

建材情报资料

总第8212号

水泥类1

水泥助磨剂的研究与使用概况

建材部技术情报标准研究所

一九八二年一月



编辑前言

建材部技术情报标准研究所1981年组织协调全国水泥技术情报网部分成员单位和有关大专院校分工协作，进行了“水泥生产节约能源与资源综合利用”课题的情报调研。该课题包含四个分项，其中“助磨剂的研究与使用”一项由华南工学院无机材料系材料机械教研组承担。通过半年的工作，该项研究甫告完成，由魏诗榴、韩志翔执笔提出了总结报告。

现将该项调研报告发表刊行。为了补充介绍有关国外水泥助磨剂使用的发展近况，同时收载我所丁抗生译撰的“国外水泥助磨剂发展近况”一文，以供参考。

由于编者水平有限，审定仓促，讹误不当之处请批评指正。

建材部技术情报标准研究所

一九八二年元月

目 录

节约能源的重要途径——综述国内外助磨剂的研究与使用

.....魏诗榴 韩志翔 (1)

国外水泥助磨剂使用发展近况.....丁抗生 (5)

节约能源的重要途径——综述国内外助磨剂的研究与使用

魏诗榴

韩志翔

粉碎作业的能量消耗很高(据报导美国每年在这方面消耗的电能超过五百亿度),而粉碎中能量利用率极低,所消耗的能量大约有百分之九十七是变成热能而白白地浪费,只有很少一部分能量(0.6%~1%)真正用于增加物料新表面上。为了降低能耗,节约能源,提高粉碎效率,人们一般采取了两大措施:一是改善粉碎机械的结构、粉碎工艺流程、粉碎方式以使更多的机械能通过粉磨介质作用于物料的粉碎上。在这方面,有效的做法是增添选粉设备,能提高粉碎效率百分之十五左右,但需要增加设备投资及辅加的动力消耗;二是在粉碎系统中仅仅添加微量或少量(一般为0.01%~0.1%)的化学添加剂去影响粉碎作业中的力学化学过程从而达到提高粉碎效率的目的。所谓化学添加剂就是助磨剂。采用助磨剂能大幅度提高粉碎效率,可达百分之二十上下。投资少,见效快,并能改善粉料的物理性能。现已成为水泥工艺中强化水泥和原料粉磨的重要途径之一。对此,引起了许多学者的极大兴趣,并做了大量的研究工作。

(一)

国外粉碎作业使用助磨剂已有五十多年历史。自从一九三〇年Goddard以树脂作为助磨剂在英国首先取得专利以来,先后被试用作为助磨剂的物质达五十多种。目前采用助磨剂生产的水泥越来越多,西德、美国、日本、苏联等国近十几年来都在水泥磨上大量采用助磨剂。

尽管助磨剂在湿法粉磨中的效果还有争议,在干法粉磨中的好处却得到了公认。关于助磨剂的机理,亦即助磨剂是通过何种方式产生作用的问题,国外曾作过长期的研究,发表了大量的有关文献。一些学者关于助磨剂机理的论述归纳起来有以下几点:

1. 助磨剂通过在固体颗粒表面上的吸附,影响颗粒的结构性质,降低颗粒的强度或硬度。

早在三十年代,列宾捷尔等人发现,在钴钨象花岗岩、石英岩和石灰岩一类的硬质岩石时,若在冲洗液中加入某种电解质或表面活性剂,能使钻通速度提高百分之二十至六十。列宾捷尔从这一现象推断电解质或表面活性剂在岩石晶体表面上吸附,使后者的刻削硬度降低了,起了降低强度作用。他进一步用摆式硬度计对此进行实验验证。从而归纳出两条:①当存在界面吸附时,界面处的晶格内聚力降低了,也就是吸附使界面张力降低了。②颗粒上现有的裂缝在吸附表面活性剂并形成吸附层后更容易扩展,防止裂缝的愈合,即物料的断裂性能发生改变。这就是有名的列宾捷尔效应。在他之后,许多学者都对吸附引起界面自由能的降低提出了实验证据。Lazerew Obreimov以及Baily等人都用冲击摆与尖劈测定云母片在不同环境中的劈裂功,测得的数值是:真空中为2400~5400尔格/厘米²、在空气中为300~375尔格/厘米²、结果相差一个数量级。Bozd和Livinston测得在水蒸汽中石英的界面自由能降低244尔格/厘米²、在正丙醇蒸汽中降低110尔格/厘米²。还有人用玻璃做过拉裂试验。将一块玻璃用金刚石刻痕,然后在各种环境中测定使裂缝扩展所需的拉力,得到在真空、凡士林、酒精以及水中玻璃的断裂能分别为1210、1000、520、以及290尔格/厘米²。这是吸附使得固体材料强度降低的例证。

意大利学者Giozgio Gighi用醋酸钠作助磨剂在实验室球磨机里进行研磨水泥熟料的研究后进一步指出,助磨剂通过吸附来降低固体物质的硬度或强度,从而对粉碎过程做出贡献,这时要求小的应力传递速度和断裂速度。在快速断裂时,助磨剂分子来不及扩散到裂缝顶端,也就无法发挥它削弱固体物质强度的作用。他做过不同球径,不同磨机转速的助磨试验,发现较小球径和适当转速时,助磨效果最好。较大球径和较高转速都使助磨效果下降。他由此得出结论,助磨剂的使用效果取决于在磨机操作的力学条件下,单个颗粒上能否形成广泛的裂缝网络。

2. 助磨剂在固体表面上的吸附,减小了固体颗粒的表面力。

根据磨细的物料在添加助磨剂前后流动性的改变,人们认识到助磨剂有减小颗粒之间粘附力的作用。

Krupp用试验测定颗粒吸附表面活性剂后粘附力的变化。他将待测试样按一定方法分布到一架台式离心机的磨光表面上,对应离心机的某些特定转速,测定磨光面上残留颗粒的质量与回转半径,从而计算粘附力。他的实验结果表明,除了个别例外,所试验的物料在添加有机表面活性剂后,粘附力都显著降低。降低的幅度随相互粘附物的种类而异,从15%到60%不等。他的试验结果表明,粘附力的降低,在易于粘附的物系里,幅度较大;在不易于粘附的物系里,幅度较小。

关于粉磨过程中粉料聚集的原因,曾有人归诸于静电或相邻颗粒瞬时生长的微晶。美国学者Masdulieh对粘附力的物理本质及助磨剂消除或减小粘附力的机理作过仔细研究。以实验观测否定了“静电”及“瞬生微晶”两种现象在粉碎过程中引起聚集的可能性。他指出,聚集的根源是粉碎所截断的颗粒内部的电价键。正是这种出现断裂时所产生的新表面上的游离电价键驱使邻近颗粒的相互粘附和聚集。具体对水泥熟料而言,所涉及的就是Si—O共价键和Ca—O间的离子键,其单键键能Si—O为106千卡/克分子, Ca—O为32千卡/克分子。所以,颗粒的断裂首先和大量地发生在 $\text{Ca}^{++}-\text{O}^-$ 离子键上。由于离子键的断裂,产生了电子密度的差异,断面两侧出现一系列交错的 Ca^{++} 和 O^- 的活性点。在没有外来离子或分子将这些活性点屏蔽时,它们会彼此吸引,使断裂面趋向于复合。研磨介质对这些刚断裂的颗粒的撞击作用,既可能产生新的断裂,也可能使颗粒压紧,促进已分离部分的复合。助磨剂的作用就是迅速地提供外来离子或分子去满足断开面上未饱和的电价键,消除或减弱聚集的趋势,阻止断裂面的复合。

关于粉磨过程中粘聚现象和助磨剂的效能,Beke做过深入研究。Beke指出,物料在磨机内壁和研磨介质表面上的吸附与物料本身之间的聚集有很大的区别,尽管二者都起因于不饱和的价键力。他把粉磨过程中物料聚集的形成和发展分为两个阶段。开始是小颗粒由于表面张力而具有较强的聚集力,粘附在大颗粒上或相互间粘附,这样形成的是“松散”的聚集体,表面活性剂能把它解散。在这种“松散聚集体”的基础上,在机械应力的进一步作用下,接着发生类似于金属的焊接那样的过程(锤焊过程)。此时,发生结构变化,晶格发生歪扭与畸变。这样形成的聚集体不能再添加表面活性剂来解开,只能等它生长到一定尺寸以后,再度被粉碎。物料的粉磨进入这一阶段以后,机械能将周期性地引起聚集和粉碎,机械能本身交替地转换成表面能与结合能。

Seeback用实验测定过在各种液体的蒸汽中研磨得到的水泥粉末疏松状态下的粘附力。关于各种蒸汽对粘附力的影响,他确认以下几点:①研磨时液体蒸汽的相对压力越大,粉末粘

附力降低越大。②粘附力的降低值有一极限值，不同的液体蒸汽对应不同的极限值。接近极限值时，粘附力随蒸汽压的升高只有微小的降低；③水蒸汽对粉末的粘附力没有可测到的影响

上述关于助磨剂的作用机理的观点和假说不很一致，有的相互矛盾存在分歧。因此，目前人们仍在继续探讨这一物理化学力学的复杂过程，尚缺乏一种普遍接受的理论，用以指导助磨剂的选择和使用。这也说明助磨剂影响粉磨过程的因素多而复杂，是一个值得深究的课题。

(二)

我国在一九五八年前后，一些水泥厂曾利用纸浆废液、煤等作为水泥磨助磨剂。七十年代初，不少的水泥企业和研究部门先后继续开展了对助磨剂的研究和使用。据不完全了解，一九七一年以来，抚顺、柳州、首都、大连、哈尔滨、松江、唐山、大同、中国、上海、吴淞、光华、四川资中、广州等十几家水泥厂、四川水泥研究院、同济大学和华南工学院等单位，先后对水泥及生料磨使用助磨剂进行了实验室试验、工业性试验和生产上的使用。所采用的助磨剂一般是化工厂的副产品或下脚料以及废液、废渣等。

在水泥助磨剂试验和使用过程中，因熟料质量，磨机性能，混合材品种和助磨剂的种类不同，其所产生的效果也不尽相同，但都不同程度地提高了水泥磨的台时产量，降低了消耗。一般认为：

①如三乙醇胺，二乙醇胺等一系列的醇类是较为有效的助磨剂，可以较大幅度地提高磨机产量。就水泥品种而言，纯熟料水泥增产效果最好可达20~30%，普通水泥亦能增产10~15%，矿渣水泥的效果因矿渣质量及掺入量而异，有待于进一步研究。

②助磨剂的添加量，因助磨剂的质量、成份不一而不相同，一般认为掺入0.01%~0.05%为宜。

③助磨剂的加入方法，目前多为喷入或滴入喂料机。据国外资料报导，助磨剂喷入一仓较为合理。

④掺入助磨剂后，水泥产品的细度和比表面积相应关系有所改变，这可能是水泥颗粒组成发生变化，颗粒趋于中等均匀的结果。

⑤掺入助磨剂后，水泥的分散性、流动性得到改善，随之易于扬尘，应重视防尘工作。

由此可见，采用助磨剂能较大幅度地提高磨机台时产量，效果是肯定的，是一种强化水泥熟料粉磨的简便可行的先进措施。

在助磨剂的研试和使用过程中，结果表明：

①采用助磨剂(二乙醇胺)的水泥质量没有造成不良影响，对水泥混凝土性能也没有不良影响。相反，助磨剂的掺入对提高混凝土早期强度，改善流动性带来一定的好处。

②采用助磨剂(多缩乙二醇)磨制的水泥，有利于改善水泥混凝土的和易性和抗渗性，提高其钢筋粘结力。

可见，采用助磨剂(三乙醇胺，二乙醇胺等)不影响水泥的物理性能和混凝土性能，在水泥生产和使用中推行这项技术是可行的。

(三)

以上关于助磨剂机理的研究及使用，多数是在普通细磨(比表面积在3000~3500cm²/g，透气法)的范围内进行的，这是因为工业产品或半成品的细度主要在这一范围内。把物料，特别是水泥熟料及混合材进一步磨细，如磨制到比表面积6000~7000cm²/g甚至更高时，助磨

剂的效果和物料的性能如何报导不多。粉磨机械中,应力作用方式和应力传递速度对被磨物料最终产品的物理性状有很大的影响,对助磨剂的效能影响也很大。人们已经观测到,同种物料加入同种助磨剂,在不同的粉磨机械中试验,或同一粉磨机械在不同的操作条件下,助磨效果会很不相同。在某种情况下,被认为是较为有效的助磨剂,在另一种情况下,也许是低效甚至无效的。前人关于助磨剂的研究多数是在实验室球磨机或工业球磨机内进行的。用振动磨做助磨剂试验的情况很少报导过。振动磨与球磨相比,力学条件有很大的差别。首先,磨内物料及粉磨介质的运动方式不同。在振动磨内物料与粉磨介质作高频的振动。由于振幅不大(一般只有几毫米,与球磨机内研磨介质的抛落高度相比不足几分之一),研磨介质的重量也小,每次冲击的能量不大,一次冲击通常不足以引起物料颗粒的断裂。但冲击作用的频率很高,是球磨机内冲击频率的几十倍乃至几百倍。物料颗粒是经受多次冲击磨削以后才发生断裂。这样,应力传递速度和颗粒的断裂速度与球磨机内的情况相比会比较慢,有利于助磨剂分子向断裂面扩散从而发挥作用。其次,由于研磨介质和机体都处于持续的振动中,受交变应力的作用,在磨的筒体内壁和研磨介质上的粘附会较少,包裹衬垫作用较小,粉碎效率较高。第三,振动磨内的研磨介质填充率(约80%)比球磨高得多,物料颗粒受粉碎作用的机会就多得多,研磨速度更快。第四,由于研磨介质的作用力较小,粉末聚集体出现的时间,数量和性状也会与球磨不同,产品的颗粒组成会不同,助磨剂对它们的影响也会不同。考虑到上述的差异,华南工学院用振动磨做了水泥熟料和粒化高炉矿渣的超细磨过程及助磨剂三乙醇胺(TEA)助磨效果的研究试验。根据试验结果及其分析,得出以下几点结论:

①水泥熟料与矿渣易磨性有很大差异,尤其在细磨与超细磨阶段,后者比前者易磨得多。造成这个差别的原因是两者的内部结构不同。前者略有塑性,后者完全没有塑性;前者表现出强烈的聚集倾向,后者不发生明显的聚集。

②助磨剂TEA对两者的助磨作用及助磨效果因而很不相同。TEA对水泥熟料的粉磨特别有效,可以大大强化粉磨过程,并使粉磨产品的颗粒组成更加均匀。而对矿渣的粉磨,尤其是细磨与超细磨阶段助磨作用不大。TEA对矿渣的颗粒组成也没有明显的影响,只对矿渣的粗磨过程有所促进。

③TEA的助磨机理,一是促进颗粒裂纹的形成和发展,从而促进颗粒断裂的发生;二是削弱颗粒间的粘附力,延迟聚集现象的出现。在粗磨阶段表现为前一种作用,在细磨与超细阶段主要表现为后一种作用。

④因此,细磨特别是超细磨水泥熟料一类强烈聚集的物料,使用TEA或其它的表面活性剂是必要的,否则由于聚集体大量产生,超细磨无法进行下去。细磨如矿渣一类不易聚集的物料,使用TEA助磨没有多大意义。

⑤助磨剂TEA的溶液宜稀薄一些,以保证将TEA分散得更均匀,更好地发挥其助磨作用。同时,适量的水份也有明显的助磨作用,二者可共同对物料的粉磨做出贡献。

⑥振动磨的应力作用方式与应力传递速度对助磨剂发挥作用很有利,助磨效果特别明显。因此,在振动磨中使用助磨剂是合适的。

此外,华南工学院还利用纸浆废液制成的木质素磺酸钙进行石灰石及水泥生料的助磨试验,试验是在实验室球磨机内进行的。对试验结果的初步分析表明,将粉状的木质素磺酸钙配制成适当浓度溶液添加入磨有较好的助磨效果,但助磨剂溶液的浓度配制宜浓一些,这同TEA作助磨剂的情形有所不同,这主要是由于助磨剂种类及助磨对象不同所致。

总而言之,几年来我国对助磨剂的试验研究已取得了积极的成果,初步显示了该项技术的生命力,为节约能源开辟了新的途径。可以展望,随着对助磨剂机理和使用的试验研究工作的不断深入,该项技术必将为我国水泥工业的飞跃发展,节约能源以及三废的综合利用产生更加积极的作用。

参 考 资 料

1. 四川水泥研究所

国内助磨剂试验及使用

《水泥助磨剂技术鉴定会议资料》1977.柳州

2. 华南工学院 陈真维

助磨剂机理——在水泥与矿渣的超细磨中助磨剂的作用

《研究生论文》1981

3. J. N. Hartley, K. A. Prisbrey, O. J. Wick 磨矿用化学添加剂效果的探讨

《美国工业导报》1979.4.

(华南工学院 无机材料系材料机械教研组 魏诗榴 韩志翔)

国 外 水 泥 助 磨 剂 发 展 近 况

丁 抗 生

一、前言

助磨剂是一类化学外加剂,在物料粉磨工艺中掺入少量即可改善粉磨过程,即在产品细度和磨机功率消耗相同的条件下增加产量,或在产品产量和磨机功率消耗相同的条件下增加产品细度。因而,采用助磨剂是提高粉磨效率、降低单位产品电耗的有效措施,有很大技术经济效益。国外在水泥生产中采用助磨剂相当普遍,在直径达到和通常超过四米的现代化磨机中,当要求磨得很细时,采用助磨剂是必不可少的,否则,由于研磨介质的动能大而使粉磨物料附聚现象加剧,严重影响磨机的粉磨效率。这样,助磨剂的应用近几年来日益被重视并有较大进展,预计今后还将进一步发展。

助磨剂使用简易,效果显著。但因种类繁多、性质各异,作用机理复杂、因物料性质和工艺条件不同效果变化也很大,使用助磨剂后对工艺参数和产品性能的影响等尚研究得不够透彻,加上助磨剂来源、成本方面的问题等,使得实际采用助磨剂来取得良好技术经济效益方面还把握不牢,有待深入研究来解决之。

由于问题涉及复杂的机理,加上不少有效的商用助磨剂系专利产品技术上不很公开,使得系统总结助磨剂的机理和效用困难不少。但国外近十年来仍开展了很多试验研究工作,积累了不少资料。F. Massazza和M. Testolin归纳整理了这些资料,撰文总结了迄今的研究成果。本文即主要根据他们的总结资料译撰以供参考。

注: F. Massazza, M. Testolin: "Latest developments in the use of admixtures for cement and concrete" *Il cemento* 80.2.73—146.

为了查对文献方便,本文中保留上引文献中所用的参考文献目录序号,但不转载原目录。又本文中前引[81]为 *Cement data-book* 77年2版171—172, [82]为《Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий охрана окружающей среды》

其他参考文献不予标注。

二、助磨剂的种类

助磨剂一般系固体或液体，以溶液(或乳剂)或粉粒状加入磨机喂料中，或直接加入磨机中。采用液状比采用粒状在工艺上更易于控制。所有助磨剂的正常用量都很有有限，通常波动于物料重量的0.01%至0.1%之间。

文献中^[1,2]也报道有若干试用有机气体作为助磨剂的例子，但结果表明水泥熟料的粉磨进程与在干燥空气中无甚差别。

目前试用的助磨剂，其基本成分大体上都属于有机表面活性物质。主要使用的是：胺及其盐类；多元醇类；醇类；木质素磺酸盐类；脂肪酸及其盐类。此外还提出许多其他不同的物质，在文献中作为专利报道出来。

助磨剂产品的差异就更大了，实用的有下列种类：木质素化合物^[4]，以环氧乙烯为基础的产物^[5]，酚^[6]，尿素^[7]，地沥青精^[8,9]，有机硅化合物^[10,11,12]，合成的表面活性物质^[13,14]，其他制造业的废料^[15]，乙二醇类^[16,17,18]等等。

除纯化合物产品外也提出和使用了复杂成分的混合物。例如：较高级的脂醇与烷基硫酸盐和无机化合物的混合物^[19]，脂肪酸甘油三酸酯与不饱和高级醇和不饱和蜡的混合物^[20]，含芳基烃基化合物的胺盐^[21]，脂肪酸盐类与烷基硫酸盐、高级醇和硫酸钠的混合物^[22]，石油精炼付产物^[23]等等。胺醇类^[24,25]被广泛采用，单独使用，或与丙二醇和(或)聚乙二醇^[26]以及和亚硫酸盐废液^[27]混合使用。

在专利和文献中不时提出新的化合物或混合物助磨剂，使其产品种类日增。在繁多的试用品中，效果较确实、应用较广泛、来源有保证、成本较低的商业产品估计不下数十种。例如在西德，采用醋酸胺、乙二醇、丙二醇等作为水泥熟料助磨剂。美国的一些助磨剂如下表，其中TDA和109-B两种商品被ASTM标准允许用作波特兰水泥助磨剂。^[81]

美 国 的 助 磨 剂

表 1

商 品 名 称	化 学 成 份
ZEE-Mill	脱糖木质素磺酸钙
文沙树脂 NVX	从美国南方松木中提取的树脂
TDA	三乙醇胺和木质素磺酸钙盐
Raylig	亚硫酸盐废液固体残渣
Cem-粉粒	碳 黑
磷酸三钙	
红 油	脂肪酸混合物
109-B	2-甲基、2-4戊烷二醇

三、助磨剂的助磨效果及其影响因素

1. 助磨剂的助磨效果

助磨剂的效用可经实验室试验来评价，但其应用效益的最终鉴定仅能由工业性试验得出。评价助磨效果的依据有若干参量，诸如勃氏比表面积值、颗粒尺寸分布、磨机内糊球情

况、粉磨物料的流动情况、节省电耗等等。

影响助磨剂助磨效果的因素有三：一是助磨剂的性质与用量，一是被粉磨物料的性质与细度要求，一是粉磨设备工艺条件，这些在下面分节介绍。

在工业生产中使用适宜的助磨剂所能获得的经济效益最近正在广泛调查确定。

例如在分别使用二水石膏和半水石膏磨制波特兰水泥的场合，掺用二甘醇可相应地缩短粉磨时间10—20%和50%（磨至勃氏比表面积3200厘米²/克）。[49]在粉磨矿渣水泥时（磨至4000厘米²/克）如分别用二水或半水石膏，矿渣含量为40和25%，掺用二甘醇可使粉磨时间相应缩短10%和25—45%。[49]

掺加表面活性剂，诸如乙二醇和制造丁醇的可燃性废料，增大粉磨物料的比表面积20%并减少80μm筛筛除量约50%。[33]

又据报道，[34]粉磨熟料时掺入0.1%二乙醇胺或三乙醇胺，比表面积的增大甚至更多约达22—29%。最后，磨水泥时掺加0.25—0.5% $(C_2H_5)_2CO_3$ ，比表面积达到6000—9000厘米²/克。[35]

Furukawa、Anan和Yamasaki[50]进行了类似的粉磨试验并得出在相同细度条件下二甘醇和醋酸胺都增加产量10—20%。Combrowe和Drescher[51]就有机表面活性剂得出实际上相同，数值15—20%。

掺用向日葵油的皂类能增加产量34%和减少电能消耗25%[31]，而Guella、Rocchietta、Rosignoli和Cussino用以醋酸胺为主要成分的混合物获致增加产量17.1%。[48]

苏联用羊毛酯在水中的乳状废料（灰色悬浮物）及其易溶于水的糊状钠盐作水泥助磨剂，在粉磨物料中掺入0.05—0.1%的废料或其钠盐，分别能提高产量20—30%和25—35%水，泥比表面积增大，并且有疏水性。[82]

西德用丙二醇作助磨剂，在能耗相同的情况下，水泥比表面积与不用助磨剂的比的较大800厘米²/克。[81]

文献中发表了涉及增加产量、缩短粉磨时间和减少能耗的许多其他资料。这些资料是在工业性和试验室的粉磨过程中单独或混合使用助磨剂所获得的。下表综合示出这些有用的结果。

工业性粉磨中使用助磨剂的一些结果

表 2

外加剂的主要成分	掺 量 %	生产率提高%	粉磨时间缩短%	能 耗 降 低 %
二甘醇 [52]		10—20		
环氧乙烯 [5]	0.01—0.05			10
丙二醇 [53]	0.05	~10		~10
乙二醇 [33]	0.08—0.22	>20		
制造丁醇的可燃废料 [33]	0.08—0.22	>20		
木质素磺化物 [4]	0.01—0.02		>13.2	
尿 素 [7]	0.1	30—40		
二乙醇胺盐 [54]	0.03		~13	
Maveklin助磨剂 [55]	0.1	15—17		
十二烷基苯磺酸胺盐 [56]	0.05		~16	
一硬脂酸盐(酯) [57]	0.05		~15	

据西德统计，水泥磨使用助磨剂后的增产幅度，在磨制375号波特兰水泥时为10—30%，

磨制475号波特兰水泥时为25—30%。^[28]

2. 助磨剂本质对助磨效果的影响

助磨剂的助磨效果首先取决于它的化学本性。助磨剂一般都属于表面活性物质，其组成基团的类型和分子量影响着其吸附、分散效能，从而影响着助磨效果。

下图示出13种不同助磨剂对试验室中掺有木质磺酸钙和 K_2CO_3 粉磨的熟料比表面积的影响，^[29]除Emcol HC助磨剂掺量为0.25%和0.5%以外，其余12种助磨剂掺量均为0.5%，见图1。

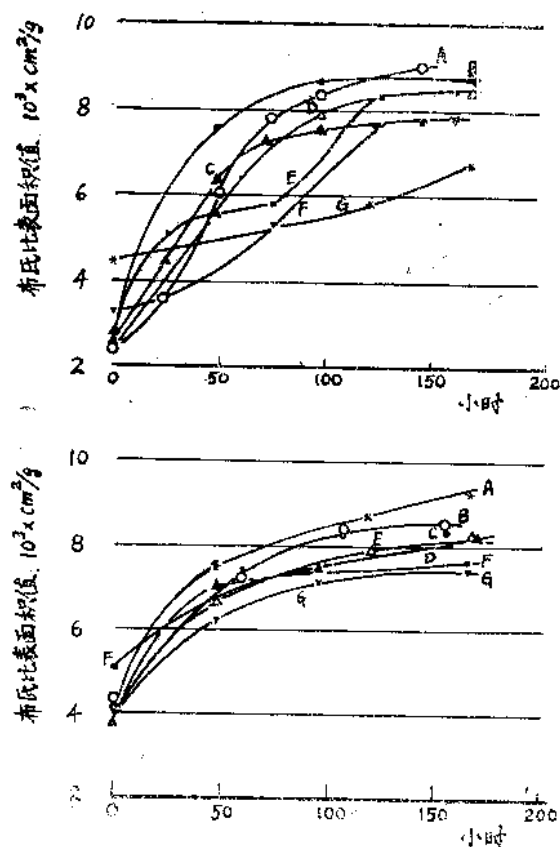


图1 掺不同助磨剂的I型熟料的粉磨曲线^[29]

上图：A—油酸 B—二乙基磷酸盐 C—Rcax70
D—AR-100 E—TMN F—NP-33
G—NP-40

下图：A—Emcol HB B—Emcol H-20
C—Emcol H-2A D—CPH-121-N
E—Emcol HC(0.5%)
F—Emcol HC(0.25%) G—F-90

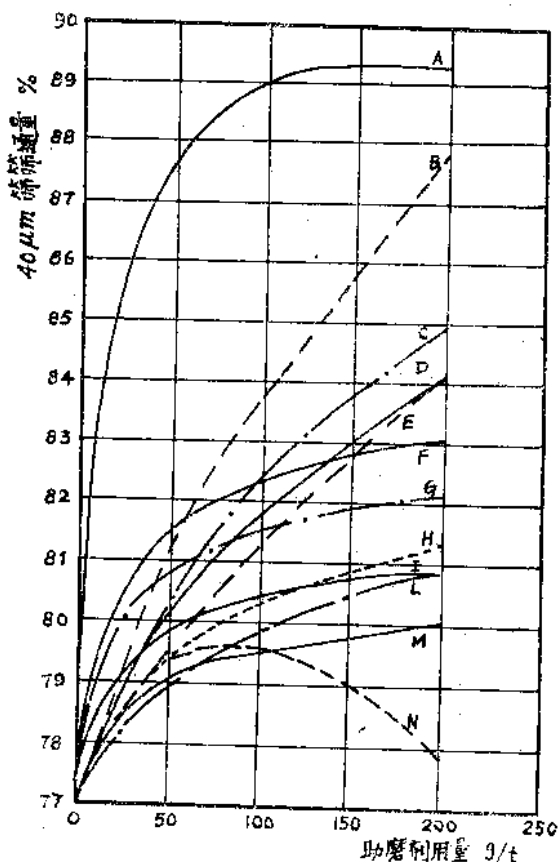


图2 熟料筛通量与助磨剂掺量的关系^[30]

A—三乙醇胺 B—庚烷磷酸酯 C—苯基聚二
醇醚 D—硬脂酸钠 E—羟肪酸钠盐 F—十
六烷基硫酸钠 G—磷酸酯 H—癸醇 I—亚硫
酸液 L—丁基萘磺酸钾 M—甲基硅烷油
N— K_2HPO_4

Scheibe、Dallmann和Rosenbaum进行了不同助磨剂的广泛研究^[30]，他们试验了离子型和 非离子型有机表面活性剂和两种无机盐的作用效果。这些试验表明，表面活性剂，特别是阳离子型(伯胺和乙醇胺)表面活性剂效果最好。但无论如何，膦酸、乙二醇、硬脂酸、硬脂酸

钠、羟肟酸及其钠盐的有效性也差不多。他们试验的一些较广泛应用的助磨剂的典型试样所得出的试验结果示于下图(图2及图3),图2中熟料粉磨细度用 $40\mu\text{m}$ 筛筛通量表示,图3中用布氏比表面积值表示。

Dombrowe和Schcer也进行了许多试验来研究助磨剂的效率,所用各种助磨剂包括胺类、醇类、脂肪酸类、硫酸盐类和磺酸盐类。根据试验室结果,多元醇和胺显得特别有效。

Gratschyan和Dovyborova^[31]试验了大批阴离子型、阳离子型和非离子型表面活性剂,发现用阳离子型和非离子型表面活性剂时可增大比表面积值18%,而阴离子型表面活性剂可增大比表面积值20%。粉磨白色波特兰水泥时乙二醇和丙三醇增加比表面积的效果相同。^[32]

助磨剂的效率不仅取决于其化学结构类型,而且取决于其组成基团的分子量,或即基团间的相互关系。例如研究查明,含碳原子1至14个的脂肪酸能很好地吸附在水泥颗粒上并强化水泥粉磨过程,脂肪酸的钠和钾盐由于羧基极性的增强而有更大的吸附和助磨能力。^[62]

事实上,Gratschyan和Dovyborova所搜集的资料证实,^[31]饱和脂肪酸类的助磨效果随其分子链长的增加而减小。同时,不饱和脂肪酸比饱和脂肪酸更为有效。下表示出饱和脂肪酸类对白色波特兰水泥粉磨过程的影响。

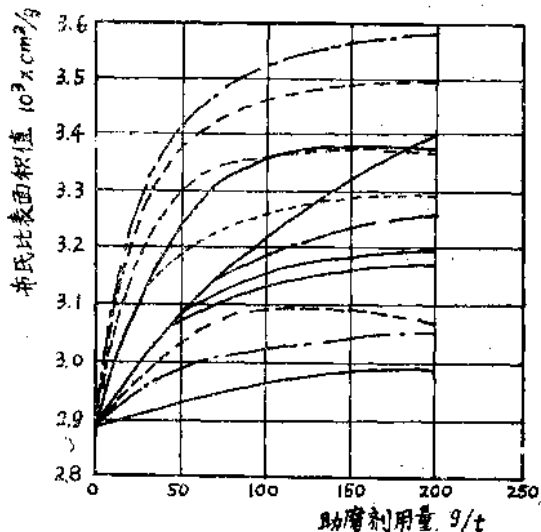


图3 熟料比表面积与助磨剂掺量的关系^[30]

A—苯基聚二醇醚 B—庚烷膦酸酯 C—三乙醇胺
D—硬脂酸钠 E—羟肟酸钠盐 F—癸醇 G—丁基
黄原酸钾 H—亚硫酸液 I—十六烷基硫酸钠 L—
K₂HPO₄ M—磷酸酯 N—甲基硅烷油

表 3

所用的酸	化 学 式	含 量 %	0085号筛筛余量%	比表面积厘米 ² /克
苯 酚	—	—	8.9	2100
甲 酸	CH ₂ O ₂	0.1	0.8	2616
乙 酸	C ₂ H ₄ O ₂	0.1	1.1	2600
丙 酸	C ₃ H ₆ O ₂	0.1	1.3	2580
丁 酸	C ₄ H ₈ O ₂	0.1	1.5	2556
己 酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.1	4.4	2350
癸 酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.1	4.4	2350
十四 酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.1	5.5	2300
十六 酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.1	6.2	2280
十八 酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.1	6.4	2270

同样,在从甲醇到戊醇的系列中,助磨效率随分子链长度增大而减少。^[32]

上述规律性,从助磨剂助磨作用的机理主要是吸附分散作用来考虑是很好理解的。这在下文中将进一步阐述。

3. 助磨剂用量对助磨效果的影响

从助磨剂助磨作用主要是吸附分散的机理来看,用以形成对被粉碎物料的足够大量的颗

粒的吸附层所需的助磨剂用量是很少的。实际表明, 助磨剂适宜用量范围一般为熟料重量的0.008—0.08%。

各种助磨剂有其最佳用量范围, 该用量范围当然也取决于被粉磨的物料性质和工艺条件。但无论如何, 助磨剂用量过少或过多, 都不能获得良好的技术经济效果。助磨剂大多是些表面活性剂, 其中不少不仅能影响粉磨过程作为助磨剂, 而且在别的用量和使用条件下可起着其他改变水泥和混凝土性能的外加剂的作用, 亦即影响水泥性能。从这方面考虑, 选择助磨剂的适宜用量也是很必要的。

助磨剂的助磨效果与用量的关系在前面图3中已可看出一般规律。

掺加醇类、乙二醇和三乙醇胺粉磨水泥熟料时发现, 产品的比表面积随助磨剂含量的增加而增大^[42], 但如同Ghigi所发现的那样^[37], 超过一定限量时, 所用助磨剂(醋酸钠)就不再增加细度, 无论是用勃氏比表面积值还是用74 μm 筛的筛通量来表示都是如此。

一些作者发现,^[43]各种乙醇胺的掺量增加超过一定最佳值(0.025—0.05%)时, 除单乙醇胺之外, 都使比表面积值趋于降低。

粉磨抗硫酸盐水泥时发现^[44], 随着有机胺类化合物掺量的增加, $>80\mu\text{m}$ 的粗粒级份量增加而不是减少。

Dombrowe和Schcer进行了试验室和工厂的平行试验^[28], 结果表明, 增加助磨剂含量时, 起初细度成比例地增大, 但在超过一定极限值后, 细度在试验磨中保持不变而在生产磨中则减小。(见图4)两者的差异是由于试验磨中物料不流出, 而在工业性生产试验中含有助磨剂的水泥流动性增大, 超过一定数值时, 粗颗粒也很快随细粒流出了。有关试验室和工厂试验效果间的类似表面矛盾现象或可(至少部分地)由此得到解释。

4. 物料性质对助磨剂效果的影响

虽然对这个课题尚未进行充分研究, 但看来熟料的化学和矿物成份对不同助磨剂的“适配性”是不同的, 这可能与熟料各物相的易磨性有关。

Beke和Opoczky提出助磨剂对熟料各物相有不同的作用,^[39]通过掺用三乙醇胺来粉磨合成的熟料矿物, 他们指出, 胺盐对 C_3S 的助磨效率最高, 并按 C_3A 到 C_4AF 到 $\beta\text{C}_2\text{S}$ 的顺序递减。

按其他人的意见, 水泥熟料的粉磨基本上受贝利特含量的影响, 并且在使用一元醇如乙醇和丁醇助磨剂时, 对粉磨的促进作用随熟料中石灰含量的增加而增强。^[40, 41]

5. 粉磨条件对助磨剂效率的影响

助磨剂影响物料粉磨过程的进行状况, 反之, 要发挥其助磨效率, 亦需有适宜的工艺条件和工艺参数相适配。

经验表明, 细度一定时, 助磨剂减少水泥在磨机内的停留时间。如图4中示出用多元醇助磨的情况,^[36]图中细度用20和40 μm 以下细粉级份的重量%表示。在较短粉磨时间内即已获得很大助磨效果, 而更长时间之后(1.5~2小时), 助磨作用不再增加。这种情况是较普遍存在的, 以前亦已看到了。^[37]

此外还发现粉磨时掺加表面活性剂主要是使中值尺寸(3—30 μm)颗粒的含量增大10—20%。^[38]

助磨剂的作用机理之一是成功地防止了粘附聚现象。如曾发现掺加0.5%丙二醇时, 粉磨细度可高达9600厘米²/克而没有明显的附聚现象。^[47]反之, 不起有效助磨剂作用的脂肪酸

混合物就没有这种效果。^[44]事实上,三乙醇胺、辛二醇、醇丙二醇和聚甲基硅烷等有效助磨剂的作用实质上就在于降低颗粒的粘附力。^[46]

测定“邦德”指数可以表示出助磨剂对波特兰水泥颗粒的分散作用,并从而表示助磨剂对磨机生产的影响。这个指数是以按标准方法压实的水泥试样分散开来所需要的功来测定的。

Guella及其同事往水泥中掺加0.12—0.24%的以三乙醇胺盐为主要成分的助磨剂,发现“邦德”指数减少约22%。^[48]

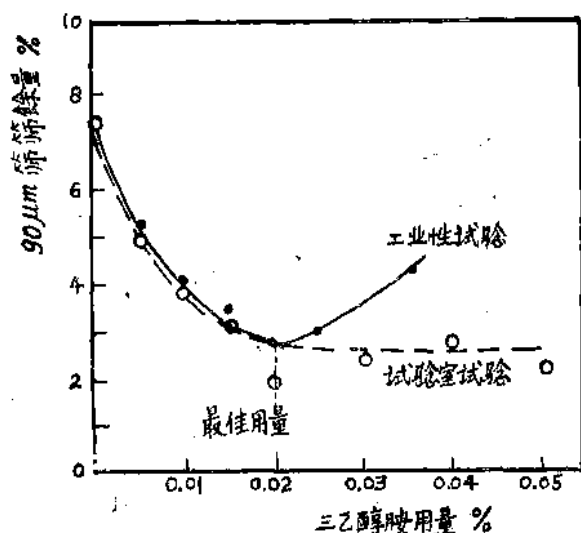


图4 水泥细度与助磨剂掺量的关系^[28]

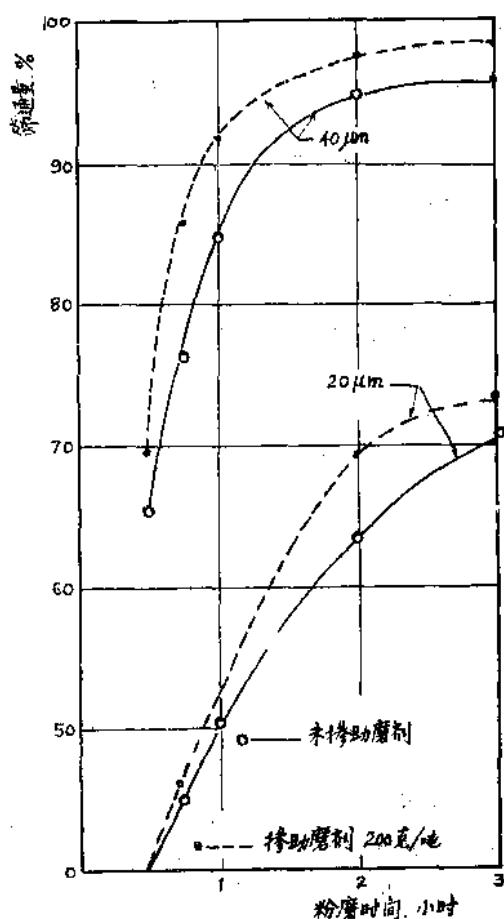


图5 助磨剂(多元醇)在不同细度的效果^[36]

由于上述种种现象,在采用助磨剂时必需改变粉磨回路的基本控制参数,例如由于磨内物料停留时间减少,^[28,48]必需改变介质与物料的装量比值和循环负荷量等。^[3,48]

Ghigi指出,^[37]助磨剂的效果取决于粉磨介质的尺寸和磨机的转速,或许前一因素更重要些。Cleeman^[45]指出,采用三乙醇胺和平均重量仅1克($\phi = 3-4\text{mm}$)的粉磨介质可获得高达6000厘米²/克的细度。

助磨剂使磨机产量增加也伴随着使粉尘量增加^[58](增加50—80%^[28]和增加70%^[3]),但助磨剂的存在并不显得对收尘器的运行有不良影响,事实上排放废气中的粉尘含量仅稍有增高(由0.21增至0.26克/米³)。^[28]

助磨剂会增大粉尘的比电阻(由 10^8 增大至 10^{11} 欧姆·厘米),故会增大电收尘器中粉尘分离的困难。^[59,51]但是这个缺点可以用在磨机内适当喷水的办法消除到最低限度。^[59,51]

助磨剂的存在还会造成电收尘器内温度的升高从而引起频繁的放电。在这种情况下也能用增加喷水和降低气体流速的办法把弊害消除到最低限度。^[60]

根据Richter、Bornsche和Scheibe的数据,^[3]助磨剂增大开路循环磨机中物料的细度,反之,

在闭路循环磨机中则产品细度相同而显著增加产量。这种差别是由于在闭路循环磨机中产品细度是由选粉机的参数所确定的。相反在开路循环磨机中由于助磨剂的解附聚作用,全部磨仓长度都被用来增加细度。

助磨剂可提高空气选粉机的效率,因为它能分散粉磨物料的颗粒,使较小颗粒不致随较大颗粒一起带走。由于更多的细粒已作为成品被选出,循环负荷的容量就可降低。〔81〕

关于助磨剂的使用与粉磨工艺参数的适配性问题是实际生产中至关重要的课题,助磨剂的实际效果往往因工艺参数选配失当而大打折扣。上述简短引证尚不足以为实际应用助磨剂提供指示,但指出了要考虑的有关情况。今后尚须研究影响磨机操作的参数的新的最佳数据,摸清助磨剂与工艺互相影响的规律性。

四、助磨剂对水泥和混凝土性能的影响

助磨剂不仅影响生产过程而且影响产品水泥的性能,诸如蠕变、凝结时间、强度等等。不同助磨剂对各种性能的影响程度不一,情况复杂,而成为使用时亦极为关注的问题。

掺入水泥中的助磨剂对水泥浆和混凝土性能的影响可归纳如下:

助磨剂(二醇类、醇胺类)增大水泥浆的标准稠度需水量。〔61,49〕水泥浆稠度取决于助磨剂的本质而有大的变化。〔62〕

助磨剂对凝结时间的作用是十分不同的。二醇类和醇胺类使凝结时间有不同程度的延缓,〔61〕二甘醇使凝结时间保持不变,〔49〕但按某些作者的意见,这些外加剂也能使凝结时间缩短。又如在水泥中含有0.01—0.02%木质素化合物时凝结稍有加速。〔4〕

二醇类和醇胺类都使早期强度增高或保持实际上不变。〔61,49,63,47,64,65〕胺盐类有类似效果。〔66〕地沥青精浓缩物改善早期强度。〔9〕

日本研究者发现,〔67〕低热水泥中掺加0.1%的2,2'-二羟基二乙醚,磨至布氏比表面积3100—3200厘米²/克,能够达到与普通波特兰水泥相同的强度。

但是,也有一些显著延缓强度发展的例子,正如油酸所示。〔62〕一些表面活性剂以及部分的向日葵皂致使起初三天内的强度降低,但七天之后强度得以恢复。〔31〕用乙二醇和甘油也发现最初三天内强度降低。〔32〕不过有些作者也取得一和三天后抗压强度相应明显增长24%和12%的结果。〔48〕无论如何,掺加助磨剂的试样和不掺的对比样之间的差异在约28天后趋于消失,虽然据Yudenfreund及其同事报道说强度值的趋于一致可能在更长期龄才出现。〔62,68〕

总之,发现用醇类助磨剂时28天强度增长20%,用乙二醇时为12%,用甘油时为12%,〔32〕

助磨剂似乎至少在最初28天内对水泥浆的收缩有轻微的或非常轻微的影响。这方面试验了二乙基碳酸盐和其他三种商品助磨剂。〔62〕1,2-乙二醇〔67〕和二甘醇〔69〕有类似的作用。另外,2,2'-二羟基二乙醚对低热波特兰水泥砂浆的收缩有一定的影响。〔67〕

二乙基碳酸盐和其他商品助磨剂影响水化过程初期物相的水化程度,但随着水化进程,造成的差异逐渐减少。〔70〕单乙醇胺以0.05%的掺量用作助磨剂,显著改善水泥的水化。〔24〕

正如Odler及其同事所报道的,助磨剂根据其本质也能够对孔隙体积和孔隙表面的分布有重要影响。〔71〕此外还能影响雪硅钙石凝胶的CaO/SiO₂比和表面积值。〔72〕

主要由8至14个碳的脂肪酸及其钠和钾盐组成的羊毛脂废料用作水泥助磨剂使水泥有疏水性,储存时不易风化结块,拌和时则需仔细搅拌才能被水湿润。〔82〕

一些助磨剂使水泥浆在拌和时有不同程度的起泡沫和引气作用,有助于流动性的改善。

波特兰水泥和矿渣水泥掺加二甘醇时水化热增大。〔63,49〕

助磨剂对混凝土性能的影响的有用资料十分有限。由含有二甘醇的水泥制成的混凝土，其三天和二十八天强度大于由纯水泥制成的混凝土的强度，不过到三个月时差别趋于消失，况且这种效应仅在低水灰比时有可能出现。^[73]二甘醇除了导致稍微增加混凝土的裹入空气量之外，^[73]也改善以 β 半水石膏代替二水石膏的波特兰水泥和矿渣水泥所制成的混凝土的强度^[74]。

五、助磨剂的作用机理

助磨剂的作用机理尚未被确实查明，可以说迄至目前助磨剂的应用仍普遍凭籍经验方法。助磨作用机理概括来说基本上是在于减少物料对粉碎的阻力(Rehbinder效应)和防止附聚现象。前一作用是基于Griffith的理论，^[75]按照该理论脆性材料含有微观裂缝(或者更一般地说在材料的结晶构造中形成不连续性的裂缝)。在相当强的冲击下微观裂缝扩展直至引起材料破裂。同一作用还能在存在内部裂缝处造成其他微观裂缝。

然而，粉磨过程中机械应力是断续作用的。因此，在受力作用的周期内发生既有裂缝的扩展和新裂缝的生成，而在不受力作用的周期内微观裂缝又可能因存在于生成的裂缝本身的缝壁上的不饱和价键力的吸引作用而重新弥合。

按照Rehbinder的假说，^[76]助磨剂被吸附进微观裂缝，这就消除或减少了该局部的价键力，并从而防止了微观裂缝的重新弥合。由于这种机制颗粒对粉碎的阻抗较低。其他作者也支持这个假说。^[77]

按照基于防止附聚作用的另一假说，当粉磨物料的颗粒达到一定细度时，范德华引力或静电负荷达到如此高的数值，以致使最细的颗粒彼此吸引粘附聚集。从而，即使延长粉磨时间，从某一时刻以后，比表面积就开始降低而不是增加。这种粘附现象也表现为粉磨介质和磨机内壁上生成包壳。

然而，如果物料中掺入能够中和颗粒的价键力或表面电荷的适宜物质，就将减少这种附聚趋势。

根据不同助磨剂(三乙醇胺、辛二醇、聚丙二醇、聚甲基硅烷、脂肪酸的混合物)的工业性和试验室粉磨试验，Scheibe及其他人^[46]提出，助磨剂的作用基本上可归结为由于降低粘着力而减少粉磨过程中的附聚作用。粉磨产品流动性的改善亦与降低这种粘着力有关。

虽然如此，这些作者并不排斥助磨剂的作用也包括Rehbinder效应的贡献。事实上，即使在磨机中不存在附聚和包壳的条件下，助磨剂(三水合醋酸钠)也显示出助磨效果。^[37]因此，合乎逻辑的结论是：降低颗粒的破裂强度和减少粉末的附聚是助磨剂的两个效应，但不应被等量齐观。

被吸附的助磨剂分子可能首先防止微观裂缝的重新弥合而影响到断裂强度。继而，在碎块分离之后，同一分子又可以防止在粉磨介质的挤压下碎块的重新弥合即消除附聚现象。

对粉磨过程施予良好影响的助磨剂差异极大，造成难以透彻地说明它们的作用机理。不过从现有资料可以断定，所有能够对粉磨过程施予促进作用的化合物，包括水在内，都或多或少具有强极化特性。

因为助磨剂的最佳含量通常在0.01%和0.1%之间的范围内，所以可以假定，在这个浓度界限内，根据产品的化学结构属性和细度情况，每种外加剂能在粉碎颗粒的表面形成单分子吸附层。^[37, 61]这种假定或许可以和Dombrowe及Scheer所发现的事实，^[28]即在工业性粉磨和试验室粉磨两种情况下所确定的外加剂最佳用量之间有良好的符合一致，相联系起来。

因为吸附被认为是发生于分子的极性部分与固体的表面之间，所以如果掺加等量的助磨剂，水泥颗粒表面会有不同的包裹程度。^[30]这个假定看来被Gratschyan和Dovyborova所搜集的资料所证实。^[31]他们发现饱和脂肪酸类的助磨效果（以比表面积的变化来测量）随链长的增加而减少（见前文表3）。

Gratschyan和Dovyborova提出除吸附现象外还存在真正的化学反应。^[31]事实上X射线清楚地显示出掺用甲酸和乙酸时生成相应的钙盐。再有，在相同时间期限（五分钟）内甲酸和乙酸的吸附非常迅速而十六酸和硬脂酸不存在吸附。

可惜缺乏试验所用的饱和脂肪酸的碱盐的相应系统试验，不过，引用其他一些试验结果，必须断定所有饱和脂肪酸的盐类助磨效果是等同的。^[37, 30, 61]

当一些有机外加剂以液体形式掺用时，据报道说在吸附剂和被吸附物料（熟料和熟料矿物）之间有氢键形式的物理吸附。^[78]还发现一些醇类用作熟料助磨剂时强固吸附在 C_2S 和 C_3A 上，并较弱吸附在 C_4AF 和 C_2S 上。^[79]Stechemesser和Sansoni用示踪原子方法查明用氟示踪的乙醇对熟料相的选择性吸附。^[80]

由这些结果可以得出结论，助磨剂和水泥颗粒之间的化学反应不是粉磨的固有现象，从而，探索真正的化学反应和吸附之间的界限是不必要的。总之，迄今所进行的试验看来证实助磨剂的作用体现在中和掉引起微观裂缝的重新弥合和细粉附聚的游离荷电或价键力。水泥的电阻率通常是 10^3 欧姆·厘米，而当掺加一定量的助磨剂时增大至 10^{11} 欧姆·厘米，^[51, 59]这可资佐证。

除了前面叙述的试验外，目前文献中尚少报道为寻找更有效和不同类别中较便宜的外加剂所进行的系统研究。例如，应用特殊的皂类所取得的显著效果乃出于不饱和脂肪酸盐类的作用优于饱和脂肪酸盐类，^[31]但在两类化合物之间缺乏系统的比较研究。对外加剂与熟料物相间的相互作用也几乎没什么研究，而这种研究可望对有机分子与晶体之间产生的结合力的本质有一个透彻的了解。

最后，在目前工艺水平条件下，还不可能根据偶极矩和溶解度的数值来预见助磨剂的性能。^[80]

六、经济性

关于使用助磨剂的经济效果的资料知之极少。个别资料提到西德所用醋酸胺、乙二醇和丙二醇等助磨剂的成本费用约为每公斤0.24—0.40美元，而加入水泥中的用量约为1公斤/吨水泥。用助磨剂提高粉磨效率，可降低电力消耗，所获节电费用略大于助磨剂成本开支，总的每吨水泥可节约成本费用0.025美元。^[81]由此看来，助磨剂的效益似乎主要在于改善和稳定粉磨工艺得以正常和顺利地进行，实现高粉磨细度或高产量的目标，获得综合技术经济效益，但就单位产品粉磨成本而言收益很有限。

当然，助磨剂的成本相差很大，如利用工业废料制成助磨剂使用，则其成本可大幅度降低，而使单位产品的粉磨成本有可观的节约。例如苏联某厂用羊毛脂废料的钠盐部分代替三乙醇胺使用，每年可节约五万卢布。^[82]