

# FDN 萘系高效减水剂的合成与应用

朱华雄 (武汉钢铁公司浩源化工公司)

**摘要:** 介绍了 FDN 萘系高效减水剂的合成方法、控制因素及对混凝土性能的影响, 减水剂在实际生产中的使用表明, 可明显提高混凝土的性能。

**关键词:** 工业萘 减水剂 合成方法 应用效果

## Synthesis and Application of FDN Naphthalene Based High Efficiency Water Reducer

Zhu Huaxiong (Haoyuan Chemical Company of Wuhan Iron and Steel Company)

**Abstract:** The synthesizing process, control factor of FDN naphthalene based high efficiency water reducer and its effect on concrete are narrated. The application of the water reducer in actual production shows that the reducer can improve the properties of concrete obviously.

**Key words:** Technical naphthalene Water reducer  
Synthesizing process Application result

早在 1962 年, 日本花王公司已研制成以  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐为主的减水剂玛依太, 该减水剂不仅具有减水率高、引气量低、基本不影响混凝土的凝结时间和可增加混凝土强度等特点, 而且因原料工业萘价格低廉, 资源充足, 因此, 已在世界各国得到广泛应用。我国萘系高效减水剂的研制工作是从 70 年代末开始的, 随着国内高效减水剂需求量的快速增长, 本公司于 1993 年初建成了 800t/a 的粉剂 FDN 萘系高效减水剂生产线, 并在 1994 和 1995 年, 又先后建成了两条生产线, 使减

水剂的生产能力扩大到 5 000t/a。

### 1 FDN 减水剂的减水机理

由于 FDN 萘系高效减水剂的主要成分为由  $n$  个  $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐组成的聚合物, 其结构式中的  $n$  值为 9~12。因磺酸盐易溶于水, 溶解后即可离解成有机阴离子和金属钠阳离子, 属阴离子表面活性剂。因离解后的阴离子具有两亲性, 即离子一端的磺酸基属亲水基团, 极性很强, 有较强的亲水性; 另一端的有机烷链属憎水基团, 随着烷

### 3 结论

螺旋板式再沸器自 1998 年 3 月 20 日在我厂投产以来, 使用情况良好, 各项指标均达到了设计要求, 有效地保证了生产的稳定运行, 还可节省大量加热蒸汽, 经济效益每年可达 50 余万元。

(收稿日期: 1999 年 8 月)

谢兴衍 编辑

|        |                             |
|--------|-----------------------------|
| 换热面积   | $F = 20\text{m}^2$          |
| 螺旋板长度  | $L = 10\text{m}$            |
| 宽度     | $H = 1\text{m}$             |
| 板厚     | $\delta = 0.004\text{m}$    |
| 螺旋通道宽度 | $b_1 = b_2 = 0.014\text{m}$ |
| 螺旋体外径  | $D_0 = 0.8\text{m}$         |
| 中心管直径  | $d = 0.3\text{m}$           |

链的加长,FDN在水中的溶解度也随之变差。FDN分子中的萘环借助于分子间的引力和水泥颗粒的作用,使它平铺地吸附于水泥颗粒的表面。而FDN作为一种分子链较长的聚合物电解质,其水溶液是亲液溶胶。该亲液溶胶达到一定浓度后,就会形成网络结构,最基本的特性是随着pH值的增加,粘度会成千百倍地增加,即由流动性变为凝胶状。当水泥颗粒吸附足够的减水剂后,借助于磺酸基与水分子中氢键的缔合作用,再加上水分子间的氢键缔合,可使水泥表面形成一层溶胶膜。由于水泥本身具有较强的碱性,FDN随水加入到水泥中后,在碱性的作用下,网络结构的FDN溶胶膜产生结构粘性,形成了具有较强稳定性的溶胶膜,可大幅度降低水泥颗粒间的结合,生成更加稳定的分散体系,有效地阻碍了水泥颗粒间的凝聚。这样,只需要少量的水就能将水泥拌和均匀,从而达到减水的目的。

对于FDN分子中的核体数 $n$ ,太小时会使水泥颗粒的稳定变差,减水效果不佳;太大时,则难以使FDN分子溶解于水中,反而会阻碍水泥颗粒的分散,故宜将FDN分子的核体数 $n$ 控制在9~12,即将其分子量控制在2400~3100之间。

## 2 FDN的合成及应用试验

工业萘经浓硫酸磺化生成 $\beta$ -萘磺酸,在催化剂存在下,与甲醛缩合成 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物,再用碱中和得盐。往产品中加入石灰,使其中的硫酸钠转化成硫酸钙沉淀除去。 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐的合成过程由磺化、水解、缩合及中和等反应组成。

### 2.1 磺化反应

萘的磺化反应属亲电取代可逆反应,磺化时萘环上的氢原子被磺酸基取代而得萘磺酸。由于萘环 $\beta$ 位的电子云密度较小,磺化和水解反应较难在此发生。另外,因 $\beta$ -萘磺酸与甲醛的缩合反应也是亲电反应,而磺酸基又是吸电子基团,会使萘环的反应活性下降。所以必须严格控制磺化反应条件,才能获得较高比例的 $\beta$ -萘磺酸,以利于后续缩合反应的顺利进行。我们的生产实践表明,影响 $\beta$ -萘磺酸收率的主要因素如下:

(1) 投料比例。为使萘充分磺化,一般均采用加入过量的浓硫酸,但也不宜过分超量,否则会使

萘二磺酸的生成速度加快而影响 $\beta$ -萘磺酸的转化率。计算得出,当硫酸与萘的摩尔比达1.4时,有利于磺化反应的进行,但也增加了萘二磺酸的生成量和硫酸钠的含量,影响了产品的质量。为此,我们在进行应用试验时,适当减少了硫酸的用量,并将硫酸浓度稳定在98%。

(2) 反应温度。磺化反应温度低时易生成 $\alpha$ -萘磺酸,而过高的温度又会使萘二磺酸的转化率提高,不利于 $\beta$ -萘磺酸的生成。

(3) 反应时间。因萘的磺化反应速度较慢,若反应时间太短会影响其转化率;反应时间过长,不仅会降低生产效率,而且易生成萘二磺酸等异构体。在应用试验中,由于减少了硫酸的加入量,为使磺化反应充分进行,所以,我们适当延长了磺化反应的时间。

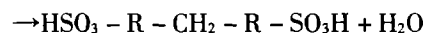
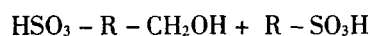
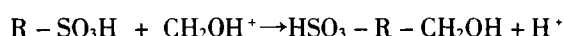
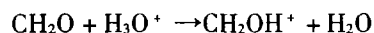
(4) 硫酸浓度。因磺化反应中生成的水会降低浓硫酸的浓度,直接影响磺化反应的顺利进行,故在实际生产中应尽可能使用98%的浓硫酸。

### 2.2 水解反应

因 $\alpha$ -萘磺酸的活性较大,它的存在会直接影响缩合反应的顺利进行,因此,采用水解反应将其除去。试验表明,在110~120℃和24%的总酸度下, $\alpha$ -萘磺酸可获得较完全的水解。为在水解前达到24%的总酸度,就需加水稀释,而缩合前又需补充大量硫酸,致使缩合物中的成品含量低,硫酸钠含量高,既消耗了大量酸和碱,又影响了缩合产品的质量。在应用试验中,我们将水解总酸度提高到28%~28.5%,这样,既保证了水解反应的充分进行,又可降低缩合前的补酸量,同时也降低了物料中的游离硫酸量和成品中的硫酸钠含量。

### 2.3 缩合反应

$\beta$ -萘磺酸与甲醛在进行缩合反应时,在酸作催化剂的条件下,先将甲醛转化为反应性很强的羰离子,然后与 $\beta$ -萘磺酸进行缩合反应,其反应过程如下(R代表萘环):



随着反应的深入生成多核缩合物,故缩合反应是合成高效减水剂的关键反应,其主要影响因素有:

(1) 缩合总酸度。总酸度是缩合反应的关键因素, 酸度高, 有利于缩合反应的顺利进行, 产品性能也好。但酸度过高时, 会使反应过于剧烈, 且操作也不易控制, 还易产生反应物料的固化和设备的损坏。

(2) 甲醛投加量。在缩合反应中, 甲醛的加入量直接影响反应的进行深度。提高甲醛与  $\beta$ -萘磺酸的摩尔比, 有利于生成多萘核磺酸盐, 其减水性能也相应较好。但甲醛加入量过多时, 不仅造成材料的浪费, 而且缩合物的聚合度过高也不利于减水剂的质量。计算得出, 为保证缩合物具有一定的聚合度, 甲醛与  $\beta$ -萘磺酸的理论摩尔比应大于 0.9。但在应用试验中, 考虑到甲醛的挥发损失和在反应产物中的溶解损失, 故将甲醛的实际用量增加了 10%。

(3) 反应温度。缩合过程中, 在低温下以较慢的速度滴加甲醛, 并采取分段升温的办法来减少甲醛的挥发损失, 同时可保证在甲醛的滴加过程中物料的粘度不变, 使加入的甲醛能迅速分散, 以利于缩合反应的进行。加完甲醛后, 可适当提高温度, 以促进反应的进行, 但温度也不宜过高, 否则易造成冲料或结垢等事故。在应用试验中, 我们将反应釜的温度计套管改为热敏温控仪, 可做到直接显示温度, 以减少测温误差。同时降低了滴加甲醛时的温度, 有效地避免了冲料和结垢事故的发生。

(4) 反应时间。由于缩合反应的速度较慢, 为使反应进行得较为完全和提高产品的质量, 可适当延长反应时间, 但从生产成本角度考虑, 还应尽量

缩短反应时间。在应用试验时, 为使缩合反应进行得完全, 我们适当延长了反应时间, 以保证产品的质量。

(5) 粘度控制。缩合反应过程中, 要求在加完甲醛前保持低粘度, 缩合反应后期则要求保持高粘度。为此, 我们在应用试验中, 在缩合前期, 将酸度控制在较低的水平, 使物料的粘度上升得较慢, 以保证有一段较低粘度的反应时间。在缩合反应后期, 随着高分子聚合物的大量形成, 物料粘度随之增加, 为避免出现物料急剧缩聚而造成安全事故, 采取了经常补水的办法来调节粘度。这时, 物料的酸度和粘度随水量的补充而降低, 若一次补水量过大, 缩合反应会受到严重影响, 所以, 我们规定每次补水量不得大于 30kg。

#### 2.4 中和反应

中和反应时, 必须严格控制加碱速度和 pH 值。

表 1 列出了在相同的材料、配比和试验条件下, 在应用试验前后生产的 FDN 对混凝土减水性能的影响情况。

为比较应用试验前后生产的 FDN 对混凝土减水效果的变化情况, 对表 1 中减水率的数理统计分析表明, 应用试验后生产的 FDN 的减水率明显高于试验前的产品。用同样的检验方法得出, 应用试验后产品的 3、7、28 天后的抗压强度也比试验前有了明显的提高。从而可得出, 经应用试验后生产出的 FDN 性能有了明显的提高。

表 1 掺加应用试验前后 FDN 的混凝土性能

| 试验号 | 用水量<br>kg/m <sup>3</sup> | 减水率<br>% | FDN 掺入量<br>% | 坍落度<br>cm | 标养抗压强度/MPa |      |      | 备注            |
|-----|--------------------------|----------|--------------|-----------|------------|------|------|---------------|
|     |                          |          |              |           | R3         | R7   | R28  |               |
| 1   | 195                      | -        | 0            | 8.5       | 15.9       | 23.3 | 31.2 | 基准            |
| 2   | 160                      | 17.9     | 0.6          | 7.5       | 27.0       | 32.1 | 39.0 | 应用<br>试验<br>前 |
| 3   | 155                      | 20.5     | 0.6          | 7.0       | 27.1       | 31.5 | 39.5 |               |
| 4   | 158                      | 19.0     | 0.6          | 8.0       | 26.2       | 31.4 | 38.9 |               |
| 5   | 156                      | 20.0     | 0.6          | 8.5       | 26.6       | 32.5 | 40.6 |               |
| 6   | 157                      | 19.5     | 0.6          | 7.0       | 28.2       | 32.0 | 41.6 |               |
| 7   | 154                      | 21.0     | 0.6          | 7.5       | 29.1       | 33.9 | 42.5 |               |
| 8   | 151                      | 22.6     | 0.6          | 8.0       | 29.2       | 34.8 | 46.5 |               |
| 9   | 150                      | 23.1     | 0.6          | 8.5       | 29.5       | 35.9 | 47.3 |               |
| 10  | 152                      | 22.1     | 0.6          | 9.0       | 28.3       | 35.4 | 43.4 |               |
| 11  | 151                      | 22.6     | 0.6          | 7.0       | 28.0       | 36.3 | 47.4 |               |

注: 材料配比为水泥: 砂: 石 = 1: 2.08: 3.43; 试验用材料为华新 525 号普硅水泥、风干中砂、5~20mm 碎石和自来水。

(下转第 108 页)

第33层砌砖。决定对机侧的4个加热火道从第20层起进行修复。

1998年2月着手做修补的准备工作。首先拆除15~17号炭化室的上升管,摘掉炉门框,加固装煤车轨道,并制作安装了吊顶。然后在15~17号炭化室安上支柱,又在第5加热火道上设置了隔热墙,15和18号炉墙的炉头用陶瓷毡绝热,16和17号炉墙的第1层~第20层也采取了同样的措施,用槽砖作储热室和支柱,从第1~第4加热火道一直设置到第20层。为了能对所要修补的炉墙进行局部加热,炉组换向到焦炉煤气加热方式。16~17号炉墙的机侧则用相邻炉墙的热辐射进行加热。

拆除工作用了4天,之后尽可能对结合部位和受损的加热火道进行彻底的清扫。两端炉头的施工采用两班工作制,12天砌筑完毕。在修补期间,相邻炉墙的温度保持在1000℃左右,所要修补的炉墙也保持在同一温度水平,将未烧成刚刚干燥的熔融硅砖精心砌筑于炉墙上。

与传统方法生产的硅砖相比,熔融硅砖坯的强度相对较低,砖在运输和储放过程中很容易破损,尤其是砖的棱角和砖的勾舌容易受损,所以搬运时需格外小心。往炉墙上砌筑熔融硅砖时,其方法与普通硅砖的砌筑方法完全相同。为保证良好的密封

性,对新旧炉墙砖之间的接缝还进行了焊补。

炉头砌筑完毕后,拆掉相邻炉墙的隔热材料,用隔热墙封住炭化室,装上炉门框、上升管和炉门。然后,对施工部位进行短时间加热,整个炉组也分别送入混合煤气加热,并对15~17号炭化室装煤。修复后的炭化室在经过一个炼焦周期后按炼焦时间18h运转。推焦电流输入控制系统未发现异常。修复一共用了34天,比原计划大大提前,操作几天后的检查也表明炉墙状态良好。

迄今为止,修补后的焦炉操作一直没有出现任何问题,与用普通硅砖修补相比也没有明显差异。

### 3 结论

新开发的熔融硅砖具有良好的耐热性,能够经受急剧的温度变化;结构变化后其综合性能可与普通焦炉硅砖相媲美。新硅砖的缺点是加热之前硬度不够,搬运时必须格外小心。从炼焦厂的观点看,低热膨胀硅砖的最大优点是砌筑后能在很短的时间内进行加热,受热后不产生热膨胀,而且不需进行热膨胀计算,可按热态尺寸进行冷态砌筑。

张国富 编译自《Coke Making》vol. 11. 1998, 2, 74~76  
卢树忠 校

(上接第87页)

### 3 结论

通过对萘系高效减水剂的减水机理、合成方法和影响因素的分析,开发成功并经应用试验改进后的FDN减水剂生产新工艺优于传统的生产工艺,产品经检测 and 用户使用表明,应用试验后生产的FDN性能有了明显提高,1997年被建设部评为重点发展推广项目,并成功地应用于三峡二期主体大坝、芜湖大桥、洞庭大桥和武汉长江三桥等工程中。但仍存在如下问题,还有待于今后研究解决:

(1) 磺化剂浓硫酸对设备的腐蚀性大,中和用

碱量多,脱除产品中硫酸钠的费用高,故应寻找新的磺化剂代替浓硫酸。

(2) 应在合成萘系减水剂时加入诸如异氰酸三羟烷基酯类等改性剂,以便减少减水剂的掺入量,进一步提高混凝土的减水和早强效果。

(3) 研究解决萘系减水剂在大流态免震捣混凝土施工中存在的外观不光洁和坍落损失大等问题。

(收稿日期:1999年9月)

谢兴衍 编辑