

脂肪族高效减水剂的生产工艺

王万金 贺奎 杨国武

(北京市建筑工程研究院, 北京 100039)

摘要:在生产实践的基础上对脂肪族高效减水剂的合成反应机理进行了深入的分析,提出了脂肪族减水剂的分子示意式,研究了脂肪族减水剂生产工艺的可行性,提出了一种产品减水率高、保坍效果好、生产操作简单、参数易控制、生产过程无废物排放的脂肪族减水剂清洁生产工艺。

关键词:高效减水剂;脂肪族;反应机理;生产工艺

中图分类号: TU528.042.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-190-03

Production process of highly efficient aliphatic water reducer

WANG Wan-jin, HE Kui, YANG Guo-wu

(Beijing Research Institute of Municipal Construction Engineering, Beijing 100039, China)

Abstract: On the basis of production practice, the reaction mechanism of highly efficient aliphatic water reducer was analyzed in-depth, its molecular formula was put forward. The feasibility study of its production process was done, a clean process, which has such advantages as high ratio of water reduced, good effect of collapse retention, easy operation of production, parameters easily controllable, and free of waste discharge during production process, was brought forward.

Key words: highly efficient water reducer; aliphatic; reaction mechanism; production process

目前在国内市场上,高效减水剂除了萘系外,还有嘧啶树脂减水剂、氨基磺酸盐减水剂和脂肪族高效减水剂,其中脂肪族高效减水剂是最重要的非萘系减水剂之一^[1-2]。脂肪族减水剂是以丙酮和甲醛为主要原料,二者进行缩合反应,再以亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或焦亚硫酸钠为磺化剂,对其缩合物进行磺化而制得的。从生产工艺上看,国内现有的减水剂生产工艺不论是萘系高效减水剂、还是非萘系减水剂都是釜式间歇式生产工艺,该工艺虽然生产设备比较简单,投资少,但是生产环节多,周期长,工艺参数复杂且难以控制。笔者以北京建筑工程研究院的 AN2000 脂肪族高效减水剂的生产工艺为例,从减水剂的合成反应机理出发,探讨脂肪族减水剂生产工艺的可行性。

1 生产方式

一般化工生产可分为连续式生产和间歇式生产,就脂肪族减水剂而言,其生产方式可以设计成连续式生产,也可以设计成间歇式生产。连续式生产操作简单,易于控制,产品质量稳定,容易实现自动化,但是对设备要求较高,至少需要 2 个塔,且管线、

泵等辅助设备多,投资较大。国内现有的脂肪族减水剂的生产工艺均设计成间歇式生产,此种生产方式的优点是设备投资少,但是其工艺参数控制难度大,单釜生产能力低,产品性能指标离散度大,稳定性不好,但是由于其投资规模小,生产设备的安装设计容易实现,特别适于中小型企业经营管理,因此该生产方式在国内处于独占性地位。这 2 种生产方式的流程分别如图 1 和图 2 所示。

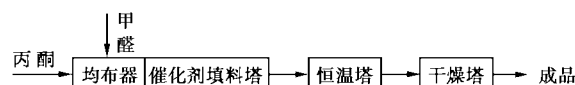


图 1 脂肪族减水剂连续生产流程图

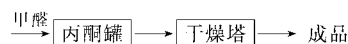


图 2 脂肪族减水剂间歇生产流程图

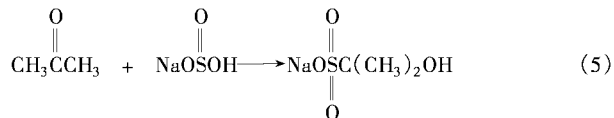
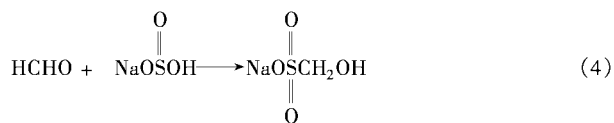
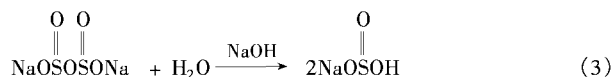
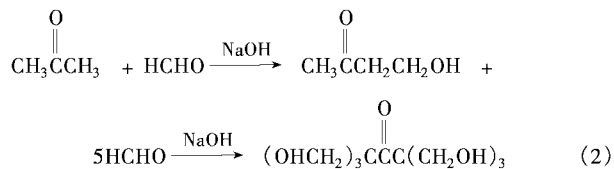
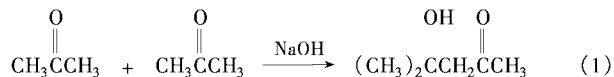
2 反应机理

脂肪族减水剂的合成反应机理非常复杂,一般可以概括为基础反应和聚合反应 2 步。

2.1 基础反应

在基础反应中有 2 个反应占有主要地位^[3],一

一个是碱性条件下的羟醛缩合反应,另一个是丙酮和甲醛同亚硫酸氢钠的加成反应:



上述基本反应中产生了许多能进行缩合反应的复杂单体,主要有以下几种:反应(2)产生的丙酮一缩甲醛,它是主要的缩合单体,对链增长的贡献最大;反应(1)产生的4-羟基-4-甲基-2-戊酮和磺化反应产生的单体。磺化反应产生的单体只有1个羟基,不能参与链增长,它们是主要的链终止剂。

2.2 缩合反应

基础反应的产物是能进行缩合反应的多羟基化合物,这些多羟基化合物在碱性、高温条件下失水缩合,形成磺化丙酮/甲醛缩合物(分子质量为5000左右)。关于这一步反应的过程机理是争论的焦点,有人认为该反应是缩聚机理,即第一步反应产生的多羟基化合物在碱性、高温条件下失水缩合,形成磺化丙酮/甲醛缩合物;也有人认为该反应是自由基聚合机理,即在碱性、高温条件下多羟基化合物失水生成具有双键的烯类化合物,烯类化合物在高温下发生自由基热聚。笔者认为该反应缩聚机理可能性比较大,因为该反应产物的分子质量随着反应时间的增加而增大,这是缩聚反应的特征。

3 影响因素

3.1 加料方式

按照滴加物质种类的不同,其代表性的加料方式见表1。

笔者对上述5种加料方式做过详细研究,上述5类加料方式都可生成减水剂,但其减水性能和工艺参数控制难度大不一样,其详细情况如表2所示。

表1 5种有代表性的加料方式

釜内物质	滴加物质
1 丙酮、甲醛、焦亚硫酸钠	氢氧化钠
2 丙酮、焦亚硫酸钠、氢氧化钠	甲醛
3 丙酮、氢氧化钠	甲醛、焦亚硫酸钠
4 甲醛、焦亚硫酸钠、氢氧化钠	丙酮
5 甲醛、氢氧化钠	丙酮、焦亚硫酸钠

表2 不同加料方式下生成的减水剂性能

加料方式	水泥净浆流动度/mm			现象
	0 h	1 h	2 h	
1	190			放热明显且集中
2	230	200	195	放热明显
3	235	210	200	放热明显
4	200	190		放热平缓
5	210	180		放热平缓

从表2可以看出,第1种加料方式生成的减水剂性能较差,放热明显且集中在滴加前期,滴加中后期基本没有反应热。这可能是由于滴加碱溶液之后,多种反应同时发生,导致放热剧烈,各个基础反应速率都较快,因此滴加中后期已经反应完全不再放热。此种加料方式存在安全隐患,容易发生危险;第2种和第3种加料方式的反应实质上是丙酮大量过量下发生的反应,反应(2)的第一步是该反应体系中的主要反应,反应热明显但不集中,基础反应一直持续到甲醛滴加完毕,反应容易控制;第4种和第5种加料方式是甲醛大量过量条件下进行的反应,反应(2)的第二步反应是主反应,从而导致最终分子支链增加,在分子质量不变的条件下主链变短,因而减水性能和保坍性能略有下降。国内现有工艺以第2种和第3种为主,也有少数厂家采用其他方式。

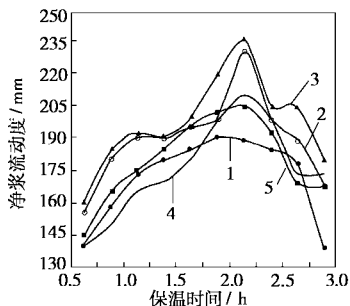
3.2 反应温度

从已有的报道^[4-5]和生产实践上看,现行工艺都把物料的滴加温度和保温缩合温度分开来处理。这主要是考虑滴料时的反应是基础反应,放热量比较大,反应体系温度上升快,不易控制,且原材料都易挥发,基础反应未完成时温度过高会导致物料损失。而缩合反应基本不放热,温度高有利于反应的进行,到缩合期时挥发物基本反应完全,温度高也不会导致物料挥发损失。现有工艺中前期物料的滴加温度一般在60℃左右,后期保温缩合温度一般在

95℃左右。

3.3 反应时间

各种加料方式下生成的磺化丙酮/甲醛缩合物的减水率随时间变化的关系如图 3 所示。



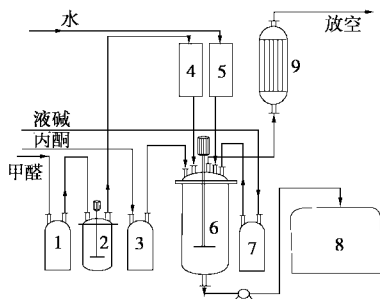
1—第 1 种加料方式;2—第 2 种加料方式;3—第 3 种加料方式;
4—第 4 种加料方式;5—第 5 种加料方式

图 3 不同加料方式下生成的磺化丙酮/甲醛缩合物减水率随时间变化的关系图

磺化丙酮/甲醛缩合物的减水率一般随着时间的延长而增加,出现峰值后又减小。这主要是因为减水率与分子质量有关,减水剂必须有一个合适的分子质量范围,不能太大也不能太小。在保温缩合阶段,随着时间的延长,体系黏度缓慢增加,分子质量不断变大,减水剂的减水率不断增加,当达到一定的分子质量之后缩合反应继续进行,分子质量还在增加,然而减水率却会下降,具体表现为净浆黏度大。从图 3 可以看出,各种加料方式都有一个合适的保温时间,一般在 1.5~2.5 h。

4 工业应用

4.1 工艺流程



1—甲醛储罐;2—预搅拌罐;3—丙酮储罐;4—加料罐;
5—水箱;6—反应釜;7—液碱储罐;8—成品罐;9—冷凝器

图 4 AN2000 脂肪族高效减水剂生产工艺流程

AN2000 减水剂工业试验是在 5t 的反应釜中进行的,其工艺流程如图 4 所示。

甲醛和焦亚硫酸钠在预搅拌罐中混合溶解后,泵入加料罐;丙酮和液碱按一定比例泵入反应釜中,在搅拌下升温至设定温度后恒温,开始滴加甲醛和焦亚硫酸钠的混合物,控制加料速度在预定时间内滴完;升温至 70~100℃,恒温 1.5~2.5 h,加水调节浓度,降温出料,泵入成品罐。

4.2 实施效果

采用第 3 种加料方式,滴料阶段的反应温度为 58℃,反应时间为 6 h,缩合阶段的反应温度为 95℃,反应时间为 2 h,制得的产品性能如表 3 所示。

表 3 AN2000 脂肪族减水剂的性能

项 目	性能指标	
	粉剂	水剂
外观	蓝褐色粉末	红褐色黏稠液体
含水质量分数/%	≤7	
固体质量分数/%		35±1
细度 ^① /%	≤15	
密度/g·mL ⁻¹ (20℃)		>1.12
pH 值(5%水溶液)	10±1	10±1
总碱量/%	≤10	≤4
水泥净浆流动度/mm	>220	>220

注:①是用直径为 0.315 mm 筛子筛余。

从表 3 可以看出,该工艺生产的减水剂性能优异,符合国家标准,重复试验表明,产品性能稳定。该工艺的首次工业应用是 2002 年 12 月在北京市建筑工程研究院的生产基地,一次投产获得成功,现在年产量已达 1 万 t。应用结果表明,该工艺生产操作简单,参数易控制,生产过程无废物排放,产品性能稳定。

参考文献

- [1] 张清川,王莉.[J].化学建材,1994,10(增刊):168-170.
- [2] 李永德.[J].化学建材,1996,12(5):219-221.
- [3] 徐寿昌.有机化学[M].北京:高等教育出版社,1993.280-287.
- [4] 庞金兴,张超灿,熊焰,等.[J].武汉理工大学学报,2002,24(6):29-31.
- [5] 张秀芝,杨永清,董连宝,等.[J].青岛科技大学学报,2003,24(8):315-317. ■