

亚铵法蒸煮废液制取LS减水剂的研究

朱华雄 (武钢实业浩源化工有限公司 430082)

邓振强 (湖北省造纸公司 430061)

内容提要 本文介绍了亚硫酸铵法蒸煮废液制取LS减水剂的原理和方法,研究了成品对混凝土性能的影响。

关键词 亚铵法蒸煮废液 制备方法 减水剂 混凝土性能

造纸工业是一个污染严重的行业,用化学药品制浆蒸煮后形成的废液,是造纸工业污染的主要来源^[1]。随着国家对治理环境污染力度的不断加大,任何一个造纸企业要想求得生存和发展,首先就必须为其生产过程中产生的废液找到合适的处理方法。

以麦草、稻草为原料生产本色浆包装纸的亚硫酸铵法制浆造纸具有原料易得、投资少、生产成本低的优势。但蒸煮废液的处理是这些企业面临的最大问题。我们自1999年开始进行了利用蒸煮废液制取木质素磺酸盐减水剂的研究工作,通过大量试验研究,制备出了具有良好技术性能的减水剂产品。

1 LS减水剂的制备

1.1 制备原料

1.1.1 亚铵法蒸煮废液

废液取自河南一家以麦草为原料生产本色浆包装纸的纸厂,该厂年产2万吨包装纸,年产生的废液(平均固含量8%左右)高达10万m³。废液抽样化验分析测得pH值为6.93,固含量为7.91%,化学成份分析结果(重量百分比表示)见表1:

表1

(NH ₄) ₂ SO ₃ 残量	灰分	元素 碳	元素 氮	元素 硫	元素 氢	元素 氧
8.1	7.6	35.36	9.05	4.88	4.33	38.18

未经改性的废液不能直接用作混凝土外加剂有三个主要原因:(1)废液内含大量硫氮化合物和其它有机物,pH值又接近中性,贮存时极易发酵变质散发出恶臭味;(2)废液中含有的大量氨盐,使它加入混凝土中在pH值为12.5以上的碱性条件下,迅速发出刺激性的氨气;(3)废液中含有大量的小分子活性物质,掺入混凝土中产生大量气泡,严重影响混凝土强度,同时减水效果偏低,这是造成废液难于用作混凝土减水剂的最主要因素。

1.1.2 化学改性剂

改性剂A为碱土金属氢氧化物;改性剂B为对木质素磺化有催化作用的化合物;改性剂C为含羰基等基团的化合物。

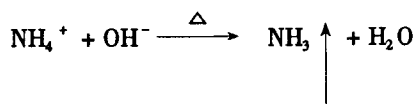
1.2 LS的制备原理简述

亚硫酸铵化学蒸煮的目的,是要使植物原料中的木质素与药液反应,变为可溶性的木质素磺酸而溶解出去,同时要最大限度地

使纤维素和适当地使半纤维素保留下来,以制得亚硫酸铵化学浆^[2],对蒸煮废液改性的目的就是:(1)调高 pH 值,抑制有机物质发酵变质;(2)用碱土金属离子置换出绝大部分铵离子;(3)提高木质素磺酸盐的磺化度,增加活性基团;(4)使一部分小分子有机物重新聚合成大分子。

1.2.1 加入改性剂 A 的反应

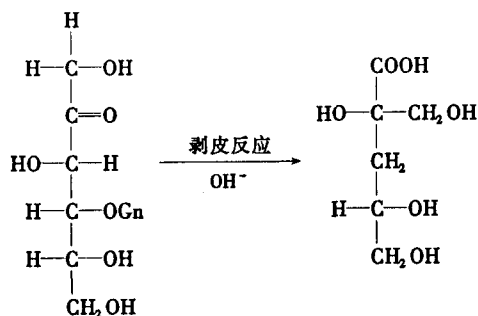
改性剂 A 为强碱性物质,加入废液中后在一定温度下与其中的残余(NH₄)₂SO₃ 发生如下反应:



随着产品的进行,溶液中的 OH⁻ 浓度会逐渐降低,所以需相应的补充改性剂 A。

废液中溶有的少量纤维素和半纤维素在碱性和加温条件下也会发生剥皮反应和碱性水解反应。

所谓剥皮反应是指纤维素、半纤维素的大分子还原性葡萄糖末端基对碱不稳定,被逐个的剥离而溶于废液中,剥去的还原性葡萄糖末端基重排为异变糖酸。当纤维素大分子的一个还原性葡萄糖末端基剥去后,在大分子链上又出现另一个还原性葡萄糖末端基,继续进行剥皮反应,剥去葡萄糖末端基^[3]。



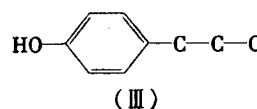
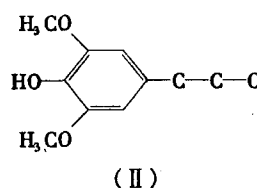
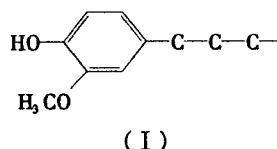
在剥皮反应的同时,也伴有碱性水解反应,会产生一定量的乳酸、甲酸、乙酸等物质。

大量混凝土试验与应用表明,含羟基、羧基的物质对混凝土有一定的缓凝效果,能够提高混凝土的后期强度,但剥皮反应和碱性

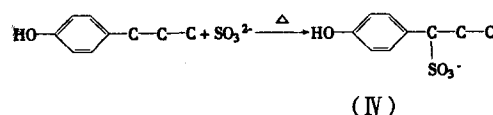
水解反应需一定温度、碱度和反应时间,所以要控制好这几个因素。

1.2.2 加入改性剂 B 的反应

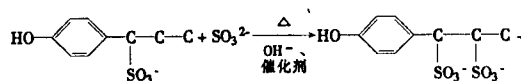
草本类木质素主要由愈疮木基丙烷结构(I),紫丁香基丙烷结构(II)及4-羟基苯丙烷结构(III)构成^[3]:



草本原料中的木质素经亚硫酸铵蒸煮后,在苯丙烷结构的侧链 a 位置上引入磺酸基而成为水溶性木质素磺酸盐而溶出,以结构(IV)为例:



由于在中性亚硫酸铵蒸煮中木质素只能在 α-碳原子上形成 α-磺酸结构,导致较大分子量的木质素磺酸盐的表面活性不高,扩散能力不强。加入改性剂 A、改性剂 B 后,废液在碱性和催化剂存在下,于一定温度,木质素 α 位置上出现了亲核的磺酸基,导致 β-芳基醚键的分解,废液中残余的 SO₃²⁻ 可以继续和木质素反应,于是脱去芳基而形成 α、β-二磺酸结构^[4],以结构 IV 为例:



通过提高木质素的磺化度,可以大大增强产品的扩散性,必要时还可另向废液中补

充一定的含 SO_3^{2-} 物质。

1.2.3 加入改性剂 C 的反应

草本类木质素平均分子量低于木本类木质素,因此草类亚铵法蒸煮废液含有较多量的小分子木质素磺酸盐,这些小分子磺酸盐加入混凝土中一方面会带来很大的引气性,严重影响混凝土的强度;另一方面,磺酸盐加入混凝土中,借助于分子间引力,定向吸附于水泥颗粒表面,水泥颗粒亲油端与水泥颗粒相连,亲水端朝向水溶液,形成多分子吸附膜,而小分子磺酸盐亲水基较少,与水的亲和力不是很强,形成吸附膜较薄,拉拢水分子、隔开絮凝状水泥颗粒而释放出絮凝体中被包裹的水分子效果就差,表现出分散减水效果不明显,同时分子量小,电离后所带的电荷数也不高,使水泥颗粒扩散双电层的总电位增加不明显,水泥颗粒间的斥力不明显,形成的分散体系不稳定,再加上小分子磺酸盐的亲油基少,与水泥颗粒结合也不牢,所以分离开的水泥颗粒又易重新凝聚,影响分散性能^[5]。

木质素具有多种功能基和化学键,既易磺化,也易缩合^[2]。废液中加入含羰基等基团的改性剂 C,可使一部分小分子量的木质素磺酸盐及其它含活性功能的小分子逐步缩合成较大分子量的物质,降低废液对混凝土的引气性,提高分散减水性能。

1.3 LS 的制备方法

1.3.1 将测定了固含量的稀废液计量加入带搅拌和加热套(管)的反应釜中,搅拌加热蒸发脱水至固含量 20% 左右。

1.3.2 在 60-80℃ 条件下,加入一定量的改性剂 A,此时有大量氨气放出,氨气通过反应釜的放散管用水吸收,作氨水使用。反应 1 小时后再补加一定量改性剂 A。

1.3.3 升温至 80-90℃,加入一定量的改性剂 B。

1.3.4 反应 1.5 小时后,加入一定量的改性剂 C,再反应 2 小时。

1.3.5 化学改性后的废液采用自然沉降法或过滤法除去沉渣,液体物料可调配成水剂产品直接使用,也可干燥成粉剂成品。

1.3.6 粉剂产品外观为黄褐色,按照 GB8077-1987 匀质性标准试验,测得产品含固量 93.7%,pH 值 10.6,氯离子含量 0.21%,总碱量 1.8%。

2 LS 的混凝土性能试验

2.1 试验材料

湖北华新 525 普硅水泥,中国一冶 525 普硅水泥,武钢电厂 I 级粉煤灰,湖北武穴 5-20mm 碎石,细度模数 2.8 河砂,吉林某家以木材为原料的造纸厂木质素磺酸钙产品。

2.2 LS 与吉林木钙对比试验

试验按照 GB8076-1997 进行,选用华新 525 普硅水泥,试验结果见表 2:

表 2

序号	外加剂	掺量 %	水泥用量 kg/m^3	用水量 kg/m^3	砂率 %	坍落度 cm	减水率 %	凝结时间 h:min		抗压强度 Mpa		
								初凝	终凝	3d	7d	28d
1	空白	0	330	208	39	7.5	0	6:00	8:10	17.5/100	23.1/100	33.9/100
2	废液	0.2	330	188.9	39	7.0	9.2	6:40	9:00	16.1/92	21.0/91	29.8/88
3	LS	0.2	330	184	39	8.0	11.5	7:15	9:30	21.5/123	27.5/119	39.6/117
4	LS	0.25	330	180.3	39	9.0	13.3	8:40	11:00	22.0/126	26.6/115	36.9/109
5	LS	0.3	330	177.6	39	7.0	14.6	10:35	15:20	19.9/114	23.3/101	34.2/101
6	吉林木钙	0.2	330	183.7	39	8.5	11.7	8:20	10:45	20.1/115	25.4/100	36.6/108
7	吉林木钙	0.25	330	178.9	39	7.5	14	9:50	12:55	20.8/119	24.7/107	35.6/105
8	吉林木钙	0.3	330	176.6	39	9.0	15.1	13:00	16:40	19.4/111	23.0/100	33.6/99

从上表的试验数据可以看出:未经化学改性的蒸煮废液,虽有9.2%的减水率,但掺入混凝土中严重影响抗压强度,故是不适合直接作混凝土外加剂使用的;LS有一定的减水、缓凝、早强和增强效果,在0.2%掺量时,减水率可达11.5%,3天、7天、28天抗压强度可提高23%、19%和17%;LS和吉林木钙的掺量增加,减水率增大,凝结时间延长,但抗压强度在0.2%~0.3%掺量范围内,随掺量增加,强度有下降趋势,因此其掺量一般不

宜超过0.3%;LS与吉林木钙对比试验数据说明,LS的减水效果略逊于吉林木钙,而增强效果略优于吉林木钙,LS延缓混凝土的凝结时间值略小于吉林木钙。

2.3 LS与萘系高效减水剂的复配试验

用LS与本公司生产的萘系高效减水剂FDN复配,让LS取代部分FDN,在总掺量不变的情况下,复配后的产品可保证减水,增强效果基本不变,混凝土工作性有所提高,试验结果见表3:

表 3

序号	每立方米砼材料用量(kg/m ³)						外加剂及掺量 对胶凝材料%	坍落度(mm)		抗压强度 MPa		
	水	泥	砂	石	粉煤面	水		初始	60min	R7	R28	
1	—	冶 525	400	707	1068	60	180	FDN 0.8	215	125	41.7	53.0
2	—	冶 525	400	707	1068	60	180	FDN 0.65;LS 0.15	230	170	41.5	52.6
3	—	华新 525	450	648	1102	80	165	FDN 1.0	230	160	49.6	66.1
4	—	华新 525	450	648	1102	80	165	FDN 0.8;LS 0.2	230	190	48.8	65.0

3 结 论

3.1 以草本类亚铵法蒸煮废液为原料,经过化学改性处理制取LS减水剂,具有废液来源充足,生产设备投资少,操作工艺简单的特点,易于进行规模生产。

3.2 LS掺量0.2%时,减水率可达11.5%,混凝土3天抗压强度提高20%以上,7天、28天抗压强度提高15%以上,其减水、早强、增强效果与目前普遍使用的木钙产品相近。

3.3 LS掺量0.2%~0.3%时,能够延缓混凝土凝结时间1~5小时,有利于大体积混凝土施工和夏季混凝土施工。

3.4 LS与萘系高效减水剂复配,既可以降低高效减水剂的制造和使用费用,又不影响高效减水剂产品的技术性能。

3.5 目前市场上使用的木质素磺酸盐类减水剂产品,一般是以木材蒸煮废液加工而成,其售价在2000元/吨左右,而LS吨制造成本只有1000元左右。我国是一个木材资源非

常贫乏的国家,所以利用草类制浆蒸煮液制取减水剂,既有利于废液污染治理,又可扩大木质素磺酸盐类减水剂品种来源,具有广泛的推广应用前景。

参 考 文 献

1. 张珂、周思毅主编,造纸工业蒸煮废液的综合利用及污染防治技术.中国轻工业出版社,1992,7~23
2. 天津轻工业学院等编,制浆造纸工艺学(上册).中国轻工业出版社,1983,170~182
3. 李和平、葛虹主编,精细化工工艺学.科学出版社,1998,510~511
4. 天津轻工业学院等编,植物纤维化学.中国轻工业出版社,1986,98~109
5. 冯乃谦,流态混凝土.中国铁路出版社,1988,29~31

作者简介:朱华雄 武钢实业浩源化工有限公司
副经理、高工
邓振强 湖北造纸公司 工程师