

文章编号:1007-9629(2022)07-0722-08

三乙醇胺和三聚磷酸钠助磨剂对水泥颗粒 表面性质的影响

董耀武^{1,2}, 孙振平^{2,3,*}, 周晓阳¹, 羊 省⁴, SETZER Max Josef⁵

(1.湖北联建新材料有限公司,湖北 武汉 430080; 2.同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室,上海 201804; 3.同济大学 材料科学与工程学院,上海 201804; 4.西藏吾羊实业有限公司, 西藏 拉萨 850000; 5.杜伊斯堡-埃森大学 建筑物理与材料科学研究所,北莱茵威斯特法伦 埃森 45121)

摘要:以三乙醇胺(TEA)和三聚磷酸钠(STPP)为助磨剂,针对分别掺加 2 种助磨剂的硅酸盐水泥熟料和石膏混合体系进行粉磨,研究了所制备水泥的颗粒粒径和表面性质.结果表明:TEA 和 STPP 均可改善水泥的粒径分布,使得粒径小于 32 μm 的颗粒占比明显增加;TEA 通过酸碱作用力吸附在水泥熟料矿物相铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF)表面,降低了水泥颗粒的极性表面能及其总表面能占比;TEA 通过范德华力吸附于水泥熟料矿物相硅酸三钙(C_3S)和硅酸二钙(C_2S)表面,降低了水泥颗粒的色散表面能和总表面能,从而阻止了粉磨过程中的颗粒团聚和断面愈合;STPP 的 3 个同侧 O 原子与颗粒表面 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 络合,剩余 2 个未饱和成键的 O 原子则伸向外部,显著增加了水泥颗粒的极性表面能及其总表面能占比,以及碱性常数,从而通过电性相斥作用促进了颗粒的破碎和分散;此外,STPP 中游离的 Na^+ 进入水泥熟料矿物相的晶格孔穴中,或与晶格中的 Ca^{2+} 发生置换,加剧了矿物相的晶格畸变和内部化学键的断裂.

关键词:助磨剂;三乙醇胺;三聚磷酸钠;水泥颗粒;表面性质

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.07.010

Effect of Triethanolamine and Sodium Tripolyphosphate as Grinding Aids on the Surface Properties of Cement Particle

DONG Yaowu^{1,2}, SUN Zhenping^{2,3,*}, ZHOU Xiaoyang¹,
YANG Sheng⁴, SETZER Max Josef⁵

(1. Hubei Lianjian New Building Materials Co., Ltd., Wuhan 430080, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 4. Tibet Wuyang Industry Co., Ltd., Lhasa 850000, China; 5. Institute for Building Physics and Materials Science, University of Duisburg-Essen, Essen 45121, Germany)

Abstract: Cement specimens were prepared by grinding the Portland cement clinker and gypsum blended system with triethanolamine (TEA) and sodium tripolyphosphate (STPP) as grinding aid respectively. The particle size distribution and surface properties of cement specimens were tested. The results show that both TEA and STPP can improve the particle size distribution, and the proportion of fine particles ($<32 \mu\text{m}$) increase significantly. The

收稿日期:2021-05-10; 修订日期:2021-06-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51678441, 52108240);上海市科委项目(19DZ1202702, 19DZ1201404);上海市建委专项课题(住建管 2021-001-002);住建部项目(K20200988);重庆市科技局专项(cstc2020kqjcsx-phxm1594);上海市科委(上海市外专局)项目(22WZ2502400)

第一作者:董耀武(1989—),男,山西霍州人,湖北联建新材料有限公司工程师,硕士. E-mail:dyw5639827@hotmail.com

通讯作者:孙振平(1969—),男,新疆奇台人,同济大学教授,博士生导师,博士. E-mail:grtszhp@163.com

adsorption of TEA molecules on the surface of cement clinker minerals, tricalcium aluminate (C_3A) and tetracalcium aluminoferrite (C_4AF), by acid-base force led to a significant decrease in specific surface energy and its proportion to total surface energy. The adsorption of TEA molecules on the surface of cement clinker minerals, tricalcium silicate (C_3S) and dicalcium silicate (C_2S) by van der Waals force decrease the dispersive surface energy and the total surface energy, which prevents agglomeration and fracture healing of the particles during the process of grinding. The adsorption of STPP molecules on the surface of cement particle led to a significant increase in specific surface energy, its proportion to total surface energy and the alkaline constant since the three O atoms in STPP molecule form stable complexes with the Ca^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} on the particle surface, and the remaining two O atoms outstretch. Thus, the electrical repulsion promotes the fragmentation and dispersion of particles. At the same time, the free Na^+ in STPP enters the lattice holes of cement clinker minerals, which aggravates the crystal lattice distortion and accelerates the fracture of crystal bonds.

Key words: grinding aid; triethanolamine (TEA); sodium tripolyphosphate (STPP); cement particle; surface characteristic

越来越多的水泥生产企业在粉磨工艺中采用助磨剂,以期达到节能降耗、增产提质的目的.助磨剂可采用天然矿物或无机盐类、醇胺类、多元醇类物质,有些工业副产物也可被用作助磨剂的组分,因此,助磨剂产品的组分较复杂.研究表明,添加助磨剂的水泥较未添加者在颗粒分散性、细度及粒径分布等方面均存在较大差异^[1],而这些差异不仅会影响水泥的需水量和强度等物理性质^[2],改变新拌水泥浆体的流变性能及水泥的水化特性^[3-4],甚至还会影响减水剂与水泥的适应性^[5].大多数学者对掺加助磨剂水泥粉体性质的表征还局限在比表面积、粒径分布、粒形方面,以及仅使用接触角法和黏度法等较为常规的测试方法,鲜有对磨制水泥颗粒表面热力学性质的研究报道.

本课题组曾从热力学理论和仪器原理等方面详述了反气相色谱法(IGC)在表征水泥颗粒表面性质上的可行性^[6],为深入研究助磨剂对水泥颗粒表面性质的影响奠定了良好基础.本文选定2种研究较多的助磨剂——三乙醇胺(TEA)和三聚磷酸钠(STPP),利用IGC技术测试了分别掺加TEA和STPP这2种助磨剂后的水泥表面能状况,以期从水泥颗粒表面性质角度更细致地分析两者助磨机理的异同.

1 试验

1.1 原材料

硅酸盐水泥熟料由上海崛荣实业有限公司提供,其化学组成如表1所示.采用二水硫酸钙(gypsum)作为水泥调凝剂,TEA和STPP作为助磨剂,其商品信息如表2所示.

表1 水泥熟料的化学组成									
Table 1 Chemical composition of cement clinker									
w/%									
CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	P ₂ O ₅	Other	
63.1	24.1	3.3	4.3	1.2	0.8	0.9	0.2	2.1	

表2 化学试剂的商品信息			
Table 2 Commodity information of chemical reagents			
Name	Code	Purity grade	Provider
Calcium sulfate dihydrate	Gypsum	AP	Sinopharm chemical reagent Co., Ltd.
Triethanolamine	TEA	AP	Sinopharm chemical reagent Co., Ltd.
Sodium tripolyphosphate	STPP	AP	Sinopharm chemical reagent Co., Ltd.

1.2 试验方法

采用瑞志机械有限公司产SM-500球磨机制备3组水泥样品:空白组水泥(B)、TEA磨制水泥(T)和STPP磨制水泥(S),其具体物料组成如表3所示.

表3 粉磨试验的物料组成				
Table 3 Material composition of grinding experiments				
g				
Sample	Clinker	Gypsum	TEA	STPP
B	4 800	200	0	0
T	4 800	200	2	0
S	4 800	200	0	2

水泥的比表面积采用FBT-9型全自动勃氏比表面积测定仪,按照GB/T 8074—2008《水泥比表面积测定方法 勃氏法》测定;水泥颗粒的粒径分布曲线采用美国贝克曼库尔特公司的LS230激光粒度仪测定,测试范围为0.04~2 000 μm ;水泥颗粒的各项表面性质采用英国SMS的IGC-SEA型反气相色谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 粒径分布

通过调整粉磨时间,将B、T和S这3组水泥样品

的比表面积控制为 $(370\pm 10)\text{ m}^2/\text{kg}$.表4给出了3组水泥样品的粉磨时间、比表面积和粒径参数(特定粒径范围颗粒的体积分数、中位粒径 D_{50} 和平均粒径 D_{av}).图1为3组水泥样品的累计粒径分布曲线.

表 4 3组水泥样品的粉磨时间、比表面积和粒径参数

Table 4 Grinding time, specific surface area and particle size parameters of three cement samples

Sample	Grinding time/min	Specific surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	Volume fraction / %				$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$
			$\leq 3\ \mu\text{m}$	3~32 μm	32~64 μm	$> 64\ \mu\text{m}$		
B	65	368.5	6.0	60.9	23.2	9.9	21.35	30.74
T	50	379.5	11.2	73.4	11.3	4.2	11.56	19.84
S	60	375.3	8.2	65.5	17.6	8.8	16.02	26.84

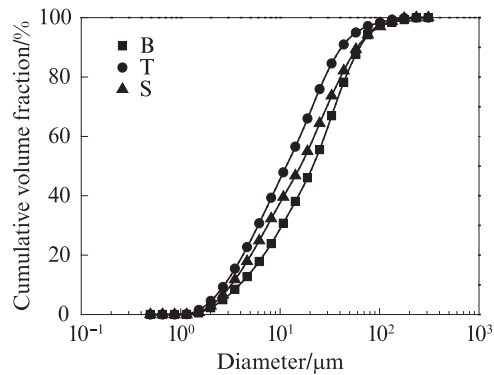


图 1 3组水泥样品的累积粒径分布曲线

Fig. 1 Cumulative particle size distribution curves of three cement samples

由表4可知,在3组水泥样品初始比表面积接近的条件下,掺加TEA和STPP均缩短了水泥的粉磨时间,表明两者均可在一定程度上提高粉磨效率,且TEA的助磨效率略优于STPP.

目前很多学者认为,水泥的比表面积和颗粒粒径分布对水泥水化及强度发展具有显著影响,特别是粒径为3~32 μm 的水泥细颗粒是主导水泥强度发展的重要因素^[7].分析表4中的粒径参数可知,T组和S组水泥样品的 D_{50} 和 D_{av} 均较B组样品明显减小,且T组和S组水泥样品中3~32 μm 颗粒的体积分数相对B组分别增加了12.5%和4.6%,32~64 μm 的颗粒体积分数分别减少了11.9%和5.6%,表明TEA和STPP磨制水泥的颗粒粒径分布有所优化,细颗粒占比明显增加,两者在粉磨过程中均有促进水泥颗粒裂纹形成和扩展的效果,有效改善了颗粒的粒径分布.

综上所述,TEA磨制水泥样品的粉磨时间更短、平均粒径也更小,表明TEA在助磨效率和粒径分布优化两方面均优于STPP.图1的累计粒径分布曲线也佐证了上述结论.

2.2 表面性质

水泥是粒径连续分布的颗粒集合体,仅简单计

算其表面能的平均值并不能细致地反映水泥颗粒表面的能量分布情况.由本课题组的前期研究可知,通过IGC测试,水泥颗粒表面的总表面能(γ_s^t)可由色散表面能(γ_s^d)和极性表面能(γ_s^{sp})的加和得到(即 $\gamma_s^t = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp}$);同时还可以得到表面能的分布情况^[6].此外,改变探针分子的种类可以测试出水泥颗粒表面与探针分子相互作用后表面能的变化情况,从而能够进一步分析水泥颗粒表面与不同探针分子的作用机理.

2.2.1 色散表面能的分布及变化

当非极性正构烷烃探针分子与水泥颗粒表面相互接近时,两者间存在由色散作用产生的范德华力.通过4种非极性正构烷烃探针分子(己烷、庚烷、辛烷和壬烷)分别与水泥颗粒表面相互作用,可以测出特定表面覆盖率下水泥颗粒的色散表面能,同时得到色散表面能的分布曲线.

图2为3组水泥样品的色散表面能分布曲线,同时标注出3组水泥样品的平均色散表面能($\gamma_s^d(B_{av})$ 、 $\gamma_s^d(T_{av})$ 和 $\gamma_s^d(S_{av})$).

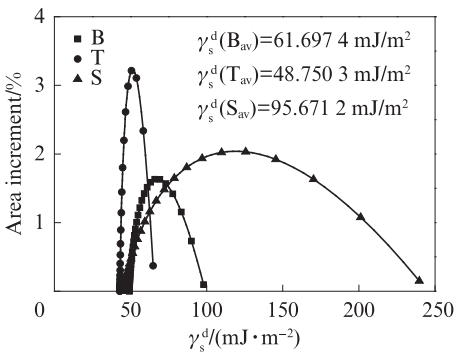


图 2 3组水泥样品的色散表面能分布曲线

Fig. 2 Dispersive surface energy distribution curves of three cement samples

由图2可知:相较于B组水泥样品,T组样品的色散表面能分布向数值减小的方向收窄,同时较低表面能的表面占比明显增加,而S组样品的色散表面

能分布大幅变宽,较高表面能的表面占比明显增加;T组样品的平均色散表面能($\gamma_s^d(T_{av})$)相较于B组样品的平均色散表面能($\gamma_s^d(B_{av})$)减小21.0%,S组样品的平均色散表面能($\gamma_s^d(S_{av})$)相较于B组样品增加55.1%。这表明粉磨过程中掺加TEA,可显著降低水泥颗粒表面的色散表面能平均值,使低表面能的表面占比大幅提高,而STPP作用与TEA相反。

图3给出了3组水泥样品的色散表面能随探针分子表面覆盖率(n/n_m)的变化情况。

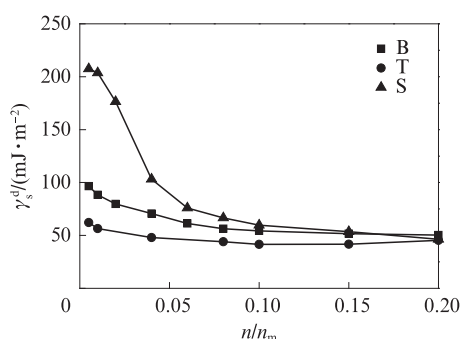


图3 3组水泥样品的色散表面能随探针分子表面覆盖率的变化

Fig. 3 Dispersive surface energy of three cement samples as a function of probe molecular surface coverage

由图3可知:当探针分子表面覆盖率(n/n_m)较小时,3组水泥样品的色散表面能由大到小依次为S组>B组>T组,表明掺加TEA和STPP对磨制水泥色散表面能的影响有显著差异,TEA使水泥颗粒表面的色散表面能有所降低,而STPP使其显著增加;随着探针分子 n/n_m 的增加,B组和S组样品的色散表面能均显著下降,原因是更多的探针分子吸附于水泥颗粒表面后,探针分子与水泥颗粒表面的吸附-脱附反应逐渐达到平衡,水泥样品的色散表面能降幅逐渐趋于缓和,最终3组水泥样品的色散表面能趋于一致;在探针分子 n/n_m 增加过程中,T组水泥样品的色散表面能降幅并不大,表明掺TEA磨制水泥的色散表面能已处于较低水平,探针分子的数量对T组水泥样品的色散表面能影响较小。

2.2.2 极性表面能的分布及变化

广义酸碱理论认为,具有给电子特性的物质为碱性,具有受电子特性的物质为酸性,因此,极性探针分子在水泥颗粒表面的吸附行为主要受到酸碱作用力的支配。在本试验IGC测试中采用特性参数已知的碱性探针分子乙酸乙酯(EtOAc,其 $\gamma_p^- = 0$, $\gamma_p^+ = 475.67 \text{ mJ/m}^2$, γ_p^+ 和 γ_p^- 分别表示探针分子极性表面能的酸性分量和碱性分量)和酸性探针分子二氯甲烷(DCM, $\gamma_p^- = 124.58 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_p^+ = 0$)分别测定水泥

颗粒极性表面能的酸碱分量,两者加和即可得出其极性表面能及其分布情况。

图4为3组水泥样品的极性表面能分布曲线,同时标注出3组水泥样品的平均极性表面能($\gamma_s^{sp}(B_{av})$ 、 $\gamma_s^{sp}(T_{av})$ 和 $\gamma_s^{sp}(S_{av})$)。

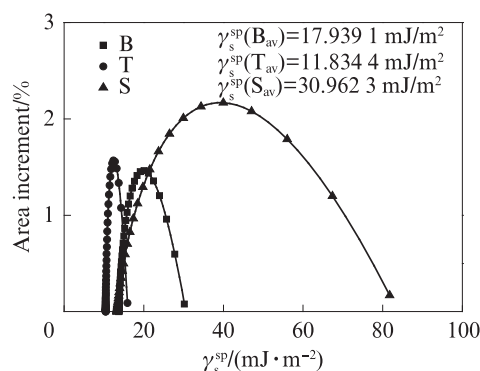


图4 3组水泥样品的极性表面能分布曲线

Fig. 4 Specific surface energy distributions of three cement samples

由图4可知:3组水泥样品的极性表面能分布曲线与色散表面能分布曲线类似——相较于B组水泥样品,T组样品的极性表面能分布向数值减小的方向收窄,较低表面能的表面占比未明显增加;而S组样品的极性表面能分布大幅变宽,较高表面能的表面占比也明显增加;T组样品的平均极性表面能($\gamma_s^{sp}(T_{av})$)相较于B组样品的平均极性表面能($\gamma_s^{sp}(B_{av})$)减小34.0%,S组样品的平均极性表面能($\gamma_s^{sp}(S_{av})$)则增加72.6%。这表明粉磨过程中掺加TEA显著降低了水泥颗粒表面的平均极性表面能,而STPP作用与TEA相反。

为进一步分析3组水泥样品表面的电子供体和电子受体信息,以及其与酸性探针分子DCM和碱性探针分子EtOAc的作用情况,本试验测试了酸碱探针分子在不同表面覆盖率(n/n_m)条件下,酸碱常数(K_a 和 K_b)和极性表面能的变化情况,如图5所示。由图5(a)可知:(1)3组水泥样品的碱性常数(K_b)均大于酸性常数(K_a),表明水泥颗粒表面的电子供体较多,更倾向于碱性,同时也具有少量的电子受体(酸性基团)。(2)3组水泥样品的碱性常数由大到小依次为 $K_b(S) > K_b(B) > K_b(T)$,且差值较大;酸性常数由大到小依次为 $K_a(S) > K_a(B) > K_a(T)$,且差值较小。这表明掺加TEA和STPP对磨制水泥酸碱常数的影响有显著差异——相比B组的酸碱常数值,TEA使水泥颗粒表面的酸性常数($K_a(T)$)略有降低,而碱性常数($K_b(T)$)显著降低,即使随着酸性探针分子 n/n_m 的增加,探针分子与水泥颗粒表面的吸附-脱附反应

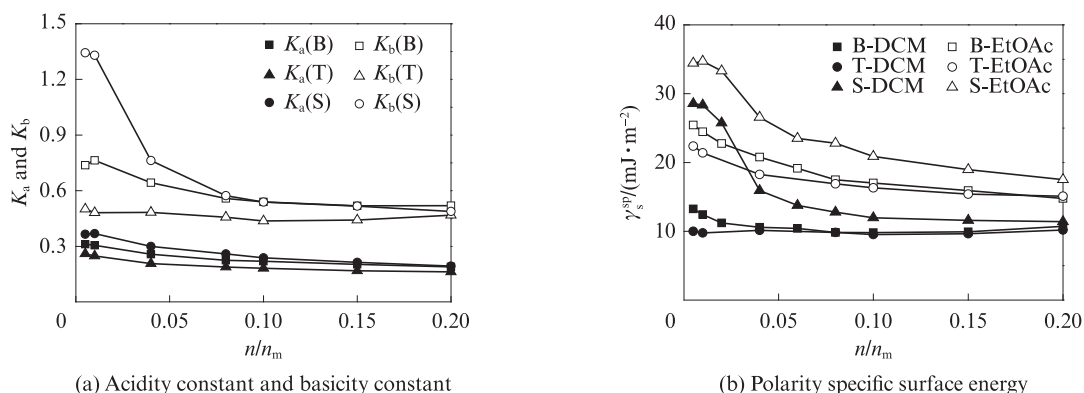


图5 3组水泥样品的酸碱常数和极性表面能

Fig. 5 Acid-base constant and polarity specific surface energy of three cement samples

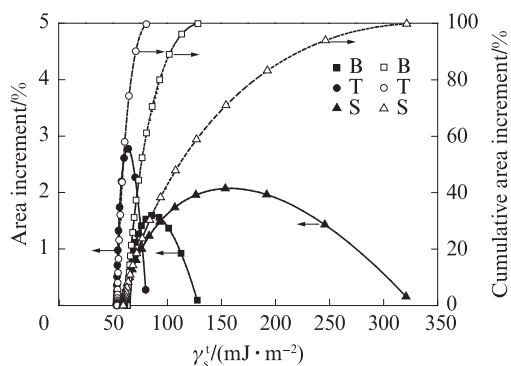
逐渐达到平衡时, $K_b(T)$ 值变化依然不大; STPP 使水泥颗粒表面的酸性常数 ($K_a(S)$) 略有增加, 而碱性常数 ($K_b(S)$) 大幅增加, 随着酸性探针分子 n/n_m 的增加, $K_b(S)$ 值又大幅降低, 直至该值与 B 组和 T 组水泥样品接近。

由图 5(b) 可知: 酸性和碱性探针分子与 3 组水泥样品表面均会发生不同程度的相互作用, 且随着 n/n_m 的增加, 3 组水泥样品的极性表面能均有所降低, 降低幅度逐渐趋缓; 在相同的 n/n_m 条件下, 同组水泥样品与 DCM 作用后的极性表面能小于与 EtOAc 作用后的极性表面能, 表明水泥颗粒表面更易与酸性探针分子发生吸附作用, 佐证了“水泥颗粒表面的电子供体

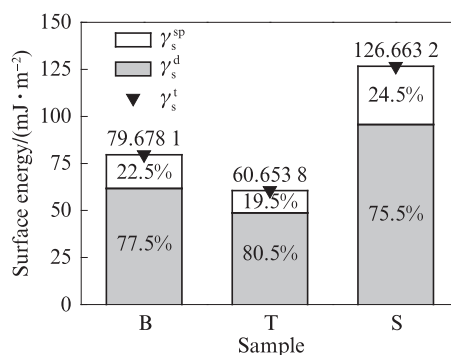
相对较多, 更倾向于碱性”的结论。单从与 DCM 或 EtOAc 作用后的极性表面能变化来看, n/n_m 较小时, $\gamma_{sp}(S) > \gamma_{sp}(B) > \gamma_{sp}(T)$, 表明 STPP 磨制水泥具有相对较高的初始极性表面能, 随着 n/n_m 的增加, STPP 磨制水泥的极性表面能显著降低; 而 TEA 磨制水泥的极性表面能始终较低且变化不大, 这同样佐证了“粉磨过程中掺加 TEA, 显著降低了水泥颗粒表面的平均极性表面能, 而 STPP 作用与 TEA 正好相反”的结论。

2.2.3 总表面能的分布及变化

图 6(a) 为 3 组水泥样品的总表面能分布及累计分布情况。图 6(b) 为 3 组水泥样品的平均总表面能及色散表面能和极性表面能占比。



(a) Total surface energy distributions and cumulative distribution curves of three cement samples



(b) Average of total surface energy and proportion of dispersive and specific surface energy of three cement samples

图6 3组水泥样品的总表面能分布、平均总表面能及其占比

Fig. 6 Total surface energy distributions, average of total surface energy and proportion of dispersive and specific surface energy of three cement samples

由图 6 可知: 相较 B 组水泥样品, T 组样品的总表面能分布向数值减小的方向收窄, 平均总表面能减小 23.9%, 分布范围为 $55 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$; S 组样品的色散表面能分布大幅变宽, 平均总表面能增加 59.0%, 分布范围为 $60 \sim 320 \text{ mJ/m}^2$ 。这表明, 粉磨过程中, 添加 TEA 可显著降低水泥颗粒表面的平均总表面能, 而添加 STPP 将显著增加平均总表面能。

2.3 助磨机理

水泥熟料的粉磨过程其实是一种由机械力诱发的物质化学键断裂和重组的过程, 意味着物质表面能量状态的积聚变化, 而表面能就是创造物质表面时对分子间化学键破坏的度量。在粉磨过程中添加的助磨剂本质上是一种表面活性剂, 它在固/气界面上的吸附作用会显著改变固体物质表面的能量状

态,从而影响固体的粉磨效率。

由2.2中IGC测试结果可知,TEA和STPP对磨制水泥颗粒表面能的作用结果差异较大,这一方面与水泥矿物相含量、晶体结构缺陷和表面性质有关,另一方面与助磨剂分子的吸附机理、吸附驱动力和理论吸附模型有关,后文将深入探讨TEA和STPP在水泥颗粒表面的吸附行为及其对水泥粉磨过程的影响。

2.3.1 熟料矿物相结构

水泥熟料中最主要的4种矿物相为 C_3S 、 β - C_2S 、 C_3A 、 C_4AF ,各矿物相含量、晶体结构缺陷和表面带电荷情况差异较大,必然导致助磨剂分子在各矿物表面吸附情况有所差异。表5列出了本试验所用熟料的矿物相组成及4种矿物相的晶体结构^[8]和Zeta电位^[9]。

表5 硅酸盐水泥熟料的矿物相组成、晶体结构和Zeta电位

Table 5 Mineral composition, crystal structure and Zeta-potential of Portland cement clinker

Mineral phase	Mineral composition (by mass)/%	Crystal structure unit	Zeta-potential
C_3S	39.8	$[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{CaO}_6]^{10-}$	Negative
β - C_2S	39.2	$[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{CaO}_6]^{10-}$	Negative
C_3A	6.0	$[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{AlO}_6]^{9-}$, $[\text{CaO}_6]^{10-}$	Positive
C_4AF	10.0	$[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{FeO}_4]^{5-}$, $[\text{FeO}_6]^{9-}$, $[\text{CaO}_6]^{10-}$	Positive

由表5可知:水泥熟料中各矿物相的组成、晶体结构和Zeta电位均有较大差异——(1) C_3S 和 β - C_2S 均由孤立的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{CaO}_6]^{10-}$ 八面体以较为规律的、相互交替的形式排布,Ca、Si和O原子成

层状分布,所形成的固溶体结构较 C_3A 和 C_4AF 稳定;2种矿物相产生缺陷的原因主要是 Ca^{2+} 的配位能力相对较弱且不规律,容易被 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等离子置换,形成结构不稳定的置换固溶体,导致晶格扭曲变形;在粉磨过程中,机械力会引发 C_3S 和 β - C_2S 中大量Si—O和Ca—O键的破坏;由于Ca—O键能较小,更容易受外力作用而断裂,因此断面两侧出现一系列交错的 Ca^{2+} 、 O^{2-} 和Si—O的活性点,产生强烈的电子密度差异。 O^{2-} 在数量上占优,因此2种矿物相表面带有较多的负电荷,Zeta电位表现为负。(2) C_3A 和 C_4AF 中 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{AlO}_6]^{9-}$ 或 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{FeO}_4]^{5-}$ 、 $[\text{FeO}_6]^{9-}$ 等结构单元交替排列,并由 Ca^{2+} 的6配位八面体松散连接,2种矿物相的晶体结构本身存在较多孔隙,晶格缺陷较多且离子间连接较弱; Mg^{2+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 等杂质金属阳离子易进入晶体结构中,使其进一步失稳,因而反应活性增加;粉磨过程中,2种矿物相表面更多的是阳离子裸露在外,Zeta电位表现为正。

2.3.2 TEA的吸附作用

TEA是一种纳米尺度的强极性有机小分子,其极性来源是由于N和O具有强烈的吸电子作用,且存在孤对电子,是典型的电子供体结构;TEA结构中含有1个N,3个—OH和3个C—C单键,因此它同时具有叔胺、醇和烷烃的性质^[10]。此外,TEA可以与某些金属阳离子,如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等发生络合反应,但与 Ca^{2+} 并不生成稳定的络合物,这是由于 Ca^{2+} 的价轨道能量很高,形成的配位键很弱,配位能力较 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 差。当TEA作为助磨剂投入至粉磨物料中时,纳米尺度的TEA分子会与微米尺度的水泥颗粒各矿物相之间发生吸附作用。图7为其作用机理示意图。

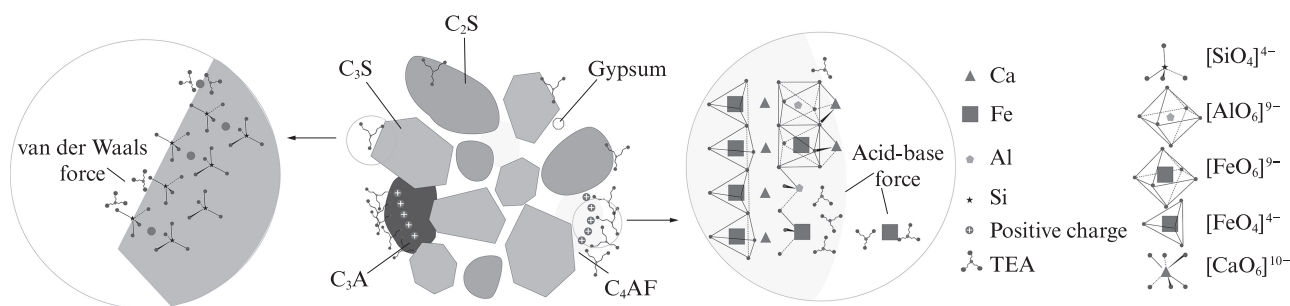


图7 TEA分子在硅酸盐水泥熟料各矿物相上的吸附机理

Fig. 7 Adsorption mechanism of TEA molecules on different mineral phases of Portland cement clinker

综合分析图3、4、6和7可知:由于各矿物相的晶格在表面终止,表面上的大部分原子存在未饱和键, C_3S 和 β - C_2S 表面更多地富集 O^{2-} ,而 C_3A 和 C_4AF 表面更多富集 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等金属阳离子,当添加强极性的TEA分子时,其与矿物相发生的吸附作用主

要有2种形式——(1) C_3A 和 C_4AF 上大量未饱和键(如 Al^{3+} 、 Fe^{3+})被TEA分子选择性地以共享电子云形式键合,吸附作用驱动力主要是酸碱作用力,导致水泥的极性表面能及其总表面能占比均显著降低;(2)TEA分子中的C—C单键使其与水泥颗粒表面

同样存在由色散作用产生的范德华力,使分子吸附于 C_3S 和 C_2S 表面,水泥的色散表面能也有所减少.因此,TEA通过吸附作用,一方面在水泥颗粒表面形成一层吸附膜,降低粉体表面自由能,阻止颗粒之间相互靠近;另一方面,TEA吸附在微裂纹之间中和未饱和的电荷,阻止断裂面的重合,使裂纹更易扩展,从而起到助磨作用.

2.3.3 STPP的吸附作用

STPP是一类无定形水溶性的线状聚磷酸盐,属于无机表面活性剂,易与金属阳离子形成络合物,尤其对 Ca^{2+} 有极强的络合能力^[11].当STPP作为助磨剂添加到粉磨物料中时,线性的STPP分子与水泥颗粒各矿物相之间发生选择性吸附,其吸附机理如图8所示.

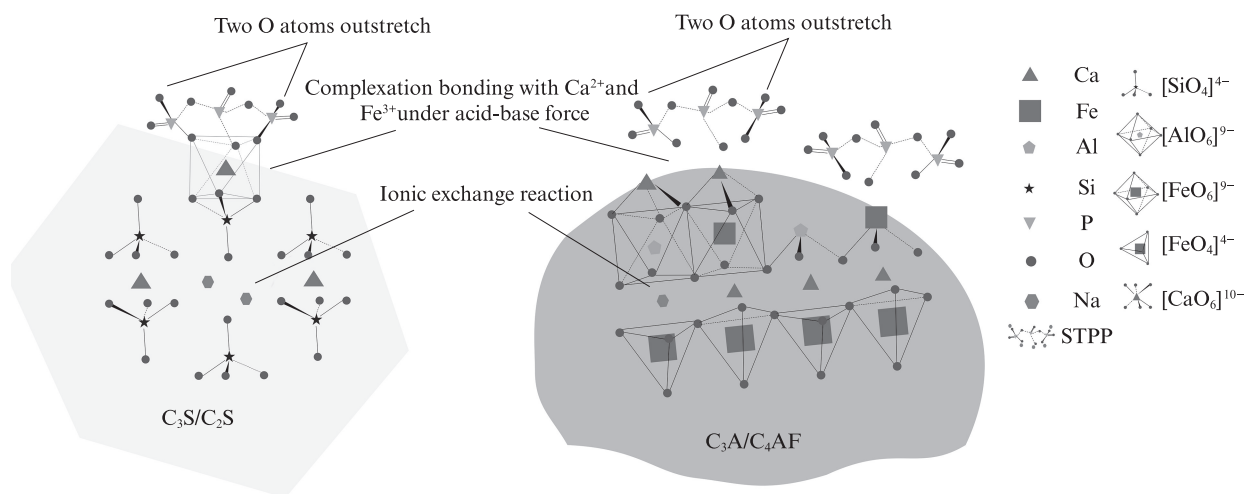


图8 STPP分子在硅酸盐水泥熟料各矿物相上的吸附机理

Fig. 8 Adsorption mechanism of STPP molecules on different mineral phases of Portland cement clinker

由图8可知:STPP的分子外围有5个未饱和成键的O,是典型的电子供体结构,将其添加至物料体系后,STPP分子与水泥颗粒表面裸露的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 间的酸碱作用力使两者之间发生络合作用:STPP分子中的3个磷酸基各提供1个O与 Ca^{2+} 配位,最终形成稳定的6配位八面体结构,同时分子中剩余的2个未饱和成键的O则伸向外部.综合分析图3、4、6和8可知,添加STPP磨制水泥的总表面能显著提高,而且,碱性常数、极性表面能及其总表面能占比也均显著增加,表明STPP分子与水泥颗粒表面金属阳离子配位络合后,伸向外部的2个带负电的O显著改变了水泥颗粒表面的电性状态,使水泥颗粒表面能提高且整体上更偏向碱性,而颗粒之间的同电性相斥作用会阻止颗粒之间相互靠近和团聚.此外,STPP中游离的 Na^+ 会进入晶格孔穴中或与晶格中的 Ca^{2+} 发生置换作用,进一步加剧矿物晶格畸变,并加速矿物材料内部化学键的断裂.

3 结论

(1)TEA和STPP均可在一定程度上提高水泥的粉磨效率,有效改善磨制水泥的颗粒粒径分布,使得小于 $32\mu m$ 的颗粒占比明显增加,且TEA的助磨

效果优于STPP.

(2)TEA是一种强极性小分子,通过酸碱作用力与 C_3A 、 C_4AF 表面上的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等阳离子基团选择性地键合,显著降低了极性表面能及其总表面能占比;同时,分子中的C—C单键使其与 C_3S 、 C_2S 之间同样存在范德华力,导致色散表面能有所减少.TEA通过吸附作用中和未饱和的电荷,降低了粉体颗粒的表面能,阻止颗粒之间相互靠近发生团聚和断面愈合,从而达到助磨效果.

(3)STPP分子通过酸碱作用力与水泥颗粒矿物相表面上的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 发生络合作用,形成稳定的6配位八面体结构,分子中剩余的2个未饱和成键的O则伸向外部,显著增加了碱性常数、极性表面能及其总表面能占比;颗粒之间的同电性相斥作用阻止其相互靠近和团聚.此外,STPP中游离的 Na^+ 进入晶格孔穴中或与晶格中的 Ca^{2+} 发生置换,进一步加剧矿物晶格畸变,并加速矿物材料内部化学键的断裂.

参考文献:

- [1] 孙小巍, 陈彦文, 潘文浩, 等. 助磨剂对矿渣硅酸盐水泥性能影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(8): 2083-2088.
SUN Xiaowei, CHEN Yanwen, PAN Wenhao, et al. Influence

- of grinding aids on properties of slag Portland cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(8): 2083-2088. (in Chinese)
- [2] 傅秀新, 潘志华, 王冬冬. 熟料和粉煤灰的颗粒尺寸分布与水泥性能的灰色关联分析[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(5): 881-886. FU Xiuxin, PAN Zhihua, WANG Dongdong. Gray correlation analysis on the properties of cement mortar with the particle size distribution of clinker and fly ash [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(5): 881-886. (in Chinese)
- [3] KONG X M, LU Z B, ZHANG Y R, et al. Effect of organic grinding aids on cement properties and the analysis via organic cement chemistry[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(1): 49-55.
- [4] 王景然, 马保国, 何超, 等. 三乙醇胺对水泥流变性能和水化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 1-5. WANG Jingran, MA Baoguo, HE Chao, et al. Influence of triethanolmine on the rheological properties and hydration of Portland cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(1): 1-5. (in Chinese)
- [5] 兰明章, 王建成, 崔素萍, 等. 助磨剂组分与水泥超塑化剂适应性的初步探讨[J]. 水泥技术, 2006(3): 30-32. LAN Mingzhang, WANG Jiancheng, CUI Suping, et al. Preliminary discussion on the compatibility between cement grinding aids and superplasticizers [J]. Cement Technology, 2006 (3): 30-32. (in Chinese)
- [6] 董耀武, 孙振平, 杨海静, 等. 反气相色谱在水泥颗粒表面性质研究中的应用[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(5): 667-672. DONG Yaowu, SUN Zhenping, YANG Haijing, et al. Application of inverse gas chromatography in analysis of cement particle surface characteristic [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(5): 667-672. (in Chinese)
- [7] 霍曼琳, 吴大军, 刘红燕. 颗粒群特征对水泥性能的影响及改善途径研究[J]. 兰州交通大学学报, 2007, 26(1): 64-67. HUO Manlin, WU Dajun, LIU Hongyan. Study on influences and improvement approach of the particle group characteristics on cement property [J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2007, 26(1): 64-67. (in Chinese)
- [8] 赵军锋. 水泥单矿物对超塑化剂吸附机理的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2005. ZHAO Junfeng. The study of cement component minerals to adsorption mechanism of superplasticizers [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2005. (in Chinese)
- [9] YOSHIOKA K, TAZAWA E, KAWAI K, et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(10): 1507-1513.
- [10] 徐芝强, 李伟峰, 胡月阳, 等. 链烷醇胺对水泥水化过程及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1628-1635. XU Zhiqiang, LI Weifeng, HU Yueyang, et al. Effect of alkanolamine on cement hydration process and performance [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44 (11): 1628-1635. (in Chinese)
- [11] 何春芳, 叶近婷, 高阳, 等. 三聚磷酸钠与柠檬酸钠钙螯合机理和螯合能力的对比分析[J]. 分子科学学报, 2015, 31(3): 198-202. HE Chunfang, YE Jinting, GAO Yang, et al. Comparative analysis of calcium chelation mechanism and chelating ability about sodium tripolyphosphate and citric acid sodium [J]. Journal of Molecular Science, 2015, 31(3): 198-202. (in Chinese)

(上接第 676 页)

- [14] 邓宗才. 砼的断裂能及其测试方法[J]. 山东建材, 1996 (2): 17-19. DENG Zongcai. Fracture energy of concrete and its test method [J]. Shandong Building Materials, 1996 (2): 17-19. (in Chinese)
- [15] HILLERBORG A. The fictitious crack model and its use in numerical analyses [C]//Fracture Mechanics in Engineering Applications. Bangalore: Sijthoff and Noordhoff, 1979: 667-679.
- [16] 张兆欢, 黄杨, 王启智. 水泥砂浆断裂韧度的尺寸效应研究[J]. 混凝土, 2008(12): 104-107. ZHANG Zhaohuan, HUANG Yang, WANG Qizhi. Study on size effect of fracture toughness of cement mortar [J]. Concrete, 2008(12): 104-107. (in Chinese)
- [17] 钱觉时. 论测定断裂能的三点弯曲法[J]. 混凝土与水泥制品, 1996(6): 20-23. QIAN Jueshi. On the determination of fracture energy by three-point bending method [J]. Concrete and Cement Products, 1996(6): 20-23. (in Chinese)
- [18] DAVIDOVITS J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1991, 37(8): 1633-1656.
- [19] RODRIGUEZ-BLANCO J D, SHAW S, BENNING L G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite [J]. Nanoscale, 2010, 3(1): 265-271.
- [20] SUENO S, CAMERON M, PAPIKE J J, et al. The high temperature crystal chemistry of tremolite [J]. American Mineralogist, 1973, 58: 649-664.
- [21] MASI G, RICKARD W D A, BIGNOZZI M C, et al. The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of aluminate activated geopolymers [J]. Composites Part B Engineering, 2015, 76: 218-228.
- [22] ALOMAYRI T. The microstructural and mechanical properties of geopolymer composites containing glass microfibres [J]. Ceramics International, 2016, 43(5): 4576-4582.