

助磨介质作用对矿渣微细化过程的影响

江朝华

(河海大学交通学院,江苏 南京 210098)

摘要 采用勃氏比表面积、SEM、激光粒度分析及 IR 测试研究了不同类型助磨介质作用下矿渣的微细化过程.结果表明:不同类型的助磨剂在矿渣的不同粉磨阶段作用不同.初磨阶段润滑性差的助磨剂 NS 的助磨效果最好,细磨阶段能有效改善物料流动性的助磨剂 A 等助磨作用明显.在相同的粉磨时间下尤其是细磨阶段,助磨剂显著提高了粉磨细度,改善了物料的颗粒分布,改变了颗粒形貌及粉磨物料的微观结构,加剧了物料的晶格畸变与晶格缺陷,加速了物料结构中化学键的破坏,从而增加了物料的反应活性.

关键词 助磨剂;矿渣;微细化

中图分类号 :TQ172.4

文献标识码 :A

文章编号 :1000-198X(2007)05-0553-04

水泥的微细化技术是研究高性能、低负荷水泥材料需要依托的关键技术之一.作为改进产品性能与开拓水泥材料的有效途径,它能够显著提高水泥产品的实物质量,降低单位水泥产品中熟料的用量,增加工业废渣的利用率,使水泥工业生产向可持续发展方向迈进^[1].但粉磨细度的提高会使粉磨电耗大幅度增加而使水泥成本增加.借助助磨介质的作用,可以降低水泥制备过程中能量的消耗,优化水泥的颗粒特性,从而最终实现水泥的高性能^[2].

作为重要的水泥组分及混凝土掺和料,矿渣具有易碎难磨的特点,而其活性又与细度密切相关^[3].本文将不同类型的助磨介质应用于矿渣的粉磨过程中,研究助磨剂作用下矿渣的微细化过程.采用勃氏比表面积测定、SEM(scanning electron microscope 扫描电镜)及激光粒度分析了解矿渣在助磨介质作用下粉磨过程中发生的颗粒表面积、颗粒尺寸、颗粒形状的变化,并通过对助磨介质作用下不同粉磨时间粉磨矿渣的 IR 测试(infrared spectrometry 红外光谱测试),从理论上分析其在微细化过程中的晶格畸变、晶格缺陷等机制.

1 试验原料及方法

1.1 试验用原材料

矿渣:质量系数为

$$K = \frac{m(\text{CaO}) + m(\text{MgO}) + m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{SiO}_2) + m(\text{MnO}) + m(\text{TiO}_2)} = 1.71 \quad (1)$$

助磨剂:含胺基、羟基、羧基、酰胺基等表面活性剂,化学纯试剂.

1.2 试验方法

以空白样和传统助磨剂三乙醇胺(TEA)为对比,选择能有效改善物料流动性的含羟基的小极性分子助磨剂 A,与 A 有相同结构的、分子量为 4000 的聚 A,含羧基的阴离子型助磨剂 YS,以及含酰胺基的对物料润滑性差的非离子型小极性分子助磨剂 NS,以适宜掺量加入到矿渣中,分别粉磨 1.33 h,2 h,3 h,4 h,5 h,10 h,25 h.采用 ZMZS-3 振动磨,入磨粒度小于 2.5 mm,入磨量 500 g.测量粉磨后粉体的勃氏比表面积、粒度分布、颗粒形貌及所发生的晶格畸变、化学键断裂等微观结构变化.比表面积测定按照国家标准 GB/T 8074—87《水泥比表面积测定方法(勃氏法)》^[4]进行.粉体粒度组成及分布采用 ME-600 激光粒度分析仪测定;采用 JEOL JSM-5900 扫描电镜观察粉体颗粒形貌.

2 试验结果及分析

2.1 对矿渣比表面积的影响

如图 1 所示,当比表面积为 $2\,200\sim 3\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 时,加入能有效改善物料流动性的三乙醇胺、A、聚 A,矿渣的比表面积几乎没有增加,助磨剂 NS 可稍增加矿渣的比表面积.随着粉磨的进行,当比表面积达 $4\,000\sim 6\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 时,三乙醇胺、A、聚 A 粉磨 3 h 时分别使矿渣比表面积在相同的粉磨时间下从 $4\,606\text{ cm}^2/\text{g}$ 增加到 $5\,200\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $5\,300\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $5\,238\text{ cm}^2/\text{g}$.细磨阶段,当矿渣比表面积接近 $10\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 时,助磨剂明显地增加了矿渣的比表面积.粉磨 25 h,加入助磨剂三乙醇胺、A、聚 A 及 NS 分别使矿渣比表面积增加了 $1\,399\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $1\,517\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $1\,177\text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $10\,000\text{ cm}^2/\text{g}$.效果最好的是助磨剂 A,聚 A 的效果在细磨阶段比 A 差.由于矿渣即使在细磨阶段团聚现象也不严重,因而润滑性差的助磨剂 NS 在细磨阶段可显著增加矿渣的比表面积.

2.2 对矿渣颗粒分布的影响

将粉磨 1.33 h 加助磨剂(k_{1a})与不加助磨剂(k_{0a})、3 h 加助磨剂(k_{1c})与不加助磨剂(k_{0c})的矿渣微粉分别采用 Nico 金相-ME600 激光粒度分析仪进行粒度分析,结果分别见图 2 和图 3.

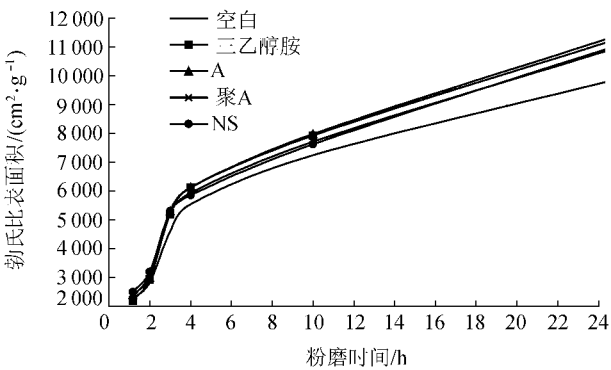


图 1 不同类助磨剂粉磨不同时间对矿渣比表面积的影响
Fig.1 Effects of various grinding aids and grinding time on Blaine specific surface area of blast furnace slag

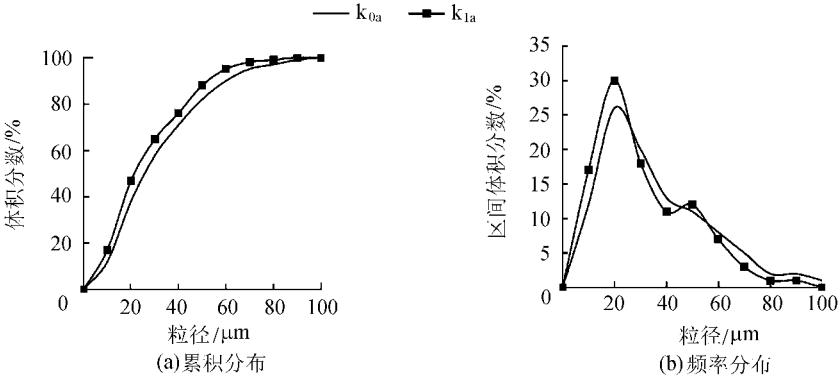


图 2 粉磨 1.33 h 加与不加助磨剂矿渣粒度分布曲线

Fig.2 Curves of particle size distribution of blast furnace slag with and without grinding aids added after grinding 1.33 h

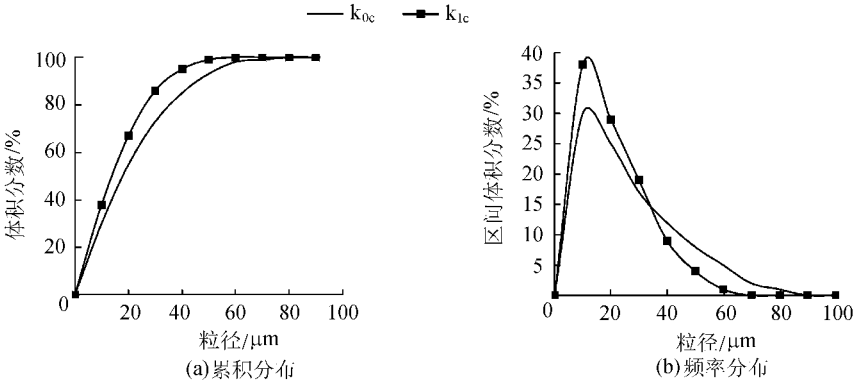


图 3 粉磨 3 h 加与不加助磨剂矿渣的粒度分布曲线

Fig.3 Curves of particle size distribution of blast furnace slag with and without grinding aids added after grinding 3 h

粉磨 1.33 h,加入助磨剂使矿渣粉体的粒度分布有了一定的改变.加入助磨剂的累积分布曲线向上移,频度分布曲线向左即小粒径方向移,说明加入助磨剂后矿渣的颗粒分布发生了变化,减少了粉体的大颗粒和小颗粒含量.

粉磨 3 h 时,矿渣的细颗粒大大增加,粗颗粒减少,频度分布的峰尖由图 2 的 25 μm 移到了图 3 中的 15 μm ,说明随着粉磨时间的增加,粉料的细颗粒含量大大增加.另外图 3 中加与不加助磨剂的累积分布及频度分布曲线较图 2 的变化更明显,说明随着粉磨的进行,助磨剂对矿渣的作用愈明显.

2.3 对熟料颗粒形貌的影响

将粉磨 4 h 加与不加助磨剂的 k_{1d} 和 k_{0d} 试样采用 JEOL JSM-5900 扫描电镜观察其颗粒形貌,结果如图 4 所示.

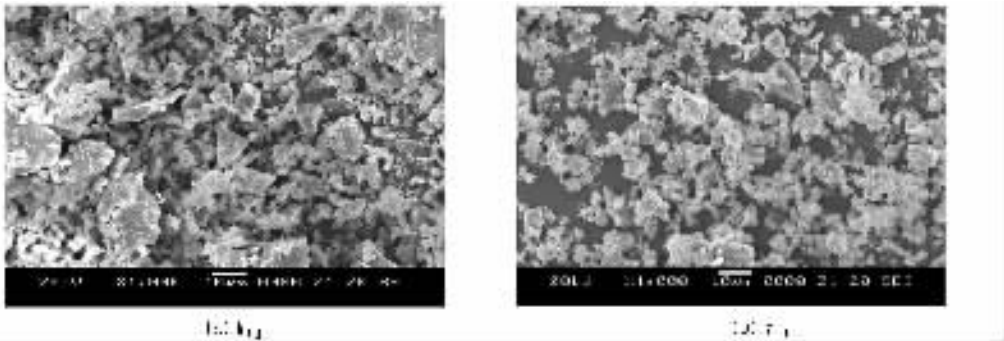


图 4 加与不加助磨剂粉磨矿渣 SEM 图

Fig.4 SEM micrographs of ground blast furnace slag with or without grinding aids added

由图 4 可以看出,加入助磨剂后矿渣的颗粒形貌发生了改变,在相同的粉磨时间内,颗粒粒径变小,颗粒棱角变少,圆形度增加,而未掺助磨剂的矿渣颗粒棱角分明,圆形度较低.这个结果与有关学者研究助磨剂对水泥粉磨作用的结论很相近^[5-6].

2.4 对旋窑熟料微观结构的影响

红外光谱法不受物质物理状态的限制,气态、液体和固态均可以测定.此外对固体来说,它还可以测定非晶态、玻璃态等^[7].常用吸收谱带(band)的频率、个数、形状和强度来描述红外光谱的特征,基团振动的特征频率可以根据原子间的键力常数计算而得,但是如果基团和周围环境发生了力学和电学的耦合,会使键力常数发生改变,而这种不同程度耦合的存在,将导致特征频率的变化,使谱带产生位移.因此,可以借助红外光谱法对机械力破坏作用下矿渣的微观结构进行分析^[8].

图 5 分别为粉磨 4 h 加与不加助磨剂(k_{1d} 、 k_{0d})及粉磨 1.33 h、25 h 的空白样(k_{0a} 、 k_{0g})粉磨矿渣红外光谱对比图.

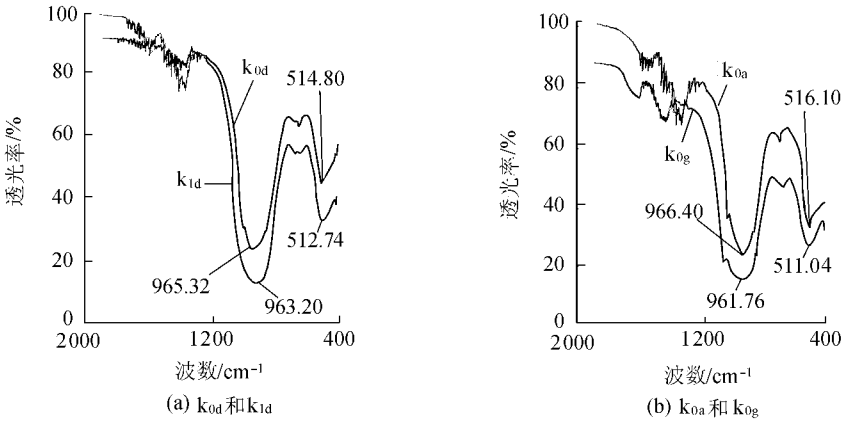


图 5 粉磨矿渣红外光谱

Fig.5 IR curves of ground blast furnace slag

从图 5(a)可看出,加助磨剂的 k_{1d} 相比于空白样 k_{0d} 各谱带(band)发生了位移,960 cm^{-1} 左右的 Si—O 键的谱带波数减少,由空白样的 965.32 cm^{-1} 减少到 963.20 cm^{-1} ,而 516 cm^{-1} 左右的 Si—O—Si 的谱带波数也发生了明显的变化,由空白样的 514.84 cm^{-1} 减少到 512.74 cm^{-1} .说明在添加助磨剂的情况下,粉体活性增强,振动加剧.换言之,加入助磨剂后矿渣粉体化学键的破坏加快,导致化学键力发生改变,从而造成了谱带的位移^[9].

从粉磨不同时间矿渣的红外光谱对比图可以看出(图5b)),粉磨25h的试样相比于粉磨1.33h的试样波形及波数都发生了变化,波形宽化,波数减少,尤其是 960 cm^{-1} 附近的波峰,波数由 966.40 cm^{-1} 减少到了 961.76 cm^{-1} .这种变化主要是由于Si—O化学键的断裂与重组导致的.说明随着粉磨时间的延长,矿渣玻璃体内桥氧减少,硅酸盐结构聚合度降低.

3 结 论

a. 不同类型的助磨剂在矿渣的不同粉磨阶段作用不同,初磨阶段(比表面积 $4000\text{ cm}^2/\text{g}$) ,润滑性差的助磨剂NS助磨效果最好,细磨阶段,由于细颗粒的增多,颗粒间出现团聚现象,能有效改善物料流动性的助磨剂A、聚A助磨作用明显.

b. 在相同的粉磨时间下添加助磨剂改善了物料的颗粒分布,改变了颗粒形貌,使颗粒趋向球形化.同时助磨剂还加剧了物料的晶格畸变、晶格缺陷及无定形化.

参考文献:

[1] 霍曼琳,常自奋.复合高效水泥助磨剂的研究及应用[J].工业建筑,2005,35(10):58-60.
[2] 江朝华.新型助磨剂及其作用下水泥微细化过程研究[D].南京:南京工业大学,2002.
[3] 马保国,李永鑫.助磨剂在矿渣微细粉制备中的应用与研究[J].水泥工程,1999(5):12-14.
[4] 国家标准局.GB/T8074—87 水泥比表面积测定方法(勃氏法)[S].北京:中国标准出版社,1998.
[5] 黄利频.超细粉磨中助磨剂的作用[J].福建建材,1994(2):24-26.
[6] 江朝华,严生,蔡安兰.助磨介质作用下旋窑熟料微细化过程的研究[J].材料科学与工程,2002,20(4):560-563.
[7] 彭春元,赵辉.利用红外光谱技术分析水泥性能[J].水泥技术,2001(4):63-65.
[8] 扬南如.无机非金属材料测试方法[M].武汉:武汉工业大学出版社,1993.
[9] 彭文世.矿物的红外光谱图集[M].北京:科学出版社,1988.

Study on size reduction process of blast furnace slag
with grinding aids

JIANG Chao-hua

(College of Traffic , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract :The process of size reduction of blast furnace slag(BFS) with different kinds of grinding aids was studied by use of the method of Blaine specific surface area , scanning electron microscope , laser-particle size analysis , and IR test. The result shows that the effects of different kinds of grinding aids are different at different grinding stages of BFS. At the initial grinding stage , the grinding aid NS with poor lubricity shows good performance , while grinding aid A with high lubricity can greatly improve the grinding effect at the fine grinding stage. Without change of grinding time , especially at the fine grinding stage , grinding aids remarkably improve the fineness of grinding and the particle size distribution in ground materials , change the shape of particles and the microstructure of ground materials , intensify the crystal lattice distortion and crystal lattice defect , and accelerate the breakage of chemical bonds of material structures. Therefore , grinding aids improve the activity of ground materials.

Key words :grinding aid ; blast furnace slag ; size reduction