

4

1988

武漢工業大學譯叢

目录摘要

粉煤灰在钢纤维增强混凝土中的应用…毕志昂

锂盐用作耐火混凝土的速凝剂——化学

性能与凝结时间的关系……徐 峰

镁氧高铁水泥……冯培植

混凝土的碳化及预测……彭小芹

氟硬石膏—水泥凝结时间调节剂……韦 贤

颗粒状磷半水合物在水泥生产中

的应用……韦 贤

波特兰水泥水化动力学定量描述模型…赵 愚

抑制碱—骨料膨胀的沸石水泥……水中和

用氧化铬作矿化剂可生产活性贝

利特水泥……潘一舟

工业废弃物作为混凝土用材料的应用…刘 耀

高T_c陶瓷超导体的发展……唐 坚

空心陶瓷纤维的制备……罗其烈

柴油发动机的微晶玻璃零件……何其挺

一种独特的能源……杜卫东

回转窑和冷却机的机械检查和维护……张 云

静态破碎剂的破碎施工……王聪志

Wuhan Gongye Daxue

Yicong

第九卷

第四期

总第四十七

目 录

粉煤灰在钢纤维增强混凝土中的应用·····	毕志昂 译(1)
锂盐用作耐火砼的速凝剂——化学性能与凝结时间的关系·····	徐 峰 译(10)
镁氧高铁水泥·····	冯培植 译(15)
混凝土的碳化及预测·····	彭小芹 译(19)
氟硬石膏—水泥凝结时间调节剂·····	韦 贤 译(27)
颗粒状磷半水合物在水泥生产中的应用·····	韦 贤 译(29)
波特兰水泥水化动力学定量描述模型·····	赵 愚 译(32)
抑制碱—骨料膨胀的沸石水泥·····	水中和 译(39)
用氧化铬作矿化剂可生产活性贝利特水泥·····	潘一舟 译(42)
工业废弃物作为混凝土用材料的应用·····	刘 震 译(46)
高 T_c 陶瓷超导体的发展·····	唐 坚 译(53)
空心陶瓷纤维的制备·····	罗其烈 译(60)
柴油发动机的微晶玻璃零件·····	何其捷 译(63)
新型FRP—纤维增强的CP树脂·····	刘 静 译(66)
石灰浆生产线·····	邓国英 译(72)
一种独特的能源·····	杜卫东 译(76)
垃圾和废水污泥的低费用可控堆肥处理·····	郑士福 译(78)
先进的生产计划方法在水泥厂中的应用·····	董 攀 译(83)
回转窑和冷却机的机械检查和维护·····	张 云 译(89)
混凝土框架的简化非线性分析·····	谢 汉 唐敦立 译(94)
静态破碎剂的破碎施工·····	王聪志 译(99)
山坡失稳预测探讨—Saint-Etienne-de-Tinée的La Clapière滑坡·····	巴惠鹏 译(108)
采矿回填工程胶结料BB25·····	华 凡 译(110)
科技文摘·····	(116)

粉煤灰在钢纤维增强混凝土中的应用

Ziad Bayasi等 著 毕志昂 译

摘要: 采用试验方法研究了粉煤灰取代水泥对钢纤维增强混凝土新鲜拌合料和硬化材料性能的影响。对于用粉煤灰取代0%、20%、30%和40%水泥的纤维拌合料,运用坍落度、侧坍落度(圆)锥体试验方法,以及主观方法评估了新鲜拌合料的和易性。不同的混凝土在28天龄期也各自形成了抗压和抗弯荷载—应变曲线,测定了抗压强度随时间的发展(直到28天龄期)。此外确定了本研究采用的纤维混凝土,以取得优良的新鲜拌合料和硬化材料性能、粉煤灰—胶凝材料的最佳比值范围。

为了充分利用纤维增强技术,应注意解决纤维分散和新鲜纤维拌合料的和易性问题。掺加纤维使新鲜拌合料的和易性降低,特别是高长径比的纤维更为明显。在新鲜拌合料中,高长径比钢纤维的体积百分比含量较大也会对其均匀分散产生不利影响。

采用粉煤灰能够有效地克服纤维分散较难和新鲜拌合料和易性较差的问题,并且提高了硬化状态时混凝土的某些材料性能。它是一种能把特性赋予混凝土的矿物外加剂。

粉煤灰应用于纤维混凝土,还能改善下述材料性能:

- (a) 粉煤灰在不损害和易性的情况下减水,并有助于增强纤维混凝土强度。
- (b) 粉煤灰使纤维能较好地被覆盖并改善纤维和基体界面粘结,提高了复合材料在荷载和环境影响下的性能。
- (c) 粉煤灰增加了防护毛细孔的比例,提高了材料的临界饱和度,降低了材料的冻胀,提高了混凝土的冻融耐久性。
- (d) 粉煤灰同样能够有效地减少由于混凝土碱—骨料反应引起的膨胀,降低了水化热和提高抗硫酸盐性能,减少纤维混凝土的泌水性。
- (e) 粉煤灰应用于混凝土中产生了一定的经济效果,并找到了一种利用粉煤灰的途径。

为了充分获得粉煤灰应用于纤维混凝土的上述优势,应考虑采取以下一些措施:

- (a) 粉煤灰的存在减少了纤维混凝土的含气量,因此掺粉煤灰的纤维混凝土需要较多的加气剂。加气剂的增加量取决于粉煤灰的含碳量。
- (b) 与不掺粉煤灰的纤维混凝土相比,掺粉煤灰的纤维混凝土凝结和水化速率较慢,反应速率对于温度的变化更为明显,需要更好的养护条件(温度和湿度)。
- (c) 粉煤灰化学和物理性能的变化要比波特兰水泥大,因而要考虑这种变化对最终制品—粉煤灰纤维混凝土性能的影响。

试验过程

用粉煤灰以不同百分比取代波特兰水泥配制了各种钢纤维增强混凝土拌合料, 所有拌合料的水—胶凝材料之比为0.42 (胶凝材料包括水泥和粉煤灰) “骨料—胶凝材料之比为4; 砂—卵石之比为1.0; 最大骨料尺寸为3/4英寸。所有拌合料中的超塑化剂—胶凝材料之比为1.5%。钢纤维所占的体积百分比为2%。钢纤维为圆直形、长度为2英寸、直径为0.035英寸、长径比为57。本文研究了用粉煤灰等量取代0%、20%、30%和40%波特兰水泥的四种不同的拌和料。

拌合料所采用的水泥为I型波特兰水泥, 超塑化剂为Daracem100(W.R. Grace产品), 这种超塑化剂能够保证在配制和浇筑钢纤维混凝土时需较长时间发挥作用。掺入拌合料的灰为F级粉煤灰, 它是取自于兰辛市水电局的Eckert电厂。这种粉煤灰的化学和物理性能示于表1。

试验用粉煤灰的主要化学和物理性能化学成份%

表1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	C
47.0	22.1	23.4	1.1	2.6	0.7	2.0	4.3

级配							
筛网尺寸 (μm)	600	74	45	20	10	5	比重
过筛量 (%)	100	92	84	63	36	17	2.245

采用自落式搅拌机按下述程序配制钢纤维增强混凝土:

- (1) 把全部沙和卵石加入搅拌机。
- (2) 开启搅拌机并加入1/3的水—超塑化剂混合液。
- (3) 用4分钟时间把另外1/3的水—超塑化剂混合液与一半胶凝材料 (水泥+粉煤灰) 共同加入搅拌机。
- (4) 为防止纤维积聚在拌合料上, 应逐步加入纤维 (最好通过开口尺寸为1.5×1.5英寸的金属丝网筛)。加纤维一般需要5分钟。
- (5) 用3分钟以上的时间, 把剩余的水—超塑化剂混合液和胶凝材料加入。
- (6) 继续搅拌约3分钟, 直到获得均匀的拌合料, 然后停止搅拌3分钟, 再接着搅拌2分钟。

搅拌完后, 采用坍落度和倒坍落度锥体试验方法测定新鲜拌合料的和易性。采用主观方法评估了混凝土的和易性和纤维分散度。坍落度是测定混凝土和易性的常用方法。但是当混凝土中存在钢纤维和粉煤灰时, 坍落度试验结果往往没有反应出振动时拌合料的流动度。在施工时通常用振动作用使纤维拌合料密实。倒坍落度锥体试验方法看来似乎更适合于掺粉煤灰的纤维拌合料。本技术 (见图1) 是以采取内部振动将新鲜拌合料填满倒坍落度锥体和排空所需的时间, 作为新鲜拌合料和易性的量度。倒坍落度锥体试验所需的时间较少, 表明拌合料的和易性较好。

- 1: 与坍落度模子底脚接触的固定夹
- 2: 坍落度模子
- 3: 中心开孔的支承胶合板
- 4: 粘在支承胶合板上的木块以使坍落度圆锥体处于中心位置
- 5: 底座

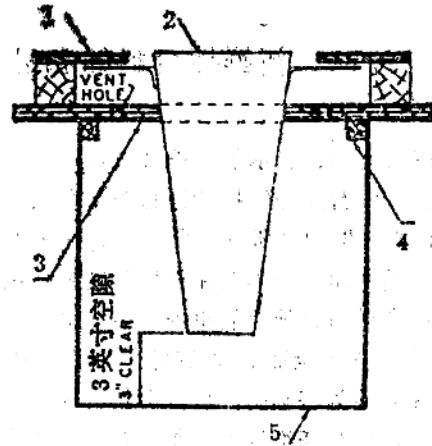
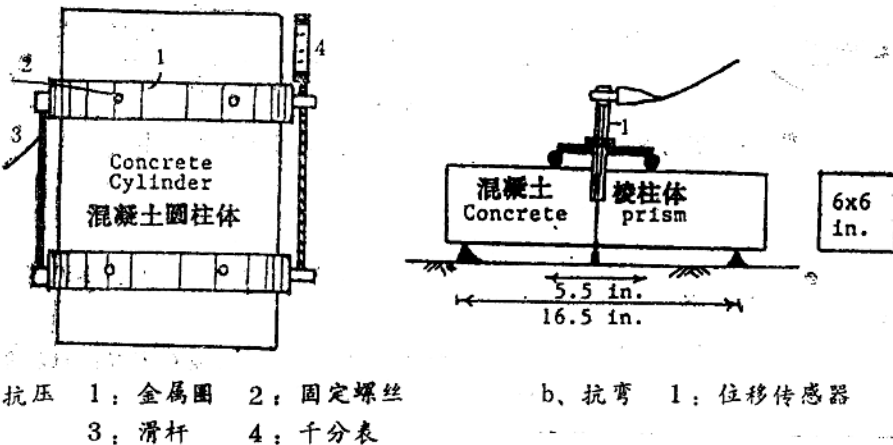


图1 倒坍落度锥体试验设备

此外,新鲜拌合料的和易性和纤维分散度也根据配制者的判断进行主观评估。把这些性能划分为好、一般和差三个等级。采用主观评估方法的理由是因为:(1)只用坍落度和倒坍落度试验表示纤维混凝土的可灌注性以及易抹面性是不够的;(2)缺乏任何合适的评估纤维拌合料中纤维分散度的方法;(3)极需了解新鲜拌合料和易性和纤维分散度在决定硬化材料性能方面所起的作用。

在新鲜拌合料试验以后,按ASTM混凝土试件成型工艺使用振动台成型了六件6×12英寸圆柱体试件和三件6×6×18英寸棱柱形试件。所有试件成型后用塑料薄膜覆盖,24小时后拆膜,然后进行7天74°F(23℃)和相对湿度为100%的湿养护。然后,试件在74°F(23℃)和相对湿度为65%的环境中养护。分别在1天、7天和28天龄期,进行了抗压强度和抗弯曲试验。在28天龄期进行抗压强度试验时,还用力学压缩计见图2a监测了初始和后期峰值范围纤维混凝土完整的应力—应变特性曲线。在抗弯试验时,用位移传感器(见图2b)监测了总荷载和支点荷载之间挠度的完整特性曲线。在试验中用液压式压力机进行了加载。



- a、抗压 1: 金属圈 2: 固定螺丝
3: 滑杆 4: 千分表

- b、抗弯 1: 位移传感器

图2 抗压和抗弯试验装置和仪器

新鲜拌合料的和易性工作度和纤维分散度

图3.a、3.b表示了用粉煤灰以不同百分比取代水泥的新鲜拌合料坍落度和倒坍落度锥体试验,以新鲜纤维拌合料的坍落度测试混凝土在静止状态(无振动)时和易性。

值得一提的是所有拌合料的倒坍落度锥体试验时间都在容许的10-40秒限制值内。

如前所述,坍落度和倒坍落度锥体试验都不能达到全面衡量纤维混凝土和易性的目的。拌合料的这种性能也受到诸如可浇注性及易抹面性等因素的影响。为了对纤维拌合料和易性作出全面的评估而产生了主观评估方法,这种方法是以观察可浇注性、密实度和易抹面性为基础的。把拌合料的和易性度划分为好、一般和差三种。这种主观评估要始终如一地由在纤维混凝土领域有足够实验基础知识的人来作出。对不同粉煤灰掺量的纤维拌合料的和易性所作出的主观评估示于图3.c。从图3可以得出结论:在本试验中使用的钢纤维增强混凝土拌合料,在使用20%—30%的粉煤灰代替水泥的条件下,可以得到混凝土拌合料的最佳和易性。和易性之改善,可归于采用粉煤灰可使水化速度降低,这就可留下众多的自由水(特别在振动的情况下,可释放出被粉煤灰微细颗粒所吸收的水),还归因于粉煤灰颗粒的细度,这两者都促进新鲜拌合料的流动性。较高的粉煤灰含量还可以改善新鲜拌合料的易抹面性,这是由于粉煤灰颗粒的细度,可产生出更光滑的表面。

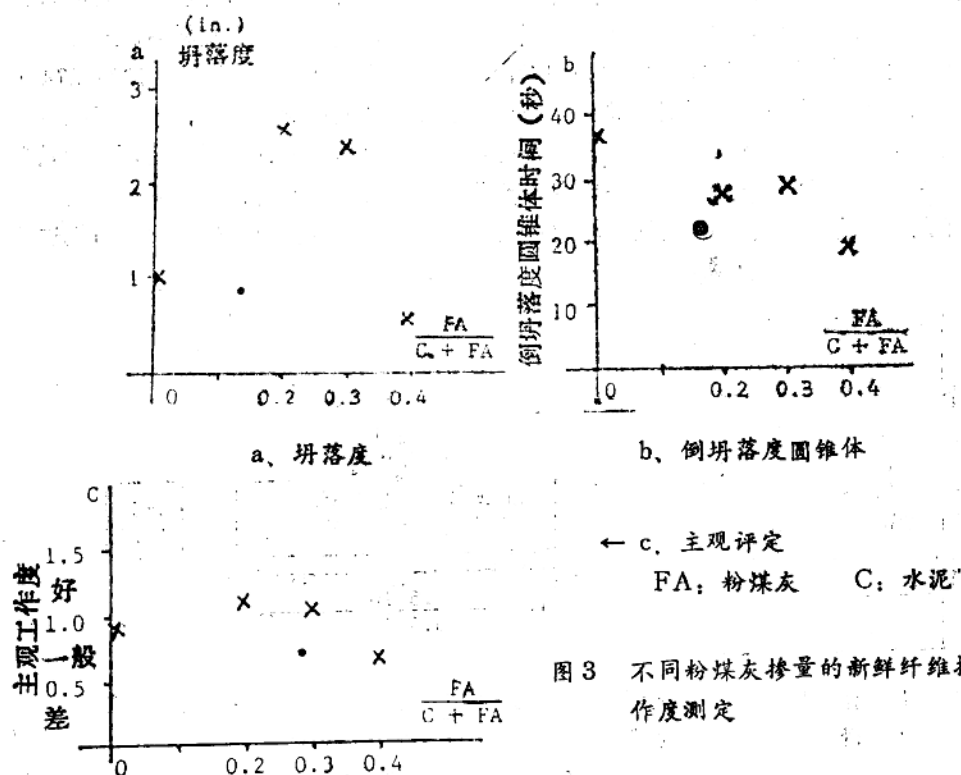


图3 不同粉煤灰掺量的新鲜纤维拌合料工作度测定

就本研究的特定拌合料的分散度而论,除不掺粉煤灰的拌合料外,所有其它拌合料都呈现出能均匀分散钢纤维的优良性能。通过增加浆体体积(当等量取代水泥时由于粉煤灰的低比重),粉煤灰在分散纤维方面或许是有效的;而且粉煤灰也能为更好的覆盖纤维创造条件(由于粉煤灰的细度和低比重)。

硬化材料的力学性能

从28天龄期横截面为 6×6 英寸试样,总跨度为16.5英寸四点荷载试验获得的完整抗弯荷载—挠度特性曲线(在荷载点测得的应变)示于图4。用粉煤灰取代0%、20%、30%和40%水泥的纤维混凝土试验结果,分别示于图4a、4b、4c和4d。图5a对不同粉煤灰掺量的钢纤维增强混凝土拌合料的平均抗弯荷载—挠度特性曲线作了比较,此图中的每条曲线是图4所示的各种混凝土三条特性曲线的平均值。用图5a所示试验数据形成了有关粉煤灰掺量对钢纤维混凝土产生第一条裂纹、极限抗弯荷载、变形、能量吸收能力和韧性影响的图5b至5e。假定当抗弯荷载—变形特性曲线偏离线性状态时产生了抗弯裂纹。示于图5b的能量

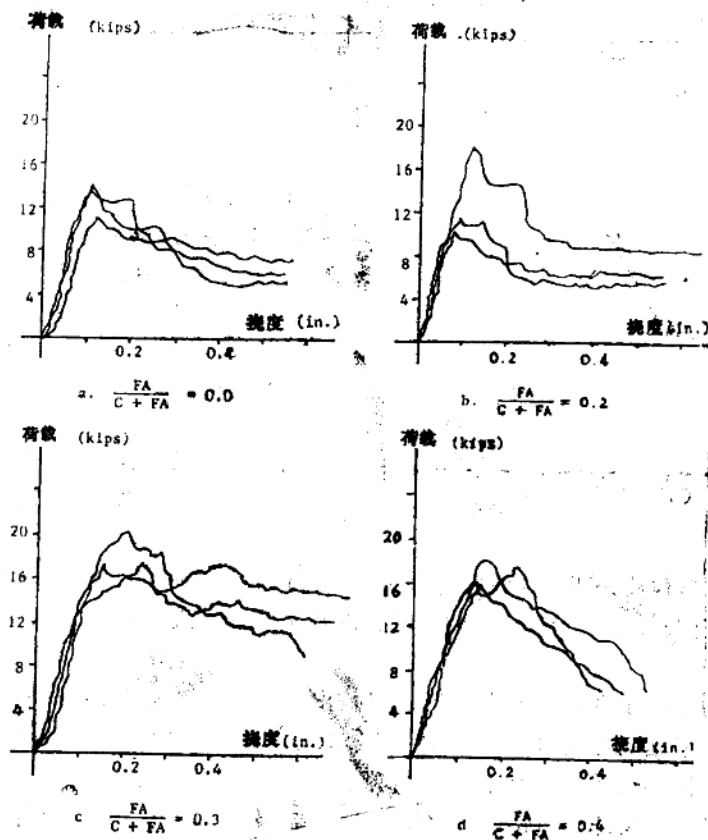


图4 具有不同粉煤灰—胶凝材料比值 ($\frac{FA}{C+FA} = 0, 0.2, 0.3$ 和 0.4)

纤维混凝土的抗弯荷载—挠度曲线

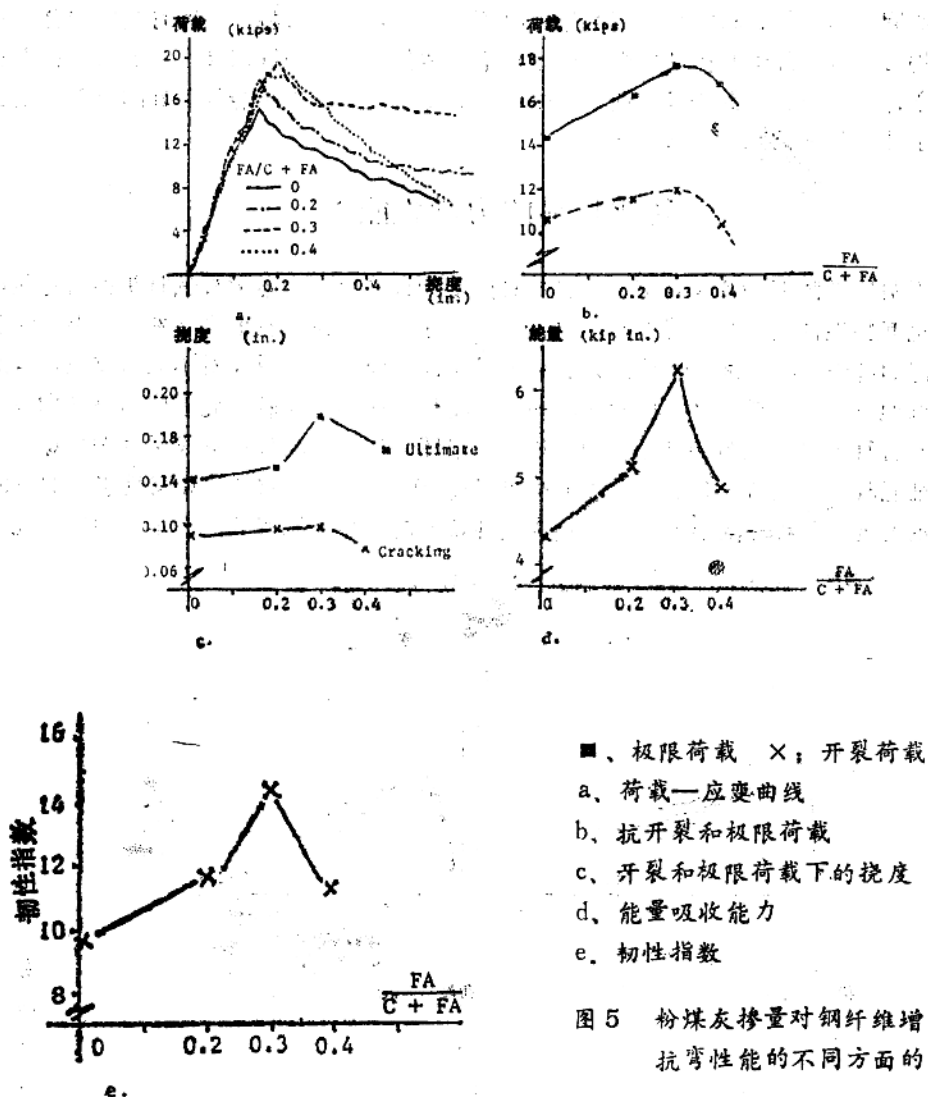


图5 粉煤灰掺量对钢纤维增强混凝土抗弯性能的不同方面的影响

吸收能力是在抗弯荷载—变形曲线之下直到5.5倍于开裂变形的区域。最后，通过划分抗弯—变形曲线直到5.5倍于开裂变形的区域，以及至开裂变形的区域而获得图5e所示的韧性值。

从示于图4和图5的试验结果来看，可以得出结论：当用粉煤灰取代30%的水泥时，本研究采用钢纤维增强混凝土的所有抗弯性能（特别是后期峰值时的性能和能量吸收能力）均要优于粉煤灰掺量低于或高于此条件的纤维混凝土。这些或许是由于应用粉煤灰后，新鲜拌合料的和易性以及纤维和胶凝材料基体的粘结得到了改善。但是由于高粉煤灰掺量对纤维分散度（因振动时拌合料流动性增加引起）和混凝土强度影响的反作用，这些改善在粉煤灰—胶凝材料之比为0.4时就显得不太重要了。

图6a至6d表示28天龄期时用粉煤灰取代不同掺量水泥的钢纤维增强混凝土试件的抗压应力—应变特性曲线。图7a所示的是以图6所示试验结果为基础的平均应力—应变特性曲

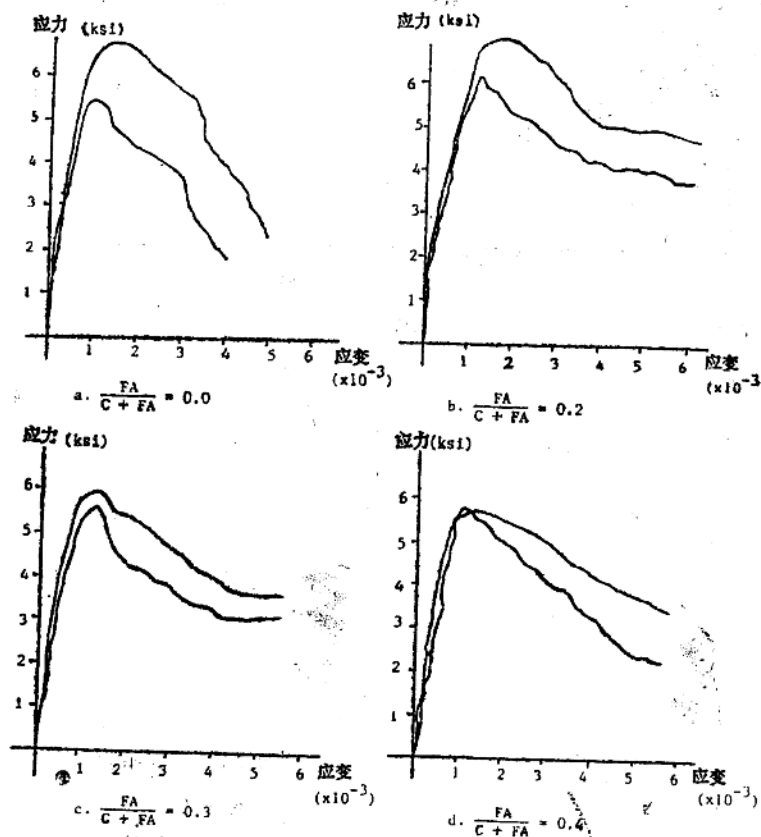


图6 不同粉煤灰掺量 ($\frac{FA}{FA+C} = 0, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 的纤维混凝土

抗压应力—应变曲线

线。图7a中的每条曲线是二件相同混凝土圆柱体试件的抗压试验结果的平均。

从示于图7试验结果可以得出结论：本研究的钢纤维增强混凝土拌合料中，用粉煤灰取代大约20%的水泥已经获得与强度和能量吸收能力相关的最佳结果。最佳粉煤灰掺量的纤维拌合料显示出其抗压强度和能量吸收分别要比不掺粉煤灰的拌合料提高6%和53%。这些结果也显示出用粉煤灰部分取代水泥（直至一定范围），将有助于提高钢纤维增强混凝土的效力这一事实。粉煤灰的这种效应可归因于其改善了新鲜拌合料的纤维—基体界面的粘结及其和易性。

用粉煤灰以不同百分比取代水泥的钢纤维增强混凝土抗压强度的发展示于图8a。图8b概括了不同粉煤灰掺量的纤维混凝土与不掺粉煤灰纤维混凝土抗压强度的比值随龄期的变化。从图8b可以得出结论：在所有龄期中，用粉煤灰取代20%水泥的纤维混凝土的抗压强度都要高于不掺粉煤灰的纤维混凝土。用粉煤灰取代30或40%水泥的纤维混凝土，其抗压强度有低于不掺粉煤灰纤维混凝土的趋势，特别是在早期更为明显。粉煤灰的这种反作用有随龄期增长而消失的趋势。

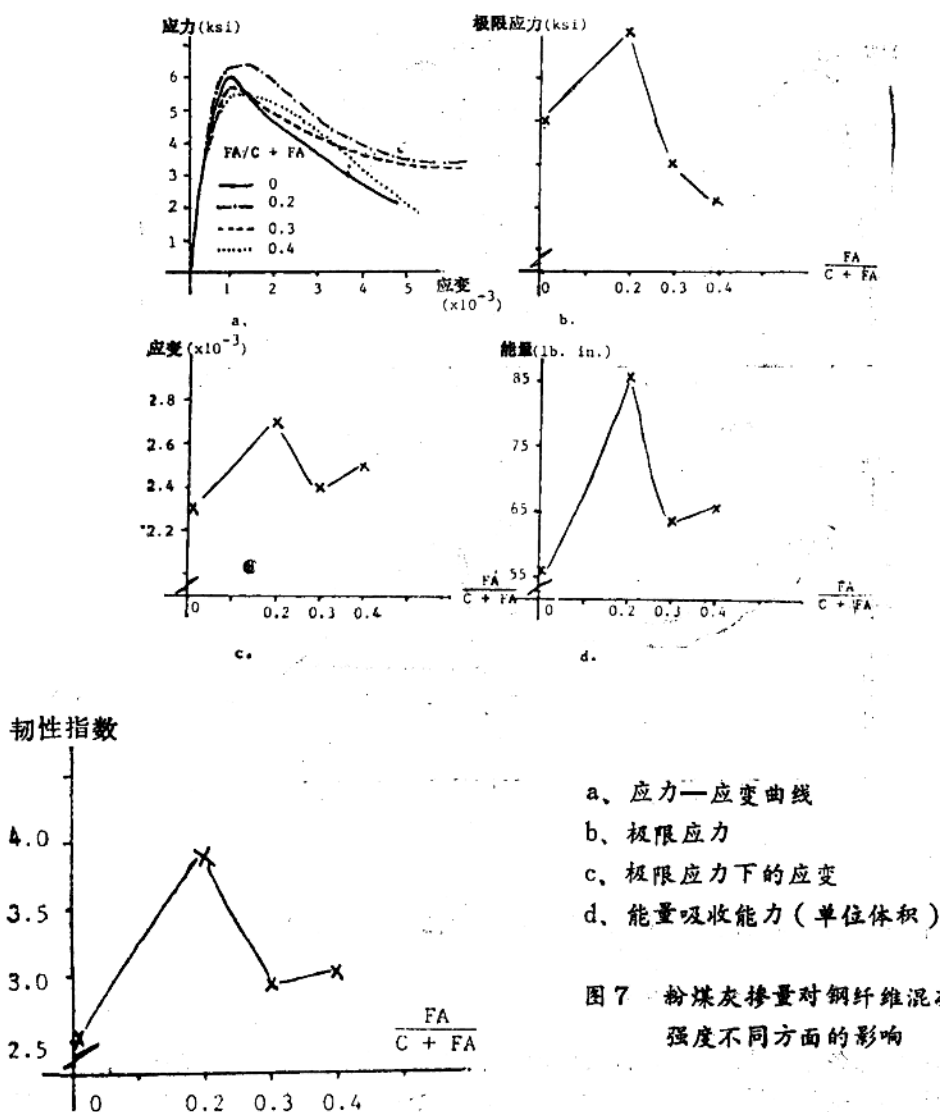


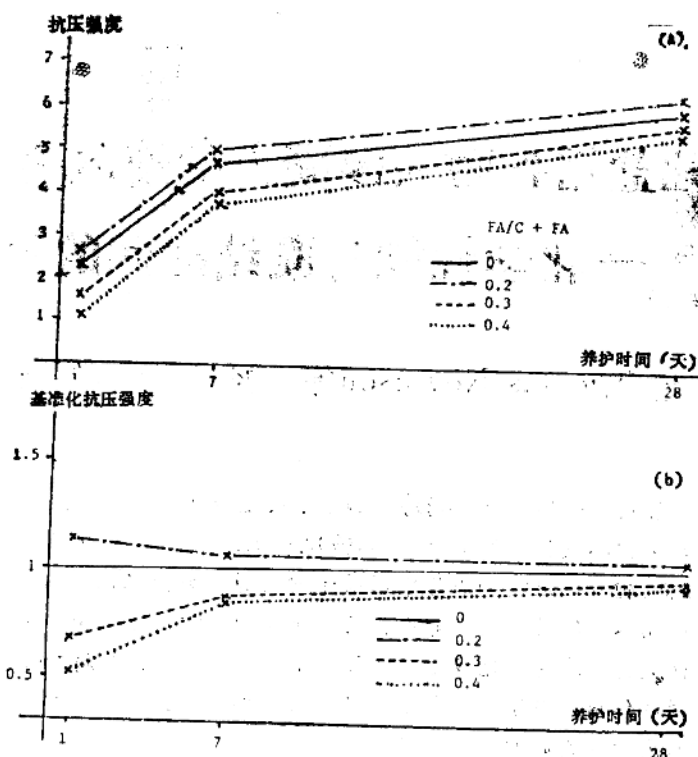
图7 粉煤灰掺量对钢纤维混凝土抗压强度不同方面的影响

概要和结论

本试验研究评估了粉煤灰部分取代水泥对钢纤维增强混凝土新鲜拌合料和硬化材料性能的影响。从水灰比为0.42, 掺有2%体积百分比(长径比为7的圆直形钢纤维)的钢纤维拌合料的这些试验结果中可以总结出:

(a) 本研究采用的拌合料中, 用粉煤灰取代20至30%水泥所产生的拌合料的和易性比粉煤灰掺量不在此范围内的要好。

(b) 混凝土28天龄期抗弯开裂、极限荷载和相应的(弯曲变形)、抗弯能量吸收能力和韧性, 有随拌合料中粉煤灰掺量的增加(直至粉煤灰—胶凝材料比值为0.3)而提高的趋势。在这个粉煤灰—胶凝材料比值范围, 纤维混凝土拌合料的抗开裂、极限荷载和能量吸收能力分别是12%, 22%和46%, 高于不掺粉煤灰纤维混凝土的相应数值。但是粉煤灰



a. 抗压强度随时间的发展 b. 以不掺粉煤灰纤维混凝土为基准的抗压强度

图8 不同粉煤灰掺量 ($\frac{FA}{C+FA} = 0, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 的钢纤维增强混凝土抗压强度的发展

一胶凝材料比值从0.3增至0.4时,对纤维材料的所有抗弯性能产生不利的影响。

(c) 本研究采用的钢纤维增强混凝土拌合料的28天龄期抗压强度和能量吸收能力,有随粉煤灰掺量增加(直至粉煤灰—胶凝材料之比为0.2)而提高的趋势。这些粉煤灰掺量的纤维混凝土拌合料的抗压强度和能量吸收能力分别比不掺粉煤灰的混凝土提高6%和53%。粉煤灰—胶凝材料比值等于0.3,特别是等于0.4时不能取得粉煤灰—胶凝材料比值为0.2时获得的优良抗压性能。

(d) 本研究的粉煤灰—胶凝材料比值为0.2的钢纤维增强混凝土拌合料,其1天、7天和28天龄期的抗压强度要高于不掺粉煤灰的纤维混凝土拌合料。粉煤灰—胶凝材料比值为0.3,特别是0.4时的纤维混凝土,其早期抗压强度明显低于不掺粉煤灰的纤维混凝土。但是,粉煤灰的这些影响随龄期增长而消失。

纤维材料性能的改善是由粉煤灰部分取代水泥(直至一定范围)引起的。这或许可归因于粉煤灰的存在改善了纤维拌合料的和易性、纤维分散度和纤维—基体界面的粘结性能。本研究采用的纤维拌合料中的粉煤灰—胶凝材料比值在0.2至0.3范围的混凝土,似乎可达到最优良的新鲜拌合料和硬化材料的性能。

译自:1982年10月在美国华盛顿召开的第八届国际灰渣利用讨论会论文集

张振山 校

锂盐用作耐火混凝土的速凝剂

—化学性能与凝结时间的关系

[美] Thomas Noviusou等 著 徐峰 译

提要：锂盐用作高铝(80~90%)矾和砂浆的速凝剂已有报导，但据测定，锂盐也可用作含大量二氧化硅的中等铝(40%)矾的速凝剂。速凝反应速度与拌合水中锂盐的pH值、锂盐的浓度和锂盐中阴离子的类型有关。正确选择锂盐和浓度可使矾快速凝结而不损坏其质量。非卤化物锂盐可能优于氯化钙和其它卤化物速凝剂。据发现氯化钙和其它卤化物速凝剂对矾中的钢筋有较强的腐蚀性。由于锂盐相当于催化剂的作用并引起水泥成分的水化而不参与反应的化学计量，因而极少量的盐就可以用于加速矾的凝结反应。

本研究证明砂浆和矾的速凝是拌合水中锂盐的pH值、拌合水中锂盐的浓度和与锂盐有关的化学基或阴离子类型的函数。并不是所有的锂盐都是有效的速凝剂，有些锂盐凝结太快。这些化学研究的实际重要性在于锂外加剂可设计用于控制凝结反应。如果锂盐引起矾内凝或由于快速水化而使其质量不良，则锂盐速凝剂的实用性极小。

方 法

为了研究锂化合物的这些重要性能，我们设计了几个实验把凝结时间作为锂盐溶液的pH值，溶液中锂盐的浓度和锂盐中阴离子的化学性质的函数来研究。

1. 按水泥、骨料拌合物的重量计为1.0、0.5、0.1%研究有不同阴离子的锂盐作速凝剂。
2. 把相似的钾、钠、铯盐和按重量计为1%和按水溶液计为1%的锂盐进行比较。
3. 测量了每种盐1%溶液的pH值，数据按凝结时间与溶液pH值的函数关系画出曲线。
4. 阴离子按化学特性大致分组并导出曲线的方程。

使用各锂盐重量百分比浓度而不是以分子量计算，因为在实验中以重量计的氧化钙和氧化铝百分比保持不变。使用每种锂盐的分子量很难找出凝结时间与浓度数据的相互关系。

实 验

用750克含铝矾土作为细骨料(成分如下述)的高铝水泥和375克水制备砂浆拌合物, 锂盐用量为0.75克(0.1%外加剂), 3.75克(0.5%外加剂)和7.50克(1%外加剂)。

所用的高铝砂浆拌合物组成近似为(包括水泥和铝矾土骨料): 二氧化硅38%, 氧化铝44%, 氧化钙11%, 加上其它碱金属氧化物(主要是氧化钠和氧化钾), 总量为100%。

先计算好拌合水的用量, 将盐溶解在定量的水中以制备成外加剂溶液, 然后把该盐溶液(即外加剂溶液)在机械搅拌情况下缓慢地加进前述经计量的干砂浆混合物中。浇注湿砂浆使之凝结并按下述方法测量凝结时间。

外加剂溶液pH值的测量

各个盐溶液的pH值使用标准pH电极和Orion仪测量。电极在25℃时用pH值为4、7和9的缓冲溶液标定。

凝结时间的测量

确定用修正的美国材料和试验协会(ASTM)波特兰水泥砂浆试验方法C807—75测定凝结时间。在我们修正的方法中, 由于锂盐改性砂浆的凝结时间极快, 故每隔10秒钟而不是10分钟测定试针向硬化砂浆中的沉入深度。

用标准耐火砂浆混合物(含水泥和莫来石)和前述锂盐溶液制备砂浆。将拌合物分两层浇注进黄铜器皿中并按ASTM标准中所述方法捣实, 然后把一个300克的维卡针垂直地降低在砂浆表面并使之靠重力下降(测量试针的沉入深度)。(当进行下一次测量时), 把维卡针抬高并再次下降, 该程序每10秒钟重复一次。当针不再移动时, 确定砂浆已凝结。试验重复三次以得到可靠的标准偏差和统计平均值。

结 果

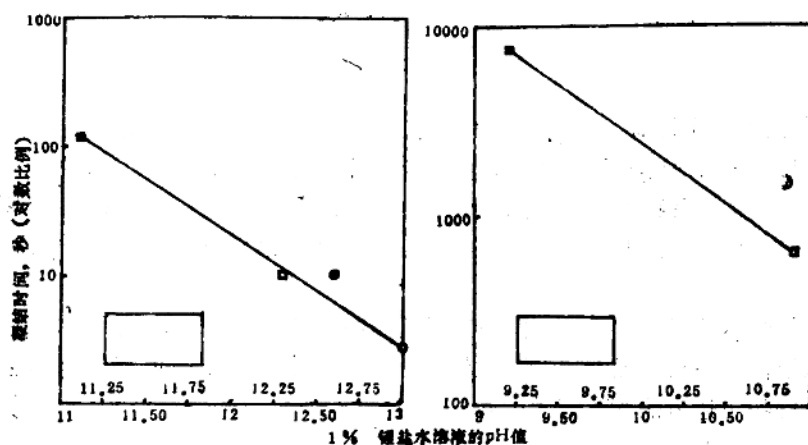
化学基的性能

虽然数据分几种形式画成曲线, 但图1到图4说明高碱盐, 碱性硼酸盐(亚硼酸盐和四硼酸盐)、卤化物盐和中性盐(从氢氧化锂和强酸制得)等几类锂盐的凝结时间和pH值间的关系。表1表明锂盐和其它金属盐中pH和速凝活性间的比较; 表2表明不同锂盐浓度的反应速度; 表3表明阳离子半径和锂及其它金属阳离子水化热的差别。

凝结时间与pH值的函数曲线说明: 数据分散在与几种阴离子相关的线性表达式的三角形中。高碱锂盐——即弱酸盐(碳酸盐、氢氧化物、硫化物)——有负斜率线性的表达式, 象硼酸盐和卤化物盐那样。但三类的斜率是不同的。第四类其他盐类遵循正斜率的直线, 这些盐大部分是由强酸(硝酸、硫酸)形成的中性锂盐。

弱酸盐的线性方程为:

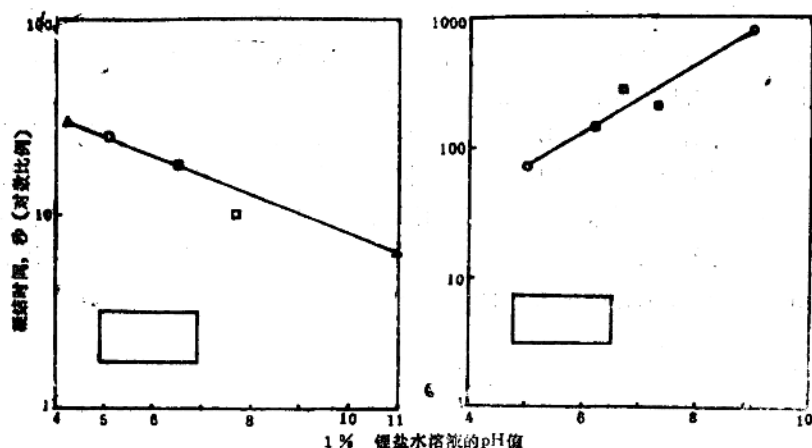
$$t = e^{2.7 - 2.7 \text{pH}}$$



■ 硅酸盐 □ 氢氧化物 ● 硫化物 凝结时间 $t = e^{[27-2(p)]}$

图 1 (左) 硅的凝结时间与碱性锂盐的 pH 的函数关系

图 2 (右) 硅的凝结时间与硼酸盐的 pH 的函数关系



左: ○ 氟酸盐 ■ 氯化物 □ 溴化物 ● 碘化物 右: ● 氯化物硫酸 □ 硫酸盐

图 3 (左) 硅凝结时间与卤化锂 pH 值的函数关系

图 4 (右) 硅凝结时间与中性锂盐 pH 值的函数关系

式中 t 是凝结时间, e 是自然对数底数。

但硼酸盐遵循一个稍有不同的方程:

$$t = e^{2.2 - 1.45 \text{pH}}$$

其主要差别是四硼酸盐, 虽然高碱盐的凝结时间比亚硼酸盐快得多。亚硼酸盐虽然也呈碱性, 但基本上不是速凝剂, 因为有没有这种盐的凝结时间都是 7760 秒。显然, 分子量不是凝结时间的一个因素, 因为活性四硼酸盐的式量为 169.12, 而惰性亚硼酸盐的式量仅为 49.75。我们可以估计到, 如果分子量是重要的话, 则亚硼酸盐是活性的, 而四硼酸盐

速凝剂实验, 锂盐和相关盐中pH值和速凝剂活性的比较 表1

阴离子	0.1m溶液的pH值						
	OH	CO ₃	NO ₃	SO ₄	F	B ₄ O ₇	BO ₂
阳离子							
Li	12.3	11.1	9.4	9.1	9.2	10.9	9.2
Na	12.6	10.5	6.8	6.8	8.7	9.2	10.0
K	12.6	10.3	6.8	6.7	7.2	9.4	—
Mg	9.6	9.5	7.4	7.9	—	—	—
Sr	11.2	9.4	8.3	—	—	—	—
Ba	13.0	10.1	8.9	9.5	9.0	—	10.1
按重量计1%和0.1m溶液时速凝剂活性							
Li	A	A	A	A	A	A	A
Na	A	N	N	N	A	N	N
K	N	N	N	N	N	N	N
Mg	N	N	N	N	X	X	X
Sr	A	N	N	X	X	X	X
Ba	A	N	N	N	N	X	N

注: 短划线表示没有化学试剂;

A=速凝剂; N=非速凝剂;

X=没有化学试剂

是惰性的。

因为位致障碍和硼酸盐性能把锂和与水化机理有关的水分子隔开。硼酸盐的惰性可能比其它盐的惰性更大, 据报道硼酸盐存在于环形聚合状结构中, 可以想象到该结构降低阳离子锂的水化速度。

卤化物盐也呈现某种特性, 卤化物大都遵循如下方程:

$$t = 80e^{-0.23PH}$$

该系列似乎遵循原子量增大的规律, 但氟化物显著地缺位, 似乎是氟硼酸盐占据了它的空间。这可能是由于氟形成共价键, 因为其键能较高, 而其它卤素一般形成离子键。在氟硼酸盐中, 氟加到硼上, 由于四个附着氟的负电性, 硼成为高离子的。

最后, 其他盐似乎遵循下列方程

$$t = 3.6e^{0.8PH}$$

化学家可能认为, 这一组代表从强酸中得到的中性锂盐(例如硝酸, 硫酸盐), 然而

锂盐: 不同浓度时凝结时间的比较 表2

锂盐	拌合水中某种浓度的凝结时间(秒)		
	0.1%	0.5%	1.0%
LiOH	快	快	快
Li ₂ SO ₄	215	快	快
Li ₂ CO ₃	117	快	快
LiNO ₃	148	快	快
LiF	285	223	快
Li ₂ BO ₂	7740	7740	7620
LiB ₃ O ₇	648	405	118
对比	7740	7740	7740

碱金属阳离子的水化数据 表3

参数	锂	钠	钾	铷	铯
晶体半径Å	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
水化物半径Å	3.40	2.76	2.32	2.28	2.28
水化物数目, 近似	25	16	10	—	10
水化能, kcal/mol	123	97	77	70	63

氟化物遵循该方程,它是从一种弱酸得到的。氟可能再一次反常,因为它形成共价键而不是形成离子键的趋势。

动力学或反应速度

对于所研究的每种锂、钾、钠盐,砂浆的凝结时间如表1所示。

锂盐似乎是催化剂,表1中的数据证明,对于许多快凝锂盐速凝剂在浓度为0.1%时凝结时间是可以测量的,但在0.5%时凝结时间缩短,对于几种盐在1.0%时几乎不可测量。相反,许多类似的钠盐和钾盐(即有相同阴离子的盐)在任何浓度下都不是速凝剂。

表2表明小的锂阳离子和大的钠、钾、铯、铷阳离子之间尺寸的差别。因而,因为每个锂原子能够和更多的水分子配位,水化反应更快。表2还表明与其它碱金属阳离子相比。锂阳离子水化热的较大差别(123kcal/mol)。

结 论

我们的结论是:(1)除某些重要的例外外,大部分锂盐是耐火砂浆和砼的速凝剂;(2)由于锂离子半径较小,水化能较高,电子结构较简单,与钠,钾和其它阳离子相比,锂阳离子可能对耐火水泥产品的凝结速度有更大的影响;(3)拌合水中锂盐的pH值是很重要的,由于碱性盐引起的凝结比酸性盐或中性盐更快;(4)锂盐阴离子的化学类别是很重要的,可能是由于阴离子控制水泥组份的锂水化速度。

译自《Acl Materials journal》1988, No. 1

魏发骏 校

(上接第82页)

肥中温度提高对病原菌灭活的影响;但还没有短期堆肥中温度波动影响方面的研究资料。

图4表明用温度反馈控制的25吨垃圾/废水污泥堆体中三个不同点的温度长期变化情况。堆体最冷部分一般是在堆体底部或其覆盖层。正是在这些区域,就温度灭活而言,生物指示体有着生存所最喜爱的环境条件,这也是仔细研究的原因所在。图5表明了整个堆粪期间,在这些较冷区所记录大肠杆菌和粪便磁球菌数目。两个取样点(1和2)在堆体最上方覆盖层的下面,第3点(3)在底部与复盖层的接合部(一般是堆体最冷区)。61天后,所有点的大肠杆菌都低于 10^2 个微生物/克堆料;粪便磁球菌较多,但30天后也低于 10^2 个微生物/克堆料。不能保证堆肥在这一水平上没有细菌的危险性。但普遍承认低于 10^2 个微生物/克堆料的水平,实际上是卫生化了。

结 论

从工程和工艺观点的研究,论证了强制通风静堆系统是垃圾和废水污泥混合堆肥的有效手段。采用在所研究的垃圾范围内,并利用不同控制方式,该工艺总能获得好的产品。

采用可控工艺最终堆肥的细菌质量是:使用堆肥发生疾病的危险处于可接受的低水平。(Water Science & Technology)

译自 Wat. Sci. Tech. Vol. 19. Rio. pp839-845 1987

邹静 校

镁 氧 高 铁 水 泥

[苏] Л.Д.Шахова等 著 冯培植 译

近年来为冶金工业生产了特高铁水泥,可供炼制细分散铁矿精矿时用作烧结料。贝利特、铁酸二钙和可变成分的铁铝酸钙,是它的主要熟料矿物,并且,矿物组成可在较宽的范围变动。

一些冶金厂高炉矿渣流动性和脱硫能力的增加,已开始在炉料中加入含镁的熔剂。

三十年代对在帕多列克水泥厂生产 MgO 含量达10%的波特兰水泥进行的研究表明 MgO 必须化合为中性化合物(尖晶石借硅酸盐),这种化合物可能是铁酸镁。为此,在生料的配料中补加了一些氧化铁。

根据资料,我们进行了熟料组成的选择。

研究过的组成含有 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO$ 五元系统,我们选择的共存范围是 $C_2S-C_2F-C_4AF-MF-MgO$ 在这范围内,氧化硅、铝氧化物的矿物含量是作为获得高铁水泥的必须条件。

生料组成的计算是按公式进行,该公式在组合中存在 MgO 和煅烧后形成铁酸镁时校正过。采取了各种 MgO 含量的石灰石作为生料的组成计算出的熟料化学及矿物成分列于表1。

表 1

组成 编号	氧化物含量%					矿物含量%				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	C_2S	C_2F	C_4AF	MF	MgO
120	7.78	3.49	39.69	44.96	4.07	22.33	55.12	16.60	2.21	3.63
130	8.32	3.76	43.05	40.81	4.03	23.88	41.28	17.82	16.08	0.79
210	12.87	3.61	35.43	39.53	8.55	36.94	18.32	17.18	23.69	3.74
220	12.70	3.70	39.53	35.87	8.06	36.45	9.28	18.08	35.12	0.98
230	12.53	4.02	43.34	32.22	7.42	37.11	1.82	19.13	39.76	2.18
310	16.50	2.87	33.73	30.76	16.11	—	—	—	—	—
320	16.06	3.35	38.55	27.79	14.52	—	—	—	—	—
330	16.34	3.45	41.23	25.99	13.25	—	—	—	—	—
410	4.72	3.34	39.00	32.37	20.37	13.55	39.26	15.89	13.46	17.84
420	7.63	3.17	41.31	28.93	18.86	21.25	30.78	14.61	21.24	12.12
430	8.33	3.87	45.06	25.16	17.58	23.91	2.57	18.42	46.86	8.12