

文章编号:1007-9629(2011)06-0829-05

聚羧酸减水剂粉体制备工艺研究

麻秀星^{1,2}, 钱觉时¹, 李苑¹, 邓成¹, 方云辉²

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030; 2. 厦门市建筑科学研究院集团股份有限公司, 福建 厦门 361004)

摘要: 采用离心喷雾干燥工艺对聚羧酸减水剂进行粉体制备研究, 得到的减水剂粉体含固量可达到99%(质量分数, 下同)。通过红外光谱分析发现: 聚羧酸减水剂分子结构中的羰基在干燥过程中发生了部分分解, 但减水剂宏观性能仅受有限影响, 粉体减水剂的性能与液态减水剂基本相当。通过单因素试验研究了干燥室进口风温、进料液温度、进料液含固量对喷雾干燥工艺及粉体性能的影响, 确定了喷雾干燥工艺适宜的参数范围为干燥室进口风温 180~220 °C, 进料液温度 20~40 °C, 进料液含固量 20%~60%。

关键词: 粉体; 高含固量; 聚羧酸减水剂; 喷雾干燥

中图分类号: TU528.042.2 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.021

Preparation of Powder Polycarboxylate Superplasticizer

MA Xiu-xing^{1,2}, QIAN Jue-shi¹, LI Yuan¹, DENG Cheng¹, FANG Yun-hui²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Xiamen Academy of Building Research Group Co., Ltd., Xiamen 361004, China)

Abstract: The preparation of powder polycarboxylate superplasticizer by centrifugal spray drying process was discussed. The powder solid content (by mass) of the product can reach 99%. Through infrared spectroscopy the carbonyl group has been shown to be partly decomposed during the drying process which has only limited influence on the performance of the powder with the result that its performance is at the same level compared to the liquid superplasticizer. Based on single factor experiments, the major parameters affecting the drying process were discussed and the appropriate process conditions were obtained, e. g. the import air temperature of drying chamber must be controlled at 180 - 220 °C; the spray-drying feed temperature controlled at 20 - 40 °C, and solid content of polycarboxylate superplasticizer fed is in the range of 20% to 60%.

Key words: powder; high solid content; polycarboxylate superplasticizer; spray drying

目前聚羧酸减水剂绝大部分以液体形式供货, 含固量一般为 20%~40%(质量分数, 下同), 包装与运输的成本很高, 储存也不方便。有些生产厂家为降低运输成本而在后续阶段增加真空抽吸工艺以获得高含固量的产品(含固量约为 60%), 但真空抽吸的生产效率低、能耗大, 故该工艺应用并不普遍。另

外, 一些工程技术领域必须采用粉体减水剂, 如干粉砂浆、高档陶瓷等。因此, 如何制备高品质的聚羧酸减水剂粉体是聚羧酸减水剂研究领域的一项重要内容。

喷雾干燥工艺是重要化工单元操作中发展最快、应用最广泛的一种工艺类型, 其原理是用雾化器

收稿日期: 2010-07-25; 修订日期: 2010-09-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50972170)

第一作者: 麻秀星(1973—), 女, 福建龙岩人, 重庆大学博士生, 高级工程师。E-mail: maxiuxing@yahoo.com.cn

通信作者: 钱觉时(1962—), 男, 安徽桐城人, 重庆大学教授, 博士生导师, 博士。E-mail: qianjueshi@126.com

将原料液分散成雾滴,并用热空气(或其他气体)与雾滴直接接触的方式来获得粉体产品^[1].目前,喷雾干燥工艺已广泛应用于食品、制药、纳米材料和涂料等领域^[2-5].木质素磺酸盐、萘磺酸盐减水剂的粉体制备也广泛采用喷雾干燥工艺^[6],而聚羧酸减水剂由于自身材料特性,在喷雾干燥过程中易出现高黏度、易粘壁、不耐高温、易燃烧等现象^[7-8],因此不易获得高品质的聚羧酸减水剂粉体.

本文采用喷雾干燥手段,通过对比试验确定最佳工艺参数,并对比研究聚羧酸减水剂粉体制备前后的性能变化,特别选择较大浓度范围的聚羧酸减水剂进行试验.

1 试验原材料、仪器及方法

1.1 原材料

建福 P·O42.5R 水泥;福建漳州产砂石;实验室小批量合成的不同含固量的酯类聚羧酸减水剂(PC),液剂,采用氧化还原引发体系合成.

1.2 主要试验仪器

小型 DIS5 高速离心喷雾干燥机:无锡市富超喷雾干燥厂生产,产量为 1 kg/h,设备外形尺寸为 2 400 mm×1 700 mm×2 100 mm.该设备包括 5 个系统:送料雾化系统;热风系统;干燥塔系统;除尘排风系统;除湿风送冷却系统.喷雾干燥的工艺流程如图 1 所示.

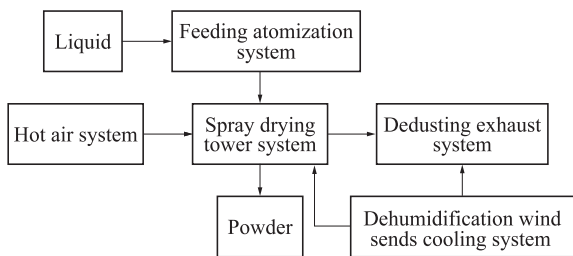


图 1 离心式喷雾干燥工艺图

Fig. 1 Diagram of centrifugal spray drying process

1.3 试验方法

(1)水泥净浆流动度的测定参照 GB 50119—2003《混凝土外加剂应用技术规范》;混凝土坍落度及 1 h 损失的测定参照 GB 8076—2008《混凝土外加剂》和 GB/T 50080—2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》.测试水泥净浆流动度及混凝土坍落度时,均将聚羧酸减水剂粉体溶于水,且折固掺量为 0.2%(质量分数).

(2)红外光谱(IR)分析:取一定量的减水剂样品,加入乙醚使聚合物沉淀并与共存物质分离,用乙醚洗涤沉淀 4~5 次,真空干燥.用 KBr 压片,在

Nicolet Avatar 360 红外光谱仪上扫描红外吸收光谱图.

2 试验结果与讨论

通过单因素试验对干燥室进口风温、进料液温度、进料液含固量这 3 个影响喷雾干燥工艺的主要因素进行试验分析,以确定喷雾干燥工艺适宜的参数范围.试验中干燥室出口温度固定为 80℃,雾化器转速为 14 000 r/min.当对其中单因素进行试验时,保持其他工艺参数不变.

2.1 进口风温对喷雾干燥工艺的影响

进口风温影响聚羧酸减水剂的干燥速率和干燥能力,关系到粉体的颗粒结构、含水率和分散性能.试验通过变化干燥室进口风温,在其他工艺参数(进料液含固量为 38.68%,进料液温度为室温)均不变的情况下,对聚羧酸减水剂进行喷雾干燥.表 1 和图 2 分别为进口风温对喷雾干燥速率、聚羧酸减水剂粉体含水率及所制备的水泥净浆分散性能、混凝土坍落度和抗压强度的影响结果,其中图 2(a)中的虚线①是指以未烘干之前的液态聚羧酸减水剂所制备的混凝土初始坍落度值;虚线②是指以未烘干之前的液态聚羧酸减水剂所制备的混凝土在 30 min 后的坍落度剩余值;图 2(b)中的虚线①是指以未烘干之前的液态聚羧酸减水剂所制备的混凝土 3 d 抗压强度值;虚线②是指以未烘干之前的液态聚羧酸减水剂所制备的混凝土 28 d 抗压强度值.

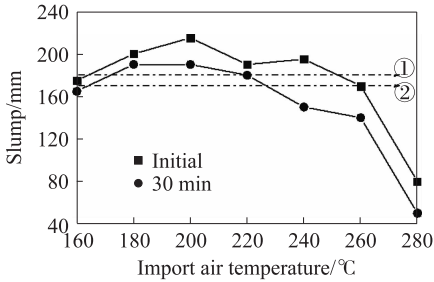
表 1 进口风温对喷雾干燥速率及聚羧酸减水剂粉体性能的影响
Table 1 Effect of import air temperature on drying rate and performance of powder polycarboxylate superplasticizer

Item	Import air temperature/℃							Liquid
	160	180	200	220	240	260	280	
Drying rate/ (mL·s ⁻¹)	1.92	2.26	2.32	2.56	2.69	3.65	5.02	
Water content (by mass)/%	0.76	0.58	0.62	0.81	0.52	0.86	0.74	61.32
Initial fluidity of cement paste/mm	172	180	173	178	173	169	110	174

由试验结果可以看出,喷雾干燥速率随着进口风温的升高而逐渐增大,雾化干燥得到的粉剂含水率均小于 1%(质量分数),进口风温为 180~220℃时比较适宜.由于液态减水剂在干燥塔内停留时间较短(一般为 15~30 s,甚至只有几秒),当进口风温低于 180℃时,物料成膜速度较慢,表面有可能未完全干燥,易粘壁;当干燥室进口风温高于 220℃,甚至升至 260℃以上时,减水剂的分散性能会严重下降,致使混凝土抗压强度降低.分析原因,主要是进口风

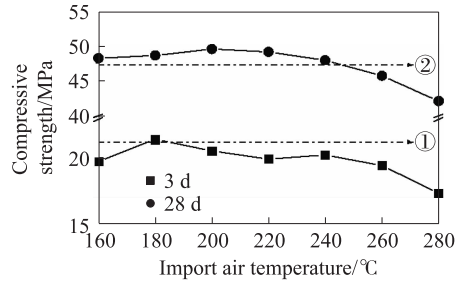
温过高将造成干燥塔内温度高,聚合物易发生化学反应,待干燥剂则易在喷嘴内迅速失水、聚集而致使进料不畅,粘壁变性变焦,从而导致用其制备的混凝土流动度和坍落度保持性能都不如掺液态减水剂的效果.当进口风温为 180~220 °C 时,喷雾干燥的

高温可能引发自由基进行聚合反应,使得聚羧酸减水剂中一些反应不完全的单体再聚合,反应程度得以提高,有效物质含量增加,可以获得较适宜相对分子质量的聚羧酸减水剂,在一定程度上提高粉体性能.



①—Initial(liquid PC); ②—30 min(liquid PC)

(a) Slump



①—3 d(liquid PC); ②—28 d(liquid PC)

(b) Compressive strength

图 2 不同进口风温制备的聚羧酸减水剂粉体对混凝土性能的影响

Fig. 2 Effect of powder polycarboxylate superplasticizer prepared at different import air temperature on slump and compressive strength of concrete

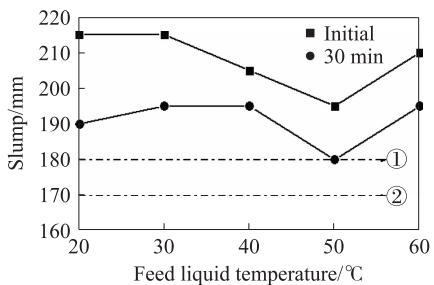
2.2 进料液温度对喷雾干燥工艺的影响

进料液温度影响料液的流动性、喷雾过程的难易程度等.试验通过变化进料液温度,在其他工艺参数(进料液含固量为 38.68%,干燥室进口风温为 200 °C)均不变的情况下,研究不同进料液温度下所得聚羧酸减水剂粉体含水率,所制备的水泥净浆分散性能及混凝土坍落度、抗压强度,结果见表 2,图 3,其中图 3(a),(b)中虚线①,②的意义与图 2 相同.

表 2 进料液温度对聚羧酸减水剂粉体性能的影响

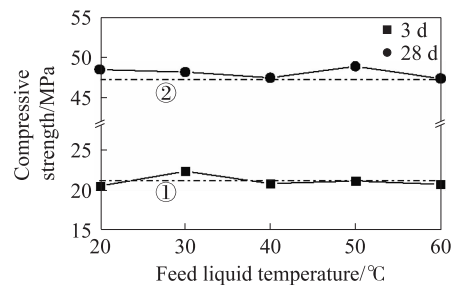
Table 2 Effect of feed liquid temperature on performance of powder polycarboxylate superplasticizer

Item	Feed liquid temperature/°C					Liquid
	20	30	40	50	60	
Water content (by mass)/%	0.62	0.72	0.80	1.16	0.91	61.32
Initial fluidity of cement paste/mm	173	171	174	170	179	174



①—Initial(liquid PC); ②—30 min(liquid PC)

(a) Slump



①—3 d(liquid PC); ②—28 d(liquid PC)

(b) Compressive strength

图 3 不同进料液温度制备的聚羧酸减水剂粉体对混凝土坍落度及抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of powder polycarboxylate superplasticizer prepared at different feed liquid temperature on slump and compressive strength of concrete

由试验结果可以看出,进料液温度为 20~60 °C 时,制备的聚羧酸减水剂粉体对水泥净浆分散性能的影响和掺液剂的相当,其流动度均在 175 mm 左右;与掺液剂相比,在混凝土中掺入粉剂后其分散和保坍性能均较优,抗压强度则两者相当.虽然,适当提高进料液温度可以在一定程度上降低进料液的黏度,有利于液剂雾化,防止粉体结块,但温度过高将

使能耗、成本增大,同时也难以避免低沸点挥发成分的挥发.可见,适宜的进料液温度为 20~40 °C.

2.3 进料液含固量对喷雾干燥工艺的影响

不同进料液含固量会影响液滴的外壳形成速度.取进料液含固量为 20%,30%,40%,50%,60%,70%,75%,选择进料液温度为 30 °C,干燥室进口风温为 200 °C,然后对不同含固量的液态聚羧

酸减水剂进行喷雾干燥.表3为不同进料液含固量对聚羧酸减水剂粉体产率、含水率及所对应的混凝土抗压强度的影响结果,图4为用不同进料液含固量制备的聚羧酸减水剂粉体与液剂分散性能的比较.

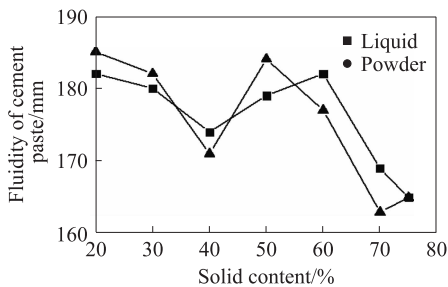
表3结果显示,对含固量为20%~75%的聚羧酸减水剂进行喷雾干燥,可以制得含固量为99%的粉体聚羧酸,粉体产率为97%~98%,而用其制备的混凝土抗压强度则变化不大.图4结果显示,掺粉剂对水泥净浆分散性能的影响和掺液剂相当;当进料液含固量为20%~60%时,将所制得的粉剂应用于混凝土中,发现其分散性能甚至还略好于掺液剂的混凝土;继续增大进料液的含固量,则由于在雾化干燥过程中,进料液含固量越高越易出现粘壁现

象,影响喷雾效果,致使所制备的聚羧酸减水剂粉体的分散效果相对较差.

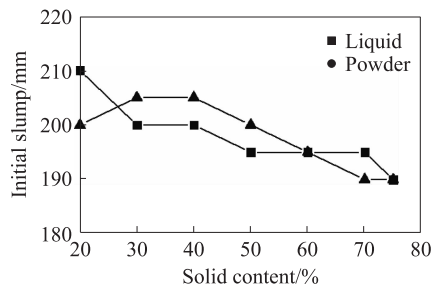
表3 进料液含固量对聚羧酸减水剂粉体性能及混凝土抗压强度的影响

Table 3 Effect of solid content of feed on performances of powder polycarboxylate superplasticizer and compressive strength of concrete

Item	Solid content (by mass) / %						
	20	30	40	50	60	70	75
Productivity (by mass) / %	98.2	98.0	98.0	97.8	97.6	97.4	97.0
Water content (by mass) / %	0.94	0.72	0.72	0.99	0.82	0.92	0.85
Compressive strength of concrete / MPa	3 d	21.2	20.8	21.6	20.9	21.6	20.1
	28 d	47.0	47.5	46.9	46.7	47.3	47.5



(a) Fluidity of cement paste



(b) Initial slump of concrete

图4 不同进料液含固量制备的聚羧酸减水剂粉体与液剂分散性能的比较

Fig. 4 Effect of powder and liquid polycarboxylate superplasticizer on dispersibility

2.4 红外光谱分析

图5为50%含固量(液剂)的聚羧酸减水剂与99%含固量(粉剂)的聚羧酸减水剂红外光谱图对比.其中,粉剂聚羧酸减水剂采用的喷雾干燥工艺参数为:干燥室出口温度80℃,雾化器转速14000 r/min,进口风温200℃,进料液温度30℃,进料液含固量50%.

的特征峰;1717.73 cm^{-1} 处是羰基的特征峰.由图5可见,聚羧酸减水剂粉体与液剂在磺酸基、醚键等特征基团上的峰形及强度基本一致,而喷雾干燥前存在明显的羰基特征吸收峰,在喷雾干燥后的红外光谱中此吸收峰强度不明显.说明在喷雾干燥的高温中,只有羰基发生了部分分解.根据前述宏观性能试验结果可知,喷雾干燥工艺对聚羧酸减水剂粉体性能的影响是有限的,均在可接受的范围内.这与红外光谱测试的结果吻合,说明采用离心式喷雾干燥工艺对聚羧酸减水剂进行粉体制备完全可行.

3 结论

(1)干燥室进口风温宜为180~220℃;当进口风温低于180℃时,干燥速率低且物料易粘壁;当进口风温高于220℃时,虽然干燥速率增大但产物性能急剧下降.

(2)进料液温度宜为20~40℃,含固量宜为20%~60%.当进料液温度高于40℃时,产物含水率增大且加热进料液产生的能耗增大;如果进料液温度过低,将导致物料在干燥室内停留时间过长,干

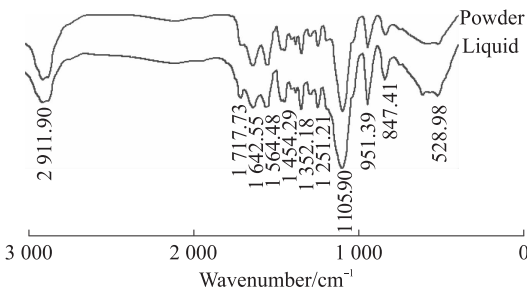


图5 聚羧酸减水剂粉体与液剂的红外光谱分析

Fig. 5 Infrared spectral analysis of liquid and powder polycarboxylate superplasticizer

在图5的红外光谱中,951.39 cm^{-1} 处是磺酸基的特征峰;1105.90 cm^{-1} 处是醚键的特征峰;1251.21 cm^{-1} 处是羧酸酐的特征峰;1642.55 cm^{-1} 处是碳碳双键

燥速率下降.当进料液含固量高于60%时,粉体减水剂性能下降明显.

(3)在适宜的工艺参数条件下,采用离心式喷雾干燥工艺可以制备聚羧酸减水剂粉体,所得粉体性能与液态减水剂相当.红外光谱分析结果显示喷雾干燥使聚羧酸减水剂分子结构中的羰基发生了部分分解,但对其宏观性能未产生明显影响.

参考文献:

- [1] 郭宜枯,王喜忠.喷雾干燥[M].北京:化学工业出版社,1983:1-5.
GUO Yi-ku, WANG Xi-zhong. Spray drying [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983:1-5. (in Chinese)
- [2] 刘建学.全藕粉喷雾干燥工艺试验研究[J].农业工程学报,2006,22(9):229-231.
LIU Jian-xue. Experimental study on spray drying of whole lotus powder[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(9):229-231. (in Chinese)
- [3] 阎师杰,吴彩娥,寇晓虹,等.核桃油微胶囊化工艺的研究[J].农业工程学报,2003,19(1):168-170.
YAN Shi-jie, WU Cai-e, KOU Xiao-hong, et al. Technology of walnut oil microencapsulation[J]. Transactions of the CSAE, 2003, 19(1):168-170. (in Chinese)
- [4] 潘顺龙,杨岩峰,张敬杰,等.沉淀-喷雾干燥法制备纳米晶碳化硅粉体[J].无机材料学报,2006,21(6):1319-1324.
PAN Shun-long, YANG Yan-feng, ZHANG Jing-jie, et al. Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by precipitation-spray drying[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(6):1319-1324. (in Chinese)
- [5] SEIKE Naoyuki, YAMAGUCHI Koichi, FURUYA Yutaka, et al. Powder coating composition: US, 20070240613 [P]. 2007-10-18.
- [6] 刘广文.喷雾干燥实用技术大全[M].北京:中国轻工业出版社,2001:641.
LIU Guang-wen. Applied technique of spray-drying[M]. Beijing: Light Industry Press of China, 2001:641. (in Chinese)
- [7] 陈国忠,陈炜,彭振华,等.一种可制成聚羧酸盐高效减水剂粉剂的浆体:中国,200710019369[P].2008-7-23.
CHEN Guo-zhong, CHEN Wei, PENG Zhen-hua, et al. A slurry which can be made into powder polycarboxylate superplasticizer: China, 200710019369[P]. 2008-7-23. (in Chinese)
- [8] 周学永,高建保.喷雾干燥粘壁的原因与解决途径[J].应用化工,2007,36(6):599-602.
ZHOU Xue-yong, GAO Jian-bao. Reasons for wall sticking during spray drying and countermeasures[J]. Applied Chemical Industry, 2007, 36(6):599-602. (in Chinese)