

酸渣用作引气减水剂的研究

武光庆, 伍联营, 胡仰栋

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要:采用 NaOH 对酸渣进行中和并进行成分分析, 其中磺酸盐质量分数为 83.6%, NaCl 质量分数为 0.6%, Na_2SO_4 质量分数为 15.8%。考察了砂浆减水率随酸渣掺加量的变化规律, 结果表明: 当掺加量为 1.5% 时, 砂浆减水率达到 21%, 且酸渣具有引气性。通过正交实验考察了酸渣复配作为引气减水剂对混凝土减水率、含气量、抗压强度等指标的影响, 给出了最佳复配方案。

关键词: 酸渣; 减水率; 含气量; 抗压强度; 引气减水剂

中图分类号: TU528.042.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0103-04

Application of acid sludge as air entraining and water reducing admixture

WU Guang-qing, WU Lian-ying, HU Yang-dong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The acid sludge is neutralized by NaOH. Its components are composed of 83.6% of sulfonate, 0.6% of NaCl and 15.8% of Na_2SO_4 . The influence of the acid sludge on water reducing rate of cement mortar is investigated. The result shows that when the acid sludge is 1.5%, the water reducing rate of cement mortar can achieve as high as 21% and the air entraining performance of the acid sludge is found. The orthogonal experiment is used to study the effect of acid sludge (using as air entraining and water reducing admixture) on the water reducing rate of concrete, air content and compressive strength. The optimization of compounding formulation is also performed.

Key words: acid sludge; water reducing rate; air content; compressive strength; air-entraining and water-reducing admixture

随着社会的快速发展,对混凝土的高强、耐久性、能等特性要求越来越高^[1]。在水泥混凝土配合比设计中掺加引气减水剂是提高其耐久性的较简单快捷的方法之一。引气减水剂在发挥减水功效的同时能够在混凝土中引入均匀分布的微细气泡^[2]。传统的引气剂或引气减水剂掺入混凝土中,在引入微小气泡改善耐久性的同时,对混凝土强度产生不利影响。

目前引气减水剂的复合应用,即引气剂与减水剂或引气减水剂复合起来使用,可以显著改善新拌混凝土的和易性^[3],同时改变混凝土的内部孔结构系统,减少毛细通道,提高混凝土的抗渗性能及抗冻性^[4],全面提高混凝土的耐久性,其应用范围正在逐渐扩大到道路、桥梁、港口和大坝等工程上,有效地满足了混凝土施工要求并确保了工程质量^[5]。

石油磺酸盐是驱油体系中常用的表面活性剂^[6],其作用是降低油水界面张力,更好地提高洗油效率。石油磺酸盐产品是磺化产物经氨水中和得到,但是在磺化工艺中,由于三氧化硫活性太强^[7],导致原料油过磺化和氧化等副反应的发生,从而产

生酸渣。酸渣主要由亲水性很强的双磺酸和多磺酸等活性物组成,对石油磺酸盐产品的界面活性产生不利影响;另外,酸渣中还包裹部分未反应的废酸,经氨水中和后将导致产品中无机盐含量超标。因此,开展酸渣的应用研究具有重要的意义。

笔者探讨了酸渣作为混凝土引气减水剂的可行性,考察其对水泥净浆及砂浆减水率的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

某厂酸渣;25%氨水,分析纯;丙酮,分析纯;氢氧化钠,分析纯;0.01 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液;普通硅酸盐水泥,P. O 42.5,山东山水水泥集团生产;砂:Ⅱ区中砂;碎石:5~25 mm 连续配级。500 mL G3 砂芯漏斗;500 mL 抽滤瓶;SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵;DZF-6051 型真空干燥箱;红外/显微分析光谱仪-Nicolet iN10;IC-5000A (DIONEX) 离子色谱;电热套;标准维卡仪;HJW-60 型单卧轴强制式混凝土搅拌机;混凝土震动台,1 m×1 m;C195-I 直读式气量仪;TYE-2000B 压力试验机等。

收稿日期:2014-07-19

作者简介:武光庆(1990-),男,硕士生,主要从事化学工程,guangqing08@163.com;伍联营(1971-),男,博士,副教授,从事过程系统工程研究,0532-66781875,wulianying@ouc.edu.cn。

1.2 实验方法及内容

(1)酸渣经氢氧化钠中和后,将其中的水分及二氯乙烷蒸出,并对其成分进行定性及定量分析。利用同掺法将酸渣作为减水剂掺加到水泥中,利用水泥标准稠度用水量快速测定方法考察减水率随酸渣掺加量的变化规律^[8]。

(2)参照 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》,考察酸渣硫酸盐掺加量对砂浆减水率及抗压强度比的影响。

(3)将酸渣与木质素磺酸钙类普通减水剂、萘系高效减水剂和聚羧酸类高性能减水剂进行复配,制成引气减水剂,通过正交实验考察不同种类、不同酸渣硫酸盐比例及掺加量对混凝土减水率、含气量、抗压强度等指标的影响,从而获得一个最佳复配方案。每立方米基准混凝土各种材料用量; $m(\text{水泥}):m(\text{砂}):m(\text{石子}):m(\text{水})=360:800:985:220$,单位为 kg。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

酸渣红外谱图如图 1 所示。

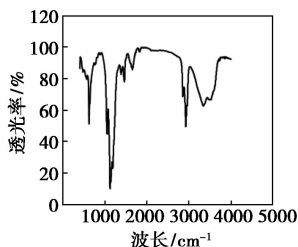


图 1 酸渣红外谱图

由图 1 可知,1 045 cm^{-1} 和 1 180 cm^{-1} 处吸收峰为 SO_3^- ,617 cm^{-1} 和 1 120 cm^{-1} 处吸收峰为 SO_4^{2-} ,说明酸渣的主要成分为硫酸盐和硫酸盐。

2.2 定量分析

用离子色谱法测定了酸渣中无机盐的质量分数。样品色谱如图 2 所示。

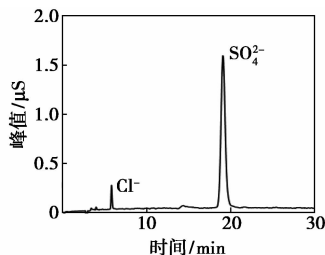


图 2 酸渣中 SO_4^{2-} 及 Cl^- 质量分数测定结果

由图 2 可知,酸渣中的无机盐离子主要为 Cl^-

和 SO_4^{2-} 。经过计算,酸渣中各组分质量分数如表 1 所示。

表 1 酸渣成分及质量分数

成分	硫酸盐	NaCl	Na_2SO_4
质量分数/%	83.6	0.6	15.8

2.3 减水率快速测定

通过不变水量法测定水泥净浆的标准稠度用水量和掺加酸渣的水泥净浆标准稠度用水量来计算外加剂的减水率,用调整水量法对掺加酸渣的水泥净浆的标准稠度用水量进行校核,从而达到快速测定外加剂减水率的目的。实验结果见图 3。

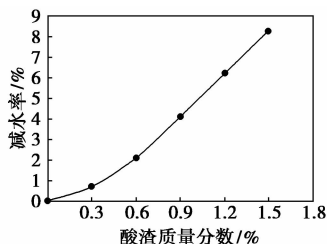


图 3 酸渣减水率快速测定结果

酸渣减水率快速测定结果表明,水泥净浆减水率随着酸渣掺加量(质量分数)增加而增加,证明酸渣具有一定的减水效果。

2.4 砂浆减水率及抗压强度比测定

先测定基准砂浆流动度的用水量,再测定掺加酸渣砂浆流动度的用水量。砂浆减水率为:

$$\text{砂浆减水率} = (M_0 - M_1) / M_0 \times 100\%$$

式中, M_0 为基准砂浆流动度为 (180 ± 5) mm 时的用水量, g; M_1 为掺加酸渣的砂浆流动度为 (180 ± 5) mm 时的用水量, g。

实验过程中发现,酸渣作减水剂具有一定引气性,在搅拌过程中会引入大量微小气泡。酸渣掺加量对砂浆减水率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着减水剂掺加量的增大,砂浆减水率呈现出先增大而后减小的趋势。当掺加量为 1.5% 时,减水率达到最大值,约为 21%;当超过 1.5% 时,由于气泡

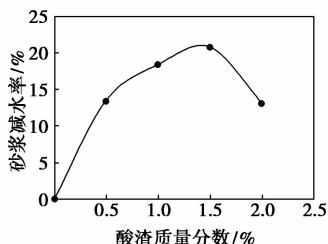


图 4 酸渣掺加量对砂浆减水率的影响

量过大导致混凝土流动度减小,从而导致减水率下降。

同时测定了抗压强度比随酸渣掺加量的变化规律,结果如图5所示。

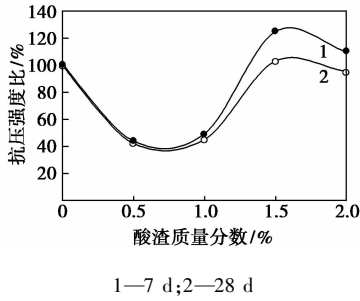


图5 抗压强度比随酸渣掺加量变化规律

从图5可知,随着减水剂掺加量的增加,抗压强度比呈现先降低后升高再降低趋势。主要原因是减水剂一方面可以提高混凝土的抗压强度比,另一方面酸渣引入气泡的存在使得抗压强度比下降,且气泡的量随着减水剂掺加量的增加而增加。因此,当掺加量 < 0.75% 时,减水剂增加的抗压强度不足以抵消气泡造成的抗压强度下降;但是随着减水剂掺加量的继续增加,减水率升高,减水剂带来的抗压强度的增加超过了气泡带来的强度损失,所以抗压强度比开始升高(掺加量在 0.75% ~ 1.5%)。当掺加量达到 1.5% 以后,减水率开始下降,抗压强度降低,但气泡量增加使抗压强度进一步降低,所以,总体上抗压强度比又开始下降。

此外,7 d 抗压强度比 > 28 d 抗压强度比,且随着酸渣掺加量的增加而增大,说明酸渣中的硫酸钠起到了早强剂作用。

2.5 酸渣用复配作引气减水剂

由于因素 A 只有 3 个水平,因素 B 和 C 有 5 个水平,水平数不一致,因此采用虚拟水平法,将因素 A 的水平 2 和水平 3 作为因素 A 的虚拟水平 4 和 5,形成标准正交实验表。实验结果如表 2、表 3 所示。

表2 引气减水剂复配实验因素水平表

水平	因素		
	A 减水剂种类	B 酸渣比例/%	C 掺加量/%
1	木质素磺酸钙	10	0.3
2	萘系减水剂	20	0.6
3	聚羧酸减水剂	30	0.9
4	萘系减水剂	40	1.2
5	聚羧酸减水剂	50	1.5

表3 引气减水剂复配实验结果

编号	A	B	C	水平组合	减水率/%	含气量/%	3 d 抗	7 d 抗	28 d 抗
							压强度比/%	压强度比/%	压强度比/%
1	1	1	1	A ₁ B ₁ C ₁	5.3	0.4	108	105	108
2	1	2	2	A ₁ B ₂ C ₂	6.9	0.5	102	110	103
3	1	3	3	A ₁ B ₃ C ₃	9.0	1.8	91	113	118
4	1	4	4	A ₁ B ₄ C ₄	15.2	0.4	110	120	118
5	1	5	5	A ₁ B ₅ C ₅	11.8	2.8	104	135	116
6	2	1	2	A ₂ B ₁ C ₂	13.6	1.2	151	147	137
7	2	2	3	A ₂ B ₂ C ₃	16.8	1.6	163	158	141
8	2	3	4	A ₂ B ₃ C ₄	18.9	1.9	154	172	144
9	2	4	5	A ₂ B ₄ C ₅	20.4	2.8	146	173	145
10	2	5	1	A ₂ B ₅ C ₁	9.5	3.2	145	164	146
11	3	1	3	A ₃ B ₁ C ₃	32.3	2.0	160	170	148
12	3	2	4	A ₃ B ₂ C ₄	37.6	3.4	149	195	153
13	3	3	5	A ₃ B ₃ C ₅	38.3	3.8	153	190	150
14	3	4	1	A ₃ B ₄ C ₁	21.2	2.8	145	157	148
15	3	5	2	A ₃ B ₅ C ₂	24.2	4.7	167	165	139
16	2	1	4	A ₂ B ₁ C ₄	22.6	2.6	176	174	146
17	2	2	5	A ₂ B ₂ C ₅	23.9	3.0	141	182	151
18	2	3	1	A ₂ B ₃ C ₁	10.2	1.8	151	152	140
19	2	4	2	A ₂ B ₄ C ₂	12.1	2.4	150	155	142
20	2	5	3	A ₂ B ₅ C ₃	11.4	2.6	136	160	144
21	3	1	5	A ₃ B ₁ C ₅	38.9	2.0	147	201	157
22	3	2	1	A ₃ B ₂ C ₁	25.2	2.2	150	164	149
23	3	3	2	A ₃ B ₃ C ₂	31.4	2.6	157	183	148
24	3	4	3	A ₃ B ₄ C ₃	30.4	2.8	165	186	148
25	3	5	4	A ₃ B ₅ C ₄	29.7	3.8	172	188	148

2.5.1 最佳复配方案筛选

通过对实验结果进行极差分析,确定了各因素水平的最优方案。结果如表4所示。

表4 各因素水平最优方案汇总表

因素	减水率	含气量	抗压强度比		
			3 d	7 d	28 d
A	3	3	3	3	3
B	1	5	1	5	4
C	5	5	4	5	5

由表4可知,因素 A 选择第 3 水平。因素 B 的第 1、5 水平在各参数的最优方案中均有出现,由于

实验是考察引气减水剂复配效果,因此含气量和 28 d 抗压强度是最重要的指标,并且减水率在因素 B 和因素 C 各个水平下均能达到国标的要求,因此最优方案中 B 因素和因素 C 均选择第 5 水平。

综上所述,引气减水剂复配实验的最优方案为 $A_3B_5C_5$,即选择聚羧酸减水剂与酸渣进行复配,酸渣比例为 50%,掺加量为 1.5%。

2.5.2 显著性分析

对实验结果进行方差分析, F 临界值取 $F_{0.01}$,即当因素的 $F > F_{0.01}$ 时,有 99% 的把握认为该因素水平的改变对实验结果有很显著的影响,记作 **。结果如表 5 所示。

表 5 各因素显著性分析结果汇总表

因素	减水率	含气量	抗压强度比		
			3 d	7 d	28 d
A	**	**	**	**	**
B	**				
C	**			**	

由表 5 可知,因素 B 对含气量有显著性的影响,即酸渣比例对含气量有显著性的影响,对其他指标均无显著性的影响。证明酸渣具有良好的引气性,且对混凝土的其他指标无明显影响。

3 结论

(1) 经氢氧化钠中和后的酸渣中,磺酸盐占

83.6%,NaCl 占 0.6%, Na_2SO_4 占 15.8%。

(2) 减水率快速测定结果表明,酸渣具有一定的减水效果。当掺加量为 1.5% 时,砂浆减水率达到 21%。酸渣具有引气性。

(3) 酸渣用作引气减水剂复配实验的最佳方案为 $A_3B_5C_5$,即选择聚羧酸减水剂与酸渣进行复配,酸渣比例为 50%,掺加量为 1.5%。酸渣对混凝土含气量有显著性影响,证明酸渣作为混凝土引气减水剂是可行的。

参考文献

- [1] 何梁,马春梅,王晓辉. 引气减水剂对混凝土抗渗性影响的实验研究[J]. 内蒙古农业大学学报:自然科学版,2006,(4):174-175.
- [2] 颜海,张哲,李直,等. 高效引气减水剂对混凝土性能的影响[J]. 吉林交通科技,2005,(3):5-7.
- [3] 李锋尧,阎红兵,王德顺,等. 引气型脂肪族高效减水剂的研制[J]. 商品混凝土,2005,(2):15-18.
- [4] 周世华,杨华全,董维佳,等. 引气剂对混凝土性能的影响研究[J]. 混凝土,2008,(11):56-57,76.
- [5] 葛文璇,许薇,陈惠琴. 引气剂和引气减水剂在混凝土工程中的应用[J]. 山西建筑,2008,(33):167-168.
- [6] 王慧云,方洪波,吴肇亮,等. 石油磺酸盐对胜利油田原油、胶质、沥青质界面性质的影响[J]. 石油大学学报:自然科学版,2005,(2):112-116.
- [7] 于红岩,雷红宁,李添魁,等. 磺酸盐酸渣制取道路沥青的研究[J]. 石油炼制与化工,2006,(5):61-65.
- [8] 李涵蒙. 高效外加剂减水率检测方法探讨[J]. 中国科技信息,2013,(6):72-73. ■

赢创为未来电视机提供特种化学材料

超高清电视以超高清晰度、精密的细节、绚丽的色彩和高对比度而闻名。达到超高清晰度的关键要素之一是半导体,然而目前使用的非晶硅半导体已经遇到性能的瓶颈。为应对这一挑战,赢创工业集团开发了新型无机金属氧化物半导体材料 iXsenic®。这种材料不仅能提高显示器的分辨率,还能同时降低生产成本。iXsenic® 技术的首批客户正准备将 iXsenic® 技术量产。

iXsenic® 技术为赢创开拓了全新且极具吸引力的市场,赢创工业集团董事长凯英师博士肯定了 iXsenic® 技术的发展,并授予其赢创新产品及新系统解决方案创新奖。无机金属氧化物半导体材料 iXsenic® 不仅拥有比非晶硅更加优越的性能,而且可应用于液态工艺环境。不同于传统的非晶硅制造工艺——真空环境中的气相

沉积技术,iXsenic® 材料的生产过程更加简易与节能。较低的生产温度令使用塑料等新材料生产柔性显示器成为可能。此外,涂层技术为印制电子元件奠定了基础。

iXsenic® 项目始于 10 年前,由赢创的战略创新部门 Creavis 发起。此后,涂料与添加剂业务部的团队着手产品的上市工作。鉴于显示器生产过程中制造和应用领域的差异,最终的开发阶段将与客户共同完成,使用的材料与工艺也会做出相应的调整。初步试验正在进行中。产品成功上市后,赢创将进入显示器市场,全球显示器的市场产值预计约为 1 500 亿美元。除 iXsenic® 技术外,另一个生产氨基酸的生物技术优化工艺也获得了赢创的创新奖。(施嘉)