

聚合甘油对水泥的助磨机制研究

费爱艳, 李东旭, 张树鹏, 陆建兵, 张振明, 高艳霞

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009)

摘要:以不同质量的聚合甘油以及木质素磺酸钙、糖蜜和三乙醇胺作助磨剂对熟料/粉煤灰/石膏/矿渣混合的水泥进行了研粉磨, 对获得的水泥粉料进行了比表面积、颗粒分布、胶砂强度测试。结果表明, 聚合甘油助磨剂掺入后, 水泥粉料的比表面积增大, 颗粒分布在 $< 32 \mu\text{m}$ 区间的含量增大, 胶砂强度增强。对水泥粉料的水化产物进行表面形貌和晶体结构分析结果表明, 聚合甘油的杂质不会影响水泥水化产物, 同时会降低水化产物的表面粗糙度。对聚合甘油溶剂的红外透射光谱测试表明, 溶剂中含有大量羟基极性基团, 使得水泥粉料在粉磨过程中分离良好, 增强了聚合甘油助磨剂的粉磨效果。

关键词: 聚合甘油; 水泥助磨剂; 助磨机制

中图分类号: TQ172.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0080-04

Effect of polyglycerol on cement grinding aid mechanism

FEI Ai-yan, LI Dong-xu, ZHANG Shu-peng, LU Jian-bing, ZHANG Zhen-ming, GAO Yan-xia

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Using polyglycerol, calcium lignosulphonate, molasses and triethanolamine as cement grinding aids, the cements based on clinker/fly ash/slag/gypsum are grinded. The specific surface area, particle size distribution and mortar strength of the obtained cement powders are determined. The results show that incorporation of polyglycerol leads to the increase in specific surface area, the amounts of particles less than $32 \mu\text{m}$ and mortar strength of the obtained cement powders. The morphology and crystal structure of hydration products of the cement powders indicate that the impurities in the polyglycerol have little influence on the resulting hydration products of cements, and can decrease their surface roughness. The IR spectra for the solvents of polyglycerol indicate that more hydroxyl groups in the solvents are beneficial to the separation of the cement powders during the grinding process, which improves the grinding aid effect of polyglycerol.

Key words: polyglycerol; cement grinding aid; grinding aid mechanism

在水泥的生产过程中, 水泥的粉磨需要消耗大量的能量, 但其中只有很少一部分被用来增加物料的比表面积, 这使得能量利用率很低^[1]。在水泥粉磨过程中加入适量的助磨剂, 可以改善颗粒表面的物理化学性能, 提高水泥的比表面积, 优化颗粒的级配, 进而提高水泥的强度和品质, 并最终能够实现能量利用率的提高和产量的增加^[2]。常用的助磨剂是烷醇胺类和多羟基醇类, 其中三乙醇胺的极性很强, 对水泥有一定的助磨增强效果, 但是其原材料成本较高^[3]。

最近, 通过化学方法改造大量工农废料来获得助磨剂的研究越来越受到研究者的重视^[4-5]。Rossi M等^[6]报道了在水泥粉磨过程中采用生物甘油作助磨剂, 能够明显改善水泥易磨性、颗粒表面形态和流动性能。

聚合甘油是一种普遍存在的工农业加工废料, 其中含有传统水泥助磨剂中所必需的极性羟基基团, 具有实现水泥助磨剂的潜在条件。同时, 聚合甘油助磨剂原材料本身就是木材加工厂等工农业活动中产生的废料, 这决定了其来源广泛, 价格低廉, 对环境没有污染, 具有广阔的应用潜力^[7]。因此, 对聚合甘油助磨剂的助磨效果和助磨机制进行了研究。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料包括熟料、石膏、粉煤灰和矿渣。其中, 熟料和石膏来自于安徽海螺水泥股份有限公司; 粉煤灰和矿渣来自于安徽马鞍山矿区。原料各化学成分质量分数如表1所示。

表1 原料各化学成分质量分数

试样	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Loss	%
水泥熟料	64.10	19.83	4.35	2.59	1.33	1.01	1.04	0.03	4.25	
石膏	34.69	7.69	1.88	0.69	0.96	32.07	0.64	0.11	20.68	
粉煤灰	6.27	52.03	30.66	5.73	1.07	0.29	1.11	0.43	0.86	
矿渣	33.20	29.99	10.75	2.36	10.61	0.68	0.32	0.19	8.22	

实验中采用的助磨剂包括:聚合甘油、三乙醇胺、木质素磺酸钙和糖蜜。其中,聚合甘油取自于木材加工中使用的废液。

1.2 实验方法

首先,将熟料、石膏和矿渣用颚式破碎机破碎至粒径 $<7\text{ mm}$ 。其次,将熟料:粉煤灰:石膏:矿渣按质量分数分别为80%:10%:5%:5%的比例进行混合配料。然后,将助磨剂以水为载体喷洒到物料表面进行研磨。为保证研磨工艺的一致性,球磨过程中采用的钢球、钢段的填充量和级配保持不变,所有的粉料均研磨20 min。最后,将卸下的水泥粉料用0.9目方孔筛进行粗筛。

将未掺入助磨剂研磨所得的混合粉料记为K;将掺入聚合甘油质量分数分别为0.01%、0.02%和0.03%助磨剂研磨所得的混合粉料分别记为G01、G02和G03;将掺入木质素磺酸钙质量分数0.03%助磨剂研磨所得的混合粉料记为M03;将掺入糖蜜质量分数0.04%助磨剂研磨所得的混合粉料记为TM04;将掺入三乙醇胺质量分数0.03%助磨剂研磨所得的混合粉料记为T03。

1.3 测试方法

水泥细度按照GB/T 1345—2005《水泥细度检验方法(筛析法)》中的测试方法进行 $80\text{ }\mu\text{m}$ 和 $45\text{ }\mu\text{m}$ 的筛余测定;勃氏比表面积按照GB/T 8074—2008《水泥比表面积测定方法(勃氏法)》中的测试方法进行测定;胶砂强度按照GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》中的测试方法进行测定;标准稠度用水量、凝结时间按照GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》中的测试方法进行测定;颗粒分布采用ZETASIZE 3000HSA激光粒度分析仪进行测定。此外,水泥水化产物与水泥的内部结构形貌采用JSM-5900型扫描电子显微镜(SEM)进行表征;水化试样的晶体结构采用美国Thermo electron corporation X-射线衍射仪(XRD)进行表征;聚合甘油助磨剂的物相采用(Nexus 670)红外透射光谱进行表征。

2 结果与讨论

2.1 助磨剂对水泥筛余、比表面积和颗粒分布的影响

水泥粉料的筛余、比表面积和颗粒分布是评价水泥质量的重要参数,而这些参数的提高往往与粉磨过程中采用的助磨剂直接相关。一般而言,大颗

粒筛余越小,比表面积越大,大颗粒分布体积分数越小的粉料相对质量越高。特别对于颗粒分布而言, $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒对水泥强度增长起到主要作用,而粒径 $>60\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒则仅起填充作用,对水泥强度没有贡献。经助磨剂研磨后水泥粉料的筛余、比表面积和颗粒分布的数值如表2所示。

表2 助磨剂研磨水泥粉料的筛余、比表面积和颗粒分布

试样	筛余质量		比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)	颗粒分布体积分数/%			
	80 μm	45 μm		$<3\text{ }\mu\text{m}$	3 ~ 32 μm	32 ~ 60 μm	$>60\text{ }\mu\text{m}$
K	2.4	27.7	340	14.6	58.0	17.3	10.1
G01	2.2	26.9	353	13.7	61.7	16.3	8.3
G02	2.0	26.8	358	14.9	60.5	16.6	8.0
G03	2.1	26.3	351	16.4	60.9	16.0	6.7
M03	1.9	26.0	364	15.6	61.5	15.1	7.8
TM04	2.3	27.6	340	13.4	61.3	17.2	8.1
T03	2.1	27.6	350	13.8	60.9	16.9	8.4

由表2可知,相对于空白水泥,在粉磨过程中添加质量分数为0.01%聚合甘油助磨剂后,水泥粉料的大颗粒筛余开始降低,比表面积出现明显提高,颗粒分布也获得了明显的改善, $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒体积分数增加了3.7%,并且粒径 $>60\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒下降了1.8%。随着聚合甘油质量分数的增加,G01、G02和G03粉料的 $>60\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒体积分数降低、 $<3\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒体积分数增大, $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒分布、 $32\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒分布、比表面积和筛余数值相对变化较小。而聚合甘油添加助磨剂粉磨粉料(G03)相对于木质素磺酸钙粉磨粉料(M03)、糖蜜助磨剂粉磨粉料(TM04)、三乙醇胺助磨剂粉磨粉料(T03)的 $<3\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒分布明显获得增强而提高; $>60\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒分布明显得到抑制而降低; $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒分布数值基本持平;虽然 $32\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒分布、比表面积和筛余并没有明显的优势,但其数值接近。这显示出聚合甘油助磨剂相对于空白水泥在优化颗粒分布、增大比表面积和改善筛余方面明显的增强,并且对木质素磺酸钙、糖蜜和三乙醇胺助磨剂具有可替代的潜力。

2.2 助磨剂对水泥物理性能的影响

水泥的物理性能可以通过凝结时间、标准稠度用水量、胶砂强度进行表征。经过助磨剂粉磨后水泥粉料的物理性能参数如表3所示。由表3可知,掺入助磨剂粉磨后的粉料标准稠度用水量与空白水

泥相比变化很小,掺入聚合甘油和三乙醇胺粉磨后的粉料缓凝作用不明显,掺入糖蜜和木质素磺酸钙研磨后粉料具有轻微缓凝。

表 3 助磨剂研磨后水泥粉料的物理性能参数

试样	凝结时间/min		标准稠度用水 量/%	胶砂强度/MPa			
	初凝	终凝		3 d 抗折	3 d 抗压	28 d 抗折	28 d 抗压
K	104	133	27.8	4.7	24.0	7.3	41.3
G01	105	133	27.4	5.3	24.3	8.1	45.5
G02	104	136	28.4	5.1	24.9	7.3	45.1
G03	108	139	27.6	5.5	26.3	7.7	45.9
M03	115	144	27.3	5.6	26.0	7.5	45.8
TM04	112	145	27.6	5.7	30.0	8.2	51.5
T03	100	128	27.6	5.1	26.6	7.4	45.4

由于水泥浆体的凝结是因为水化产物形成连续的空间网络结构,并且这种结构获得不断强化的一种化学反应。因此,微细颗粒含量越多,相同时间内的水化产物越多,水泥浆体空间网状结构形成也就很快,随之对水泥的抗折、抗压性能具有直接的影响。

从表 3 可见,与空白水泥相比,掺入助磨剂粉磨获得粉体的 3 d 抗折/抗压、28 d 抗折/抗压强度具有明显的提高。随着聚合甘油助磨剂含量的增大,粉磨后粉体的 3 d 抗折强度降低,3 d 抗压强度增大,28 d 抗折强度的变化趋势降低,28 d 抗压强度变化不明显。Assaad J J 等^[8]提出,水泥粉体龄期的强度与其中的颗粒分布密切相关,对于 G03 粉体而言,他的抗压强度相对于空白水泥变化是由于粉体中颗粒分布的变化引起的,这与之前讨论的在 G03 粉体中 3~32 μm 颗粒分布较大结果是一致的。

2.3 水化产物的 SEM 分析

采用 SEM 对粉体水化后的断面形貌进行观测,结果如图 1 所示。

从图 1 可见,K 粉体经 3 d 水化后的样品中出现针状钙矾石、颗粒较小的六方片状 C—H 晶体和无定形 C—S—H 凝胶;G03 粉体经 3 d 水化后的样品中出现数量较多针状钙矾石、大量的 C—H 晶体和连续的 C—S—H 凝胶。在表 2 中,G03 粉体中超细颗粒($< 3 \mu\text{m}$)的颗粒分布比 K 粉体中多 2.9%。由于这些超细颗粒的增强作用,早期 G03 粉体水化比 K 粉体水化程度要深,同时比表面积大,故生成的 C—S—H 胶凝和 C—H 晶体相对较多,对应的 3 d 砂浆强度也比 K 粉体高,这与表 3 中粉体胶砂

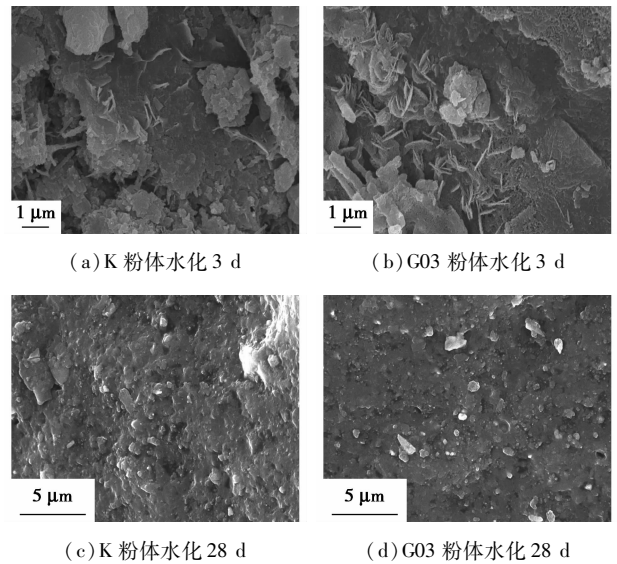


图 1 粉体水化后的断面 SEM 图

度分析是一致的。

与 3 d 水化步骤分析相似,经 28 d 水化的 K 粉体表面比较粗糙,结构致密性差,伴随有 C—H 晶体和凝胶物生成。经过 28 d 水化的 G03 粉体表面结构紧密,致密性好,也伴有 C—H 晶体和凝胶物生成。这是由于在聚合甘油助磨下,水泥细度得到改善,3~32 μm 颗粒含量多,比表面积增大,从而加快了水化过程水泥颗粒的反应效率,提高了水泥的水化速度,明显改善了水泥石的微观结构,使浆体中孔隙率减小,水化产物分布均匀,浆体结构变得密实,水泥强度得以提高。这与表 3 中对 G03 水化粉体的胶砂强度分析是一致的。

2.4 水化产物的晶体结构分析

K 粉体和 G03 粉体经 28 d 水化后浆体的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 可以看出,浆体中主要晶体成分为未完全水化的 C_2S 和 C_3S ,以及水化反应生成的 C—S—H 和大量的 C—H 等。加入聚合甘油后 G03 粉体水化产物 XRD 衍射峰与空白水泥相比并未发生明显变化,这说明聚合甘油助磨剂在粉体水化产物中并没有引入其他晶体杂质。

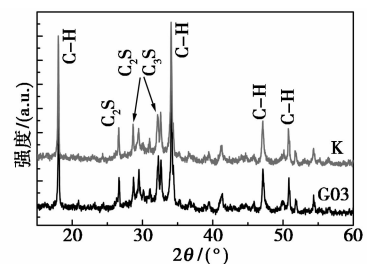


图 2 K 粉体和 G03 粉体水化 28 d 后的 XRD 图谱

2.5 聚合甘油的物相分析

为进一步研究助磨剂在粉体研磨中的作用机制,测试了聚合甘油的红外透射谱,如图3所示。从图3中可见,聚合甘油红外透射光谱主要有5个振动峰,分别为位于 670 cm^{-1} 处的I震动峰; 1040 cm^{-1} 处的II震动峰; 1638 cm^{-1} 处的III震动峰; 2924 cm^{-1} 处的IV震动峰和 3402 cm^{-1} 处的V震动峰。聚合甘油是一种含有多种基团的复杂有机物。在 2875 cm^{-1} 处有 $-\text{CH}_2$ 对称伸缩,在 2924 cm^{-1} 处有 $-\text{CH}_2$ 反对称伸缩,在 1638 cm^{-1} 处是羰基的振动峰。羟基化合物的多聚体 $-\text{OH}$ 伸缩振动频率是 $3400\sim 3200\text{ cm}^{-1}$,属于宽峰。这些峰与图3中的III、IV、V震动峰符合很好,这一结果显示聚合甘油助磨剂中含有大量的极性羟基基团。

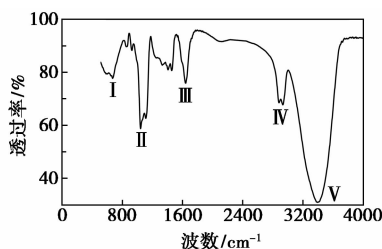


图3 聚合甘油溶剂的红外透射光谱图

水泥熟料颗粒断裂时,会产生很多的 $\text{Si}-\text{O}$ 共价键和 $\text{Ca}-\text{O}$ 离子键的断键。羟基是极性很强的基团,能使 $\text{Si}-\text{O}$ 共价键和 $\text{Ca}-\text{O}$ 离子键的断键得到饱和,从而使颗粒之间的粘附力和集聚力得到屏蔽,防止物料再次聚结,使物料达到分散的效果^[9]。Wang J F等^[10]指出二元以上极性有机基团有机物具有较好的助磨性,而且随着极性官能团数量的增加和非极性官能团的结构增大,助磨性能更好,优化了水泥颗粒分布。因此,采用聚合甘油配制的助磨剂对水泥粉体颗粒具有较好的分散功能,能够显著提高水泥的研磨效果。

3 结论

(1)在粉磨20 min的水泥粉料中,与空白水泥和掺入木质素磺酸钙、三乙醇胺和糖蜜助磨剂的水泥相比,聚合甘油表现出优良的助磨性能。能使水

泥颗粒级配在 $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 区间的体积分数提高3.7%。掺入质量分数为0.03%聚合甘油的水泥粉料标准稠度用水量与空白对比无明显变化,缓凝现象也不明显,3 d和28 d的抗压强度分别提高了2.3 MPa和4.6 MPa。

(2)水泥粉料的SEM图谱和XRD图谱表明,聚合甘油助磨剂的掺入显著提高水泥水化产物的表面形貌,同时不会在水化产物中引入杂质。

(3)聚合甘油溶剂的红外透射光谱测试表明,溶剂中含有大量的极性羟基基团,这些基团与水泥颗粒结合,阻止了他们的再团聚,从而促进了水泥的粉磨效率。

总之,聚合甘油助磨剂能显著提高水泥粉料的质量,降低粉磨的成本,具有取代一些传统水泥助磨剂的潜力。

参考文献

- [1] 丁向群,赵苏,凌健,等.水泥助磨剂的研究及应用概况[J].材料导报,2004,18(6):61-63.
- [2] 李端乐,王栋民,王剑锋,等.不同类型水泥助磨剂的特性及其对水泥性能的影响[J].水泥,2011,(10):13-16.
- [3] 朱化雨,李因文,赵洪义,等.以改性醇胺为原料合成水泥助磨剂的研究及应用[J].硅酸盐通报,2011,30(1):182-186.
- [4] Celik I B. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development[J]. Powder Technology, 2009, 188(3):272-276.
- [5] 赵学风.改性三乙醇胺对水泥性能的影响研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [6] Rossi M, et al. Greening the construction industry: Enhancing the performance of cements by adding bioglycerol[J]. Chem Sus Chem, 2008, 1:809.
- [7] 杜亮波,周伟林,刘加平,等.水泥助磨剂的研究进展[J].材料导报,2009,23(11):80-84.
- [8] Assaad J J, Asselys E, Harb J. Effect of specific energy consumption on fineness of Portland cement incorporating amine or glycol-based grinding aids[J]. Mater Struct, 2009, 42(8):1077.
- [9] Joseph J A, Salim E A, Jacques H. Effect of specific energy consumption on fineness of portland cement incorporating amine or glycol-based grinding aids[J]. Mater Struct, 2009, 42(8):1077.
- [10] Wang J F, Wang D M, Li D L, et al. Impact of molecular structure of cement grinding aids on grinding performance[J]. J Chin Chem Soc, 2013, 41(8):1111-1115. ■