

高纯铝酸钙水泥的生产和性能

Ingo Stinnessen*, Andreas Buhr*, Rainer Kockegey-Lorenz**, Raymond Racher***

* Alcoa World Chemicals, Frankfurt/Main, Germany

** Alcoa World Chemicals, Ludwigshafen, Germany

*** Alcoa World Chemicals, Leetsdale, USA

摘要

本文综述了高纯铝酸钙水泥的生产和使用。尤其关注的是这些水泥对耐火浇注料的沉降和流动行为的影响。使用分散氧化铝，并精心选择水泥的性能，可以克服典型低水泥浇注料原材料例如硅微粉的可变性。

关键词: 铝酸钙水泥，分散剂，分散氧化铝，硅微粉，耐火浇注料，不定形

1 简介

铝酸钙水泥的发展历史悠久，且有很好的文字记载，距今已有150年。Kopanda和MacZura^[1]很好的总结了它的发展。铝酸钙水泥最初发展起来是因为它的耐化学性，而后来的快速发展是因为它的较高的早期强度。有几个铝酸钙水泥在耐火材料上应用的例子（例如坍塌），但是广泛作为耐火材料浇注料的结合剂的应用是在20世纪20年代。随着铝酸钙水泥在耐火材料上的普遍应用，传统40%-50%氧化铝水泥的耐火性能成为了一个局限的因素，为了克服这一缺点，在20世纪50年代中期发展了高纯铝酸钙水泥。这些高纯铝酸钙水泥的普及大大增加了它在用于苛刻耐磨条件下的不定形耐火材料上的使用。尽管铝酸钙水泥在建筑上有很多应用，但它主要应用与不定形耐火材料。

含70%和80%的氧化铝的铝酸钙水泥促进了不定形技术在全世界的发展。然而在20世纪70年代早期，70%铝酸钙水泥成为低水泥浇注料发展的主导水泥。低加水量，自流平，振动和湿式喷射等浇注新技术要求浇注料有复杂的配方，含有许多组分。这些浇注料对水泥性能的要求更加严格了，高纯70%铝酸钙水泥的应用就增加了。在许多苛刻的耐火材料应用中，为了降低配方中CaO的整体含量，CaO和含氧化硅的耐火骨料结合时会产生低熔点相，所以水泥的整体用量在持续减少。

另一种关键的原材料硅微粉的普及在高性能低水泥浇注料的发展中也是一个主要因素。然而这些原材料以细粉的方式加入到浇注料中会导致基质相互作用，因为铝酸钙水泥的水化会受到一些因素的影响，例如pH值和有机污染物的出现。硅微粉的质量会大大影响铝酸钙水泥的水化。随着硅灰等级的种类和数量的增加，硅微粉和水泥之间的相互作用对不定形耐火材料的沉降和流动的控制造成了影响。

2 生产

高纯铝酸钙水泥通常在回转窑中烧结制造，见图1。这与纯度较低的铝酸钙水泥通过熔融途径制造是不同的。美铝世界氧化铝分厂在鹿特丹厂（荷兰）生产高纯铝酸钙水泥。2001年下决心把全球的水泥生产聚集在这个厂，为全球水泥市场提供一致的铝酸钙水泥。鹿特丹厂有先进的生产控制，利用美铝生产系统(APS)确保产品的一致性，以最低的成本价格送给需要的顾客。APS利用专用的材料流动途径，基于从下游过程获取信号，拥有中转储存口，实现管理生产满足顾客的需求^[2]。

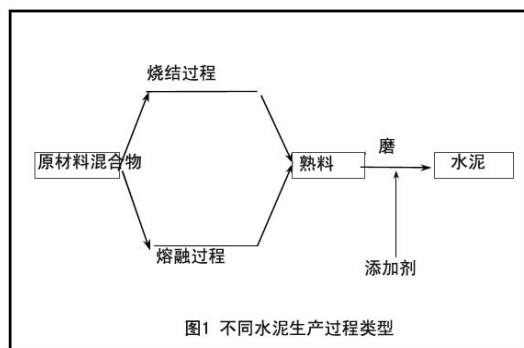


图1 不同水泥生产过程类型

70% 铝酸钙水通常使用高纯原材料制造，例如低硅含石灰化合物和活性氧化铝。当然使用纯度较低的原材料也可以生产70% 铝酸钙水泥，但给料的不一致性会导致成品性能的可变性，依次生产一致的不定形耐火材料也很困难了。

70% 铝酸钙水泥的生产过程表面上很简单。高纯原料被混合，一起研磨，喂入回转窑。原材料很容易被烧结合成水泥熟料。石灰和氧化铝化合物反应生成许多水泥相(图2),主要是CA(一铝酸钙)和CA₂(二铝酸钙)。杂质，尤其是SiO₂, TiO₂和Fe₂O₃ (S, T, F), 会对这些相的量和比例有很显著的影响，依次会导致水泥性能的不一致性。这是因为这些杂质和氧化钙和氧化铝优先反应，一般生成非水合化合物，例如钛酸钙、铝铁钙、铝硅钙，这样就减少了适当的水泥水化所需的铝酸钙的量，对沉降时间和强度的发展产生了影响。



3 质量

美铝生产四个等级的70%水泥，应用于不同的场合。CA-14水泥是传统的70%水泥，然而CA-270是一种具有不同矿物结构和颗粒尺寸分布的70%水泥，需要发展成为低需水量和高热态强度的水泥。CA-270的发展需要能在很稳定的情况下精确控制熟料的生产。美铝转化已有的知识，能改善熟料的工艺过程，能精确控制CA-14水泥关于可工作时间和沉降时间的性能。现在提供的CA-14有三种严格控制的等级，它们的可工作时间不同，见图3。三个等级被命名为CA-14S(S表示夏天等级，水泥的沉降相对较慢), CA-14M(M代表中级)和CA-14W(W代表冬天等级，沉降相对较快)。测试性能的范围比先前提到的更加严格，要求水泥之间保持好的一致性。CA-14性能的控制没有使用任何化学添加剂，仅通过水泥相的不同相对比值来控制^[3]。

产品		CA-14 W		CA-14 M		CA-14 S		老 CA-14 M		老 CA-14 S	
		min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
维卡沉降时间		10% H ₂ O									
初凝时间	[min]	150		230		320		150		290	
终凝时间	[min]	170	250	250	350	350	480	350		450	
振动流动											
F10	[cm]	15		15		15		15		16	
F30	[cm]	>13		14		14		12		14	
F60	[cm]	>12		13		13		11		12	

图3 CA-14沉降时间对比

为了阐明等级之间的不同，使用三个独立的标准耐火配方来测试CA-14：美铝的Nortab测试熟料，硅酸铝低水泥振动浇注料，板状刚玉自流浇注料。

因为标准的测试方法常用于对比波特兰水泥的类型和等级，开发Nortab测试熟料来标准化美铝实验室和我们顾客评价铝酸钙水泥质量的测试方法。美铝也利用浇注料热发展（放热）的测试来研究水泥在沉降和硬化过程中反应产生热的发展。热发展对时间的曲线上有两点尤其重要。放热开始是浇注料的温度开始上升的时间，对应于可工作时间的结束。最大放热是温度上升到最高的时间，对应于硬化，浇注料有足够的强度可以脱模^[4]。为了证明特殊原材料概念，美铝开发了非常接近耐火材料工业配方的测试料。这里使用的两种配方(Mulcoa VIB和SFL 204)是这些测试料的典型，被用于全球美铝应用实验室。

图4-6表明了用于控制单个混合料的性能的水泥的类型。总的来说，混合料的性能依赖于水泥的类型，例

如，当加入的水泥从CA-14W(快)变为CA-14S(慢)，混合料的性能作相似的改变。当耐火材料制造商不得不制造用于环境条件变化很大（炎热的夏季和寒冷的冬天）的浇注料时，不能低估这种控制的重要性。

测试料		NORTAB		
CAC		CA-14 W	CA-14 M	CA-14 S
测试温度		20°C	20°C	20°C
加水量	% H ₂ O	10	10	10
维卡沉降	初凝	min	220	280
	终凝	min	230	300
振动流动	F 10	cm	15.7	16.6
	F 30	cm	15.5	16.6
	F 60	cm	15.4	16.2
放热反应	Exo start	min	227	289
	Exo +5°C	min	278	337
	Exo max	min	367	416
弯曲强度	20°C/24h	N/mm ²	8.9	9.1
	110°C/24h	N/mm ²	12.5	13.5
	1000°C/5h	N/mm ²	6.4	5.6
耐压强度	20°C/24h	N/mm ²	49.1	43.8
	110°C/24h	N/mm ²	63.1	70.0
	1000°C/5h	N/mm ²	38.4	36.9

图4 CA-14, Nortab测试料

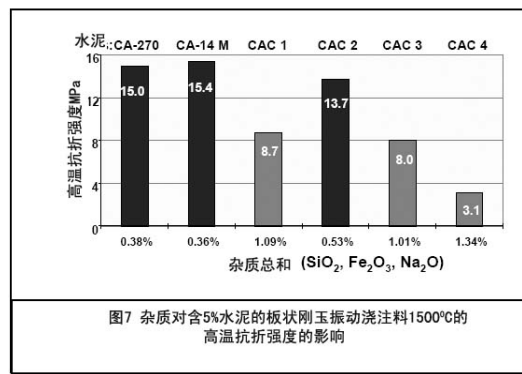
测试料		Mulcoa		
CAC		CA-14 W	CA-14 M	CA-14 S
加水量	% H ₂ O	6.0	6.0	6.0
振动流动值	F 10	cm	18.8	18.4
	F 30	cm	18.6	17.5
	F 60	cm	16.3	17.1
	F 90	cm	不流	13.7
	F 120	cm	不流	不流
放热反应	Exo start	min	51	74
	Exo start 2	min	211	236
	Exo Max	min	301	334
弯曲强度	20°C/24h	N/mm ²	4.1	4.0
	110°C/24h	N/mm ²	9.6	9.8
耐压强度	20°C/24h	N/mm ²	25.0	23.8
	110°C/24h	N/mm ²	60	59.4

图6 CA-14, Mulcoa振动测试料

测试料		SFL-204		
CAC		CA-14 W	CA-14 M	CA-14 S
添加剂	ADS-3	%	0.5	0.5
	ADW-1	%	0.5	0.5
加水量	% H ₂ O	4.5	4.5	4.5
振动流动	F 10	cm	23.8	23.0
	F 30	cm	20.3	23.0
	F 60	cm	不流	不流
	F 90	cm	不流	不流
放热反应	Exo start	min	36	54
	Exo start 2	min	156	197
	Exo Max	min	257	306
耐压强度	20°C/24h	N/mm ²	19	19
	110°C/24h	N/mm ²	91	89
	1000°C/5h	N/mm ²	44	46
	1500°C/5h	N/mm ²	293	301

图5 CA-14, 板状刚玉自流测试料

材料的纯度对性能的控制是非常重要的，尤其是热态性能（蠕变和高温抗折强度）。在维持实际成本的情况下，用纯度最高的原材料设计CA-14和CA-270。CA-14和CA-270与其他常见的70%水泥的对比表明即使很少的杂质也会对高温强度产生很大的影响（甚至对仅含5%CA水泥的低水泥浇注料来说），扩展来说，对所有的高温性能都有影响，见图7。杂质含量增加1%，高温抗折强度大约下降80%。



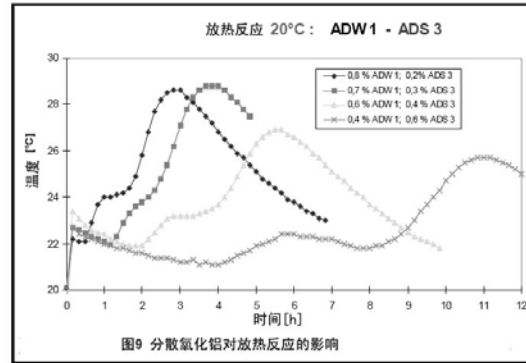
4 浇注料配方

目前含活性氧化铝或硅微粉（硅灰）的低水泥浇注料需要强的分散系统，分散系统的出现在低水泥浇注料里引起了另一方面的交互作用。美铝公司开发了分散氧化铝去优化在不同的环境温度下浇注料的流动和沉降行为，见图8。众所周知，加水量的减少会改善耐火浇注料的物理性能，因为材料各组分之间的堆积变得更加紧密，气孔率也降低了。然而，在正常情况下，需水量有一个限度，低于它浇注料不会流动。美铝公司的分散剂与传统分散剂相比降低了需水量，在不同温度下对浇注料的流动和沉降行为有更好的控制。

图9是通过放热反应的测量，控制板状刚玉自流浇注料的沉降和硬化，浇注料具有不同的延迟分散和加速分散氧化铝的比值。ADS 3的延迟效果比ADS 1的强，ADW 1是加速分散的。纯ADS 3能使浇注料永不沉降。

不同温度条件下长/短的可施工时间			
温度范围	< 15 °C	15-25°C	> 25°C
分散剂	ADW 1 and ADS 1	ADW 1 and ADS 1 ADW 1 and ADS 3	ADW 1 and ADS 3
短的可施工时间	0,9 % ADW 1 0,1 % ADS 1	0,5 % ADW 1 0,5 % ADS 1 或 0,8 % ADW 1 0,2 % ADS 3	0,1 % ADW 1 0,9 % ADS 1 或 0,5 % ADW 1 0,5 % ADS 3
长的可施工时间	0,5 % ADW 1 0,5 % ADS 1	0,4 % ADW 1 0,6 % ADS 3	0,1 % ADW 1 0,9 % ADS 3

图8 分散氧化铝



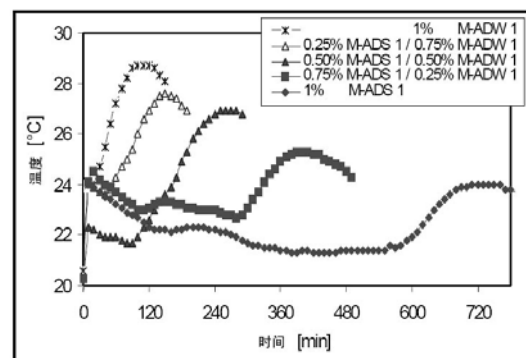
许多年以来，低水泥浇注料的传统添加剂没有什么变化，都是一些化学物质，磷酸盐作为反絮凝剂，典型的六偏磷酸钠或三聚磷酸钠，减水剂例如柠檬酸或柠檬酸钠，偶尔也用加速剂，例如锂盐来克服其他添加剂的延迟效果。Banerjee综述了各种添加剂对浇注料性能的影响^[5]。添加剂的优点已经被证明了。然而缺点是对这些材料的需求量非常小。仅需千分之几就可以明显改变浇注料的沉降和流动。首先关注的是在配料过程中如何使添加剂物理分散在整个干的浇注料里。因为分散氧化铝是非常细的活性氧化铝，它与有机组分混合，它就表现为一个载体，使分散剂更加均匀的混合在浇注料里。分散氧化铝系统要求添加剂的整体加入量增大，这样混合更加充分，浇注料的一致性被大大改善了。

当分散氧化铝与70%铝酸钙水泥结合使用时，它的效果就不同了。分散氧化铝与等量的传统磷酸盐/柠檬酸盐系统相比，能大大降低加水量。图10表明当这两种系统转换时，需水量减少了。因此物理性能被明显改善了。我们关心这样致密的浇注料的抗热震性怎么样呢？然而抗热震性测试表明这样配方的浇注料热震20次后没有变形。

原始的分散氧化铝ADS 1, ADS 3, ADW 1在含硅微粉的系统中效果不好。因为这些系统是低水泥和超低水泥浇注料的重要配方，所以开发了新的分散氧化铝与含硅微粉的系系统匹配。通过含3%硅微粉的板状刚玉基自流浇注料测试了分散剂M-ADS 1和M-ADW 1，见图11。具有不同的加速分散和延缓分散氧化铝比值的浇注料的放热曲线表明，含与氧化硅相容的分散氧化铝的产品的沉降和硬化的控制与含有其他分散氧化铝产品的控制是相似的。

	7/1	VB 173 (7/1)
T-60. 最大粒度6 mm [%]	83	83
CL 370 C [%]	4.5	4.5
CT 4000 SG-R [%]	6.5	6.5
CA-14 S [%]	6	6
添加剂 [%]	磷酸盐 0.05 柠檬酸 0.03	ADS 3 0.4 ADW 1 0.6
H2O [%]	5.5	4.6
VIB流动值10 min [cm]	18.8	18.5
20 °C / 24 CCS [MPa]	8	31

图10 板状刚玉振动测试料中分散氧化铝和传统添加剂的对比



5 氧化硅纯度的影响

一段时间以来人们清楚的认识到了当代的低水泥浇注料要求对沉降过程要精确控制，它受所加硅微粉的化学纯度的影响非常大^[6]。硅微粉的纯度以及它对低水泥浇注料系统的影响在耐用的浇注料的发展上起非常重要的作用。从下面的图中可以看到低纯硅灰对控制浇注料流动和沉降行为的影响。这些硅灰被一起加入到莫来石基

浇注料配方中（图12），一种配方使用快凝水泥（CA-14W），一种使用慢凝水泥（CA-14S）。三个等级的硅微粉的最大区别是它们的化学纯度不同，总氧化硅含量从相对较低（94% SiO₂）到相对较高（>98%）变化。值得关注的一点是分散氧化铝可通过调节克服低纯硅微粉对沉降和流动行为的不良影响，见图13-14。还要注意的一点是即使硅微粉的纯度降低对浇注料的沉降和流动特征有很大的影响，这也可以通过正确选择水泥和使用分散氧化铝来克服。

* Mulcoa测试浇注料的配方		
M-60	88%	
硅微粉*	5%	*)SiO ₂ = 98%, 97%, 94%
CAC水泥**	7%	**) CA-14 W, CA-14 S
水: 6%		
M-ADS 1/ M-ADW 1 加入量: 1%		
测试温度条件: 20 °C		

图12 测试浇注料的组分

测试浇注料编号	1	2	3	4	5	6
硅微粉98%	5			5		
硅微粉97%		5			5	
硅微粉94%			5			5
水泥CA-14S, %	7	7	7	7	7	7
分散氧化铝M-ADS 1, %	0.5	0.5	0.5	0	0	0
分散氧化铝M-ADW 1, %	0.5	0.5	0.5	1	1	1
加水量, %	6	6	6	6	6	6
流动直径F10, mm	194	186	180	140	186	168
流动直径F30, mm	185	181	177	不流	102	161
流动直径F60, mm	183	180	172	不流	不流	146
开始放热, min	77	199	254	17	35	115
最大放热, min	261	382	1354	131	151	270

图13 含CA-14S水泥的Mulcoa测试浇注料的流动和放热

测试浇注料编号	7	8	9	10	11	12
硅微粉98%SiO ₂	5			5		
硅微粉97%SiO ₂		5			5	
硅微粉94%SiO ₂			5			5
水泥CA-14W, %	7	7	7	7	7	7
分散氧化铝M-ADS 1, %	0.5	0.5	0.5	1	1	1
分散氧化铝M-ADW 1, %	0.5	0.5	0.5	0	0	0
加水量, %	6	6	6	6	6	6
流动直径F10, mm	193	186	169	191	183	175
流动直径F30, mm	134	169	165	191	180	170
流动直径F60, mm	不流	100	160	128	178	169
开始放热, min	49	77	187	115	238	428
最大放热, min	216	244	435	544	638	1514

图14 含CA-14W水泥的Mulcoa测试浇注料的流动和放热

6 总结

改善了70%铝酸钙水泥的生产过程，实现了对水泥熟料物相发展的紧密控制。从而实现对水泥性能的精确控制，这对于当代高性能耐火浇注料使用这些水泥来说是非常重要的。尤其是对沉降和流动特征的控制促进了高流动浇注料的发展。稳定的水泥质量和分散氧化铝使浇注料的配方很灵活，能够克服其他原材料例如低纯硅微粉带来的矛盾。

参考文献

- 1) Kopanda, J. E., MacZura, G.; Production Processes, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements, Alumina Chemicals Science and Technology handbook, ed. LeRoy D. Hart, American Ceramic Society 1990, pp 171-181
- 2) Post, P. E., van Garsel, D. and Kriechbaum, G. W.; ABS-a new way to optimize business and manufacturing efficiency; 43. International Colloquium on Refractories, Aachen 2000, pp 51-56
- 3) Van Garsel, D., van der Heijden, J., Kockegey- Lorenz, R., Kriechbaum, G. W.; New Developments in Calcium Aluminate Cements and in Dispersing Aluminas for Microsilica-Containing Castable Systems, XIII Conference on Refractories, Prague 2000
- 4) Fentiman, C. H., George, C. M., Montgomery, R. G. J.; The Heat Evolution Test for Setting Time of Cements and Castables, New Developments In Monolithic Refractories, ed R. E. Fisher, American Ceramic Society 1985, pp 131-135
- 5) Banerjee, S.; Monolithic Refractories, A Comprehensive Handbook, World Scientific Publishing Co., 1998
- 6) Mosberg, T., Sandberg, B.; Use of Microsilica in Binder Systems for Ultra-low and Cement-free Castables and

Basic "Cement-Free" Castables; Advances in Refractories Technology, ed R. E. Fisher, American Ceramic Society
1989