

文章编号:1674-2869(2011)08-0030-03

用葡萄糖母液制备混凝土高效缓凝剂

陈建初¹,舒滔¹,郭均高²

(1. 武汉工程大学科技处,湖北 武汉 430074; 2. 武汉工程大学机电工程学院,湖北 武汉 430074)

摘要:用葡萄糖母液为原料,选用双氧水为氧化剂,在金属催化剂作用下制取了葡萄糖酸钠水剂;葡萄糖的转化率达83%,产物占终反应混合物总质量的质量分数30%左右。该产物与市场上高效缓凝剂葡萄糖酸钠在混凝土中等量对比应用,其缓凝效果接近同一水平。

关键词:葡萄糖母液;双氧水;氧化剂;催化氧化;缓凝剂

中图分类号:O623.65

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.007

0 引言

葡萄糖母液是葡萄糖生产过程中葡萄糖溶液经过结晶分离后的液体。从多次重复结晶分离后的母液中再提取葡萄糖没有多大的经济价值。这种母液都含有一定量的葡萄糖,若不加利用则成废料,被排放厂外,导致环境污染。如何将这种废料中的糖分转化成葡萄糖酸钠?国内一些专家对这类课题的进行了深入研究,辽宁大学胡庆风、王东等人公开了他们的研究进展情况:以溴水与氧化剂将葡萄糖废液氧化成葡萄糖酸,生产建筑用高效混凝土减水剂葡萄糖酸钠,转化率可达80%以上,但由于溴水中溴的质量分数仅为3%,含有大量的水分,使葡萄糖酸钠最终浓度太低,难提取,无法直接应用于实际生产。如实现规模生产,需要利用酶法和微生物发酵法^[1]。作者很关注这种废料的开发,并在研究主持葡萄糖酸钠结晶产品和水剂产品工艺技术产业化的基础上^[2-4],用化学催化氧化法从糖厂母液中制取了30%葡萄糖酸钠水剂。旨在利用糖厂废料生产出有应用价值的混凝土高效缓凝剂产品,为开发葡萄糖厂的废料打开一条通道,变废为宝。

1 实验部分

1.1 试剂材料

活性炭 ZX-777,江苏溧阳竹溪活性炭厂生产;烧碱,工业级;离子膜液碱质量分数:31.5%,双氧水,工业级;溴化氢,工业级;金属催化剂,自制;葡萄糖母液,色度为8#色,葡萄糖质量分数为64%,蛋白质类质量分数为10%,广州珠毅公司提供。

1.2 仪器

pHS-ZC酸度计,上海雷磁仪器公司生产;

HH-Z型电热恒温水浴锅。

1.3 操作方法

在水浴锅上置入500 mL的三口圆底烧瓶,烧瓶内架设酸度计,电力搅拌器,取葡萄糖母液230 mL加入到1 000 mL烧杯内,调控pH值,加热至40℃后添加10 g活性炭,搅拌下脱色、吸附蛋白质,1 h过滤,得到4#色度的净化母液。取净化后的葡萄糖母液220 mL连同适量催化剂置入圆底烧瓶,启动水浴锅电源,恒温50℃下,搅拌下加入双氧水和溴化氢,当酸度计显示pH<5时,加入氢氧化钠至反应完全,停止搅拌,断开电源,得到葡萄糖酸钠水剂样品。

2 结果与讨论

2.1 转化率测试

用碘量法测定本样,葡萄糖的转化率:83%。

2.2 样品测试

经分析测试,其样品质量指标数据见表1。

表1 样品质量数据

Table 1 The data of sample quality

项目名称	葡萄糖酸钠 产品工业级 ^[5]	本样品数据	备注
外观	微黄色或 浅灰色粉末	浅褐色液体	
气味	微有焦糖味	微有焦糖味	
溶解性	可溶于水, 微溶乙醇	可溶于水, 微溶乙醇	
质量分数 1%			
水溶液 pH 值	7~9	8~9	
质量分数	≥98%	83%	
干燥失重	≤1%	质量浓度 30%	
还原物	≤2.0%	10%	碘量 B 法测量

2.3 样品试用

广州珠毅公司测试人员将本品与市场上葡萄糖酸钠粉剂产品进行了专项试用比较:在这两个品种中取出等量的葡萄糖酸钠在同一混凝土外加剂配方一致的情况下,对照应用观察效果,其结果数据见表2。

表2 葡萄糖酸钠水剂与粉剂对混凝土缓凝效果对照

Table 2 The comparison of retarding coagulate effect between the Sodium gluconate aqua agent and powder agent in concrete application

掺量/%	终凝时间/初凝时间/(h/min)	
	(h/min)	(h/min)
0.03 粉剂葡萄糖酸钠	15/30	19/35
0.03 水剂葡萄糖酸钠 (折算为固体质量)	14/25	19/30

从表2中得知:二者的缓凝效果接近。

2.4 工艺条件对氧化过程的影响

工艺条件的设定对氧化过程至关重要。

2.4.1 工艺路线的设定 葡萄糖厂废弃的母液其色泽较深,蛋白质含量高,需要脱除这类杂质,以提高葡萄糖纯度。用来净化的活性炭,使用后通过简单清洗的方法可以重复利用多次,以节省投入。其工艺流程如图1所示:

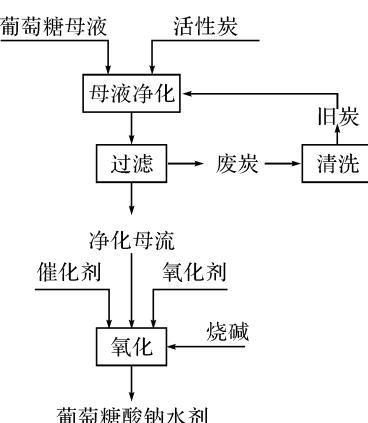
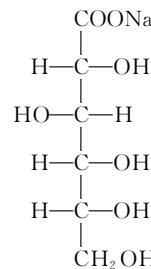
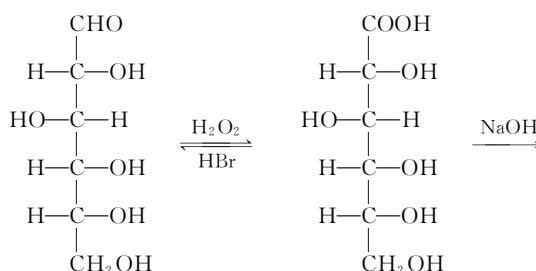


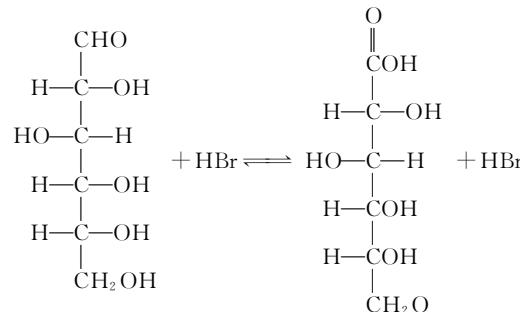
图1 葡萄糖酸钠的制备工艺路线

Fig. 1 The process route of preparation sodium gluconate

2.4.2 氧化剂的选定 用 H_2O_2/HBr 做氧化剂,使葡萄糖母液中的葡萄糖被氧化成葡萄糖酸,并在碱的作用下,生成葡萄糖酸钠。氧化过程中反应方程式如下:



氧化葡萄糖的氧化剂有很多种。氧化剂不同,其生成物的副产物也不一样。而选用双氧水作氧化剂,一是产品来源方便,二是生成物中的副产物还发挥着好的作用。反应方程式如下:



反应式(2)生成物中的副产物 HBr 在氧化过程中仍可与 H_2O_2 反应生成 $HOBr$,相对而言是良性循环。

2.4.3 催化剂的选定 氧化葡萄糖成葡萄糖酸,若只用 H_2O_2/HBr 做氧化剂,由于工业溴水的质量分数低,导致产物产量低,应用中无经济价值。笔者在这一氧化过程中加入了一种金属催化剂,起着催化氧化的作用,氧化剂用量少,葡萄糖转化率达到83%,产物占终反应混合物质量分数30%。

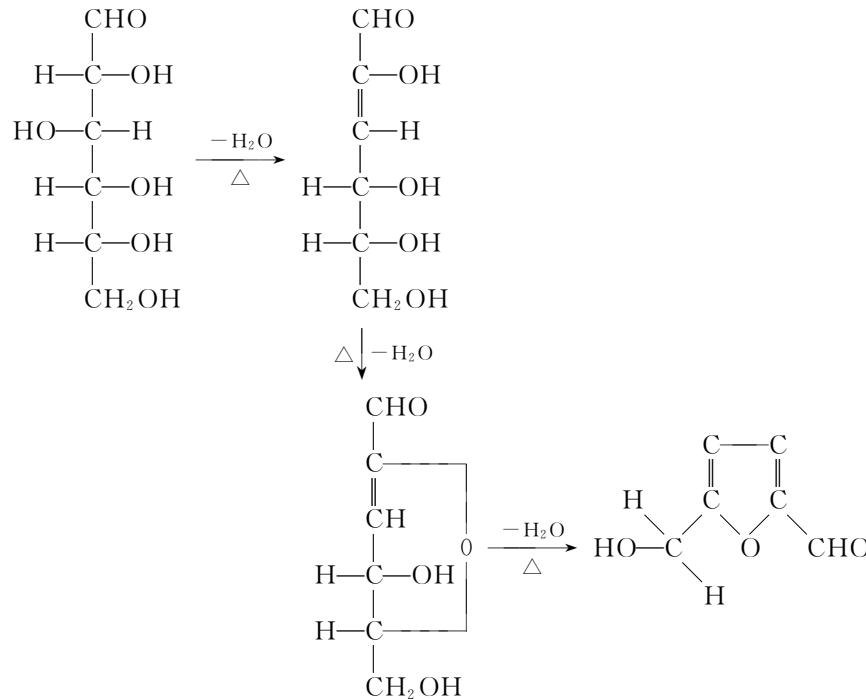
2.4.4 反应物和产物质量分数的选定 反应产物质量分数的高低取决于母液、氧化剂、烧碱反应物中含水量。笔者从氧化反应的效率和液体产品的运输和产品成本因素着手考虑,尽量控制产物质量分数达到较高值。工艺上,维持原母液的质量分数不变,实验中,加入适量金属催化剂,减少了氧化剂用量。当氧化的转化率达到83%以上时,增加氧化剂的用量,其转化率提高值不明显。

2.4.5 脱色程度的选定 葡萄糖厂的母液有一母、二母、三母之分,因生产厂家不同,母液的色度也不相同,在葡萄糖生产行业中这种母液色度范围一般在8#~10#以上,母液色度的大小取决于黑色物质的含量。这类黑色物质是葡萄糖在一定温度下被分解而产生的物质,笔者用工业活性炭脱去这类物质。活性炭用量的多少与被吸附的色素量成正比,当母液脱至4#色后,加大活性炭

用量,色度下降不明显。从试用效果看,将葡萄糖母液净化至 4# 色度,对产品的缓凝效果未构成负面影响。

2.4.6 反应温度的选定 在整个氧化过程中,我们观察到氧化的前阶段,反应强烈,转化效率

高,而在氧化的后阶段,反应的速度越来越慢,提高反应温度时,可提高一定的反应速度,但随着反应的进行,生成物中的黑色物质含量越来越多,经取样测试分析,这些黑色物质主要为羟甲基糠醛聚合物。反应过程的反应式如下:



氧化反应过程中,要尽量减少这类黑色物质的生成量,当反应温度控制在 50 ℃左右时,黑色物质的生成量处在最低量。

本工艺选用过氧化氢为氧化剂,以糖厂废弃的母液为原料,在催化剂的作用下,生产出葡萄糖酸钠水剂做混凝土高效缓凝剂产品,具有一定的社会效益和经济效益。

本工艺技术具有流程短,设备简单,氧化剂及催化剂来源方便等特点。经过测试本产品可在混凝土行业作商品混凝土高效缓凝剂使用,效果良好。

参考文献:

- [1] 胡风庆,王东.葡萄糖废液生产建筑用高效减水剂[J].生物技术,2001(6):5-6.
- [2] 陈建初,武平凡,郭均高.葡萄糖酸钠水剂产品生产工艺研究[J].武汉工程大学学报,2008(3):22-24.
- [3] 陈建初,郭均高,徐润秋.葡萄糖酸钠水剂产品生产与应用研究[J].中国混凝土外加剂,2008(4):40-44.
- [4] 郭均高,舒滔,徐润秋,等.葡萄糖酸钠水剂生产及在混凝土中代替其粉剂的应用[J].武汉工程大学学报,2010(11):12-14.
- [5] 北京市混凝土协会外加剂分会.混凝土外加剂相关标准汇编[M].2 版.北京:中国标准出版社,2004:244-255.

(下转第 36 页)