



不同结构三乙醇胺系化合物的合成及其对水泥的助磨效果

岳光亮^a, 王晓轩^a, 张颖^a, 陶珍东^b, 袁松涛^a

(济南大学 a. 化学化工学院; b. 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要: 为考察不同三乙醇胺系化合物对水泥的助磨效果, 合成几种不同结构的三乙醇胺系化合物, 研究它们对普通硅酸盐水泥的助磨效果, 并探讨它们助磨机理。结果表明: 合成的三乙醇胺系化合物均有较好的助磨效果, 并且链的长度越短, 相对分子质量越小, 其中含有助磨效果的极性官能团数量越多, 对水泥的助磨效果越好。

关键词: 三乙醇胺系化合物; 合成; 助磨剂

中图分类号: TU528.042

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)06-0063-05

Synthesis of Several Triethanolamine Compounds with Different Structures and Their Effects on Cement Grinding

Yue Guangliang^a, Wang Xiaoxuan^a,
Zhang Ying^a, Tao Zhendong^b, Yuan Songtao^a

(a. School of Chemistry and Chemical Engineering; b. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: In order to research the effects of different triethanolamine compounds on cement grinding, several triethanolamine compounds with different structures were synthesized. The effects of them on silicate cement grinding were studied and the grinding mechanism was discussed. The results showed that the synthesized triethanolamine compounds all had better grinding effect. The synthesized compounds containing shorter chain and smaller molecular weight had the better effect of cement grinding because of more polar functional groups.

Key words: triethanolamine compounds; synthesis; grinding aids

随着我国水泥工业的快速发展, 在水泥粉磨过程中掺加助磨剂作已成为一项有利于节能降耗、提质增效、减排利废的有效措施, 因此得到了越来越广泛的应用。三乙醇胺对水泥的粉磨具有良好的助磨效果, 所以应用最广泛, 但其原材料价格高, 来源短缺, 还可

能导致水泥的后期强度有所降低^[1]。为了克服三乙醇胺作为水泥助磨剂的缺点, 使之得到更广泛的应用, 本文中采用三乙醇胺与几种酸反应合成了三乙醇胺系助磨剂, 并从提高水泥粉磨效率, 改善水泥质量^[2], 降低成本等方面分析了其助磨效果。

1 合成实验

1.1 实验原料和仪器

原料: 三乙醇胺、乙酸、甲苯、马来酸酐、草酸亚磷酸、对甲苯磺酸、甲苯、二甲苯、苯酚, 均为分析纯试剂; 甲基丙烯酸、正辛酸, 为化学纯试剂。

所用的主要仪器设备: 磁力搅拌器、电动搅拌器、真空泵、电子分析天平、旋转蒸发仪。

1.2 几种三乙醇胺系化合物的合成

1) 乙酸三乙醇胺酯的合成^[3]。在 100 mL 三口烧瓶中, 加入 0.1 mol 三乙醇胺和 30.0 mL 二甲苯, 在磁力搅拌器的搅拌下加热升温回流 1 h, 脱去三乙醇胺中的水; 待反应器中溶液温度降至 60~70 °C 时, 加入 0.30 mol 乙酸和一定量催化剂亚磷酸, 搅拌均匀, 升高温度至 120 °C, 回流脱去酯化反应生成的水, 直至不再有水脱出, 减压蒸馏未反应的乙酸和回收二甲苯, 得到的最终产物为乙酸三乙醇胺酯(Z1)。

2) 甲基丙烯酸三乙醇胺酯的合成^[4]。将含有 1.0 g 阻聚剂的甲基丙烯酸 0.2 mol 放入 100 mL 四口烧瓶中, 在电动搅拌器搅拌下三乙醇胺慢慢滴加到四口瓶中, 同时加入催化剂亚磷酸, 加热升温至 110 °C, 回流反应 4 h 后, 停止反应减压蒸馏出未反应的甲基丙烯酸, 得到甲基丙烯酸三乙醇胺酯(Z2)。

3) 辛酸三乙醇胺酯的合成^[5]。将 0.16 mol 的辛酸和 0.1 mol 的三乙醇胺的混合物以及 30 mL 苯酚溶液置于三口烧瓶中, 进行减压、加热反应, 反应温度控制在 130~140 °C, 反应 10 h 后, 蒸掉反应生成的水, 得到粗产品。将粗产品溶于异辛烷中, 依次用 NaOH 水溶液和蒸馏水洗涤, 除去未反应的正辛酸, 苯酚以及三乙醇胺, 最后将异辛烷蒸掉, 得到辛酸三乙醇胺酯(Z3)。

收稿日期: 2011-06-24。

第一作者简介: 岳光亮(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事新材料应用研究。E-mail: yueguangliang12345@163.com。

通信作者: 王晓轩(1963-), 男, 副教授, 主要研究方向为复合材料及化学建材。E-mail: wxx@ujn.edu.cn。

4)马来酸三乙醇胺酯的合成^[6]。将 0.1 mol 的三乙醇胺置于四口瓶中,加入 0.1 mol 的乙酸进行中和,温度控制在小于 70 ℃,然后加入 0.12 mol 的马来酸酐和一定量催化剂对甲苯磺酸,控制反应温度在 112 ℃,反应 3 h 后,酸值不在降低,停止反应,减压蒸馏除去丙酸,得到马来酸三乙醇胺酯(Z4)。

5)三乙醇胺草酸盐的合成。将相同物质的量比的三乙醇胺与草酸置于圆底烧瓶中发生酸碱中和反应,得到三乙醇胺草酸盐(Z5)。

表 1 水泥熟料的化学成分和矿物组成

Tab.1 Chemical and mineral composition of cement clinker %

化学组成									矿物组成				
烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	KH 值		3CaO·SiO ₂ (C ₃ S)	2CaO·SiO ₂ (C ₂ S)	3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)	
质量分数	0.21	21.74	5.05	3.59	65.40	3.02	0.41	0.912	56.34	19.84	7.29	10.91	

于 7 mm。称取水泥熟料 4.80 kg,石膏 0.2 kg,每种助磨剂均按质量分数为 0.008%、0.01%、0.03%、0.05%、0.07%的掺量均匀喷洒于待粉磨物料表面,置入直径 500 mm、长 500 mm 标准试验磨中分别粉磨 20、25、30、40 min。粉磨后的水泥通过 0.9 mm 方孔筛,然后进行一系列的性能测试。

水泥密度测定按照 GB/T208—1994《水泥密度测定方法》进行;水泥比表面积测定采用 DBT-127 型勃氏透气比表面积仪,按照 GB/T8074—2008《水泥比表面积测定方法》进行^[7];水泥筛余测定采用 80 μm 的方孔筛以及 FSY150-A 型负压筛析仪,按照 GB/

2 助磨剂的性能测试试验

2.1 原材料

助磨剂采用三乙醇胺和合成的三乙醇胺 5 种化合物。实验所用的水泥熟料为金隅集团有限公司提供;石膏采用天然二水石膏;标准砂,厦门艾思欧标准砂有限公司。水泥熟料的化学成分和矿物组成见表 1。

2.2 试验方法和仪器

用颚式破碎机将水泥熟料和石膏破碎至粒径小

1345—2005《水泥细度检验方法》进行;水泥胶砂强度测试根据 GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行;水泥颗粒分布测定采用 JL-1166 激光粒度分析仪测定,水化产物形貌采用日本日立 S-2500 扫描电镜观察。

3 结果及讨论

3.1 粉磨效果的比较

3.1.1 助磨剂掺量对水泥 80 μm 筛余的影响

图 1 所示为几种助磨剂的不同掺入量对水泥 80 μm 颗粒筛余量的影响。可以看出:几种助磨剂都不同程

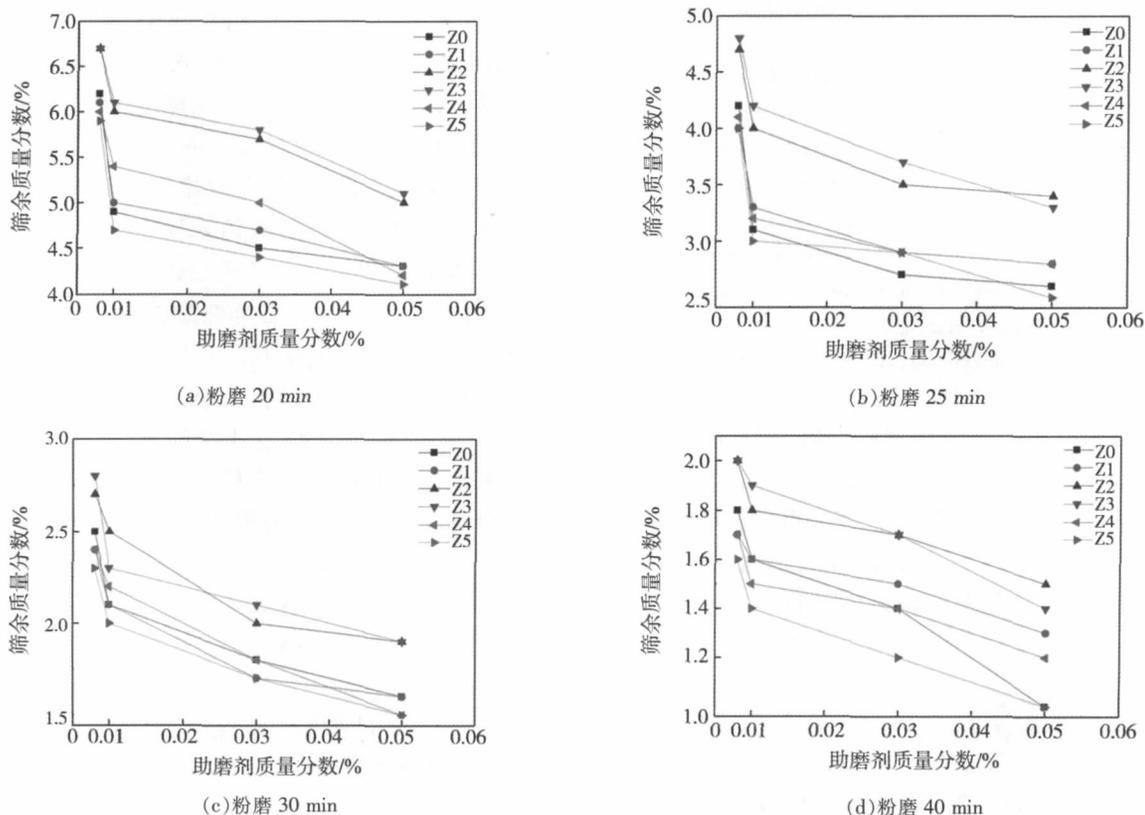


图 1 助磨剂的掺入量对水泥 80 μm 颗粒筛余量的影响

Fig.1 Effect of adding amount of grinding aids on 80 μm oversize of cement particles

度地降低了水泥 80 μm 颗粒的筛余。改性助磨剂与三乙醇胺相比,其中三乙醇胺草酸盐、马来酸三乙醇胺酯、乙酸三乙醇胺酯对 80 μm 颗粒筛余降低的效果较好。粉磨时间一定时,随着助磨剂掺入量的增大,筛余量先快速减小,到某个掺量时,筛余量减小速度变缓。5 种助磨剂相比,Z5 的粉磨效果最明显,掺入相同量的 Z5 减少粗颗粒的含量的效果更加明显。

3.1.2 助磨剂掺量对水泥比表面积的影响

图 2 所示为几种助磨剂的不同掺入量对水泥比表面积的影响。可以看出:几种助磨剂都使水泥的比

表面积不同程度地增大。改性助磨剂与三乙醇胺相比,其中三乙醇胺草酸盐、马来酸三乙醇胺酯、乙酸三乙醇胺酯的助磨效果较好。粉磨时间一定时,随着助磨剂掺量的增大,比表面积先快速增大,到某个掺量时,比表面积增大的速度变缓。5 种助磨剂相比,Z5 的粉磨效果最明显。说明羟乙基与粉体的吸附以及氨基的电负性都使得粉体具有分散作用,随着粉磨时间增加静电斥力使物料分散起的作用相对较弱。

综合考虑三乙醇胺和改性后的几种助磨剂的粉

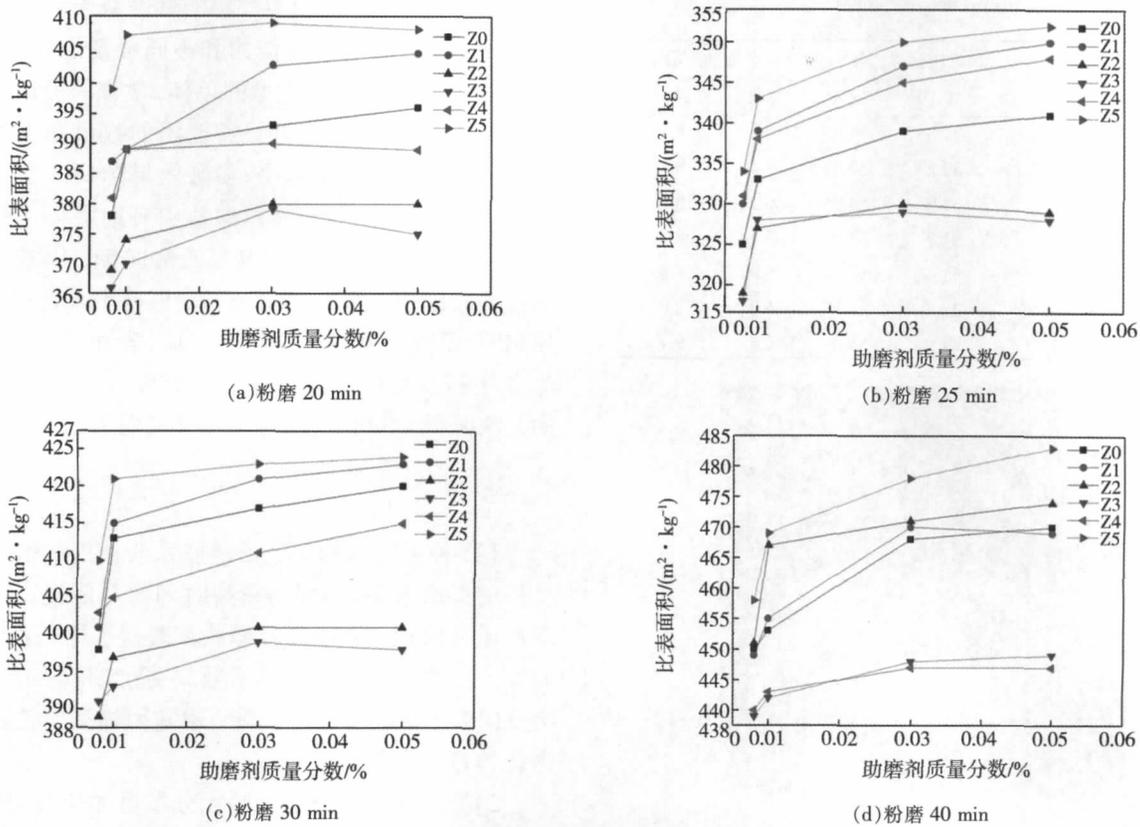


图 2 助磨剂的掺量对水泥比表面积的影响

Fig.2 Effect of adding amount of grinding aids on specific surface area of cement

磨效果和经济成本后,确定 Z0、Z1、Z4、Z5 的最佳掺入量为 0.01%(质量分数,下同),Z2、Z3 的最佳掺入量为 0.03%,最佳粉磨时间为 25 min。

3.2 水泥颗粒粒径的分布

颗粒粒径分布对水泥性能影响很大,不同的颗粒大小会直接影响水泥的力学性能^[8-9]。一般认为:3~32 μm 的颗粒对水泥强度起主要作用,特别是对 28 d 强度作用最大,而且颗粒分布应是连续的,而且总量好大于等于 65%;小于 3 μm 的颗粒决定 1 d 的强度并且易结团,其含量最好不超过 10%;大于 60 μm 的颗粒对强度几乎不起作用,仅仅作为一种填充材料,越少越好。

表 2 所示为掺入几种改性助磨剂和三乙醇胺的粉磨 25 min 的水泥颗粒粒度分布。可以看出,加入

几种改性三乙醇胺时,水泥颗粒的粒径减小,其中 0~32 μm 颗粒含量都有不同程度的提高,其中 Z5 的作用下效果最显著。

3.3 改性助磨剂对水泥力学性能的影响

掺入几种改性助磨剂粉磨 25 min 的水泥力学性

表 2 水泥的粒度分布比较

Tab.2 Comparison of particle size distribution of cement

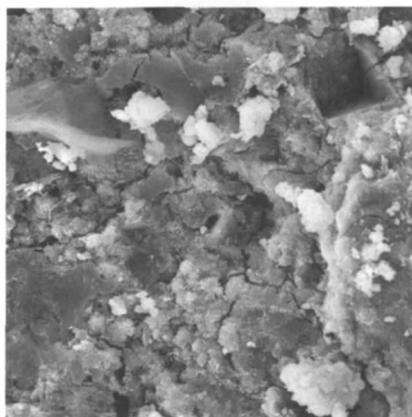
样品	质量分数/%	颗粒分布/%				
		<3 μm	3~32 μm	>32~60 μm	>60~80 μm	> 80 μm
Z0	0.01	8.76	53.49	25.17	9.37	3.21
Z1	0.01	9.68	55.61	23.16	8.21	3.34
Z2	0.03	8.34	54.21	21.51	12.42	3.52
Z3	0.03	8.42	55.37	21.21	11.29	3.71
Z4	0.01	9.28	57.01	21.89	8.53	3.29
Z5	0.01	9.98	57.59	21.79	7.62	3.02

能的测试结果见表 3。图 3 分别为掺入三乙醇胺与三乙醇胺草酸盐的水泥水化 28 d 浆体的扫描电镜 (SEM) 图像。由表可知, 所有助磨剂对水泥胶砂早起强度都有增强作用, 三乙醇胺降低了水泥的后期强度。其中, 草酸三乙醇胺盐 (Z5) 助磨剂对早期、后期强度的作用效果最大, 3、28 d 抗压强度分别比三乙醇胺 (Z0) 高出 0.1、1.6 MPa。这是因为添加 Z5 粉磨后的水泥颗粒的粒径在 3~32 μm 的比例相对较多, 这不

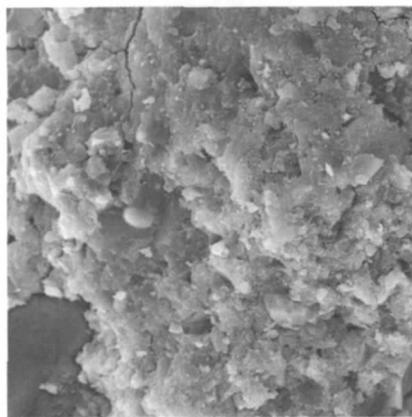
表 3 改性助磨剂对水泥力学性能的影响

Tab.3 Effect of modified grinding aids on physical properties of cement

样品	质量分数/%	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
		3 d	28 d	3 d	28 d
水泥	0	31.3	54.9	6.0	8.5
Z0	0.01	32.5	54.2	6.4	8.4
Z1	0.01	31.9	54.0	6.1	8.9
Z2	0.03	31.7	53.9	6.1	8.7
Z3	0.03	31.4	53.7	5.9	8.4
Z4	0.01	32.4	55.1	6.3	8.8
Z5	0.01	32.6	55.8	6.2	9.1



(a) Z0



(b) Z5

图 3 掺入改性助磨剂 Z0 与 Z5 的水泥水化 28 d 浆体的扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of cement paste respectively mixed with Z0 and Z5 hydrated for 28 d

仅促进水泥在水化初期生成较多的水化产物 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{C}-\text{S}-\text{H})$ 凝胶, 而且有利于水泥后期的强度的发展, 水化更加充分。同时助磨剂能降低系统的表面能, 有利于增加水泥熟料在水中润湿性和分散性。由 SEM 图像看出, 28 d 时三乙醇胺草酸盐使得水化产物分布更均匀, 晶形发育完整, 水泥石结构致密。这几方面的共同作用, 有效地提高了水泥强度。

3.4 助磨作用机理的探讨

在水泥熟料的粉磨过程中, 助磨剂吸附在熟料颗粒的表面, 降低熟料粉体表面自由能, 减少粉体团聚, 改善了水泥颗粒表面特性。影响助磨效果的因素是助磨剂中含有不同结构官能团和不同数量的官能团, 以及碳链的长度^[10]。相同类型的单体, 含有的极性官能团数量越多, 助磨效果越好。官能团的数量和类型相同时, 碳链越短, 分子量越小, 粉磨效果越好。在几种改性的助磨剂中, 三乙醇胺草酸盐中有助磨作用的官能团(羟基)数量最多; 在辛酸三乙醇胺酯、甲基丙烯酸三乙醇胺酯中, 碳链相对较长, 根据 Traube-Duclaux 规则^[11], 烃链长度中 $-\text{CH}_2-$ 的增加, 表面吸附量增加, 流态化和过量的吸附物包裹导致颗粒之间相互碰撞的几率降低, 不利于颗粒的粉碎, 减弱了粉磨效果。

4 结论

1) 5 种不同结构的三乙醇胺系改性助磨剂均具有良好的助磨效果, 相同的粉磨时间内都能提高水泥细度和比表面积。其中三乙醇胺草酸盐、马来酸三乙醇胺酯、乙酸三乙醇胺酯助磨效果更加明显, 最佳掺量为 0.01%; 辛酸三乙醇胺酯、甲基丙烯酸三乙醇胺酯最佳掺量为 0.03%。

2) 掺入改性助磨剂后颗粒分布更加均匀, 其中 0~32 μm 颗粒都有不同程度的提高, 因此水泥水化程度增大, 有利于水泥强度增长。

3) 掺入三乙醇胺草酸盐后, 水泥水化产物结构较掺入三乙醇胺更加致密, 因此水泥力学强度更高。

参考文献 (References):

- [1] 杨文玲, 王玉江, 张战营, 等. 三乙醇胺、丙三醇和木钙做矿渣助磨剂的试验研究[J]. 水泥, 2010 (3): 1-4
- [2] 吴笑梅, 樊粤明. 优质水泥的评价[J]. 水泥, 2007(2): 1-3
- [3] 王明刚, 王彬, 王枫. 一种醋酸三乙醇胺酯及其制备与应用: 中国, 101665439A[P]. 2010-03-10
- [4] 刘秀娟. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的合成与应用概述[J]. 吉化科技, 1997, 5(4): 14-18
- [5] 赵国玺, 和煦. 一种新脂肪酸衍生物——辛酸三乙醇胺酯的活性研究[J]. 日用化学工, 1993(1): 1-4
- [6] 兰云军, 李临生, 杨锦宗. 马来酸酐与乙醇胺的酰化反应的研究[J]. 中国皮革, 1999, 28(15): 7-10

(下转第 70 页)

CCD(电荷耦合元件)表面上。计算机获得图像后就对图像进行预处理,包括滤波、图像分割取得密封部件的边缘轮廓线,然后从计算机中读出起圆度值。

3 应用效果

将检测后的密封组件安装在转子直径为 400 mm 的 SLK-50 型选粉机上进行粉煤灰分选实验,其实验结果如表 1 所示。由实验数据可知,混入细粉成品中的粗颗粒对细粉筛余量的影响比较大,少量的粗颗粒就会使细粉筛余迅速提高,影响成品质量。目前厂家对出厂的 SLK 型和 SX 型选粉机的密封部件都进行动态模拟检测,以保证选粉机在安装后可以很好地工作,并且通过对使用该公司选粉机的几家水泥厂的售后调查,发现这几家水泥厂跑粗的现象都有明显的改善。

4 结论

选粉机密封的失效是造成产品细度跑粗或出现粗颗粒的原因之一。为了保证选粉机密封的效果,应该严格按照要求对选粉机密封装置安装或定期检修,以保证选粉机密封作用。而选粉机密封装置若同时采用控制密封间隙和气隙密封两种方式,可以更好地保证选粉机密封的作用。

本次改进彻底解决了选粉效率低的根源,提高水

表 1 实验结果

Tab.1 The experiment results

序号	选粉机转速/(r·min ⁻¹)	20 μm 细粉筛余质量分数/%	
		检测前	检测后
1	1 500	16.1	14.0
2	1 800	14.4	11.3
3	2 200	10.5	5.8

泥台时产量。此次密封部件检测后,设备运转 4 个月,未发现磨损现象,台时产量在提高,效果较好,值得推广。改进后,单机台时产量可提高 6.1 t/h,单机一年可创效益 55 多万元,更主要是大大减少了选粉机内部密封部件的维修次数和时间。

参考文献(References):

- [1] 袁洪钦, 赵云峰. 选粉机原因造成细度连续跑粗的快速处理[J]. 四川水泥, 2006, 23(6): 23
- [2] 陶传海, 接立军. 双环型大平面平面度检测[J]. 黑龙江水利科技, 2006, 17(3): 17-18
- [3] 杨敏, 叶帮彦, 牟丽, 等. CCD 在圆轴类零件圆度的在线检测中的应用[J]. 机械工程师, 2003, 38(94): 38-40
- [4] 张德. 重视选粉机密封的作用[J]. 水泥, 2003, 25(6): 25-26
- [5] 田坪, 李双跃, 张亚南. 高效、低阻分离器入口结构改进及测试分析[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(3): 7-11
- [6] 濮良贵, 纪名刚. 机械设计[M]. 7 版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 1-415
- [7] 李进春, 李双跃, 任富贵, 等. SLK 型高精分级机的研制及其粉煤灰试验研究[J]. 化工装备技术, 2007, 14(5): 14-18
- [10] WANG Ying, ZHANG Zhanying, WANG Yujiang. Effects of different organic group on cement grinding process[A]// Abstracts of the 12th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress: Vol 2 Environment and Green Processing, 2008
- [11] 王彬, 郑强, 王升平, 等. 改性三乙醇胺化合物的合成及其对水泥助磨性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1 235-1 240

(上接第 66 页)

- [7] 宋立力. 关于水泥密度测定、水泥比表面积测定方法几个问题的探讨[J]. 中国建材技, 2010(2): 6-8
- [8] 乔龄山. 水泥的最佳颗粒分布及其评价方法[J]. 水泥, 2001(8): 1-5
- [9] 肖忠明, 王昕. 研究颗粒组成与性能关系的新方法——兼论水泥的最佳颗粒组成[J]. 水泥, 2000(4): 8-12