

煤炭加工与环保

分散剂改性木质素磺酸钠的制备及吸附性能研究

郭睿, 宋博, 郭煜, 马兰

(陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:为提高水煤浆分散剂木质素磺酸钠的水溶性和负电性,以木质素磺酸钠(LS)、甲基丙烯磺酸钠(SMAS)和烯丙基聚氧乙烯醚(APEG)为原料,通过水溶液聚合法合成了木质素磺酸钠的接枝共聚物(LS-APEG-SMAS),通过傅里叶红外光谱(FTIR)对产物结构进行表征,并将其分散剂用于神华煤制浆。考察了吸附时间和分散剂浓度对饱和吸附量的影响,测定了分散之后煤的 Zeta 电位;采用傅里叶红外光谱表征了分散前后煤中官能团的变化,利用环境扫描电镜(ESEM)观察了分散前后煤的表观形貌。结果表明:当分散剂质量浓度为 600 mg/L 时,在 25 °C 吸附 12 h 饱和吸附量达到 8 mg/g,分散过程中 Zeta 电位由 -8.54 mV 降低到 -31.5 mV,表明分散剂木质素磺酸钠的接枝共聚物对神华煤具有良好的分散稳定性。

关键词:水煤浆;分散剂;木质素磺酸钠;神华煤

中图分类号:TQ536

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2018)02-0237-06

Study on preparation of modified sodium lignosulphonate and its adsorption performance

GUO Rui, SONG Bo, GUO Yu, MA Lan

(Ministry of Education of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to improve the water-soluble and negative performance of sodium lignosulphonate of coal water slurry dispersant, taking sodium lignosulphonate, sodium methacrylate and allyl polyoxyethylene ether as raw materials, the lignosulfonate graft copolymer (LS-APEG-SMAS) was synthesized by aqueous solution polymerization. The chemical structure of the product was characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), and was applied to preparation coal water slurry with Shenhua Coal. The effects of adsorption time and concentration of dispersant on saturated adsorption capacity were investigated. The Zeta potential of the coal after dispersion was measured. The changes of functional groups in the coal before and after dispersion were characterized by FTIR. The surface morphology of coal before and after dispersion was observed by Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM). It is found that when the concentration of dispersant was 600 mg/L, the adsorption capacity reached 8 mg/g at 25 °C for 12 h, and the Zeta potential decreased from -8.54 mV to -31.5 mV during the dispersion. The results showed that LS-APEG-SMAS had good dispersion stability.

Key words: coal water slurry; dispersant; sodium lignosulphonate; Shenhua Coal

0 引 言

水煤浆是由约 65% 的煤、34% 的水和 1% 的添加剂通过物理加工得到的一种低污染、高效率、可管道输送的代油煤基流体燃料^[1]。我国是一个多煤少油的国家,随着能源的紧缺和环保意识的增强,水煤

浆添加剂的研究尤为重要^[2]。生物质资源以其环境友好、来源广泛和可再生等优点脱颖而出^[3]。木质素是一类天然高分子化合物,由羟基苯丙基、愈疮木基及紫丁香基 3 种苯丙烷单体通过脱氢聚合生成的无定形三维聚合物。木质素中含有大量的官能团,对其进行改性可以应用到其他领域,如水泥减水

收稿日期:2017-08-10;责任编辑:代艳玲 DOI:10.13199/j.cnki.est.2018.02.035

基金项目:陕西省重点研发资助项目(2017ZDXM-GY-087,2017GY-185)

作者简介:郭睿(1959—),男,陕西乾县人,教授,硕士生导师。E-mail:36572675@qq.com

引用格式:郭睿,宋博,郭煜,等.分散剂改性木质素磺酸钠的制备及吸附性能研究[J].煤炭科学技术,2018,46(2):237-242.

GUO Rui, SONG Bo, GUO Yu, et al. Study on preparation of modified sodium lignosulphonate and its adsorption performance[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(2): 237-242.

剂、农药缓释剂、缓蚀剂和水煤浆分散剂等。

木质素磺酸盐作为水煤浆添加剂的研究报道很多,常用的改性方法有磺化、氧化、接枝共聚等。邓韶博等^[4]采用丙烯酰胺对木质素磺酸钠进行接枝改性,将产物应用于烟煤制浆,以黏度、成浆黏度和稳定性为指标,效果较好。丙烯酰胺对木质素磺酸钠进行改性,产物的相对分子质量虽然增大,但反应温度高且丙烯酰胺含有毒性,而且也不能提高磺酸基的含量。周海峰等^[5]采用辣根过氧化物酶(HRP)对木质素磺酸钠进行改性,得到的产物相对分子质量提高,磺酸基含量增大27%,静电逐层自组装技术及分散稳定性测试结果表明,由于具有较高的相对分子质量和磺化度,空间位阻以及静电排斥作用增强,HRP改性产品的吸附分散性能得到明显提高,但是HRP的用量大,成本较高。张冉冉等^[6]采用木质素磺酸钠和烯丙基聚氧乙烯醚进行共聚改性并应用于神华煤制浆试验,降黏性能优异。综上所述,对木质素磺酸盐的改性研究虽然有很多,但是在同时提高亲水性和磺酸基含量这一方面还有待进一步研究。基于此,笔者以木质素磺酸钠为原料,过硫酸钾为引发剂,将磺酸基团和聚醚长链接在木质素苯环的羟基上,改善木质素磺酸盐的水溶性,通过聚醚长链提供空间位阻,使磺酸根增加负电性^[7-8],以期起到降黏分散的作用。

1 试验

1.1 试剂和仪器

试验所用试剂有:木质素磺酸钠、过硫酸钾、烯丙基聚氧乙烯醚(APEG,相对分子质量分别为600、800、1 000、1 200、2 000)、甲基丙烯磺酸钠(SMAS)、异丙醇、无水乙醇、丙酮,以上物质均为分析纯。

试验所用仪器有:SHA-C型水浴恒温振荡器、VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪、ADVANCE III 400MHz型核磁共振仪、Lambda 35紫外分光光度计、Malvern型Zeta电位分析仪、K100型表面张力仪。

1.2 木质素磺酸钠接枝共聚物的合成与结构表征

将5.0 g的木质素磺酸钠加入到50 mL的蒸馏水中进行溶解,得到木质素磺酸钠的水溶液,然后将该水溶液加入到带有搅拌棒的四口烧瓶中,50 ℃下搅拌充分溶解30 min。通入高纯N₂并缓慢滴加引发剂过硫酸钾的水溶液,升温至75 ℃,缓慢滴加单体甲基丙烯磺酸钠和烯丙基聚乙二醇的水溶液,水溶液聚合反应4 h,得共聚物粗品。冷却至室温,加

入异丙醇,分离出沉淀。沉淀中加入无水乙醇,除去APEG的均聚物,抽滤后产物于索式抽提器中用丙酮抽提12 h^[9],80 ℃下干燥即得接枝共聚物。

采用VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪,溴化钾压片法对其木质素磺酸钠接枝共聚物的结构进行红外光谱表征。

1.3 水煤浆及接枝共聚物的性能测试

1)水煤浆黏度测试。将一定配比的水煤浆加入定量的水煤浆添加剂,制浆浓度为62%,采用NXS-4C型水煤浆黏度仪测定室温25 ℃下剪切速率为100 s⁻¹的水煤浆表观黏度,据此评定浆体分散性。

2)Zeta电位测试。分别称取约0.2 g的制浆用煤于多个100 mL具塞锥形瓶中,加入50 mL不同浓度的分散剂溶液,在水浴恒温摇床上振荡2 h,静置后取上清液进行离心处理,注入电泳池中测定煤表面的Zeta电位,测定3次取平均值。

3)煤水界面接触角测试。采用DSP20表面润湿角仪,取一块表面打磨光滑的神华煤块,用5 mL的注射器将分散剂的水溶液滴在煤块上^[7]重复测试多次至测试值变化微小,比较添加分散剂前后煤水界面的接触角变化情况。

4)临界胶束浓度测试。分别配置一组质量浓度为0.1~1.2 g/L的木质素磺酸钠接枝共聚物水溶液,采用K100型表面张力仪,采用挂片法测试其在常温下的表面张力。

5)饱和吸附量测试。采用残余质量浓度法,准确称取2 g的煤样于锥形瓶中,加入一定质量浓度的分散剂溶液,用塞子封闭在设定温度下摇床恒定12 h,然后静置一段时间使其达到吸附平衡,取少量上清液进行稀释,测其质量浓度,同时做空白试验以校正由于煤样浸泡过程中的溶出物对紫外吸收的干扰,根据以下公式计算饱和吸附量。

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_1 + c_k)V}{m}$$

式中: Γ 为单位质量煤粉吸附分散剂的质量,mg/g; c_0 为吸附前分散剂溶液的质量浓度,mg/L; c_1 为吸附平衡后溶液的质量浓度,mg/L; c_k 为空白样紫外测出的质量浓度,mg/L; V 为溶液的总体积,mL; m 为煤粉的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 分散剂结构表征

分散剂木质素磺酸钠接枝共聚物(LS-APEG-

SMAS)的红外光谱如图1所示。由图1可知,通过原料和产物的红外谱图对比,产物在波数 $3\ 434.83\text{ cm}^{-1}$ 为羟基的伸缩振动峰, $1\ 137.22\text{ cm}^{-1}$ 为宽的烯丙基聚氧乙烯醚的伸缩振动峰, $2\ 969.66\text{ cm}^{-1}$ 为甲基C—H伸缩振动吸收峰, $1\ 040.74\text{ cm}^{-1}$ 为=C—O—C(双键与芳环连接)伸缩振动吸收峰, 991.38 cm^{-1} 为磺酸基中S—O的伸缩振动峰。从以上结构可以判断生成了LS-APEG-SMAS共聚物。

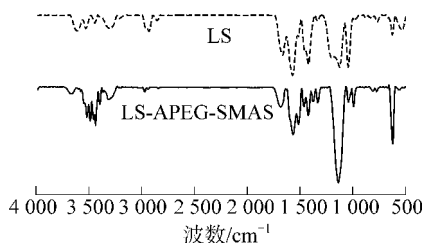


图1 分散剂木质素磺酸钠接枝共聚物红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of LS-APEG-SMAS dispersant

2.2 分散剂性能测试

1) APEG 相对分子质量对共聚物性能的影响。

APEG 相对分子质量对水煤浆表观黏度的影响如图2所示。

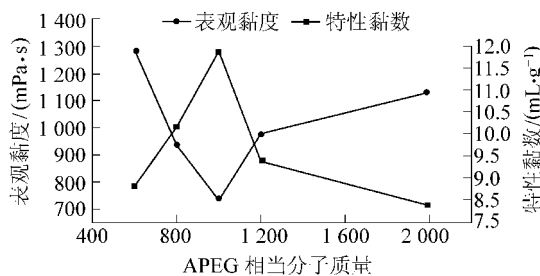


图2 APEG 相对分子质量对水煤浆表观黏度的影响

Fig. 2 Effect of APEG molecular weight on apparent viscosity of coal water slurry

由图2可以看出,随着APEG相对分子质量的增加,水煤浆表观黏度先降低后上升,在相对分子质量为1000时,水煤浆的降黏效果最好。这可能是因为APEG相对分子质量的增加能够较好地润湿煤粒表面,但是相对分子质量太大导致空间位阻较大,接枝聚合反应较困难,削弱空间位阻的能力降低,煤颗粒之间产生团聚,分散效果降低。随着APEG相对分子质量的增加,特性黏数先增大后减小,当APEG相对分子质量为1000时木质素磺酸钠接枝共聚物的相对分子质量达到最大,这可能是因为随着相对分子质量的增加,木质素磺酸钠接枝共聚物侧链长度增加,所以相对分子质量增加。当APEG相对分子质量增加到一定程度后再增加时,APEG

和SMAS的比例降低,空间位阻增强,反应难度加大,导致聚合物相对分子质量降低。

2) Zeta 电位测试结果。根据DLVO理论,颗粒稳定分散的前提是颗粒间的静电斥力大于颗粒间的范德华引力^[8]。颗粒稳定分散的前提是有足够大的负电性,因此,煤粒表面的Zeta电位是影响煤粒在水中稳定分散的一个重要指标^[9],木质素磺酸钠接枝共聚物质量浓度对Zeta电位的影响如图3所示。

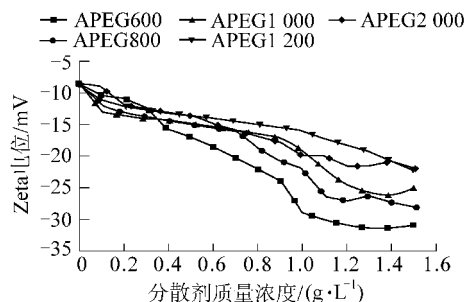


图3 分散剂浓度对Zeta电位的影响

Fig. 3 Effect of concentration of dispersant on Zeta potential

由图3可知,不添加分散剂时,煤粒与纯水形成的体系的Zeta电位为 -8.54 mV ,煤粒的表面呈负电性,随着分散剂质量浓度的增加,Zeta电位的绝对值先增大后减小,且当APEG的相对分子质量为600时,分散剂质量浓度为 1.3 g/L ,Zeta电位由 -8.54 mV 变化到 -31.5 mV ,绝对值最大,木质素的正丙烷结构作为疏水基团吸附在煤粒表面,亲水基团磺酸根和聚醚长链伸入水中,减少了对煤表面负电荷的屏蔽作用,在煤粒表面吸附形成了更稳定的扩散双电子层,有效地增强了煤粒间的静电斥力,从而提高分散降黏力,使体系更加稳定^[10]。

3)煤水界面接触角测试结果。煤水界面的接触角反映的是煤粒表面的润湿性,接触角越小,润湿性越好^[11]。不同质量浓度分散剂在煤水界面的接触角如图4所示。

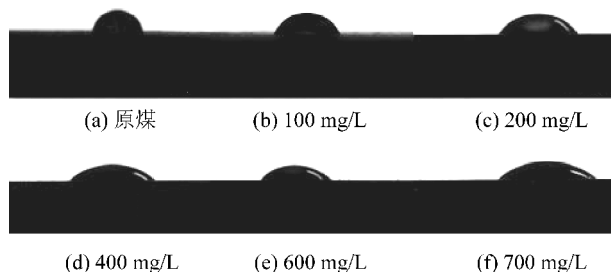


图4 木质素磺酸钠接枝共聚物在煤水界面的接触角

Fig. 4 Contact angle of LS-APEG-SMAS in coal water interface

由图4可知,原煤的接触角为 75.84° ,分散剂质量浓度为100、200、400、600、700 mg/L时,接触角依次为 66.09° 、 57.21° 、 45.82° 、 43.86° 和 41.23° 。木质素磺酸钠接枝共聚物可以明显地降低煤水界面的接触角,说明接枝共聚物与煤有较好的相容性^[12]。随着分散剂质量浓度的增加,接触角逐渐降低,但是当接触角为 40° 左右时,即使质量浓度再增加,接触角也不会有大的变化。这可能是因为产物的正丙烷结构作为疏水的单元和煤接触,聚醚长链作为亲水的一端伸在水里,所以煤水界面接触角降低。

4) 表面张力测试结果。分散剂的表面张力测试结果如图5所示。由图5可知,不同质量浓度分散剂的表面张力随着分散剂浓度的增加,表面张力逐渐下降,当溶液达到临界胶束浓度时,表面张力几乎不变,此时分散剂的质量浓度为 $0.8\sim 1.0$ g/L,对应的表面张力为 $58\sim 60$ mN/m。分散剂的加入对水的表面张力降低的幅度并不是很大,与文献中报道的高分子表面活性剂在降低气/液界面张力能力有限一致^[13]。

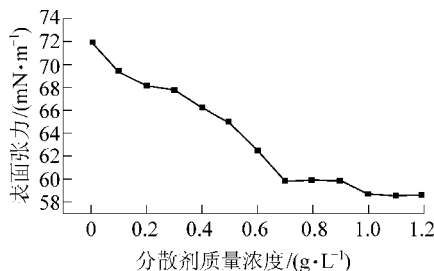


图5 分散剂木质素磺酸钠接枝共聚物的表面张力
Fig.5 Surface tension of dispersant LS-APEG-SMAS

5) 分散前后煤的 ESEM 测试结果。原煤分散前后的环境扫描谱图如图6所示。由图6可知,在相同的放大倍数下,原煤和添加分散剂之后的煤表面形貌有明显的变化,原煤颗粒之间团聚现象比较严重,分散之后的煤粒之间分散均匀,可能是因为分散剂分子中自带的负电荷提供静电斥力。

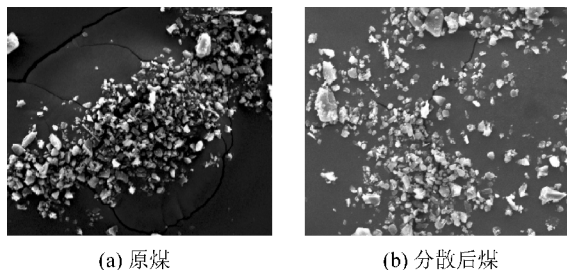


图6 原煤和分散后煤的环境扫描谱图
Fig.6 ESEM of coal and dispersed coal

6) 分散剂吸附前后煤的红外光谱图。不同侧链长度木质素磺酸钠接枝共聚物吸附前后煤的红外光谱图如图7所示。由图7可知,原煤和吸附了分散剂之后煤的红外谱图基本相同,不同的是吸附后的煤在 3450 cm^{-1} 比未吸附的谱图吸收强度变宽且强,这是因为煤表面的—OH等极性基团与分散剂分子中的—OH、—COOH和—C=O等极性基团之间存在较强的氢键作用^[9]。5种不同 APEG 相对分子质量制备的木质素磺酸钠接枝共聚物吸附在煤表面之后煤的红外谱图一致,综合红外和核磁结果,表明5种物质结构相同。

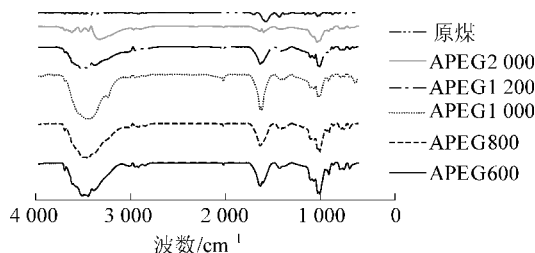


图7 分散剂不同侧链长度木质素磺酸钠接枝共聚物吸附前后煤的红外光谱图

Fig.7 Infrared spectrum of coal before and after adsorption with different side chains of LS-APEG-SMAS

7) 饱和吸附量的测定。用残余质量浓度法测量煤的表观吸附量^[14-15],首先配置一组不同质量浓度100、200、300、400、500、600 mg/L的溶液,在 $200\sim 600$ nm的波长范围内测紫外光谱,做标准浓度曲线。各取上述50 mL的分散剂溶液加1.0 g煤样,用塞子封闭后于 25°C 下在恒温摇床上振荡24 h,然后静置一定时间使其达到吸附平衡。量取少量悬浮液用高速离心机离心分离出上层清液,稀释分离出来的上层清液,测吸光度作质量浓度的标准曲线,同时作空白试验以校正由于煤样浸泡过程中的溶出物对紫外吸收的干扰。分散剂质量浓度与吸附时间对吸附量的影响如图8和图9所示。

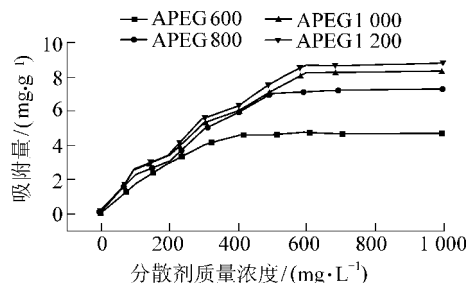


图8 分散剂质量浓度对吸附量的影响
Fig.8 Effect of concentration of dispersant on adsorption

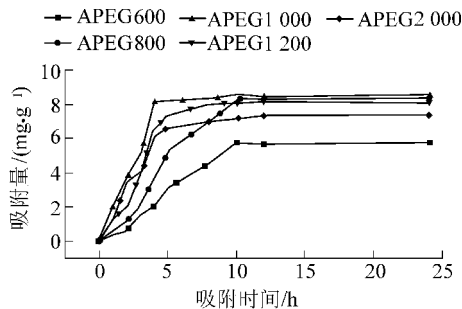


图9 分散剂的吸附时间对吸附量的影响

Fig. 9 Effect of time of dispersant on adsorption

由图8可以看出,随着分散剂质量浓度的增加,吸附量先增加后基本趋于不变。当分散剂质量浓度为600 mg/L时,基本达到饱和吸附。由图9可以看出,不同链长的接枝共聚物在同一浓度下,饱和吸附量都随着吸附时间的增加先增加后趋于平缓,并且相对分子质量越大,达到饱和吸附时所需的时间越短。在吸附10 h之后,饱和吸附量不会有大的增加,并且此时的吸附量达到最大8 mg/g。分析原因,分散剂的相对分子质量和带电量有密切关联。分散剂在煤表面主要通过阴离子电荷和煤中阳离子矿物质电荷吸附和芳香族化合物与煤中稠环结构发生 π 电子极化吸附^[16-18],由图8和图9综合可知,相同质量浓度的分散剂,聚醚长链相对分子质量越大,磺酸基含量减少,导致可吸附的带有负电荷的活性位点减少,且长链的缠绕会把磺酸基等负电荷包裹^[19-20],所以分散剂和煤接触难度增加,即吸附量减少。

3 结 论

1)通过水溶液聚合法合成了木质素磺酸钠的接枝共聚物,并通过傅里叶红外光谱对其结构进行了表征,接枝共聚物和木质素磺酸钠相比,产物中出现了聚醚和磺酸基的峰,证明木质素磺酸钠接枝共聚物成功合成。

2)将不同侧链长度(相对分子质量分别为600、800、1000、1200、2000)的木质素磺酸钠接枝共聚物用于神华煤制浆试验,得出当APEG相对分子质量为1000时,水煤浆的表观黏度为740 mPa·s,当APEG相对分子质量为600时,Zeta电位由-8.54 mV变化到-31.5 mV,木质素磺酸钠接枝共聚物有明显的分散降黏性。

3)通过煤水界面接触角的测试,木质素磺酸钠接枝共聚物能够明显地提高煤水界面的润湿性,在

分散剂质量浓度为400 mg/L时,接触角达到45.82°,木质素磺酸钠接枝共聚物可以较好地润湿煤表面。

4)通过分析分散剂质量浓度和吸附时间对饱和吸附量的影响,得出在常温下当分散剂质量浓度为600 mg/L时,在12 h基本达到饱和吸附。通过ESEM观察了分散前后煤粒的表面形貌,添加分散剂之后煤粒均匀分散,说明分散剂有较好的效果。

参考文献 (References):

- [1] 段清兵,张胜局,段静.水煤浆制备应用技术及发展展望[J].煤炭科学技术,2017,45(1):205-213.
DUAN Qingbing, ZHANG Shengju, DUAN Jing. Development outlook and preparation and application technology of coal water mixture[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(1): 205-213.
- [2] 邱学青.工业木质素的改性与应用研究进展[J].中华纸业,2016,37(7):56-59.
QIU Xueqing. Research progress on the modification and application of industrial lignin[J]. China Paper, 2016, 37(7): 56-59.
- [3] 王晓春,吴国光,王共远.水煤浆添加剂及其研究进展[J].煤化工,2004,12(6):15-18.
WANG Xiaochun, WU Guoguang, WANG Gongyuan. Coal water slurry additives and its research progress[J]. Coal Chemical Industry, 2004, 12(6): 15-18.
- [4] 邓韶博,曹青,靳利娥,等.木质素磺酸钠的改性及对煤浆分散性研究[J].煤炭转化,2014,37(2):33-36.
DENG Shaobo, CAO Qing, JIN Li'e, et al. Modification of sodium lignosulphonate and study on dispersability of coal slurry[J]. Coal Conversion, 2014, 37(2): 33-36.
- [5] 周海峰,杨东杰,邱学青,等.辣根过氧化物酶改性木质素磺酸钠的结构特征及吸附分散性能[J].高等学校化学学报,2014,35(4):895-902.
ZHOU Haifeng, YANG Dongjie, QIU Xueqing, et al. Structural characteristics and adsorption and dispersion properties of horseradish peroxidase-modified sodium lignosulphonate[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(4): 895-902.
- [6] 张冉冉,郭艳玲.改性木质素磺酸钠对水煤浆成浆性能的研究[J].山西大学学报:自然科学版,2016,39(3):474-479.
ZHANG Ranran, GUO Yanling. Study on slurry performance of modified sodium lignosulphonate on coal water slurry[J]. Journal of Shanxi University: Natural Science Edition, 2016, 39(3): 474-479.
- [7] 杨东杰,白孟仙,胡文莉,等.木质素磺酸钠在活性炭/水界面的吸附机理[J].高校化学工程学报,2012,26(5):748-754.
YANG Dongjie, BAI Mengxian, HU Wenli, et al. Adsorption mechanism of sodium lignosulphonate at activated carbon/water interface[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2012, 26(5): 748-754.
- [8] 冉千平,缪昌文,刘加平,等.梳形共聚物分散剂侧链长度对水

- 泥浆体分散性能的影响及机理[J].硅酸盐学报,2009,37(7):1153-1159.
- RAN Qianping, MIAO Changwen, LIU Jiaping, *et al.* Influence and mechanism of side length of comb copolymer dispersant on dispersion performance of cement[J]. Journal of Silicate, 2009, 37(7): 1153-1159.
- [9] 袁海晨,郭艳玲,张冉冉.APEG-g-LA 的制备及作为水煤浆分散剂的应用[J].天津科技大学学报,2016,31(1):55-59.
- YUAN Haichen, GUO Yanling, ZHANG Ranran. Preparation of APEG-g-LA and its application as CWS dispersant[J]. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2016, 31(1): 55-59.
- [10] 李俊国.腐殖酸基水煤浆分散剂的合成、性能及其作用机理研究[D].西安:陕西科技大学,2014.
- [11] 张光华,李元博,朱军峰,等.长侧链聚羧酸盐 SSS/AA/MPEGAA 的制备及其性能研究[J].功能材料,2015,46(10):10104-10109.
- ZHANG Guanghua, LI Yuanbo, ZHU Junfeng, *et al.* Preparation and characterization of long side chain polycarboxylates SSS/AA/MPEGAA [J]. Functional Materials, 2015, 46(10): 10104-10109.
- [12] 周明松,邱学青,杨东杰.木质素系和萘系分散剂在煤水界面的吸附性能[J].高等学校化学学报,2008,29(5):987-992.
- ZHOU Mingsong, QIU Xueqing, YANG Dongjie. Adsorption properties of lignin and naphthalene dispersants at coal water interface [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(5): 987-992.
- [13] 周明松,杨东杰,邱学青.不同来源木质素磺酸钠对水煤浆流变特性的影响[J].高校化学工程学报,2007,21(3):386-391.
- ZHOU Mingsong, YANG Dongjie, QIU Xueqing. Effect of sodium lignosulphonate from different sources on rheological properties of coal water [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(3): 386-391.
- [14] 何杰.煤的表面结构与润湿性[J].选煤技术,2000(5):13-15.
- HE Jie. Surface structure and wettability of coal [J]. Coal Preparation Technology, 2000(5): 13-15.
- [15] 赵方,张光华,朱军峰,等.淀粉水煤浆分散剂的制备及性能研究[J].煤炭学报,2012,37(2):456-461.
- ZHAO Fang, ZHANG Guanghua, ZHU Junfeng, *et al.* Preparation of starch water-coal slurry dispersant and its properties [J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(2): 456-461.
- [16] 李元博.长侧链聚羧酸盐在煤/水界面的吸附与流变性能的研究[D].西安:陕西科技大学,2015.
- [17] ZHU Junfeng, ZHANG Guanghua, LI Junguo, *et al.* Synthesis adsorption and dispersion of a dispersant based on starch for coal-water slurry [J]. Colloids and Surface A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 2013, 42(2): 165-171.
- [18] 朱军峰.梳型聚羧酸盐分散剂化学结构与水煤浆流变相关性及其与煤作用机理研究[D].西安:陕西科技大学,2012.
- [19] ZHU Guodian, OUYANG Xinping, JIANG Linfeng, *et al.* Effect of functional groups on hydrogenolysis of lignin model compounds [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 154(12): 132-138.
- [20] QIN Yanlin, YANG Dongjie, GUO Wenyuan, *et al.* Investigation of grafted sulfonated alkali lignin polymer as dispersant in coal-water slurry [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 27(7): 192-200.
- rope in coal mines [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, 35(10): 2033-2043.
- [24] 郭鹏飞,张国锋,陶志刚.坚硬软弱复合顶板切顶卸压沿空留巷爆破技术[J].煤炭科学技术,2016,44(10):120-124.
- GUO Pengfei, ZHANG Guofeng, TAO Zhigang. Blasting technology of gateway retaining along goaf pressure release by roof cutting in hard and weak complex roof [J]. Coal Science and Technology, 2016, 44(10): 120-124.
- [25] 何满潮,高玉兵,杨军,等.无煤柱自成巷聚能切缝技术及其对围岩应力演化的影响研究[J].岩石力学与工程学报,2017,36(2):1-12.
- HE Manchao, GAO Yubing, YANG Jun, *et al.* The energy-gathered roof cutting technique in non-pillar mining and its impact on stress evolution of surrounding rocks [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, 36(2): 1-12.

(上接第 118 页)