

doi:10.3969/j.issn.1671-7627.2015.04.004

二乙醇单异丙醇胺对硅酸盐水泥粉磨及性能的影响

李伟峰, 马素花, 沈晓冬, 葛大顺

(南京工业大学 材料科学与工程学院 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 研究二乙醇单异丙醇胺(DEIPA)在硅酸盐水泥粉磨中的助磨特性,探讨了其对水泥粉磨过程及粉体综合性能的影响。结果表明:DEIPA 促进水泥粉磨过程,缩短了水泥粉磨时间;降低了小于 5 μm 的微细颗粒含量,改变了粒度分布。DEIPA 使粉磨试样的颗粒均匀度、圆形度提高,颗粒团聚现象改善,降低了水泥粉体的休止角。其中掺 0.015% 的 DEIPA 的粉体休止角从 41.5°(参照样)降低到 36.5°。

关键词: 水泥粉磨;水泥助磨剂;链烷醇胺;二乙醇单异丙醇胺;休止角

中图分类号: TU528.042

文章编号: 1671-7627(2015)04-0017-04

Effects of DEIPA on grinding and performance of Portland cement

LI Weifeng, MA Suhua, SHEN Xiaodong, GE Dashun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Characteristics of +, + -bis (2-hydroxyethyl) -isopropanolamine (DEIPA) in the grinding of Portland cement were studied, and its effects on grinding process and performances of powders were also investigated. Results showed that DEIPA promoted the grinding process of cement and the contents of cement particle less than 5 μm were reduced. Uniformity and circularity of the powder particles with DEIPA were improved, and agglomeration of fine particles were also eliminated. The repose angle of the samples with alkanolamines were reduced, and the repose angle of sample with 0.015% DEIPA was 36.5° compared with 41.5° of reference sample.

Key words: cement grinding; cement grinding aids; alkanolamines; +, + -bis (2-hydroxyethyl) -isopropanolamine; repose angle

自 1824 年英国工程师阿斯普丁(Aspdin)发明水泥并取得“波特兰”水泥专利权至今,水泥已成为人类社会最主要的、不可替代的三大传统建筑材料之一^[1]。2013 年我国水泥产量 24.1 亿 t,连续 30 年居世界首位^[2]。但同时,水泥工业年消耗约占 4% 全国能源总量,约有 13 亿 t 石灰石;排放 CO₂ 10 亿 t(占总排放量的 16%) NO_x 和 SO₂ 约 200 万 t 烟

尘、粉尘约 620 万 t^[3-4],造成巨大环境负荷。近年来,水泥助磨剂作为水泥工业节能减排措施之一而广泛应用。按每吨熟料 0.98 t CO₂ 的碳排放量与 70 kW·h/t 的生产电耗计算,使用水泥助磨剂后每吨水泥可降低 12 kW·h/t,综合电耗、58.8 kg 熟料 CO₂ 排放量。水泥助磨剂组分包括醇胺类、醇类、无机盐类等^[5],其中链烷醇胺如三乙醇胺(TEA)、三

收稿日期:2014-04-10

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2009CB623101);国家自然科学基金(51202109)

作者简介:李伟峰(1980—),男,江苏丹阳人,博士生,主要研究方向为新能源材料;沈晓冬(联系人),教授, E-mail:xdshen@njtech.edu.cn.

引用本文:李伟峰,马素花,沈晓冬,等.二乙醇单异丙醇胺对硅酸盐水泥粉磨及性能的影响[J].南京工业大学学报:自然科学版,2015,37(4):17-20.

异丙醇胺 (TIPA) 因其高性价比、优异增强能力而成为主要组分之一^[6]。本文对新型链烷醇二乙醇单异丙醇胺 (DEIPA) 在硅酸盐水泥中的助磨特性进行研究, 探讨其对粉磨过程及粉体综合性能的影响, 为 DEIPA 在水泥助磨剂中的应用作参考。

1 实验

1.1 实验原料

DEIPA 为实验室合成, 其化学结构式及三维构象如图 1 所示。三乙醇胺 (TEA) 及三异丙醇胺 (TIPA) 购自 Sigma 公司。熟料及二水石膏取自无锡天山水泥有限公司, 熟料矿物组成及石灰石饱和

系数 (KH) 见表 1。

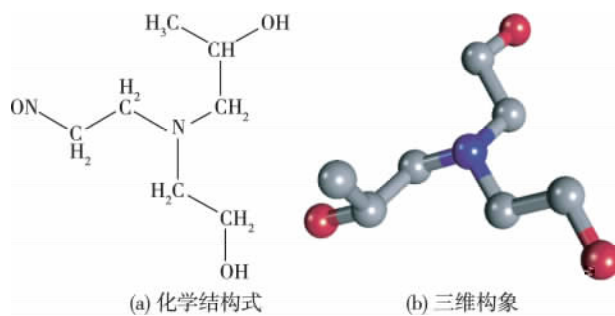


图 1 DEIPA 的化学结构式及三维构象
Fig. 1 Chemical formula and 3D conformer of DEIPA

表 1 水泥熟料的矿物组成及率值

Table 1 Mineral composition and rate values of clinkers

#(C ₃ S) /%	#(C ₂ S) /%	#(C ₃ A) /%	#(C ₄ AF) /%	#(f-CaO) /%	烧失量
------------------------	------------------------	------------------------	-------------------------	-------------	-----

DEIPA 的水泥粉磨试样的比表面积均较参照样在相同粉磨时间的低,这和作为表面活性剂的 DEIPA 改变了水泥粉体在 Blaine 法测定介质中的透气性有关^[7]。在采用 Blaine 透气法测定水泥比表面积时,利用空气通过粉末层并相对粉末颗粒做相对运动;粉末的表面形状、颗粒排列、空气分子在颗粒孔壁之间的相对滑动等都会影响 Blaine 比表面积测定结果,而这在 Blaine 法的基本计算公式-柯增尼卡曼公式中是未考虑的。对于分散程度低的料层,压实后的颗粒之间的气体通道孔隙也较大,上述因素影响较小,测定结果也相对比较准确;但对于高分散度的物料,其料层中的空气通道孔径较小,受上述因素影响增大,用该方法测得的比表面积结果就偏低,且粉体越细则偏低越多。

水泥熟料中的价键主要包括 Si—O 共价键和 Ca—O 离子键, Si—O 单键键能为 443.8 kJ/mol,而 Ca—O 为 133.98 kJ/mol。因此,断裂首先大量发生于 Ca—O 离子键^[8],产生电子密度差异并产生一系列交错的 Ca²⁺和 O²⁻活性点及大量静电荷,这使得邻近颗粒间有趋向黏附和聚集的趋势。DEIPA 等类似结构的三链烷醇胺,其具有极性、结构不对称且存在正负电荷中心^[9](三链烷醇胺的电荷中心位于中心 N 原子上),易吸附于粉磨初期破裂面的 Ca—O 离子键断裂所造成的 Ca²⁺活性位点,饱和断开价键屏蔽颗粒间的聚集力以防止聚集发生,从而表现为粉磨初期的筛余量显著降低,且随 DEIPA 掺入量的增加而改善。

2.2 粒度分布

采用 Microtrac S3500SI 型激光粒度粒形分析仪测定了粉磨 25 min 后各水泥物料的粒度分布。图 3 是掺 0.015% DEIPA、TEA 及 TIPA 粉磨 25 min 的水泥粉体的粒度分布曲线。从图 3 可见:掺不同链烷

醇胺的水泥粉体中小于 5 μm 区间水泥颗粒含量均明显低于参照样,这和工业粉磨生产中水泥助磨剂能够改善过粉磨的效果基本一致^[10]。

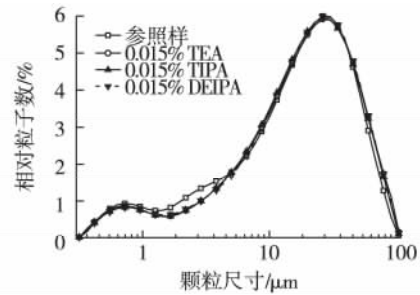


图 3 掺 0.015% DEIPA、TEA 及 TIPA 样品的粒度分布曲线
Fig. 3 Particle size distribution of the samples with 0.015% DEIPA, TEA and TIPA

在粉磨后期,粉末逐渐趋向微细化,微细粉末的团聚及在研磨体表面的黏附成为主导并使粉磨过程趋向平衡^[11];DEIPA、TEA 及 TIPA 等三链烷醇胺通过改变水泥颗粒表面的静电状态而阻止了其团聚过程,并消除了研磨体表面的“垫层”及过粉磨现象,使粉磨重新向持续微细化方向进行,这和图 3 中小于 5 μm 颗粒含量的减少是一致的。

2.3 粉末颗粒形态

采用 SEM 观察粉体颗粒的形貌及颗粒之间的结合情况。图 4 是参照样与掺 0.015% 的 DEIPA 水泥粉磨试样的 SEM 照片。由图 4(a)可见:参照样中粉体颗粒粗大,颗粒形状以多边形为主且存在长条形颗粒(长宽比大于 3);微细颗粒黏附在大颗粒表面,存在团聚或“焊合”现象,颗粒圆形成度较低。由图 4(b)可看出:掺 0.015% 的 DEIPA 粉磨后粉体的颗粒均匀度、圆形成度均明显提高,颗粒整体尺寸降低,团聚现象得到改善。

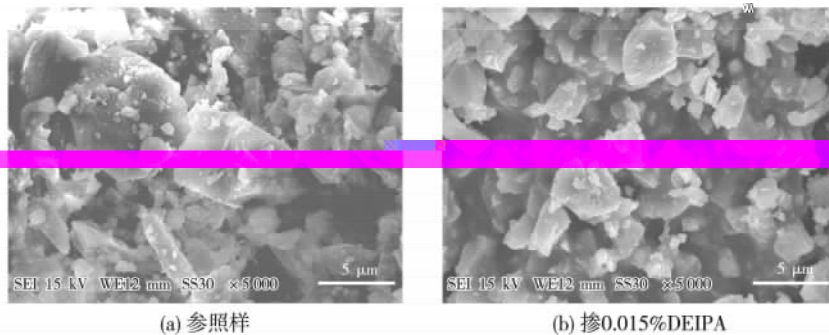


图 4 参照样和掺 0.015% DEIPA 的水泥粉磨试样的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of the blank and sample with 0.015% DEIPA

2.4 粉体休止角

图5是掺入不同种类及掺量的DEIPA、TEA及TIPA的水泥粉磨试样的休止角。从图5看出:参照样休止角为 41.5° ,掺0.015%的DEIPA、TEA及TIPA的休止角分别为 36.5° 、 38° 和 37.5° ,说明链烷醇胺的加入均降低了水泥粉体的休止角。此外,在DEIPA掺量从0.01%增加到0.05%时,水泥粉体休止角随DEIPA掺量增加有逐渐降低趋势。

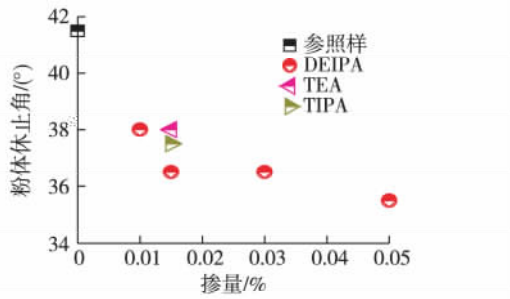


图5 掺入不同化学添加剂的水泥粉体休止角

Fig. 5 Angle of repose of cements with different additives

DEIPA等三链烷醇胺类化学添加剂被作为助磨组分加入水泥粉磨过程中,通过平衡价键而被逐渐吸附于颗粒表面,并在水泥颗粒表面形成吸附膜。粉末颗粒之间吸附薄膜的存在,减小了水泥颗粒间的范德华力与静电引力,同时水泥颗粒间的接触面积也相对减小。这有利于粉体颗粒之间的相对滑动,从而提高粉体的流动性并降低休止角。链烷醇胺是一种极性有机物,其在水泥粉体颗粒表面的吸附是一种液固相界面间的吸附行为,吸附能力的大小与其本身的偶极距有关^[12]。

3 结论

1) DEIPA有效促进了水泥粉磨过程,掺0.015%的DEIPA的水泥粉磨25 min即可获得和参照样粉磨35 min相近的 $45\ \mu\text{m}$ 筛余量。掺入DEIPA的水泥粉磨试样的Blaine比表面积均较参照样降低,这和DEIPA改变了水泥粉体在Blaine法

测定介质中的透气性有关。

2) DEIPA在粉磨过程中的助磨特性与TEA及TIPA相似。掺入0.015%的DEIPA、TEA及TIPA均降低了小于 $5\ \mu\text{m}$ 区间的微细颗粒含量,改变了水泥粉体的粒度分布,从而消除了研磨体表面的“垫层”及过粉磨现象。

3) 掺入0.015%的DEIPA粉磨后粉体的颗粒均匀度、圆形度均明显提高,颗粒整体尺寸降低,团聚现象改善;三链烷醇胺的加入均降低了粉体休止角,其中掺0.015%的DEIPA的粉体休止角从 41.5° (参照样)降低到 36.5° 。

参考文献:

- [1] Taylor H F W. Cement chemistry [M]. New York: Thomas Telford Publishing, 1997.
- [2] 周鸿锦. 2012年中国水泥行业运行状况探讨分析[J]. 中国水泥, 2013(1): 14-16.
- [3] Schneidera M, Romerb M, Tschudinb M, et al. Sustainable cement production—present and future [J]. Cem Concr Res, 2011, 41(7): 642-650.
- [4] 周鸿锦. “十一五”时期水泥工业的变化特征[J]. 中国水泥, 2011(4): 16-19.
- [5] Cheung J, Jeknavorian A, Roberts L, et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement [J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1289-1309.
- [6] 李伟峰, 马素花, 沈晓冬. 增强型水泥助磨剂及其制备方法: 中国, 103274632A [P]. 2013-09-04.
- [7] Shondeep L. Effect of blaine fineness reversal on strength and hydration of cement [J]. Cem Concr Res, 1990, 20(3): 398-406.
- [8] Rajenran-Nair P B, Paramasivam R. An analysis of the influence of grinding aids on the breakage process of calcite in media mills [J]. Adv Powder Technol, 1999, 10(3): 223-243.
- [9] 高健, 许同桃. 有机胺及其配合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [10] 周玉良, 霍冀川. 水泥助磨剂的筛选及其在闭路水泥磨中应用效果评价[J]. 四川建材, 2013, 36(6): 13-14.
- [11] Shall H E L. Mechanisms of grinding modification by chemical additives: organic reagents [J]. Powder Technol, 1984, 38(3): 267-273.
- [12] Dean J A. Lange's handbook of chemistry [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 2005.

(责任编辑 林本兰)