

一锅法制备活性印花用羧甲基羟丙基瓜尔胶粉的研究

宋纯亮 朱 虎 李林杰 曹新秀 (山东广浦生物科技有限公司, 山东 淄博 255000)

摘 要: 以工业级瓜尔胶片为原料, 半干法条件下, 先经碱化, 再同时进行羟丙基和羧甲基醚化改性, 所得产品直接用双氧水进行氧化降解, 得到的羧甲基羟丙基瓜尔胶粉产品 10% 水溶液粘度 26000MPa·S, 羟丙基取代度 (MS) 0.98, 羧甲基取代度 (DS) 0.12, 与海藻酸钠复配后作为活性印花糊料使用。

关键词: 羧甲基羟丙基瓜尔胶粉; 活性印花糊料; 一锅法

0 引言

海藻酸钠用作活性印花增稠剂, 具有优异的印刷性能, 印刷效果好, 近年来市场需求量大大增加, 但是随着国家对环境保护的重视, 产量增长受到大大限制, 产品价格屡创新高, 迫切需要开发替代产品。瓜尔豆原产地为印度、巴基斯坦等国家, 产量大、成本低廉, 属于绿色可循环经济作物。从瓜尔豆种子的胚乳中提取而来的瓜尔胶主要成分为半乳甘露聚糖, 其分子主链结构由 D 甘露糖通过 β -1,4 糖苷键连接而成, 在某些甘露糖上 D-半乳糖通过 α -1,6 糖苷键形成的侧链而构成的多分枝的聚糖, 半乳糖在支链上呈无规则分布, 以两个或三个甘露糖结合一个半乳糖居多。这种线性带分支的结构决定了瓜尔胶的特性与那些无分支、不溶于水的葡甘露聚糖有明显的不同。瓜尔胶的分子量约在 100 万-200 万, 甘露糖与半乳糖之比约为 1.5-2。瓜尔胶易溶于水, 形成高粘度的液体。天然瓜尔胶有以下缺点: 水不溶物含量高, 耐电解质、耐剪切性较差, 不能快速溶胀和水合, 溶解速度慢, 粘度不易控制。经研究表明, 化学改性后的瓜尔胶可以明显改善上述缺点。羧甲基羟丙基瓜尔胶作为非离子与阴离子复合改性的瓜尔胶衍生物产品, 具有水不溶物低、溶解速度快、水溶液稳定性高等诸多优点。在一步法合成羧甲基羟丙基瓜尔胶的工艺路线基础上, 对产品进行氧化降解, 得到的产品取代度高、粘度适中, 与海藻酸钠复配成活性印花糊料, 具有广阔的市场前景。

1 试验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 主要原料

瓜尔胶片, 印度进口高粘片, 脱壳率大于 93%; 粒碱, 工业级, 纯度大于 99%; 环氧丙烷, 工业品, 纯度大于 99%; 氯乙酸钠, 工业品, 纯度大于 98%; 双氧水, 工业级, 含量 31%; 工业酒精, 纯度大于 99%; 冰醋酸, 工业品, 纯度大于 98%。

1.1.2 仪器

高压不锈钢反应釜一台, 布氏漏斗及抽滤瓶一套, 水循环式真空泵一台, 鼓风干燥烘箱一台, S 型三辊研磨机一台, 高速粉碎机一台, 振筛机一台, NDJ 型旋转粘度计一台, pH 计一台, 烧杯若干。

1.2 活性印花用羧甲基羟丙基瓜尔胶粉的制备流程

反应釜氮气置换三次后, 依次加入 400g 瓜尔胶片、适量碱液, 边搅拌边升温至内温 52-58℃, 碱化反应 35min 后, 同时加入 300g 环氧丙烷与 20% 氯乙酸钠水溶液 250g, 加入完毕后控温 57-63℃ 反应 5h, 加入适量醋酸中和, 再加

入适量双氧水溶液, 保温反应, 反应结束后采用 85% 酒精水溶液洗涤, 过滤后经三辊研磨机破碎、烘干、微粉碎、筛分得到成品。

1.3 检测方法

1.3.1 产品粘度测试

产品配制 10% 水溶液, 充分搅拌 5min 后, 30℃ 恒温水浴静置 4h, 采用 NDJ 型粘度计检测。

1.3.2 羟丙基取代度 (MS) 及羧甲基取代度 (DS) 测试

采用 Q/SH1020 2365-2015《羧甲基羟丙基瓜尔胶稠化剂技术要求》中的方法测试。

2 结果与讨论

按此方法制备的羧甲基羟丙基瓜尔胶粉经 85% 酒精水溶液洗涤三次后烘干, 羟丙基取代度 (MS) 为 0.98, 羧甲基取代度 (DS) 为 0.12。保持产品的取代度不变, 研究不同条件下的双氧水降粘效果。

2.1 双氧水氧化温度的研究

双氧水用量为 1.25wt%, 氧化时间 3h。反应温度越高, 产品粘度越低。

氧化温度, °C	粘度, MPa·S
45-50	58000
50-55	26000
55-60	23800
60-65	11500

2.2 双氧水氧化时间的影响

双氧水用量为 1.25wt%, 氧化温度 55-60℃。氧化时间越长, 产品粘度越低。

氧化时间, h	粘度, MPa·S
5	11900
3	26000
2	68800
1	212000

2.3 双氧水用量的研究

双氧水氧化温度 55-60℃, 氧化时间 3h。双氧水用量越大, 产品粘度越低。

用量, wt%	粘度, MPa·S
5	3500
2.75	14700
1.25	26000
0.5	119000

3 结论

①以工业级瓜尔胶片为原料, 一锅法制备低粘度羧甲基羟丙基瓜尔胶粉, 产品经深度改性, 不与活性组分反应, 可以应用于活性印花糊料, 具有良好的市场前景; ②产品采用环保低成本的双氧水作为降解剂, 最佳降解条

件为:双氧水用量 1.25wt%,氧化温度 55–60℃,氧化时间 3h。制备羧甲基羟丙基瓜尔胶粉产品 10% 水溶液粘度 26000MPa·S,羟丙基取代度 (MS) 0.98,羧甲基取代度 (DS) 0.12。

参考文献:

- [1] 周培文等.羧甲基瓜尔胶在活性印花中的应用性能[J].印染,2015(16):5-9.
- [2] 邹时英等.瓜尔胶的改性研究[J].化学研究与应用,2003,15

(3):317-320.

- [3] 宋纯亮,倪佳倩,吴曙光,等.由瓜尔胶片一步法制备羧甲基羟丙基瓜尔胶粉的方法:中国,CN104130337B[P].2017.
- [4] 宋纯亮,倪佳倩,吴曙光,等.一步醚化制备羧甲基羟丙基瓜尔胶粉的方法:中国,CN104277138B[P].2017.
- [5] 宋纯亮,倪佳倩,吴曙光,等.低粘度阳离子瓜尔胶粉的制备方法:中国,CN104829739B[P].2017.

(上接第 93 页)说明,以瓦斯突出的矿井为例,来阐述综合抽采在实际工程中的应用。X 矿井为瓦斯突出矿井,主要的抽煤层为 2,6,9 层,其中 2 层和 6 层是瓦斯突出煤层,在以往的开采过程中曾经出现过瓦斯突出的现象。标高 -550m 量的最大的瓦斯压力为 3.5MPa,含量在 12.4m³/t,而开采区就集中在标高 -550m 范围内,且瓦斯压力是 2–4.76MPa,对矿井进行瓦斯的地面抽采,用到的技术为预抽采,采中抽采。工作面如图 2。

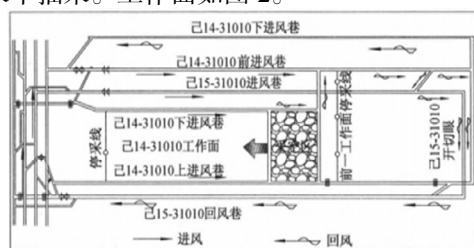


图 2 瓦斯突出煤矿工作面

3.1 预抽采

对于 6 层采区来说,可以用到网格式的向上钻孔技术抽采煤层瓦斯。而瓦斯突出区在于 7 层,采用此法,可以将 6 层分为南北翼,来形成保护层,在保护层区域进行抽采的作业,可以更加安全的进行抽采。在 6 层利用网格穿孔抽取瓦斯,进而使煤巷的发掘进一步得到推进。再采用顺层的钻孔来进行工作面的采区抽采,消除工作面的危险性。8 层则用机械仪器进行掘进,实现高效的安全开采,而对于 2 层煤来说,采用顺层钻孔抽采,消除工作面瓦斯,以杜绝工作面煤层开采过程中的危险性。煤层其中的瓦斯压力和含量都会增大,标高为 -550m 处会出现危险区。而煤层硬度大,顺层钻孔是方便进行的,可以用顺层的钻来做递进性的区域性的瓦斯抽采。这样覆盖了 3 面以上的工作面,可以有效降压和降低煤层的含量,进而保障安全工作。而此煤矿的产量较高,每月有约 15 万 t 的产量,且掘进的速度大约在 300m 每月,因此,这样可能加深煤层瓦斯压力和含量,使得危险性增大,从安全性考虑,应将方案调整为穿层孔和顺层孔结合进行抽采,穿层孔来进行巷条的瓦斯抽采,使顺层孔进行工作面瓦斯的抽采。调整方案后,明显取得效果,煤层的瓦斯压力也降至 0.74MPa,瓦斯含量也同时减少。而由于其他煤层瓦斯较少,不进行预抽采。

3.2 采中抽采

工作时发生瓦斯泄漏的情况是最危险的情况,采中抽采主要是对安全生产起到保护作用,可缓解和防止工作上的瓦斯超限。在针对有 U 型通风道的工作面情况时,采用的方式是在顶板进行穿层孔和采空区埋管抽采。这样的

抽采在采空区起到很好的效果,进而在煤层的 6 层和 2 层,当瓦斯涌出时在工作面上隅角插管抽采,并在 6 层的采煤过程中用水平钻抽采,可取得良好的效果。2 层则改为长立管抽采,辅以其他的辅助措施和技术手段,保证采煤过程中的安全。

3.3 采后抽采

对煤层 2 和 6 层在封闭后的采空区进行瓦斯抽采,这样可以使瓦斯进行再利用,提供到瓦斯电厂。采取综合的瓦斯抽采技术,可以有效的将瓦斯抽采量提高,安全性也因此大大加强。X 煤矿在采用综合抽采后鲜少有出现瓦斯突出动力现象,更是将瓦斯的抽取率提高了 10%。从而也促进了煤矿的高效开采。

4 结语

随着资源的不断消耗,我国资源的标高逐渐变深,越来越向地下延伸,二者带来的问题就是煤层经常出现高瓦斯压力和渗透性低的特点,瓦斯的抽采工作也变得越来越难,不能一味采用传统的瓦斯抽采技术,应更多的采用一些有保护层的抽采技术以解决煤层裂缝所导致的瓦斯爆炸问题。本文在传统的瓦斯抽取技术之上总结了优化的瓦斯抽采技术,并以实际案例来探究其有效性,经验证,采用分布式瓦斯抽采技术可以大幅度的提高技术有效性,并保证安全。

参考文献:

- [1] 程远平,等.中国煤矿瓦斯抽采技术的发展[C]//煤炭瓦斯抽采利用国际研讨会.国家煤矿安全监察局;国际能源署,2009.
- [2] 煤矿井下瓦斯抽采钻孔施工技术与装备[J].煤炭科学技术,2009(07):6-9.
- [3] 王魁军,张兴华.中国煤矿瓦斯抽采技术发展现状与前景[J].中国煤层气,2006(01):13-16.
- [4] 石智军.煤矿井下瓦斯抽采(放)钻孔施工技术[C]//煤矿安全工程实用技术新进展,2008.
- [5] 林柏泉,张其智,沈春明,等.钻孔割缝网络化增透机制及其在底板穿层钻孔瓦斯抽采中的应用[J].煤炭学报,2012(09):1425-1430.
- [6] 王宏图,江记记,王再清,等.本煤层单一顺层瓦斯抽采钻孔的渗流场数值模拟[C]//全国渗流力学学术大会,2011.

作者简介:

宋春林(1968-),籍贯:山西省原平市,职称和学历:工程师,本科,专业研究方向:瓦斯治理和防灭火治理。