

第七屆國際水泥化學會議論文選集

中國建築工業出版社

水泥
792

第七届中国水泥化学 会议论文选集

中国建筑工业出版社

第七届国际水泥化学会议于1980年在法国巴黎召开。本书是根据我国参加会议的代表带回的论文集(打字稿)选择翻译出版的。此选集共选译了20篇主要报告(全部)、37篇补充报告(部分),分七个专题:原、燃料及生产方法对熟料结构及性质的影响;纯波特兰水泥的水化;矿渣的结构和矿渣水泥的水化;火山灰和粉煤灰的结构及火山灰粉煤灰水泥的水化;特种水泥;水泥浆体流变力学性质和结构的演变;在混凝土、砂浆中水泥与集料间的界面反应。

本书除可供水泥工艺、水泥化学、混凝土及混凝土制品等专业人员阅读外,也可供其他有关领域的科研人员和大专院校师生及生产厂矿、建筑施工部门的技术人员参考。

7th
International Congress on
the Chemistry of Cement
PARIS 1980

* * *
第七届国际水泥化学会议论文选集
*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 45 字数: 1068 千字

1985年3月第一版 1985年3月第一次印刷

印数: 1—3,100册 定价: 9.20元

统一书号: 15040·4652

出 版 说 明

第七届国际水泥化学会议于1980年6月30日至7月4日在法国巴黎召开。这次会议共有55个国家800名代表参加，我国派了8名代表参加了会议。会上共提出主要报告 (Subject Report) 20篇，补充报告 (Supplement Report) 265篇。我国代表提出论文9篇，书面讨论稿4篇。全部论文分为四册，其中第一册为主要报告，第二、三册为补充报告，第四册为总结报告、评论和板报等。

及时出版国际会议的学术报告，了解国际上的学术动态，对我国科学技术的发展是有重要意义的。为了更快地翻译出版这次国际水泥化学会议的文献，我们听取了有关专家的建议，决定采取部分翻译的办法，即译出全部主要报告，选译与生产比较密切的补充报告。我国代表提出的9篇论文，因已在国内有关杂志发表，故未再选入本书。分七个专题，合订一册出版。全部论文的题目及作者作为附录，以供读者参阅。

本书的翻译工作主要由参加本届会议的代表薛君珩、唐明述、楼宗汉担任，为了加快进度，还邀请了从事与专题有关的研究、教育工作者童三多等同志参加了本书的翻译工作。

由会议代表带回的原稿系打字稿，故原文错误较多，翻译时虽作了校订，但难免还有疏漏或不妥之处，还请读者批评指正。中国硅酸盐学会为本书的出版提供了原书，谨此表示感谢。

一九八三年十二月

目 录

一、原料、燃料及生产方法对熟料结构及性质的影响

主报告

- (一) 原料的性质和制备对生料反应性的影响(意大利)..... 3
- (二) 煅烧过程对熟料的形成和性能的影响(联邦德国).....47
- (三) 熟料形成动力学。熟料及其各相的成分和结构(苏联).....64
- (四) 熟料粉磨和储存条件的影响(法国).....82

补充报告

- (一) 烧结过程中的矿化剂和助熔剂: II. 对阿利特形成动力学的影响(丹麦).....98
- (二) 熟料的孔结构与易磨性(丹麦)..... 103
- (三) C_3S 和阿利特的形成及稳定性(联邦德国)..... 109
- (四) 水泥的分散及塑化外加剂(苏联)..... 116
- (五) 波特兰水泥工业生料的易烧性(联邦德国)..... 120
- (六) 烧结过程中的矿化剂和助熔剂: III. 合成和工业生料的易烧性(美国)..... 125
- (七) 生料对熟料质量的影响(波兰)..... 132
- (八) 烧结过程中的矿化剂和助熔剂: I. 在有氟硅酸钙的 $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 系统中的相平衡(美国)..... 141
- (九) 原料对水泥工艺及水泥性能的影响(美国)..... 148
- (十) 在矿渣水泥的生产中分别粉磨与共同粉磨的问题(匈牙利)..... 155
- (十一) 水泥厂工艺过程中的矿物特征鉴定(日本)..... 162

二、纯波特兰水泥的水化

主报告

- (一) 波特兰水泥水化的机理(美国)..... 169
- (二) 水化物的结构与组成(美国)..... 215

补充报告

- (一) 水泥石结构的改型和性能(苏联)..... 231

三、矿渣的结构和矿渣水泥的水化

主报告

- (一) 矿渣的结构和矿渣鉴定(联邦德国)..... 239

(二) 矿渣水泥水化机理和动力学 (日本)	254
(三) 矿渣波特兰水泥水化产物的结构和性能 (法国)	263

补充报告

(一) 几种粒状矿渣的组成、形态、水化和胶凝性能 (澳大利亚)	283
(二) 粒化矿渣水泥: 压蒸活性 (加拿大)	290
(三) 用高锰高铝矿渣制造水泥 (印度)	296
(四) 不同矿渣掺量的水泥石的微观结构和性能 (意大利)	300
(五) 在水泥工业中利用各种工业副产品的经验及其物理—化学 依据 (苏联)	307
(六) 粒状矿渣反应活性问题的探讨 (法国)	313

四、火山灰和粉煤灰的结构及火山灰和粉煤灰水泥的水化

主报告

(一) 火山灰和粉煤灰的结构和特性 (意大利)	321
(二) 火山灰质水泥的水化 (日本)	340

补充报告

(一) 火山灰质粉煤灰和煤胞的应用 (英国)	371
(二) 掺粉煤灰水泥混凝土的碳化及其对钢筋锈蚀的长期试验 (日本)	378
(三) 掺页岩灰水泥水化产物的结构 (苏联)	385
(四) 掺火山灰质混合材水泥的水化 (波兰)	391
(五) 粉煤灰水泥的制造 (丹麦)	397
(六) 细磨粉煤灰对混凝土早期和长期强度的影响 (英国)	403
(七) 养护温度对粉煤灰砂浆强度发展的影响 (英国)	413

五、特 种 水 泥

主报告

(一) 高铝水泥近期 (1974~1979) 文献的评述 (法国)	421
(二) 膨胀水泥 (波兰)	449
(三) 其他水泥 (高含量活性 C_2S 的水泥) 及其使用 (苏联)	460

六、水泥浆体: 流变力学性质和结构的演变

主报告

(一) 新拌水泥浆体的结构和流变学 (美国)	477
(二) 硬化水泥净浆的结构形成和发展 (加拿大)	492
(三) 硬化水泥净浆的性质 (荷兰)	539
(四) 水泥浆体性质随时间变化的数学模型 (苏联)	553

补充报告

(一) 水泥种类对化学收缩和干燥收缩的影响 (苏联)	562
(二) 水泥组成对抗裂性的影响 (苏联)	565

(三) 粉煤灰对水泥浆流变性能的影响(保加利亚)	569
(四) 减水剂对水泥浆流变性能的影响(意大利)	574
(五) 砂浆与净浆凝结的测试方法(联邦德国)	581
(六) 微集料对混凝土性质的影响(苏联)	587

七、在混凝土、砂浆中水泥与集料间的界面反应

主报告

(一) 硬化水泥浆体与集料间的粘结(法国)	593
(二) 耐久性(西班牙)	606

补充报告

(一) 评定水泥抗硫酸盐的新方法及某些见解(匈牙利)	663
(二) 高炉矿渣与水泥浆的界面反应对混凝土物理性质的影响(日本)	669
(三) 氯化物渗透对硬化水泥浆体性质的影响(英国)	675
(四) 混凝土抗物理化学侵蚀的性质(法国)	678
(五) 合理研究与评价混凝土在侵蚀性水中的耐久性与长期安全性的 重要意义及其条件(捷克斯洛伐克)	686
(六) 混凝土的界面现象与耐久性(意大利)	690

附 录

一、原料、燃料及生产方法 对熟料结构及性质的影响

主 报 告

(一) 原料的性质和制备对生料反应性的影响

R. BUCCHI (意大利)

1. 引 言

一般认为水泥工厂要设在有市场及有适用于生产水泥的原料矿处。实际上,上述第一点总是(或通常总是)可严格做到,而第二点则常因各种需要而降低要求,以至原料仅满足四种主要氧化物的比例。

但是经验表明,岩石和制备生料粉所用的原料的性质和特性对所生产水泥的投资、生产费用和质量有重要的影响。

因而,水泥工业对原材料及其制备方法的研究给予了很大的注意。

2. 反应性与易烧性

2.1 定义

生料是由几种细分散相组分组成的系统。它约于400至1450°C之间,经过一系列反应转变为熟料、生料的反应性是指在实际的适当的时间内,在这一温度区间内完成这些反应的总的速率。因此,对于给定的生料来说,其反应性与所得熟料的各种质量系数无关。相反,反应性对工厂的生产能力和生产过程的能量消耗具有重要的影响。

反应性的概念与易烧性不同,正如函数的导出数不同于函数本身(或某值不同于变数中的给定值)。

2.2 煅烧时生料中CaO的表达式

由于熟料的主要组成都是钙的化合物,因此转化的CaO适用于作为全部过程的量度。在任一时间和温度下,以一定结合形式存在的CaO的 Γ 值可以用不同的方式表示(这些方程式中不带符号地表示生料中相应化学成分浓度,用统一单位质量百分数来表示):

- 在400°C和1000°C之间,用碳酸钙分解程度 φ 表示^[1,2]:

$$\varphi = 1 - \frac{\text{CO}_2'}{\text{CO}_2}, \quad (\text{无因次}) \quad (1)$$

式中 CO_2' 是正在转化生料中 CO_2 的质量百分数;

- 在700°C和1450°C之间,用游离CaO表示:

CaO_f , 经灼烧后生料中的质量%;

F_{CaO_f} , CaO_f 与总 CaO_t 的比率 ($F_{\text{CaO}_f} = \text{CaO}_f / \text{CaO}_t$), 无因次;

S_{CaO_f} , CaO_f 与据Lea和Parker(见表2)计算得的饱和CaO的比率, 无因次;

H_{CaO_f} , CaO_f 与水硬性系数的比率 ($H_{\text{CaO}_f} = \text{CaO}_f / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$), 无

因次；

- 在400°C和1450°C之间,用煅烧程度 α (2)表示:

$$\alpha = 1 - \frac{1.27\text{CO}_2 + 0.7\text{SO}_3 + \text{CaO}_f}{\text{CaO}_f}, \quad (\text{无因次}) \quad (2)$$

式中 CO_2 和 SO_3 是正在转化生料中 CO_2 和 SO_3 的质量百分数, 其单位与 CaO_f 和 CaO_f 相同。(当分子浓度比值 $\text{SO}_3 \leq \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 时, 0.7SO_3 项必需略去)。

只有 α , φ 和 F_{CaO_f} 与煅烧时间和温度的关系曲线可正确地表示生料易烧性的量度。它对时间的导数(或当这些变化发生时, 这些函数的最终变化值与时间间隔的比值的平均数)则可作为给定温度下的反应性的量度。Longuet 和 Courtault^[3] 及 Pfrunder 和 Wickert^[4] 分别认为 S_{CaO_f} 和 H_{CaO_f} 的数值在一定程度上与生料各组分的易烧性有关, 而不是与生料本身的易烧性有关。

2.3 CaO的转化过程

2.3.1 $\alpha = f(t, \theta)$ 描述转化的CaO随温度 t 和反应时间 θ 的变化。它在 α , t 和 θ 空间座标为一曲面, 对于 $t_i = \text{常数}$ 来说, 其切面几乎平行于 (α, θ) 面, 而对于 $\theta_i = \text{常数}$ 来说, 其切面几乎平行于 (α, t) (反应的各个假等温曲线和假等时曲线均通过实验测定^①)。

2.3.2 从文献的假等时曲线数据^[5,6]可推断的趋势绘成示意图1。在以下二个温度区域, 反应速率增加;

- 在 t_1 和 t_2 (约850°C和950°C)之间, 这时 CaCO_3 的分解 K_p 迅速增加^[7]。最初的游离CaO出现在这一区间内, 而 CaCO_3 在 t_2 已消失^[8];
- 在 t_3 和 t_4 之间(约1250°C和1300°C), 这时 C_3S 开始形成。

t_1 , t_2 , t_3 和 t_4 值以及那些相应的纵座标值是生料反应性的特征。

2.3.3 在约400°C和 t_2 之间, $\theta_i = \text{常数}$ 时的假等时曲线部分 $\varphi = f(t)$ 称为碳酸钙分解函数^[9]。图2为取自Vogel^[2]和Ritzmann^[9]的文章的一些例子。这些例子表示碳酸钙

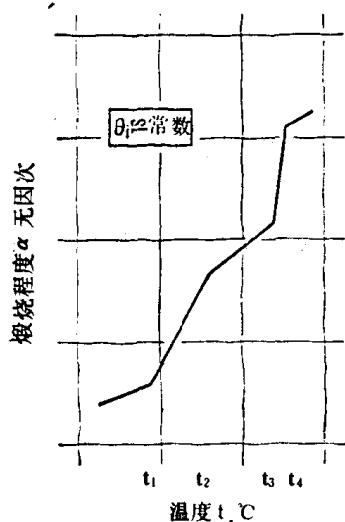


图1 假等时下的反应

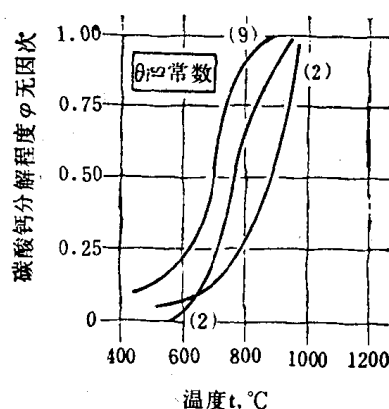


图2 碳酸钙分解的函数
(取自Vogel^[2]和Ritzmann^[9])

① 实际上, 在实验中这些平面并非严格地 $t = \text{常数}$ 或 $\theta = \text{常数}$, 但多少倾向于 (α, θ) 或 (α, t) 平面, 因为将试样加热到试验温度 t_i 的时间和温度的变异性。

分解和在固相中发生的最初反应特性的函数，对于在窑外研究煅烧过程来说是十分重要的^[10]。

2.3.4 以 $\text{CaO}_f = f(t, \theta)$ 表示在 t_2 和约1450°C之间的假等时曲线部分，当 $\theta \approx$ 常数时是指数式：

$$\text{CaO}_f = e^{a-bt} (\theta_i \approx \text{常数}) \quad (\text{质量}\%) \quad (3)$$

它在 t_2-t_3 和 $t_3-1450^\circ\text{C}$ 区间内有二个不同的斜率（具有二组不同的 a 和 b 常数值）。这些斜率各自表征了在固相和存在液相时扩散过程的特性。图3和4表示四种典型生料的函数，在文献[11、12]和文献[13、14]中给出了各种必要的各组对应数据（ CaO_f, t_i ）。表1归纳了 a, b 和 t_3 值。

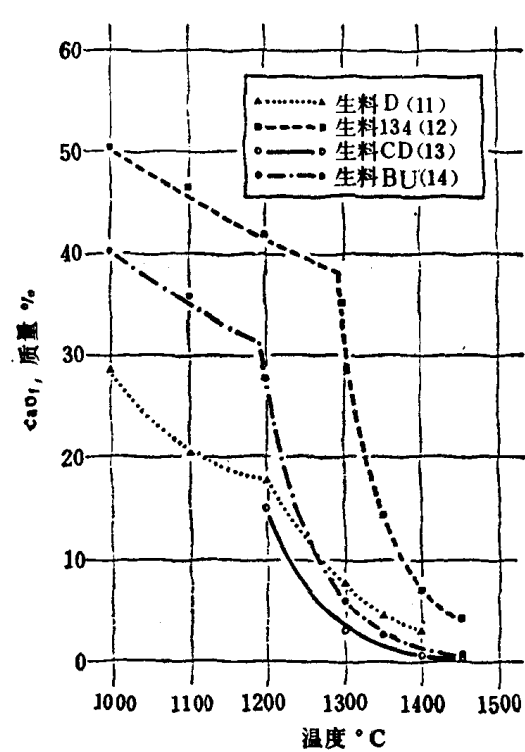


图3 在线性坐标上的 $\text{CaO}_f = e^{a-bt}$ 函数

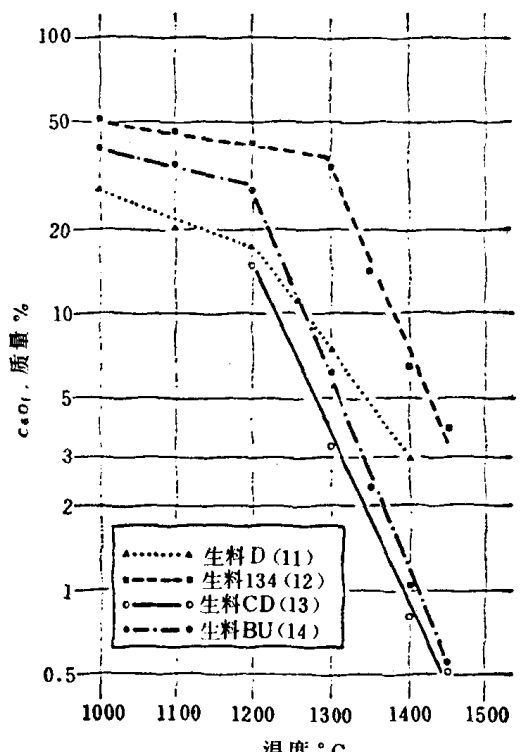


图4 在半对数坐标上的 $\text{CaO}_f = e^{a-bt}$ 函数

图3和图4中四种生料的 $\text{CaO}_f = e^{a-bt} (\theta_i = \text{常数})$ 的 a, b, t_3 常数值 表1

生料	温度区间 (°C)	θ_i (分)	a	b ($\times 10^{-2}$)	t_3	文献
D	1000~1300	0	7.56	-0.412	1300	[11]
	1300~1400		13.87	-0.916		
134	1000~1300	(*)	5.14	-0.120	1300	[12]
	1300~1450		22.88	-1.493		
CD	1200~1450	42	19.21	-1.380	—	[13]
BU	1000~1200	(*)	5.51	-0.178	1200	[14]
	1200~1450		22.67	-1.611		

(*)见2.4节中AC系数。

2.3.5 在 t_2 和约1450°C之间的假等温部分以 $\text{CaO}_f = f(\theta, t)$ 表示, 当 $t \approx \text{常数}$ 时是对数函数^[12,13]:

$$\text{CaO}_f = k - h \cdot \ln \theta \quad (t_i \approx \text{常数}) \quad (\text{质量}\%) \quad (4)$$

至少在 $t_1 = 1380^\circ\text{C}$, $0' \leq \theta \leq 30'$ 之间, k 和 h 是常数。图5表示了一些例子^[12,13]。

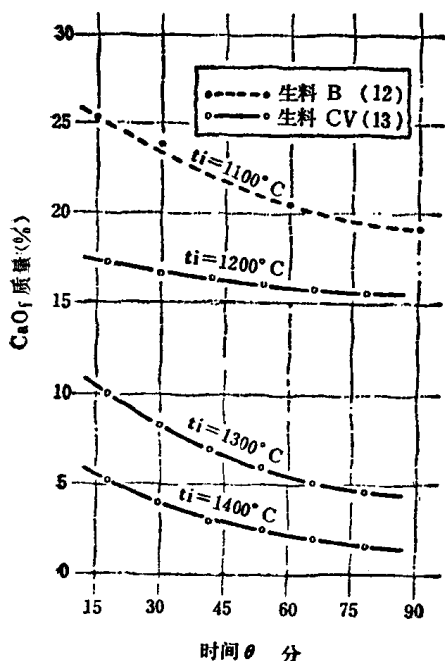


图5 在线性坐标上的 $\text{CaO}_f = k - h \cdot \ln \theta$ 函数

2.4 易烧性的量度

易烧性可由下述数量的一种来表示(在精确地重复的条件下测得):

- 在给定的 t_i 下测定假等时的 CaO_f 的量。例如: 30'和1300°C或1400°C^[15]; 45'和1450°C^[16]; 42'和1450°C; 15'和1450°C^[13]; 15'和1370°C^[4]; 15'和1400°C^[17];等等。 CaO_f 值的增加相当于反应性(*)的降低;
- 在假等温下测定达到或低于某一设定 CaO_f 值所需的时间 θ_i 。例如: 在1350°C下使 $\text{CaO}_f \leq 2\%$ 的时间 θ_i ^[18]。 θ_i 值的增加相当于反应性的降低①;
- K_{su} 系数。Sulikowski [11]用 CaO_f 和在 $700^\circ\text{C} \leq t \leq 1400^\circ\text{C}$ 范围内, $\text{CaO}_f = f(t)$ 的最大值的比值来表示易烧性的特征。 θ 是几秒钟:

$$K_{su} = \frac{\text{CaO}_f}{\text{CaO}_{f\max}} \quad (\text{无因次}) \quad (5)$$

这一量度是基于这样的论点, 即在反应过程中, 放出的 CaO_f 最大值愈小, 则生料的反应愈快。 K_{su} 永远 > 1 , 其值随反应性的提高而增加。

- AC系数。Blaise等^[12]正确地认为评价易烧性时, 要求在1000°C和1450°C范围内, 有一个与 $\text{CaO}_f = f(t, \theta)$ 的趋势有关的定量的表达。用一个固定的基准面积(CaO_f, t)常数($=600$)与前述函数(在前述温度范围内固定 θ_i 下)的积分②的比值可满足这一要求:

$$AC = \frac{600}{C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6} \quad (\text{无因次}) \quad (6)$$

式中 $C_0 \dots C_6$ 是在7个不同递增 t_i 下的 CaO_f 值, $\theta_0 = 20'$, $\theta_1 = 20' + 20' \dots \theta_6 = (6 \times 20)'$ 。测定的复演性可由精确控制工作状态得到保证。

显然, 前三种方法仅用 $\text{CaO}_f = f(t, \theta)$ 座标上的一点来量度易烧性是不足的。所以, 就此而论, AC系数似乎更为可取。AC系数的优点是考虑了出现液相时CaO结合的全部过程、固相中反应的趋势以及(通过 C_0 值)碳酸钙分解作用的极端部分。

① 因而这一量更确切地表示一种抗煅烧能力^[13]。

② 对最高温度作适当地扩大。

③ 当温度逐级提高时, 煅烧时间必须依次相加, 因而, 很明显, 其 $\text{CaO}_f = f(t, \theta)$ 与等时和等温条件下得到的很不相同。

亦可以清楚地看出, 由于每个实验室的条件与工艺过程很不相同, 而每个工厂则因装备类型的不同而异, 因而各种实验测定所得易烧性仅有相对比较的意义。

2.5 用算法评价易烧性

根据生料的化学成分, 矿物和物理参数至少有三种方法对生料的易烧性进行计算(在无矿化剂及其他特殊外加物情况下)。由于这些方法在某种程度上解释了化学和物理参数对煅烧过程的影响, 因此这些方法是重要的。

2.5.1 Ludwig和Ruckensteiner^[18, 19, 20]已指出, 生料的实际易烧性 $\bullet B_P$, 决定于1350°C下使CaO_i含量降低到 $\leq 2\%$ 所需的反应时间:

$$\theta_{1350^\circ\text{C}} \geq e^{\frac{K-2}{h}} \quad (\text{min}) \quad (7)$$

这与所谓的理论易烧性 B_{th} 的数值相吻合(对12个生料来说, 相关系数 $r=0.985$), 而理论易烧性可从下式计算:

$$B_{th} = 55.5 + 11.9H_{R90} + 1.56(K_{s,III} - 90)^2 - 0.43(SA)^2 \quad (\text{min}) \quad (8)$$

显然, 这一方程式在 $K_{s,III} \geq 90$ 时是正确的。在后面的一篇文章中^[21], 这一方程式已被扩大应用于1375°C和1400°C。

式中符号的意义为:

H_{R90} , “大于90 μm 的非均质物”, 用90 μm 筛上残余的生料粉的量来量度, 它使存在于筛上物中小于90 μm 的多矿物集合体的量减少, 以生料中质量%表示;

SA, 据Dahl^[22]在1350°C的液相量, 以灼烧后生料的质量%表示;

$K_{s,III}$, 据Spohn等^[23]的标准石灰率, 无因次。

测定 H_{R90} 的设想是基于在大于90 μm 的多矿物集合体中, CaO与水硬性系数的比值并不在所有情况下等于生料中CaO与水硬性系数的比值。

2.5.2 Kock等^[17]测定了168个工业生料(15个不同原料矿的生料)的易烧性($t_i=1400^\circ\text{C}$, $\theta_i=15'$ 时的CaO_i)与15个被研究的参数中的10个参数的相关性。通过三阶回归其结果为(相关系数 $r=0.949$):

$$\text{CaO}_{f1400^\circ\text{C}}^{15'} = \frac{0.022y - 1 - \sqrt{(0.022y - 1)^2 + 0.0188y^2}}{0.008y} + 5 \quad (\text{质量}\%) \quad (9)$$

$$y = y_{\text{基准}} + \sum_{i=1}^{10} a_i x_i \quad (\text{质量}\%) \quad (10)$$

$$y_{\text{基准}} = \frac{\text{CaO}_{\text{基准}} - 5}{-0.004(\text{CaO}_{\text{基准}} - 5)^2 + 0.022(\text{CaO}_{\text{基准}} - 5) + 1.174} \quad (\text{质量}\%) \quad (11)$$

式中

$\text{CaO}_{\text{基准}} = \text{CaO}_i$ 的基准值, 由所研究原料的任一种生料在1400°C和15'下煅烧得到, 设各参数值均在限定范围内;

x_i = 每一参数与基准生料的同一参数的差值;

a_i = 由回归限定的 x_i 的系数(常数)。式(9), 表明各参数相关性的正确范围。

① “实际”意味着“实验”, 与工艺过程无关。

2.5.3 Christensen^[24]报导了一个经验关系式, 由化学成分以及大于125 μm 石灰石和大于44 μm 的石英和隕石的含量来计算 $\text{CaO}_{f, 1400^\circ\text{C}}$ 。这一关系式与Ludwig和Ruckenstein的方程式是一致的。

3. 化 学 成 分

3.1 原料中的成分

为满足生料粉配料要求, 对具有独立化学成分●的 n 种原料的数量, 可通过解 n 个联立方程式的线性系统来求出。这些方程式用于表示预定化学成分的生料的 $n-1$ 种条件。文献^[25, 26, 27, 28, 29]中的代数解法, Fenaroli^[30, 31, 32]和Glauser^[33]的图解法都是根据这一原理。Xirokostas和Zoppas^[34]发展了一种煅烧消耗燃料最少的最优解法。

3.2 氧化物中的成分

生料的化学成分可根据所用原料的成分, 经适当选择的一种或多种特性参数(见表2)来确定。

生料和熟料的化学成分参数

表 2

符 号	参 数	名 称	文 献
OG	$2.8S + 1.65A + 0.35F$	最大结合CaO(据Guttman和Gille)	[35]
SP	$2.8S + 1.1A + 0.70F$	最大结合CaO(据Spohn)	[36]
LP	$2.8S + 1.18A + 0.65F$	最大结合CaO(据Lea和Parker)	[37]
BO	C_3S 、 C_2S 、 C_3A (C_2F)和 C_4AF 的百分数	据Bogue的“潜在组成”	[38]
SA	在 $t, ^\circ\text{C}$ 的液相百分数	“液相”(据Dahl)“烧结图”	[22]
SM	$S:(A+F)$	硅 率	[40]
TM	$A:F$	铁 率	[41]
CM	$\text{C}^*:S$	钙 率	[35]
MSO_3	$\overline{S}:0.85 \overline{K}$	硫酸盐率	[42]

注: S , A , F , C , $\overline{S}$ 和 $\overline{K}$ 是在灼烧后生料(或熟料)中的 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 和 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 当量的质量百分数。

C^* 是灼烧后生料(或熟料)中结合在硅酸中的CaO, 以质量%计。

3.2.1 在 $\text{C}-\text{A}-\text{S}-\text{F}$ 系中, 成分为 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 的面(后者在数量上用 $\text{C}_3\text{A} + \text{CF}$ 表示)含有 OG^* 质量%的CaO。只有在平衡冷却以保证液相冷却过程中游离CaO和液相之间反应完全的情况下, OG^* 才是完全结合。因此, OG^* 只是极限值, 而实际上在任何情况下是达不到的。

对于所有不含 C_2S 的BO成分来说, 就与OG完全相等。

● 任何原料的化学成分的独立性(对于任何数目的其他原料的成分而言)要用化学分析氧化物%的适宜比值和所有其他原料(包括彼此相加或扣除所得到的)的相应比值之间的不一致性来校验。

* 原文GG系OG之误。——译注

据Spohn^[36], SP是熟料处于不平衡条件下冷却CaO可结合的最大量(质量%)。2.8S+1.1A-C=O连接了C-A-S平面中的C₃S和(C₂A), 并称为Wetzel线^[43]①。在C-A-S-F空间中, 2.8S+1.1A+0.7F-C=O平面包含C₃S, (C₂A)和C₄AF(这里用C₂A+C₂F的量来表示)。Kühl^[44,45]规定了标准石灰率($K_{s,I}$)为(熟料或生料的)CaO:SP比值。据Lea和Parker^[37]提出, LP是熟料在不平衡冷却条件下可结合的CaO的最大量。在C-A-S-F空间中, 2.8S+1.18A+0.65F-C=0面包含C₃S, 在1470°C的不变点Z和C₄AF(与F结合的CaO为4CaO-1.18Al₂O₃), 在含有CaO≤LP的成分中的游离CaO是不平衡的。CaO:LP比值称为石灰饱和系数(LSF), 亦称为修正标准石灰率($K_{s,II}$)。

Spohn等^[23]指出在熟料中MgO的结合约可达2%(熟料中的质量%), 一般, 每1%MgO放出0.75%CaO。在大多数情况下, 其含量超过2%, 并不影响CaO的结合。由于这一原因, 这些作者提出, 在MgO≤2%或MgO≥2%时, $K_{s,III}$ 分别为(CaO-0.75MgO):LP或(CaO-1.5):LP比值。

Christensen^[46]得到一个非常类似于LSF的表达式, 该式根据C-A-S-F-M系统中相的关系, 校正了MgO的影响(MgO量不超过2%):

$$LSF I = \frac{CaO - 0.77MgO}{2.8S + 1.18A + 0.66F} \quad (\text{无因次}) \quad (12)$$

3.2.2 硫酸盐率。近来, Osbaeck^[42]根据Pollit和Brown的研究结果^[47]推荐了确定熟料总碱量中可溶碱部分的硫酸盐率。

3.2.3 据Bogue^[38]公式计算所得的潜在化合物组成与显微镜或X射线衍射所测得的熟料矿物组成是不一致的, 其原因现已清楚。计算的C₃S和C₂S含量, 前者高于阿利特, 而后者低于贝利特^[23,48,49,50]。但是, Bogue公式是一个简单和不容忽视的有实用性的依据。因此, Hansen^[51]提出铝酸盐计算修正为C₃A_{0.9}F_{0.1}; 铁铝酸盐修正为C₂A_{0.54}F_{0.46}^[52,53,54]。

Bucchi和Buzzetti^[55]对用SM, TM和CM表示潜在化合物组成作出了解释。

3.3 化学成分和反应性

少量化合物的影响在6和7章中讨论。

3.3.1 随着生料石灰饱和程度的增加, 被酸性氧化物颗粒在空间“配位”的CaCO₃颗粒也增加, 因而在低于1300°C左右的各个温度下, 在单位时间内扩散到这些酸性氧化物中的CaO(占总的CaO的质量百分数减少, 所有表示易烧性和反应性的函数 $\varphi=f(t, \theta)$ 和 $\alpha=f(t, \theta)$ 的数值也减小。

反之, 随着液相的出现(高于1300°C左右), 以固体存在的CaO的量对液相中溶解过程的动力学只有很少的影响(其他条件不变)。函数 $\alpha=f(t, \theta)$ 和生料CaO_f=f(t, θ)的曲线, 只是在石灰饱和程度上有差别, 在约1300°C和1400°C间它们近似于平行, 并在纵坐标上彼此相差一定的距离, 等于(对于CaO_f而言)或大致比例于(对于α函数言)液相出现的温度和时间下(t_i, θ_i)所存在的游离CaO的差值。Heilmann^[56]、Tropov和Luginina^[57]、Pfrunder和Wickert^[41]、Blaise等^[12]文中的数据和计算, 已证

① 这根线与C₃S和Z点(Z点是1470°C液相、CaO、C₃S和C₃A的不变点, 其成分为54.8%CaO, 22.7%Al₂O₃, 6%SiO₂, 16.5%Fe₂O₃)的连线相近(但不重合)。

明了这种趋势。Mussnug^[15]、Ludwig和Ruckensteiner^[19]、Kock等^[17]即使各自作出的方程式也表明,当石灰饱和程度增加时, CaO_f 增加(对于给定的 t_i , θ_i) 或使 $\text{CaO}_f \leq 2\%$ 的时间 θ_f 增加。因此,高于1300°C时,该参数的升高决定了易烧性的降低,实际上这并不影响反应性。

3.3.2 当存在液相时,石灰吸收过程明显地受到液相数量成分和性质的影响。在 C-A-S-F 系统中,于1338°C时(在MgO饱和和下于1301°C)出现的液相A:F=1.23(在MgO饱和和下为1.63)^[58]。因此对于生料中起最初熔剂作用的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的系数值各为 $\text{TM} < 1.23$ (< 1.63) 或 $\text{TM} > 1.23$ (> 1.63)。当SM相同时,液相量在 $\text{TM} = 1.23$ ($= 1.63$) 时最大;当TM相同时,液相量随着SM的减小而增加^①。在恒定的温度下,液相粘度随A:F比的减小而降低,相应地使溶解过程的速率增加^[60]。

这些情况以及第六章的其它试验解释了为什么硅酸率增高时(当 K_{si} , TM和其它条件不变时),生料的反应性越来越变坏^[4,15,61]^②。但是TM变化的影响的推论与Mussnug^[15]和Lehemann等^[8]的研究结果很不一致。然而可以看出这样一点,当其他条件不变时, TM在1.3至1.6之间的生料几乎通常可以判断为最易烧的。

4. 颗粒大小

4.1 粘土质矿物结构的破坏, CaCO_3 分解

4.1.1 这两个过程均按一次反应进行并受该类反应的速率所支配。许多作者的研究^[62,63,64,65,66,67]表明,在生料通常具有的颗粒大小范围内,分解一个 CaCO_3 颗粒所需的时间是颗粒直径的线性函数。

4.1.2 单位质量的粘土质矿物(具有狭粒级间隔的近似球形的颗粒)等温破坏所需的时间 θ'_M , 几乎与这些颗粒的比表面积 S'_M 的倒数成比例

$$\theta'_M \simeq \frac{K'}{S'_M} \quad (\text{s} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (13)$$

式中 K' 是在恒定的温度和活化能下的常数 ($\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

4.1.3 同样,当 CaCO_3 分解速率高于CaO在酸性氧化物中扩散速率的阶段,单位质量的 CaCO_3 颗粒(具有狭粒级间隔的似球形颗粒)分解所需的时间,亦可用^[13]式类型的函数来表示(但 K' 值的数值不同)。这种情况发生在从游离CaO最初出现的温度直到 CaCO_3 完全消失的温度 ($\leq t_2$)。低于前者温度时,早期碳酸钙分解所形成的CaO与 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 反应(不存在游离CaO);在这一阶段的过程中,分解时间则由CaO在酸性固相中的扩散速率控制。

4.2 固相之间的反应

4.2.1 在主要氧化物之间的二元扩散的简单过程中,物质转移的方向遵循Dekeyser法则^[68]:

- ① Dahl^[22]的方程式是根据在1338°C的液相组成,其A:F=1.38^[59],而不是1.23(或在MgO饱和时为1.63)。这些差异并不改变上述论断。
- ② Mussnug^[15]指出,对于恒定的 t_i 和 θ_i 来说,函数 $\text{CaO}_f = f(\text{KS})$ ($\text{KS} = \text{S:A}$ 硅酸率)随KS呈线性增加。当 $\text{CaO}_f = f(\text{SM})$ 的角系数以 $\text{TM} + 1/\text{TM}$ 相乘时, $\text{CaO}_f = f(\text{SM})$ 与 $\text{CaO}_f = f(\text{KS})$ 一致。