

# 萘系高效减水剂的合成研究

朱华雄

(武汉武钢实业浩源化工有限公司,湖北 武汉 430082)

**摘要:**萘系高效减水剂具有成本低、原材料来源广和性能好的特点;萘系高效减水剂的生产可扩大高效减水剂的原材料来源,缓解萘原料紧缺局面,其生产成本不到萘系高效减水剂的 1/2,而产品性能则与之接近,经济效益和社会效益显著,具有广泛的应用前景。介绍了其合成原理、合成方法、反应控制因素和产品性能。

**关键词:**萘系高效减水剂;合成原理;合成方法;性能

混凝土高效减水剂的研究与应用极大地促进了混凝土材料与技术的发展,我国自 20 世纪 70 年代开始研制、生产和应用高效减水剂,至今已有近 30 年的历史,高效减水剂的用途已日益广泛,用量也逐年增长。但由于种种原因,目前国内应用的高效减水剂主要是萘系产品。据权威机构预测,世界焦炭总产量在未来的 10 年呈平稳趋势,作为炼焦副产品的工业萘产量自然也不会增长,所以随着高效减水剂需求量的日益增大,工业萘原料已越来越紧缺,价格也不断上涨。故开发非萘系高效减水剂,扩大高效减水剂的生产原料来源,有着重要意义。

## 1 萘系高效减水剂的合成

### 1.1 萘油

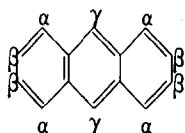
萘油也称防腐油,为萘、菲、咔唑等的混合物,黑色油状液体,相对密度 1.06,系煤焦油经高温精馏而得。235 ℃ 前馏出物不大于 10%,360 ℃ 前馏出物不小于 75%。

### 1.2 合成原理

萘系高效减水剂(以下简称萘系减水剂)的合成主要经历磺化反应、水解反应、缩合反应和中和反应。由于萘油中含有的菲、咔唑的结构与萘相似,化学性质也近似,文中的化学反应均用萘来表示。

#### 1.2.1 磺化反应

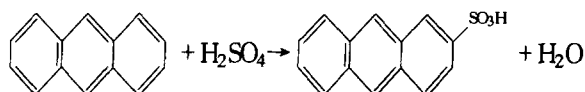
萘易磺化,磺化反应极为复杂。萘环上有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  位之分,如下图所示:



$\gamma$  位由于位阻效应,一般较难进行反应; $\alpha$  位电子云密度较大,比较容易磺化,磺化物也较容易水解;而  $\beta$  位电子云密度小,较难磺化,磺化物也较难水解,所以发生磺化取代反应时,因反应条件不同就可形成  $\alpha$ -萘磺酸、 $\beta$ -萘磺酸和萘

二磺酸等产物。由于萘磺酸和甲醛的缩合也是一个亲电缩合反应,而磺酸基是一个吸电子基团,会降低萘环的反应活性,相比之下, $\alpha$ -萘磺酸和萘二磺酸等更易降低萘环的反应活性,不利于缩合反应的进行。所以必须严格控制磺化反应,使其能得到较高比例的  $\beta$ -萘磺酸,以使缩合反应较易进行。

萘磺化的主反应为:



#### 1.2.2 影响磺化反应的主要因素

(1)投料比例。为了提高转化率,使反应体系中的萘充分反应,硫酸的投料量应略超过萘量,但不可超量过多,否则易进行形成萘二磺酸的副反应。

(2)反应温度。反应温度低, $\alpha$ -萘磺酸的比例将提高;反应温度过高,萘二磺酸比例将提高。

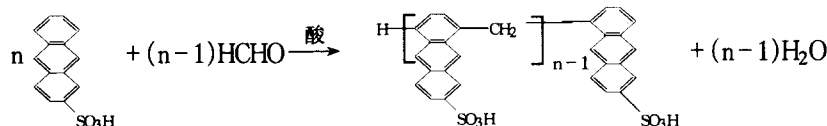
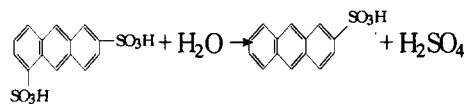
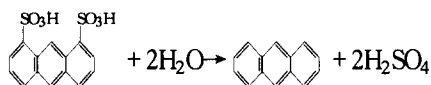
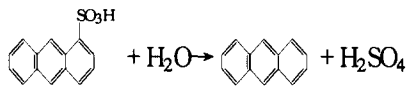
(3)反应时间。通常有机反应速度较慢,反应时间太短,转化率将较低。但反应时间过长,则降低了生产效率,也易生成萘二磺酸等异构物。

磺化反应控制的好坏,直接影响  $\beta$ -萘磺酸的含量,对缩合后产品质量影响很大。磺化效果好的,经充分缩合后,萘系减水剂产品性能好;反之则产品性能较差。

#### 1.2.3 水解反应

水解反应主要除去  $\alpha$ -萘磺酸和萘二磺酸,否则会使缩合反应受影响,最终影响产品质量。水解温度控制在 110~120 ℃ 水解反应可进行得较完全。水解补水量应使补水后的物料酸度能够满足缩合要求,即不会因补水过多,酸度过低而导致缩合反应难以进行,但也不能因水解补水过少,缩合物料酸度过高,使缩合反应太快而难以控制,甚至出现物料溢锅和固化现象。

水解主要反应式为:

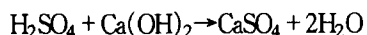
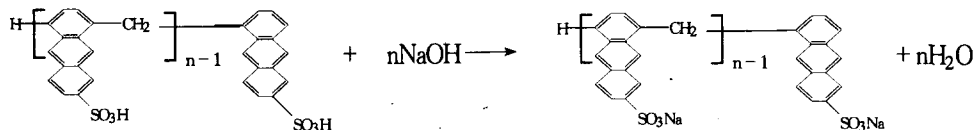


### 1.2.5 影响缩合反应的主要因素

#### (1) 缩合酸度。

(2) 甲醛量。甲醛量直接影响缩合反应进行的程度, 甲醛和萘的摩尔比值高, 易生成多萘核的磺酸盐, 相应地减水剂的性能也好。但加入量若过多, 一则造成原料浪费, 二则高聚合度的萘磺酸甲醛缩合物也不利产品质量。

(3) 反应温度。缩合反应采用低温加甲醛, 用较慢的速度滴加甲醛及分段升温就是为了减少甲醛的挥发, 同时可保证整个加甲醛过程中, 物料基本未起粘度, 使后加入的甲醛能迅速分散于物料中, 易于缩合反应。甲醛滴加完毕后, 适



## 2 萘系减水剂的生产工艺

(1) 将计量好的萘油投入反应釜中, 升温至 120~130℃ 开始搅拌, 按配比以细流方式加入 95%~98% 的浓硫酸, 同时启动水膜除尘装置吸收反应产生的酸性气体。

(2) 于 135~140℃ 恒温磺化反应 2 h, 取样测磺化酸度, 根据酸度值计算水解补水量, 在 110~120℃ 水解 30 min。

(3) 降温至 80℃ 以下, 以较慢的速度滴加甲醛, 整个滴加时间不宜少于 60 min。加甲醛过程若发现物料升温较快, 应及时向釜内夹套通冷水降温。

(4) 加完甲醛后, 于 80~85℃ 缩合反应 3~4 h, 物料粘

### 1.2.4 缩合反应

缩合反应是合成高效减水剂的关键反应。 $\beta$ -萘磺酸与甲醛在酸作催化剂的条件下可发生缩合反应。催化剂的作用是将甲醛转化成反应性强的碳离子, 即:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , 然后这个阳离子再与  $\beta$ -萘磺酸化合物反应。进一步反应可以生成多核产物:

当提高温度可促进缩合反应的进行, 但温度过高易使反应急剧进行而造成冲料、结釜等严重事故。

(4) 反应时间。实际生产中, 应选择适宜的反应时间, 既能使反应基本完全以保证产品质量, 又能适当地提高生产效率。

### 1.2.6 中和反应

采用液碱和石灰乳两步中和, 得到聚次甲基萘磺酸钠, 以降低产品中的硫酸钠含量, 提高产品性能。中和时要控制好加碱速度, 并调节好 pH 值。中和反应式如下:

度很大时, 应及时向釜内补少量水调节。

(5) 将缩合好的物料放入中和槽中, 先加液碱, 再加石灰乳中和物料 pH 值至 7~9, 再将物料过滤除去硫酸钙沉淀。水剂物料可调节至一定含量制成水剂成品使用, 也可干燥成粉剂成品, 粉剂成品为深褐色。

## 3 萘系减水剂的减水机理

萘系减水剂的主要成分为聚次甲基萘磺酸钠。磺酸盐类物质易溶解于水, 溶解后均有离解作用, 生成带有负电荷的有机阴离子及无机阳离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ), 因此它属于阴离子表面活性剂。离解后的阴离子两端性质不同, 具有两性, 即

分子一端具有极性很强的亲水基团(磺酸基) $-\text{SO}_3^-$ ,有较强的亲水性;另一端为有机烷链,属于憎水基团,随着烷链的加长,萘系减水剂在水中的溶解度将变差。

萘系减水剂分子有机链中的萘环借助于分子间的引力和水泥颗粒作用,被平铺地吸附于水泥颗粒的表面,而其作为一种聚合物电解质,其水溶液是一种亲液溶胶,亲液溶胶达到一定的浓度就形成网络结构。这种聚合物电解质的最基本特性是随着 pH 值的增加,溶液粘度成千百倍地增加,即由流动性变为凝胶状。当水泥颗粒吸附足够的减水剂后,借助于 $-\text{SO}_3^-$ 和水分子氢键缔合作用,再加上水分子之间的氢键缔合,便在水泥表面形成了一层溶胶膜。普通水泥本身是一种碱性较强的物质,当萘系减水剂随水加入水泥中之后,由于这种碱性的作用,使网络结构的萘系减水剂溶胶膜有结构粘性,因而形成的溶胶膜具有较强的稳定性,极大地减少了水泥颗粒间互相结合的可能性,阻碍了水泥颗粒的凝聚,形成更加稳定的分散体系。这样,只需很少量的水就易将水泥拌和均匀,从而达到减水目的。

#### 4 萘系减水剂的性能试验

##### 4.1 匀质性试验

萘系减水剂的匀质性试验,依照 GB 8077-87《混凝土外加剂匀质性试验方法进行》,试验结果见表 1。

表 1 萘系减水剂匀质性试验结果

pH 值 (1%溶液)	表面张力 /(N/m)	$\text{Cl}^-$ /%	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 含量 /%	水泥净浆流动度 /mm
8.7	$7.115 \times 10^{-2}$	0.29	2.8	240

注:净浆流动度试验用水泥为三峡 42.5 级普通硅酸盐水泥,水泥用量 300 g,萘系减水剂用量 1.8 g(0.6% 掺量),用水量 88.2 g。

##### 4.2 混凝土性能试验

###### 4.2.1 原材料

水泥为湖北华新水泥厂 42.5 级普通硅酸盐水泥;粗骨料为 5~20 mm 的碎石,压碎指标 8.6%,含泥量 0.6%;细骨料为河砂,细度模数 2.8。

###### 4.2.2 试验方法及结果

将萘系减水剂与我公司生产的萘系高效减水剂按照 GB 8076-1997《混凝土外加剂》进行对比试验,水泥用量 330  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,砂率 39%。试验结果见表 2。

表 2 萘系和萘系高效减水剂性能对比试验

项 目		基准混凝土	掺萘系减水剂混凝土		掺萘系高效减水剂混凝土		GB 8076 减水剂一级品要求
掺量/%		0	0.6	0.8	0.6	0.8	/
减水率/%		/	19.5	24.5	21.0	25.9	$\geq 12$
泌水率比/%		/	61	48	63	52	$\leq 100$
含气量/%		1.9	2.3	2.5	2.0	2.1	$\leq 3$
凝结时间/min	初凝	320	310/-10	305/-15	310/-10	305/-15	-60~+60
	终凝	445	430/-15	425/-20	425/-20	425/-20	-60~+60
抗压强度比/MPa	3 d	14.7/100	23.4/159	25.7/175	24.5/167	27.3/186	$\geq 130$
	7 d	21.3/100	30.5/143	32.4/152	31.1/146	33.7/158	$\geq 125$
	28 d	33.1/100	45.7/138	48.7/147	46.7/141	50.3/152	$\geq 120$

从表 2 可见:萘系减水剂的减水率和抗压强度比均高于 GB 8076 中规定的高效减水剂一级品的指标要求,具有明显的减水、增强效果;产品不缓凝、微引气、泌水少;萘系减水剂的减水、早强和增强效果是随着掺量的加大而增加;与本公司的萘系高效减水剂对比结果表明,萘系减水剂产品的性能接近于目前使用最广泛的萘系高效减水剂。

#### 5 结束语

(1)萘油和工业萘都为炼焦工业的副产品,萘油原料供大于求,工业萘则供不应求,且萘油的价格只有工业萘的 30% 左右。因此,萘系减水剂作为一种非萘系高效减水剂,具有原料来源有保证,生产成本低廉的特点。同时,生产过程采用水膜除尘装置吸收酸气,操作时无环境污染,适于规

模化生产。

(2)萘系减水剂产品的氯盐含量和硫酸盐含量低,引气性也较小,减水、早强、增强效果明显,掺量为 0.6%~0.8% 时,减水率达 19.5%~24.5%,3 d 强度提高 50% 以上,28 d 强度提高 35% 以上。

(3)萘系减水剂的生产成本不到萘系高效减水剂的一半,而其产品性能接近萘系产品。萘系减水剂的生产可扩大高效减水剂的原料来源,缓解萘原料紧缺的局面,具有明显的经济效益和社会效益。

收稿日期:2001-01-10

联系地址:湖北省武汉市青山区工人村凤凰山

联系电话:027-86511574