尘剂室温放置 40 h 的失水率, 使用公式 (2) 计算失水率。

$$S/\% = M / M_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: S 为失水率, %; M 为放置一段时间失水量, g; M_0 为初始含水量, g。

抗腐蚀性: 使用鼓风机 (风速 12~13 m/s) 对干燥后煤粉表面吹扫 3 h, 间隔 0.5 h 称重一次, 使用公式 (3) 计算煤粉损失率。

$$L/\% = M_2 / M_1 \times 100 \quad (3)$$

式中: L 为煤粉损失率, %; M_2 为损失的煤粉质量, g; M_1 为初始煤粉质量, g。

抗振荡性: 使用调速多用振荡器对干燥后煤粉振荡 20 h, 转动速度设定为 250 r/min, 2 h 称重 1 次, 计算煤粉损失率, 方法同式 (3)。

1.4.9 阻化率测试

取 2 份 10 g 煤粉分别使用质量分数 5% 阻燃抑尘剂乳液和水 (均为 10 g) 处理, 干燥后放入 2 个三口烧瓶中, 将烧瓶接通空气抽气泵并放入温度计, 气体流速设定在 250 mL/min, 然后将烧瓶置于 80 °C 油浴锅, 用 CO 气体检测仪检测 CO 质量浓度, 并且不断提高温度到 150 °C 结束, 分别记录不同温度下 CO 质量浓度。分析对比阻燃处理与水处理 CO

质量浓度差异, 确定阻燃效果, CO 质量浓度越小, 表明其阻燃效果越好^[24]。阻化率计算公式(4)如下:

$$E/\%=(S_1-S_2)/S_1\times 100 \quad (4)$$

式中: E 为阻化率, %; S_1 为经水处理煤样排放 CO 质量浓度, g/L; S_2 为经阻燃抑尘剂处理煤样排放 CO 质量浓度, g/L。

2 结果与讨论

2.1 较佳合成工艺条件的选择

2.1.1 软硬单体质量比对乳液性能的影响

控制其他实验参数及工艺不变(同 1.2 节), 以黏度为参考指标, 通过改变苯乙烯(St)与丙烯酸丁酯(BA)的质量比, 得到的产物性能如表 1 所示。

表 1 软硬单体质量比与乳液黏度、成膜硬度关系

Table 1 Relationship between soft and hard monomer mass ratio, emulsion viscosity and film forming hardness

$m(\text{BA}) : m(\text{St})$	黏度/(mPa·s)	成膜硬度
1 : 2	53	硬
1 : 1	86	较硬
2 : 1	124	适中
3 : 1	208	较软
4 : 1	377	软

由表 1 可以看出, BA 与 St 的质量比对产品的性能影响很大, BA 的用量越多, 产品干燥后的成膜性越好, 黏度越大。这是因为, BA 本身属于一种软性单体, 在结构上对聚合物的刚性作用较小, 且由于其分子链段柔软, 分子缠绕程度变大, 所以乳液黏度会随着其加入量的增加而上升; 而 St 侧链所带的苯环空间位阻较大, 分子链内旋转变得困难, 使得链的柔顺性变差, 链缠结程度不高, 因此乳液黏度和成膜韧性都会随着 St 用量增加而下降。所以, $m(\text{BA}) : m(\text{St})=2 : 1$ 时制得的乳液黏度以及成膜性质较为合适。

2.1.2 引发剂用量对单体转化率的影响

控制其他实验参数及工艺不变(同 1.2 节), 探讨引发剂用量对单体转化率的影响, 结果见图 1。由图 1 可知, 随着引发剂用量的增加, 单体转化率不断升高。当引发剂用量从 0.4% 升到 0.6% 的过程中, 单体转化率增幅明显, 在 0.6% 后增幅极小。这是因为, 刚开始引发剂用量较少时, 水相中的活性中心少, 水相中的低聚物来不及进入胶束就将自由基耗尽了, 因此转化率低。随着引发剂用量的增加, 活性中心增多, 所以转化率不断提升。但是粒子的总数是一定的, 所以在 0.6% 后再提高引发剂的量, 虽然转化率仍有增加, 但增幅极小。所以, 引发剂

用量为 0.6% 较为合适。

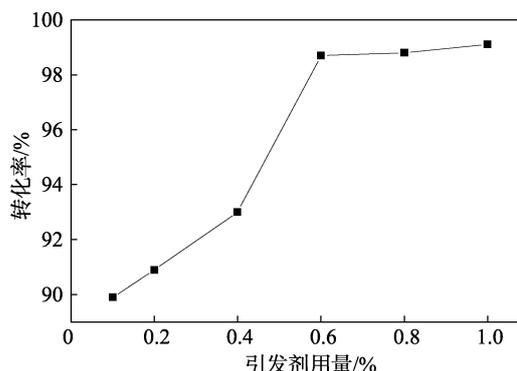


图 1 引发剂用量对单体转化率的影响

Fig. 1 Effect of initiator dosage on the monomer conversion rate

2.1.3 乳化剂用量对乳液粒径的影响

控制其他实验参数及工艺不变(同 1.2 节), 探讨乳化剂用量与乳液粒径之间的关系, 结果见图 2。从图 2 可知, 当乳化剂用量小于 4% 时, 分子聚合过程的乳液稳定性波动很大, 反应后期乳液中悬浮着很多零散的小块状凝胶沉淀; 随着乳化剂用量的增大, 乳液外观逐渐由泛白过渡到乳白并且泛淡蓝色光, 最终产品乳液中的沉淀及凝胶量也随之逐渐下降, 乳液聚合过程也逐渐趋于稳定。

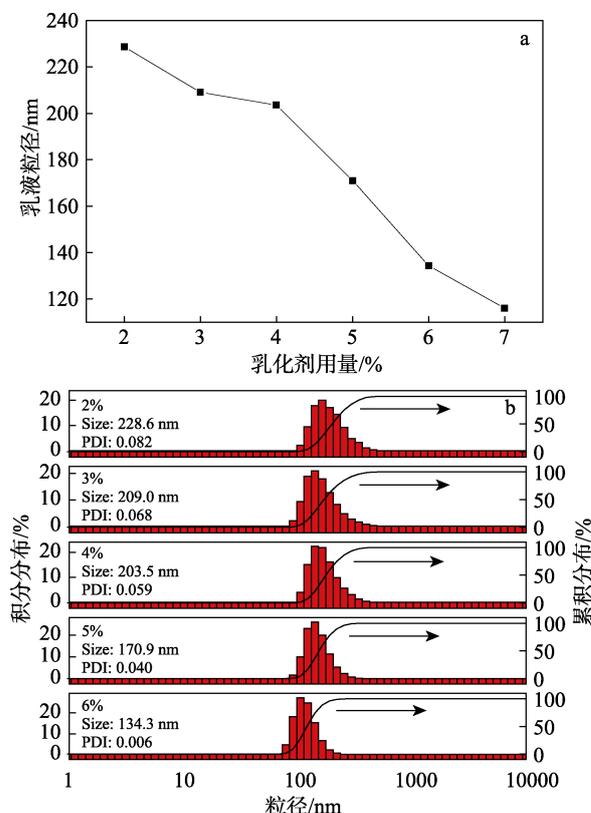


图 2 乳化剂用量与乳液粒径之间的关系

Fig. 2 Relationship between emulsifier dosage and particle size of the emulsion

体系中的反应单体量一定时, 乳胶粒数目与乳胶粒径成反比。由图 2 可知, 随着乳化剂用量的增大, 产品的粒径有逐渐变小的趋势, 乳液粒径的多分散指数(PDI)也越来越小, 产品的质量越来越好。乳化剂用量由 2% 增加到 6%, 乳胶粒平均粒径从 228.6 nm 下降到 134.3 nm, 乳液粒径 PDI 分布指数从 0.082 下降至 0.006。这是因为乳液体系中随着乳化剂用量的增大, 在体系中存在的乳胶粒数目、胶束的数目不断增加, 使得体系胶束成核的概率增大, 并且平均粒径变小, 分布变窄。乳化剂用量为 6% 时已经能达到乳液的黏度要求 (100~200 mPa·s), 乳液体系的稳定性也达到了较佳效果。

2.1.4 乳化剂质量比对乳液性能的影响

乳化剂作为乳液聚合的核心, 在乳液聚合过程中有着十分重要的影响。将 OP-10 和 MS-1 两种乳化剂按照一定的比例混合使用, 这样可以充分发挥阴离子乳化剂和非离子乳化剂各自的优点, 让乳液体系达到较稳定的乳化效果。控制其他实验参数及工艺不变 (同 1.2 节), 探讨乳化剂质量比对乳液性能的影响。乳化剂质量比与固含量、乳液外观、平均粒径、钙离子稳定性之间的关系如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 复合乳化剂 MS-1 和 OP-10 的质量比为 2:3 时乳化效果最佳。

表 2 乳化剂质量比对乳液性能的影响

Table 2 Effect of emulsifier mass ratio on the properties of the emulsion

$m(\text{MS-1}) : m(\text{OP-10})$	固含量/%	乳液外观	平均粒径/nm	钙离子稳定性
1:3	41	白色	208	稳定
1:2	43	泛白	176	稳定
2:3	47	白色泛蓝光	136	稳定
1:1	45	白色泛蓝光	138	稳定
3:2	40	泛白	130	较稳定
2:1	38	灰白	126	不稳定

2.1.5 环氧树脂用量对乳液黏度及成膜断裂伸长率的影响

控制其他实验参数及工艺不变 (同 1.2 节), 探讨环氧树脂用量对乳液黏度及成膜断裂伸长率的影响, 结果见图 3a、b。从图 3 可以看出, 乳液黏度随着环氧树脂用量的增加呈上升趋势。环氧树脂经开环改性后接枝固定在乳液粒子上, 环氧端基和侧羟基都可以成为交联基团, 分子链间进行交联缠绕, 在体系中起到交联作用, 所以随着环氧树脂用量的加大, 乳液的黏度和断裂伸长率会随之提高。但环氧树脂用量超过 6% 时, 由于苯环的刚性作用, 链段柔韧性变差, 导致断裂伸长率明显降低^[25]。所以,

当环氧树脂用量为 6% 时, 黏度较为适中, 断裂伸长率达到最大。

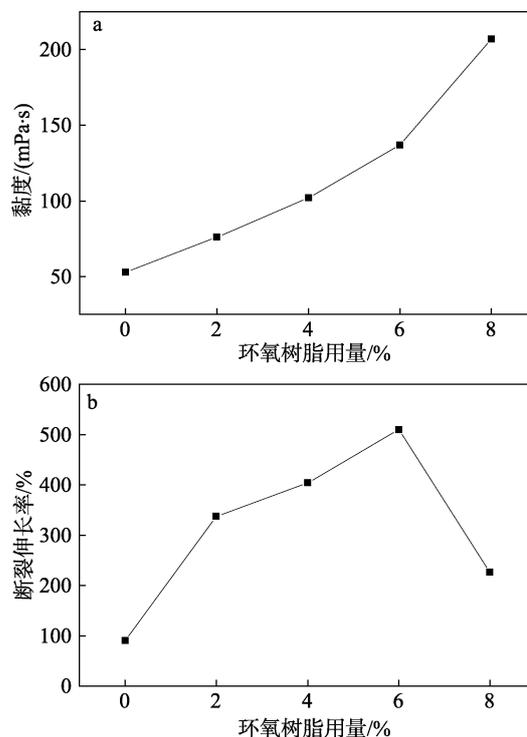


图 3 环氧树脂用量对乳液黏度 (a) 及成膜断裂伸长率 (b) 的影响

Fig. 3 Effect of epoxy resin dosage on the viscosity (a) and film elongation at break (b)

2.1.6 微波功率对产品性能的影响

控制其他实验参数及工艺不变 (同 1.2 节), 探讨微波功率对产品机械稳定性、固含量及成膜性能的影响, 结果见表 3。

表 3 微波功率对产品性能的影响

Table 3 Effect of microwave power on the product performance

微波功率/W	稳定性	固含量/%	成膜性能
100	无沉淀	45.08	较厚, 厚度均一
200	有沉淀	39.07	厚度不均一
300	有块状沉淀	26.43	较薄
400	有沉淀	36.02	厚度不均一
500	有块状沉淀	37.74	厚度不均一
600	有沉淀	37.09	厚度不均一

从表 3 可以看出, 当反应微波功率为 100 W 时, 产品静置无沉淀, 稳定性良好, 且固含量较高, 成膜较厚且厚度均一, 其他功率时, 固含量偏低, 且乳液容易出沉淀。所以 100 W 是微波合成的较佳功率。

2.1.7 微波辐射时间对单体转化率的影响

一般情况下, 反应时间越长, 则反应进行的越

完全, 单体转化率越高, 则产物的固含量也越高。控制其他实验参数及工艺不变(同 1.2 节), 探讨微波辐射时间对单体转化率的影响, 结果见图 4。

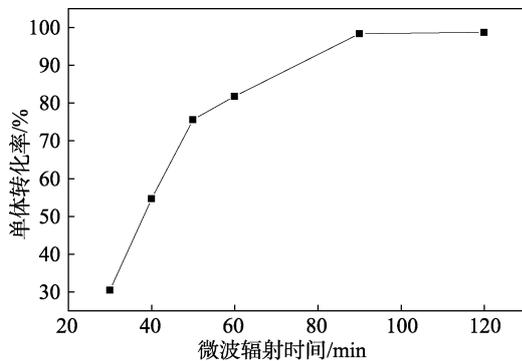


图 4 微波辐射时间对单体转化率的影响

Fig. 4 Effect of microwave irradiation time on the conversion rate of monomer

从图 4 可以看出, 反应 90 min 时, 产品基本反应完全, 单体转化率达到 98.4%。90 min 后继续增加反应时间, 单体转化率无明显升高。所以, 最佳的微波辐射时间为 90 min。

2.1.8 植酸用量对阻化率的影响

植酸受热分解时会释放活性物质, 在气相中捕获煤粉表面上的氧和氢自由基, 中断放热过程, 从而抑制煤的自然燃。图 5 为植酸用量对阻化率的影响。

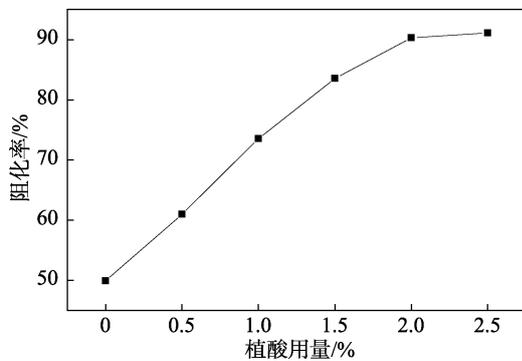


图 5 植酸用量对抑尘剂乳液阻化率的影响

Fig. 5 Effect of phytic acid dosage on the inhibition rate of dust suppressant emulsion

从图 5 可以看出, 未加植酸时, 阻化率只有 50% 左右, 阻燃效果较差, 随着植酸用量的提高, 阻化率也提高, 当用量达到 2% 时, 阻化率超过 90%, 阻燃效果较好。但当植酸用量提高到 2.5% 时, 阻化率变化不明显。所以, 添加的植酸用量为 2% 时较为合适。

2.2 结构表征及分析

2.2.1 FTIR 分析

图 6 为环氧树脂 E-51 与阻燃抑尘剂的 FTIR 谱图。

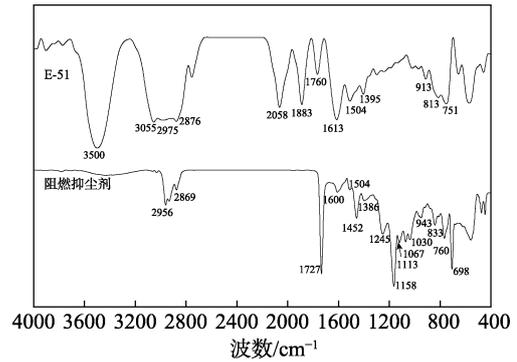


图 6 环氧树脂与阻燃抑尘剂的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of epoxy resin and flame retardant dust suppressant

从图 6 可以看出, 2956、2869 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1727、1113、1067 cm^{-1} 处为酯基的特征吸收谱带, 1600、1504、1452 cm^{-1} 处为苯环骨架的振动吸收峰, 943 和 833 cm^{-1} 处为 C—H 的面外弯曲振动吸收峰, 698 和 760 cm^{-1} 处为苯环的单取代吸收峰。与 E-51 的曲线对比发现, 3500 cm^{-1} 处的环氧树脂羟基峰明显减弱, 913 cm^{-1} 处的环氧基峰消失, 说明 E-51 与各单体发生接枝共聚。1245 cm^{-1} 处为 P=O 的伸缩振动吸收峰, 1030 cm^{-1} 出现 P—O 的伸缩振动吸收峰, 说明植酸已经引入反应体系。

2.2.2 TG 分析

TG 测试结果如图 7 所示。

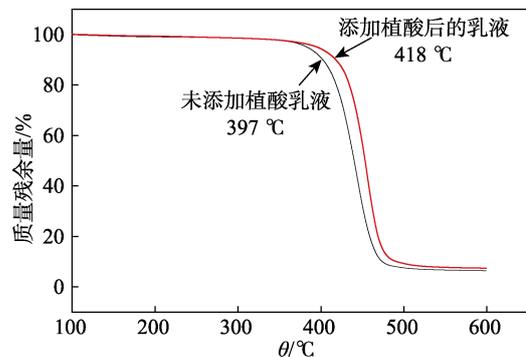


图 7 添加植酸和未添加植酸阻燃抑尘剂的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of flame retardant dust suppressants with and without phytic acid

从图 7 可以看出, 未添加植酸的乳液热降解温度为 397 $^{\circ}\text{C}$, 加入植酸后的热降解温度为 418 $^{\circ}\text{C}$ 。改性环氧树脂的环氧端基和侧羟基都可以成为交联基团, 分子链间进行交联缠绕, 对聚合物体系的交联度有一定的提升, 增加了聚合物分子间的作用力, 所以表现出较好的热稳定性。植酸加入后, 植酸的磷酸酯基和环氧树脂的羟基发生反应, 磷酸酯基受热分解产生磷酸衍生物, 增强了产品的热稳定性。所以, 在一般使用温度(常温)下, 乳液成膜后,

温度对其影响不足以改变其性能。

2.2.3 SEM分析

通过 SEM 对喷洒水和喷洒抑尘剂的煤粉表面形貌进行对比,通过观察煤粉的粘结状况可以判断其抑尘效果。图 8 为分别喷洒水(a)和喷洒抑尘剂(b)后的煤粉表面形貌。

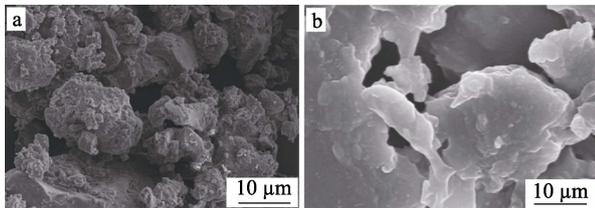


图 8 喷洒水(a)、喷洒抑尘剂(b)后的煤粉表面形貌
Fig. 8 Surface morphology of pulverized coal after spraying water (a) and spraying dust suppressant (b)

由图 8a 可以看出,图中的煤粉在水蒸发后颗粒排列松散,煤粉之间几乎无粘结,因此,洒水只能在短时间内通过润湿凝聚来抑尘。由图 8b 可以看出,喷洒抑尘剂后的煤粉被紧密粘结在一起,在煤粉表面形成了一定厚度的固化层,可以减少在煤炭运输过程中因风力颠簸造成的煤炭损失,从而起到较好的抑尘作用。

2.3 应用性能测试

2.3.1 保水性测试

图 9 为煤粉失水率与时间的关系曲线。

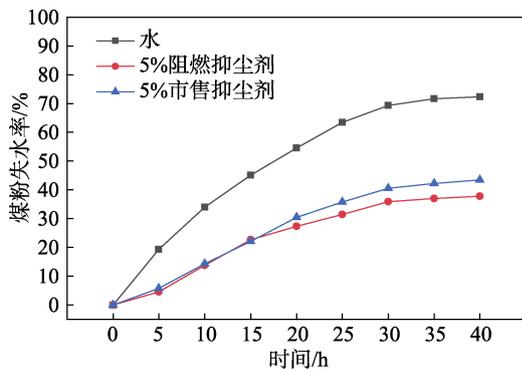


图 9 煤粉失水率与时间的关系

Fig. 9 Relationship between water loss rate and time of pulverized coal

从图 9 可以看出,喷洒水的煤样水分蒸发量较大,尤其是在 20 h 前煤样的失水较为明显,40 h 后达到了 72.3%;喷洒市售抑尘剂的煤样放置 40 h 后失水率为 43.4%。喷洒阻燃抑尘剂乳液的煤样水分蒸发速率较慢,在 40 h 后煤样的失水率仅为 37.8%,相较于喷洒水的煤样失水率下降了 47.7%,较喷洒市售抑尘剂的煤样失水率下降了 12.9%,说明该阻燃抑尘剂的保水性能优良。这是因为,本实验所制

抑尘剂具有三维网状结构,其中分布着许多基团(羟基、羧基等),水分子与这些基团形成氢键,被牢固地吸附在网状结构内,因此具有较好的保水性能。

2.3.2 抗风蚀性测试

图 10 为分别喷洒抑尘剂和水的煤样风吹蚀过程中的煤粉损失率与时间的关系曲线。

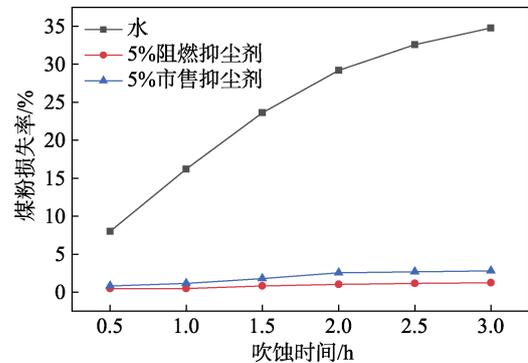


图 10 煤粉损失率与吹蚀时间的关系

Fig. 10 Relationship between pulverized coal loss rate and wind blowing time

从图 10 可以看出,喷洒水的煤粉在吹蚀过程中,煤粉的损失率随时间延长逐渐升高,3 h 后的损失量高达 34.8%,且被吹蚀的煤粉表面由于受到风的回流、漩涡等原因出现凹凸不平的情况;喷洒市售抑尘剂的煤样吹蚀 3 h 后损失率为 2.8%。而喷洒阻燃抑尘剂的煤粉在吹蚀初期表现出很强的抑尘效果,在 3 h 的吹蚀下依然能够将损失率控制在 1.2% 左右,相较于喷洒水的煤样下降了 96.6%,较喷洒市售抑尘剂的煤样下降了 57.1%。因为喷洒抑尘剂后煤粉被紧密的粘结在一起,形成一定厚度的固结层,使煤粉不易被风吹散,保证了煤样表面的平整。由上述结果可知,喷洒阻燃抑尘剂后的煤粉抗风蚀性能有了显著提高。

2.3.3 抗振荡性能测试

图 11 为分别喷洒抑尘剂和水的煤样抗振荡性能测试结果。

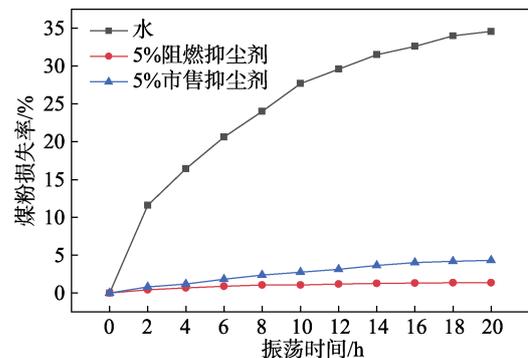


图 11 煤粉损失率与振荡时间的关系

Fig. 11 Relationship between pulverized coal loss rate and time during oscillation

从图 11 可以看出, 洒水的煤样在振荡过程中损失的煤粉量相较于洒水阻燃抑尘剂的煤粉有非常明显的差异, 20 h 后经水处理的煤粉损失率达到 34.6%, 洒水市售抑尘剂的煤样吹蚀 3 h 后损失率为 4.3%, 而经阻燃抑尘剂处理的煤粉 20 h 后损失率仅为 1.4%, 相较于水处理的煤样下降了 96.0%, 较市售抑尘剂处理的煤样下降了 67.4%。因为洒水抑尘剂后煤粉被紧密的粘结在一起, 形成一定强度的固结层, 从而在振荡过程中可以减缓煤粉的损失。由此可见, 该抑尘剂对煤粉的抗振荡性能有明显提高。

2.3.4 阻燃性能测试

以高温条件下排放的 CO 质量浓度作为阻燃效果参考标准, 测试结果如图 12 所示。

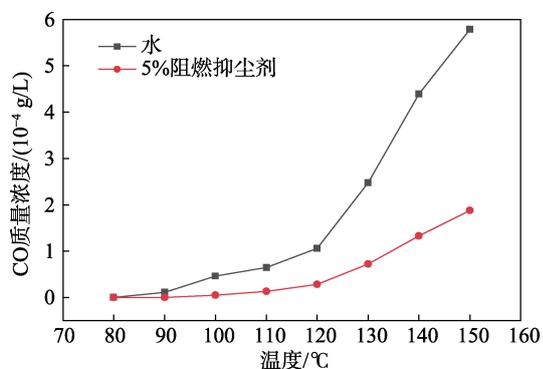


图 12 CO 质量浓度与温度的关系

Fig. 12 Relationship between CO mass concentration and temperature

由图 12 可知, 洒水的煤粉随着温度的上升, CO 质量浓度上升较为明显, 高温下 CO 质量浓度在 150 °C 下达到了 5.79×10^{-4} g/L, 而洒水阻燃抑尘剂的煤粉的 CO 质量浓度随着温度升高上升较小, 150 °C 高温下只达到了 1.88×10^{-4} g/L, 与洒水的煤粉的 CO 质量浓度相比下降了 67.5%。这是因为, 植酸中含有大量的磷酸酯基, 加入植酸后磷酸酯受热分解成磷酸、多聚磷酸、聚偏磷酸, 形成一层玻璃态熔融物, 附着在煤粉表面形成阻隔层, 起到阻隔氧气并减少 CO 释放的作用^[26]。说明该阻燃抑尘剂在一定程度上具有防止煤尘自燃的效果。

3 结论

以环氧树脂 E-51、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸丁酯(BA)、植酸等为原料, 采用微波方法制备了同时具有阻燃和抑尘两种性能的软膜型阻燃抑尘剂。其较佳制备工艺为: $m(\text{BA}) : m(\text{St}) = 2 : 1$, 引发剂用量 0.6%, 乳化剂用量为 6%, $m(\text{MS-1}) : m(\text{OP-10}) = 2 : 3$, E-51 用量为 6%, 植酸用量为 2%, 微波功率 100 W, 微波辐射时间 90 min。

在此条件下制备的产品稳定性良好、成膜柔软、热稳定性高。应用性能测试结果表明, 该产品具有良好的抑尘及阻燃性能, 在实际应用中可以有效抑制煤尘污染及煤炭自燃, 具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] XIE H P (谢和平), WU L X (吴立新), ZHENG D Z (郑德志). Prediction on the energy consumption and coal demand of China in 2025[J]. Journal of Coal (煤炭学报), 2019, 44(7): 1949-1960.
- [2] WU J (吴静), SONG X M (宋晓明), LIU S (刘硕), *et al.* Advances in research on atmospheric particulate matter pollution and carcinogenesis in China[J]. Science and Technology Guide (科技导报), 2018, 36(15): 32-38.
- [3] YANG S Y (杨树莹), ZHOU L (周磊), YANG L J (杨林军), *et al.* Inhibition characteristics of polymer dust suppressants on fine particles in brown coal mines[J]. Journal of Coal (煤炭学报), 2019, 44(2): 528-535.
- [4] HUANG Z A, LIU X H, GAO Y K, *et al.* Experimental study on the compound system of proanthocyanidin and polyethylene glycol to prevent coal spontaneous combustion[J/OL]. Fuel, 2019, 254: 1-10[2019-10-10]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.018>.
- [5] LIU G Q (刘国强). Self-ignition risk and prevention in open-pit coal storage yard[J]. Fire Industry (消防界: 电子版), 2018, 4(14): 62.
- [6] ZHANG X Y (张小艳). Effect of citric acid on coal spontaneous combustion characteristics[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2019.
- [7] GONZALEZ A, AITKEN D, HEITZER C, *et al.* Reducing mine water use in arid areas through the use of a byproduct road dust suppressant[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 230: 46-54.
- [8] MEDEIROS M A, LEITE C M M, LAGO R M. Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 180: 364-369.
- [9] ZHOU G, DING J F, SUN J, *et al.* Preparation and performance of a composite gel as a dust suppressant for coal transportation and storage[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(31): 1-12.
- [10] ZHANG H H, NIE W, LIU Y H, *et al.* Synthesis and performance measurement of environment-friendly solidified dust suppressant for open pit coalmine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(29): 1-11.
- [11] JIN H, NIE W, ZHANG H H, *et al.* Preparation and characterization of a novel environmentally friendly coal dust suppressant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(17): 1-11.
- [12] VITOLINA S, SHULGA G, NEIBERTE B, *et al.* New environmentally friendly dust suppressant based on lignocellulosic biomass from wood processing wastewater[J]. Journal of Environment, Technology and Resources, 2017, 3: 343-349.
- [13] WANG Y H (王永慧), JIA Z C (贾志超), JIANG L T (蒋林天), *et al.* Microwave polymerization preparation and performance characterization of bagasse dust suppressant[J]. Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2017, 11(7): 4202-4209.
- [14] WANG Z Y (王振宇). Study on mechanism and properties of microwave polymerized composite dust suppressant[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2019.
- [15] LAI S L, CHAI Q, WANG B, *et al.* Preparation and application of polymer dust suppressants in coal transportation under microwave irradiation[J]. Advanced Materials Research, 2012, 396/397/398: 1632-1635.
- [16] WOO J T K, TING V, EVANS J, *et al.* Water dispersible epoxy-g-acrylic copolymer for container coating[M]. New York: American Chemical Society, 1983: 283-300.