

# 三乙醇胺系矿渣复合助磨剂的实验研究

孙小巍<sup>1</sup>, 丁兆阳<sup>1</sup>, 赵嘉林<sup>2</sup>, 牛晚扬<sup>1</sup>

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168; 2. 中国建筑第八工程局有限公司大连分公司, 大连 116021)

**摘要:** 通过测试矿渣微粉筛余、比表面积和粒度分布, 研究 3 种三乙醇胺系助磨剂对矿渣粉磨的作用效果, 同时利用粒度粒形检测仪和扫描电镜分析了矿渣微粉的颗粒群形貌, 并探讨了助磨剂对矿渣微粉活性指数及水泥-矿渣基胶凝材料标准稠度、凝结时间和安定性的影响。结果表明: 三种助磨剂均能不同程度降低矿渣微粉筛余, 提高其比表面积, 提高幅度为 5.3% ~ 13.5%; 掺入助磨剂后, 矿渣微粉颗粒群的圆度降低, 粗糙度与伸长度增加, 粒度分布发生变化, 0 ~ 20 μm 颗粒含量显著增加; 水泥-矿渣基胶凝材料凝结时间缩短, 标准稠度变化不大, 安定性符合国家标准; 助磨剂能显著提高矿渣微粉的活性指数, 提升其质量等级。三种助磨剂以三乙醇胺复配无机盐的效果最好。

**关键词:** 三乙醇胺; 助磨剂; 矿渣; 矿渣微粉

中图分类号: TQ172

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2016)04-1034-06

DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2016.04.008

## Experimental Research on Slag Composite Grinding Aid of Triethanolamine

K5) ; , < / - U & , <sup>1</sup> , 19) \* ! 3 < / - 1 < ' ( <sup>1</sup> , ! " # \$ : , < - f , ' <sup>2</sup> ) 95 P < ' - 1 < ' ( <sup>1</sup>

( 1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;

2. Dalian Branch China Construction Eighth Engineering Division Corp. LTD, Dalian 116021, China)

**Abstract:** By testing the sieve, specific surface area and particle size distribution of slag powder, the effects of three kinds of triethanolamine grinding aids on grinding performance of slag were studied. The particles morphology of slag powder was analyzed by particle size and shape analyzer and SEM. The effects of the grinding aids on the activity index of slag powder and the standard consistency, setting time and stability of cement and slag cementitious material were discussed. The results show that three kinds of grinding aids can reduce the sieve and improve the specific surface area from 5.3% to 13.5%. After adding grinding aid, the roundness of particle group of slag power reduces, the roughness and elongation increase. The particle size distribution change with 0-20 μm grain content increasing significantly. The grinding aids make setting time of cement and slag cementitious material shorten and standard consistency changed little. The soundness is in line with national standards. Grinding aids can increase the activity index and quality grade of slag powder significantly. Triethanolamine combined with inorganic salt has the best effect in three kinds of grinding aids.

**Key words:** triethanolamine; grinding aid; slag; slag powder

## 1 引言

粒化高炉矿渣(简称矿渣)是钢铁企业冶炼生铁时所排放的废渣,通常每生产 1 吨生铁,会产生 0.5 ~ 1 t 的矿渣。据不完全统计,截止 2014 年底,全国已堆积 3 亿吨矿渣,大量堆积的矿渣,不仅侵占土地,而且污染

基金项目: 国家自然科学基金委(51078241); 中国建筑材料联合会(2013-M3-8); 辽宁省教育厅(L2014231)

作者简介: 孙小巍(1979-),男,硕士,高级实验师,主要从事水泥基复合材料方面的研究。

生态环境,从而造成明显或潜在的资源浪费与经济损失。从化学成分上看,粒化高炉矿渣属于一种“低钙高硅”的硅酸盐质材料,将矿渣微粉化作为矿物掺合料应用于水泥、混凝土生产中是其高附加值利用的最理想的技术途径。业已证明:在混凝土中,矿渣微粉以一定比例取代水泥,一方面混凝土工作性、体积稳定性、抗渗透性得以改善,远龄期强度和耐久性得以提高<sup>[1,2]</sup>;另一方面,混凝土单位立方米生产成本得到显著降低,生产企业获得良好经济效益。

矿渣微粉要想充分发挥其功效,必须将矿渣粉磨至一定细度(一般比表面积 $\geq 400 \text{ m}^2/\text{kg}$ )。矿渣中玻璃体含量较多,易磨性较差,导致矿渣粉磨至规定细度所产生的能耗极高。在实际工业化生产中,常通过添加助磨剂的方式来降低粉磨能耗。对于矿渣助磨剂,目前我国还没有制定相应的国家标准,粉磨企业大多直接将水泥助磨剂用于矿渣粉磨中,导致助磨效果不明显,难以满足各方面的要求;另外许多科研院所只是研究单一助磨组分的助磨剂,对复合助磨剂的研究并不深入,尚处于探索阶段。本实验以三乙醇胺做为助磨剂主要成分,配制三种三乙醇胺系矿渣复合助磨剂,重点研究三种复合助磨剂对矿渣的助磨效果及它们对矿粉微粉性能的影响,为工业化生产奠定实验基础。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

水泥:铁岭铁新水泥有限公司 P·O 42.5 级水泥,水泥化学成分见表 1。

表 1 水泥化学成分

Tab.1 Chemical composition of cement

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	/%
21.47	7.93	4.34	61.13	1.96	0.11	0.75	0.07	0.86	

矿渣:鞍山钢铁集团水淬粒化高炉矿渣,碱性系数为 1.04,质量系数为 1.64,化学成分见表 2。

表 2 矿渣化学成分

Tab.2 Chemical composition of slag

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	/%
36.65	10.89	2.04	40.81	8.70	0.21	

助磨剂:相关文献表明三乙醇胺具有较好的助磨作用<sup>[3,4]</sup>,实验以三乙醇胺作为助磨剂主要组分,分别与羧酸、无机盐及醇类化合物复配成三种复合助磨剂(A型、B型、C型)。其中三乙醇胺由沈阳奥邦化学助剂有限公司提供;其它组分由国药集团化学试剂沈阳有限公司提供,纯度均为分析纯(A.R)。

### 2.2 实验方案

实验过程中,空白组编号为 K<sub>0</sub>(不加助磨剂);A、B、C 三组实验分别代表添加 A 型、B 型和 C 型复合助磨剂。复合助磨剂掺量为 0.2‰、0.4‰、0.6‰及 0.8‰,A、B、C 三组实验编号分别对应为 A1~A4、B1~B4 和 C1~C4。

### 2.3 实验方法

首先将矿渣在(105±5)℃温度条件下烘干;然后将用水稀释好的助磨剂,按实验掺量均匀地喷洒在矿渣表面;最后将其投入 SM-500 型球磨机中进行粉磨。其中,每次入磨 5 kg 矿渣,粉磨时间设定为 40 min。

矿渣微粉筛余与比表面积分别参照 GB/T1345-2005《水泥细度检验方法筛析法》和 GB/T8074-2008《水泥比表面积测定方法勃氏法》测试;粒度分布参照 JC/T721-2006《水泥颗粒级配测定方法》测试;水泥-矿渣基胶凝材料标准稠度、凝结时间及安定性参照 GB/T1346-2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测试;活性指数按照 GB/T18046-2008《用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》进行测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 助磨剂对矿渣微粉细度的影响

将粉磨后矿渣微粉烘干且过 0.9 mm 方孔筛后进行细度测试,为降低整个实验误差,每组试样测试三次,取均值作为最终结果。表 3 是矿渣微粉的比表面积以及 45  $\mu\text{m}$  和 80  $\mu\text{m}$  方孔筛的筛余百分率。

表 3 矿渣微粉比表面积与筛余

Sample	Dosage/%	45 $\mu\text{m}$ sieve/%	80 $\mu\text{m}$ sieve/%	Specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
K <sub>0</sub>	-	7.8	3.1	378
A <sub>1</sub>	0.2	6.2	1.8	398
A <sub>2</sub>	0.4	5.0	1.4	402
A <sub>3</sub>	0.6	4.2	1.0	411
A <sub>4</sub>	0.8	4.0	0.9	420
B <sub>1</sub>	0.2	5.8	2.0	403
B <sub>2</sub>	0.4	4.2	1.8	415
B <sub>3</sub>	0.6	3.8	1.2	426
B <sub>4</sub>	0.8	3.5	1.3	429
C <sub>1</sub>	0.2	6.0	2.1	395
C <sub>2</sub>	0.4	3.8	1.6	414
C <sub>3</sub>	0.6	3.3	1.1	426
C <sub>4</sub>	0.8	3.5	1.0	425

从表 3 中可以看出,助磨剂的加入使得矿渣微粉 45  $\mu\text{m}$  和 80  $\mu\text{m}$  筛余百分率均有不同程度的降低。矿渣颗粒在粉磨过程中,因受到挤压、碰撞等外力作用,在表面会产生新的裂纹。三种助磨剂中均含有表面活性剂成分,表面活性剂由于吸附作用,不但会渗入到矿渣颗粒的裂纹中,填充微细裂纹,使得裂纹难以自行愈合,而且还会使已经出现的裂纹形成“楔劈作用”,加速裂纹扩展,从而促进矿渣颗粒的细化过程<sup>[5-7]</sup>。因此在相同粉磨时间内,使用助磨剂可以提升矿渣微粉的粉磨细度。对于 80  $\mu\text{m}$  筛余百分率,A 型助磨剂实验效果较为明显,在助磨剂掺量相同时,与 B 组和 C 组实验相比,A 组各试样的筛余均为最低值。其中 A<sub>4</sub> 的筛余百分率仅为 0.9%,与空白样 K<sub>0</sub> 相比,降低了 71.0%。在整个实验中,C<sub>3</sub> 试样的 45  $\mu\text{m}$  筛余百分率最低,为 3.3%,与空白样 K<sub>0</sub> 相比,筛余百分率绝对值降低了 5.5%。

粉磨时间相同时,在助磨剂的作用下,矿渣微粉比表面积得到提高,与空白样 K<sub>0</sub> 相比,提高幅度为 5.3%~13.5%。其中 B 组试样最为明显,这主要是 B 组中含有离子化合物(无机盐),它会更有效的降低矿渣微粉表面能,有利于矿渣颗粒在粉磨中裂纹的形成与扩展。试样 B<sub>4</sub> 的比表面积最高,为 429  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

同时我们可以看出,A、B、C 三组实验中,三种助磨剂均存在最佳掺量点。助磨剂过多的添加,会使得矿渣微粉表面的吸附层变厚,粉磨过程中颗粒间更加润滑,相互间碰撞几率变小,从而导致矿渣微粉筛余不再降低,比表面积不再增大,助磨剂的助磨效果不再明显。

#### 3.2 助磨剂对矿渣微粉粒度分布的影响

细度是表示粉体材料颗粒大小的技术参数,筛余与比表面积均不能有效地反映出粉体材料颗粒分散的情况。粒度分布对矿渣微粉的理化性能有着极其重要的影响。相关文献表明<sup>[8]</sup>:矿渣微粉发挥其活性的有效粒径在 0~20  $\mu\text{m}$  之间,此范围颗粒的增多有利于矿渣微粉活性指数的提高。表 4 是将空白样 K<sub>0</sub> 及 A、B、C 各组中 45  $\mu\text{m}$  筛余最小的试样,采用激光粒度仪,进行粒度分布测试的实验结果。

由表 4 中数据可知,助磨剂使得矿渣微粉颗粒的粒度分布发生很大变化。0~10  $\mu\text{m}$  和 10~20  $\mu\text{m}$  颗粒的含量增多,20~40  $\mu\text{m}$ 、40~60  $\mu\text{m}$  及 >60  $\mu\text{m}$  的颗粒含量减少。其中,对矿渣微粉活性起主导作用的 0~20  $\mu\text{m}$  颗粒含量显著增加,与空白样 K<sub>0</sub> 相比,A<sub>4</sub>、B<sub>3</sub>、C<sub>3</sub> 试样中此范围含量分别增加了 10.2%、14.8% 和 15.7%。

表 4 矿渣微粉粒度分布  
Tab.4 Particle size distribution of slag powder

Sample	Particle size distribution/%						" 20 μm
	<3 μm	3-10 μm	10-20 μm	20-40 μm	40-60 μm	>60 μm	
K <sub>0</sub>	13.23	27.62	24.12	27.03	3.53	4.47	64.97
A <sub>4</sub>	15.02	30.24	26.35	24.12	3.88	2.12	71.61
B <sub>4</sub>	15.47	30.58	26.35	24.12	3.65	2.35	74.56
C <sub>3</sub>	16.52	31.02	26.35	24.12	3.65	0.99	75.16

### 3.3 助磨剂对水泥-矿渣基胶凝材料标准稠度、凝结时间的影响

将各组矿渣微粉分别掺入质量分数为 50% 的 42.5 级普通硅酸盐水泥-矿渣基胶凝材料,参照标准 GB/T1346-2001 测试该组材料的标准稠度、凝结时间。图 1、图 2 为助磨剂对水泥-矿渣基胶凝材料标准稠度及凝结时间的影响。

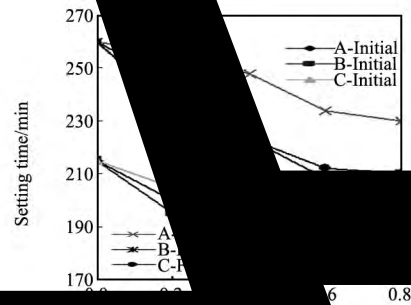


图 1 助磨剂对胶凝材料标准稠度的影响 Fig.1 Effects of grinding aid on consistency of cementitious material

图 2 助磨剂对胶凝材料凝结时间的影响 Fig.2 Effects of grinding aid on setting time of cementitious material

胶凝材料标准稠度与粉体颗粒粒径呈正相关,通常情况下,粉体颗粒越细,胶凝材料标准稠度也越大。从先前实验可知,加入助磨剂后,矿渣微粉粒径变小,比表面积增大,将其掺入矿渣基胶凝材料后,标准稠度并没有明显增加,这主要是因为助磨剂三乙醇胺具有一定的减水作用,其减水率在 26.6% ~ 27.1% 左右,因此,在掺入助磨剂后,并没有明显的稠度增加。

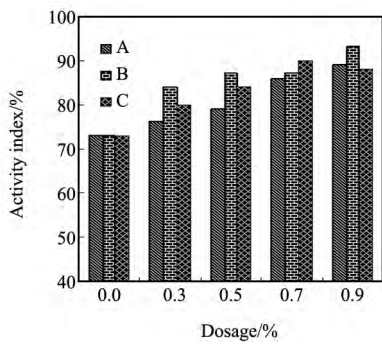


图 3 助磨剂对 7 d 活性指数的影响

Fig. 3 Effects of grinding aids on activity index at 7 d

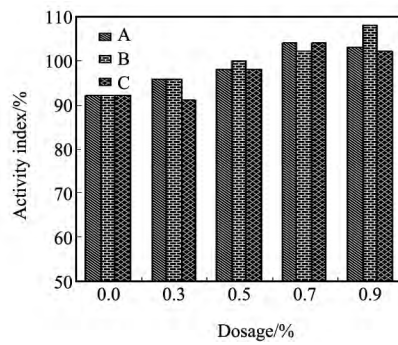


图 4 助磨剂对 28 d 活性指数的影响

Fig. 4 Effects of grinding aids on activity index at 28 d

### 3.5 助磨剂对矿渣微粉颗粒群形貌特征影响

采用 SYMPATEC 粒度粒形检测仪对  $K_0$ 、 $A_4$ 、 $B_4$  及  $C_3$  四组试样进行颗粒群形貌分析,并以圆度、表面粗糙程度、伸长度来量化其形貌特征。圆度表示颗粒投影与圆的近似程度;粗糙度表示颗粒表面结构的形状指数;伸长度表示颗粒长径与短径的比值,用来衡量颗粒的取向性<sup>[8-10]</sup>。表 5 为矿渣微粉颗粒群形貌分析累积值。同时采用富士 S4800 型扫描电子显微镜拍摄其 SEM 照片,如图 5 所示。

表 5 矿渣微粉颗粒形貌分析累积值

Tab. 5 Accumulative value of granule morphology analysis on slag powder

Sample	$K_0$	$A_4$	$B_4$	$C_3$
Roundness	0.846	0.842	0.839	0.834
Roughness	1.175	1.189	1.194	1.195
Elongation	1.458	1.659	1.721	1.724

从表 5 中的数据可以看出,加入助磨剂后,矿渣微粉颗粒群的圆度降低,粗糙度与伸长度增加。结合图 5 可以看出,矿渣在助磨剂作用下,其形貌发生明显改变,大块玻璃体破碎成细小快装玻璃体,粉体颗粒明显细化,这说明助磨剂有助于矿渣玻璃体的破裂,矿渣玻璃体易磨性提高,提高了矿渣微粉的活性。

图 5 矿渣微粉颗粒群形貌 (a) 试样  $K_0$ ; (b) 试样  $A_4$ ; (c) 试样  $B_4$ ; (d) 试样  $C_3$

Fig. 5 Morphology of slag powder particle group (a)  $K_0$ ;

