

菲渣制取水泥减水剂

刘祖愉, 郭志超, 王志忠

(太原理工大学化工系, 山西 太原 030024)

摘要: 利用正交实验通过磺化、缩合、中和、再缩合反应对菲渣制取水泥减水剂进行了研究, 优化了主要工艺条件, 制备出的减水剂减水率可达 17.5%。

关键词: 菲渣; 减水剂; 制备

中图分类号: TU528.042.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0224-02

Preparation of water reducing agents from phenanthrene waste

LIU Zu-yu, GUO Zhi-chao, WANG Zhi-zhong

(Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The synthesis of water reducing agents from phenanthrene waste by sulfonation, condensation, neutralization and recondensation has been studied by the orthogonal test. The preparing reaction conditions have been optimized. The water-reducing rates of the prepared product can reach 17.5%.

Key words: phenanthrene waste; water reducing agents; preparation

在混凝土中加入减水剂能在保持混凝土配比不变时, 改善混凝土的和易性和流动性; 在保持和易性不变时, 减少用水量, 从而提高混凝土的强度; 在保持强度不变时节约水泥用量。具有低成本、高减水率、混凝土流动性好、坍落度损失小的高性能减水剂成为研究方向。菲渣是粗蒽分离回收蒽后的剩余物, 其中主要含菲、咔唑及少量的蒽等。目前国内菲渣的排放量为 5 000 t/a 左右, 约为国外的 1/10^[1]。菲渣由于目前还没有找到有效的利用途径, 一般作为废渣堆积在厂区, 严重污染环境。所以以菲渣为原料合成减水剂, 可达到“变废为宝, 净化环境”的目的。笔者利用正交实验通过磺化、缩合、中和、再缩合反应对菲渣制取水泥减水剂进行了研究, 优化了主要工艺条件, 制备出的减水剂成本低、减水率大于 15%, 为高效减水剂。

1 实验部分

1.1 主要原料

菲渣, 孝义晋丰化工厂; 浓硫酸, AR, 太原化工农药厂; 甲醛(质量分数 37%), AR, 上海中邦化工厂; 氢氧化钠, AR, 天津市天新精细化工开发中心; 尿素, AR, 北京化工厂。

1.2 合成工艺

将一定量的菲渣加入反应釜, 升温至 130℃ 开始滴加浓硫酸(质量分数 95% ~ 98%), 反应温度控制在 120 ~ 160℃, 磺化时间 2 ~ 4 h, 磺化结束后, 降温至 60 ~ 80℃ 缓慢滴加甲醛, 滴加时间约 60 min, 加

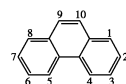
完甲醛后, 于 70 ~ 90℃ 缩合 2 ~ 4 h, 然后将缩合产物用碱液进行中和, 调节 pH = 7 ~ 9, 最后在 80 ~ 90℃ 下加入尿素再缩合 1 h 即得水剂产品。

减水率的测定根据国家标准混凝土外加剂 GB8076—1997 的标准进行。

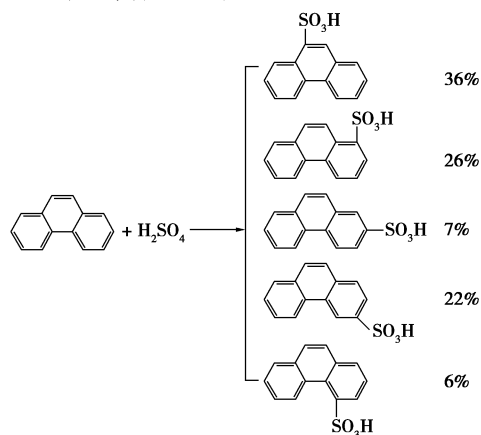
2 结果讨论

以菲渣为原料合成水泥减水剂是通过以下反应实现的:

(1) 磺化反应。菲的磺化反应极为复杂, 菲环的结构和碳原子的编号如下式所示:

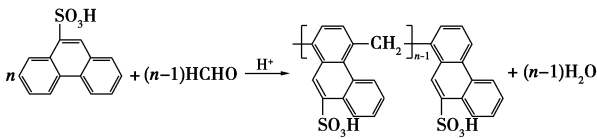


从上式可以看出, 在菲分子中有 5 对相应的位置, 即 1、8, 2、7, 3、6, 4、5 和 9、10, 故菲的一元取代物有 5 种。菲的磺化反应如下^[2]:

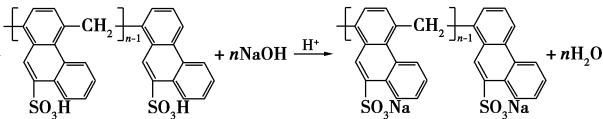


还可能生成菲二磺酸甚至多磺酸等副产物。

(2) 缩合反应。



(3) 中和反应。



(4) 再缩合反应。甲醛与含有活泼氢的化合物及氨、仲胺或伯胺同时进行缩合反应,活泼氢被氨基或取代氨基所取代,即 Mannich 反应。

本研究氨基化合物选用尿素,利用菲环上的活泼氢与甲醛进行再缩合,在缩合产物中引入氨基,改善减水剂的性能^[3],同时减少了产物中未反应甲醛的含量。

2.1 工艺条件评述

表 1 正交实验结果及极差分析

序号	A	B	C	D	E	F	G	H	减水率
1									0.118
2									0.159
3									0.153
4									0.110
5									0.114
6									0.087
7									0.107
8									0.115
9									0.122
10									0.132
11									0.070
12									0.117
13									0.095
14									0.090
15									0.124
16									0.114
17									0.114
18									0.117
K_1	1.085	0.749	0.676	0.658	0.589	0.646	0.675	0.720	
K_2	0.973	0.620	0.662	0.709	0.739	0.730	0.723	0.647	
K_3		0.689	0.720	0.691	0.730	0.682	0.660	0.691	
k_1	0.121	0.125	0.113	0.110	0.098	0.108	0.113	0.120	
k_2	0.108	0.103	0.110	0.118	0.123	0.122	0.121	0.108	
k_3		0.115	0.120	0.115	0.122	0.114	0.110	0.115	
R	1.3	2.2	1.0	0.8	2.5	1.4	1.1	1.2	

注:减水剂加入量(有效含量)为水泥质量的0.3%。

利用正交实验对菲渣制取水泥减水剂的工艺条件进行了优化,因素和水平的选择根据单因素实验^[3]结果,主要考察原料配比、反应时间及反应温度对产品性能(减水率)的影响,采用 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 正交实验表^[4],其中,A 为再缩合温度,B 为菲/尿素摩尔比,C 为磺化温度,D 为磺化时间,E 为菲/硫酸摩尔比,F 为缩合温度,G 为缩合时间,H 为菲/甲醛摩尔比;水平依次为 $80^\circ\text{C}, 90^\circ\text{C}; 1:0.005, 1:0.008, 1:0.01; 120^\circ\text{C}, 140^\circ\text{C}, 160^\circ\text{C}; 2\text{ h}, 3\text{ h}, 4\text{ h}; 1:1.5, 1:2, 1:2.5; 70^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}, 90^\circ\text{C}; 2\text{ h}, 3\text{ h}, 4\text{ h}; 1:1.0, 1:1.1, 1:1.2$ 。正交实验结果及极差分析见表 1,方差分析见表 2。

表 2 F 方差分析

因素	平方和	自由度	均方	F
A	6.969	1	6.969	1.027
B	13.890	2	6.945	1.023
C	3.053	2	1.527	0.225
D	2.230	2	1.115	0.164
E	23.590	2	11.795	1.738
F	5.920	2	2.960	0.436
G	3.610	2	1.805	0.266
H	4.503	2	2.252	0.332
误差	13.575	2	6.788	
总和	77.340	17		

$F_A < F_{0.25}(1,2) = 2.57$;其余因素的 $F < F_{0.25}(2,2) = 3.0$

通过数据处理及极差分析,各因素对减水率的影响大小依次为:菲/酸比 > 菲/尿素比 > 缩合温度 > 再缩合温度 > 菲/醛比 > 缩合时间 > 磺化温度 > 磺化时间。工艺条件优化组合为 $A_1B_1C_3D_2E_2F_2G_2H_1$,即菲渣合成减水剂最佳工艺条件为:菲/酸摩尔比 1:2,磺化温度 160°C ,磺化时间 3 h,菲/醛摩尔比 1:1,缩合温度 80°C ,缩合时间 3 h,菲/尿素摩尔比 1:0.005,再缩合温度 80°C 。表 2 中, $F_A < F_{0.25}(1,2) = 2.57$;其余因素的 $F < F_{0.25}(2,2) = 3.0$,说明各因素对减水率无显著性影响。

按照上述优化工艺条件,进行追加重复 5 次实验合成的减水剂,当减水剂加入量(有效含量)为水泥质量的 0.3% 时,其减水率分别为 16.5%、16.8%、17.0%、17.5%、16.9%,均大于 15%。

2.2 不同减水剂掺量对减水率的影响

使用最佳工艺条件下合成的产品,改变减水剂

(下转第 229 页)

表4 Langmuir 和 Freundlich 模型在 25℃下等温
吸附苯酚的各参数以及拟和结果

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/$ $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/$ $[\text{mg}/\text{g}(\text{L}/\text{mg})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
1800	280.1	0.142	0.9768	88.85	0.19	0.9432

注: K_L 为表征吸附过程中的吸附强度(L/mg); q_m 为最大平衡吸附量(mg/g); K_F 为系统结合能常数; $1/n$ 为吸附强度常数; R^2 为相关系数。

从拟和结果中的相关系数 R^2 数值可知, Langmuir 方程在拟和该过程中结果更为精确。同时 $1/n$ 远小于 1 说明该活性炭吸附氯苯酚的效果很好。

3 结语

(1) 在流化床中将芦苇木质素在 500℃ 下以 8 L/min 氮气载气炭化 5 min; 将炭化后的产物与 K_2CO_3 以质量比 1:1 混合; 将混合物置于管式炉中在 90 mL/min 氮气保护下以 25℃/min 的升温速率升温至 800℃ 保持 60 min。该过程可以得到以微孔为主的活性炭, 其 BET 比表面积可达到 900.6 m^2/g , 最大孔体积可达 0.4687 cm^3/g 。

(2) 红外光谱测定结果说明活性炭中硅的存在。

(3) 所得活性炭进行吸附废水中的氯苯酚实验表明, 该活性炭能较快吸附溶液中的氯苯酚, 使其吸附量快速到达 266 mg/g, 同时 Langmuir 模型较 Freundlich 模型能更好地描述该吸附过程。

(4) 该工艺过程可以实现造纸黑液的高值化利用, 既解决了造纸漂白段的氯苯酚污染问题, 又将黑液中的木质素有效地利用, 是一个具有现实意义的

工艺过程。

参考文献

- [1] Tsai W T, Chang C Y, Wang C F, *et al.* Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO_2 [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 78(2): 203 - 208.
- [2] Tsai W T, Chang C Y, Lee S L. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 64(3): 211 - 217.
- [3] Wan M W, Wan S W A. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 93(1): 63 - 69.
- [4] Jun'ichi H, Atsuo K, Katsuhiko M A, *et al.* Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation [J]. *Carbon*, 2000, 38 (13): 1873 - 1878.
- [5] Badie S G, Abdel-Nasser A E. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid [J]. *Microporous and Materials*, 2002, 52(2): 105 - 117.
- [6] Badie S G, Samya S Y, Ashraf M S. Characteristic of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation [J]. *Materials Letters*, 2002, 57(3): 164 - 172.
- [7] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, *et al.* Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies [J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(2): 2067 - 2072.
- [8] Gregg S J, Sing S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* [M]. 2nd ed. New York: Academic Press, 1982: 195 - 228.
- [9] McKee D W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon [J]. *Fuel*, 1983, 62(2): 170 - 175.
- [10] Abdel-Nasser A, El-Hendawy. Variation in FTIR spectra of biomass under impregnation, carbonation and oxidation conditions [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 75(2): 159 - 166.
- [11] Wigman T. Industrial aspects of production and use of activated carbons [J]. *Carbon*, 1989, 27(1): 13 - 22. ■

(上接第 225 页)

加入量, 测定其减水率, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 随着减水剂掺量的增加, 减水率显著增加, 说明合成的产品为高效减水剂。

表3 不同减水剂掺量对减水率的影响

掺量/%	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
减水率/%	17.5	18.4	19.0	19.9	22.4	24.0

3 结语

以菲渣为原料合成了水泥减水剂, 为菲渣的工业利用提供了一种有效途径。最佳工艺条件为: 菲

酸摩尔比 1:2, 磺化温度 160℃, 磺化时间 3 h, 菲醛摩尔比 1:1, 缩合温度 80℃, 缩合时间 3 h, 菲尿素摩尔比 1:0.005, 再缩合温度 80℃。当其加入量为水泥用量的 0.3% 时, 减水率达 17.5%; 当加入量为 0.8% 时, 减水率可达 24.0%。

参考文献

- [1] 高晋生, 等. 粗萘分离新工艺 [J]. *上海化工*, 1994, 6(19): 19 - 22.
- [2] 魏文德. *有机化工原料大全* [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 181 - 183.
- [3] 郭志超. 菲类减水剂的合成研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2005.
- [4] 梅长林, 等. *实用统计方法* [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 224 - 238. ■