

耐火浇注料自损坏机理探讨

□ 李亚伟 李楠 张忻

武汉科技大学 武汉 430081

□ 周宪新 张光普 张顺庆

河南巩义耕生耐火材料有限公司

摘要 对实际生产中常见的耐火浇注料粉化现象进行了分析,认为高铝水泥浇注料的自损坏机理为高铝水泥水化产物被大气中的酸性气体(CO_2 、 SO_2 、 H_2S)侵蚀,导致水化物分解,结合强度下降,引起高铝水泥耐火浇注料粉化、剥落。另外,随着浇注料中水分的蒸发,盐类物质不断向蒸发面迁移、析出,其中一部分含结晶水的盐类,进一步失去结晶水,伴随着体积变化,加剧了浇注料的损坏过程。

关键词 耐火浇注料,自损坏,碳酸化,硫酸化

不定形耐火材料的品种连年增加,质量不断提高,应用领域逐步扩大。在先进国家,不定形耐火材料产量已占耐火材料总产量的50%以上,且有不断增加的趋势^[1]。作为不定形耐火材料的主要品种,耐火浇注料及其预制件的应用范围也不断扩大。然而,近些年来,经常发现一些含水泥耐火浇注料在养护或制成预制件贮存过程中有粉化现象,轻者仅在其表面长出“白毛”,俗称起白碱,引起浇注料表层粉化,影响耐火浇注料外观,严重者导致浇注料强度下降,影响了耐火浇注料的使用。近年来,这一现象已引起人们的重视,并开始对这种粉化现象进行了研究^[2,3],但其损坏机理还不十分清楚,考虑到耐火浇注料及大型预制件用量的加大,以及这种粉化现象的普遍性,有时还可能具有较大的危害性,对浇注料的自损坏机理进行研究显得愈来愈重要。

1 浇注料损坏现象及机理

1.1 浇注料的碳酸化现象

高铝水泥浇注料的碳酸化,被认为是导致这种浇注料结构强度降低,发生粉化、剥落的主要原因之

一^[2,3]。高铝水泥结合浇注料暴露在空气中,其水化产物 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,易与空气中的 CO_2 气体发生反应。在低于 20°C 时,初期水化产物是 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,后转变为 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。在高于 20°C 时,初期水化产物是 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,后转变为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

在热力学上,这些水化产物在空气中发生碳酸化反应完全是可能的,涉及的反应方程式见表1。在 25°C 、标准大气压下,三个反应的自由能均为负值,且 CO_2 的平衡分压 P_{CO_2} 分别为 $1.013 \times 10^{-12.17} \text{ Pa}$ 、 $1.013 \times 10^{-9.51} \text{ Pa}$ 和 $1.013 \times 10^{-8.88} \text{ Pa}$ 。而在大气中, $P_{\text{CO}_2} = 1.013 \times 10^{-1.5} \text{ Pa}$,这一数值比耐火浇注料中含水铝酸钙开始碳酸化反应所必需的 CO_2 的分压高许多,如对于十水铝酸钙是 $(1.013 \times 10^{-1.5}) / (1.013 \times 10^{-12.17}) = 4.68 \times 10^{13}$ 倍。在热力学上,含水铝酸钙抗 CO_2 能力的顺序为: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} > \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。Sakamoto 等人在研究中也证实上述结论:高铝水泥水化产物的碳酸化速度依赖于水化产物的稳定性^[3]。

在生产现场中发现,高湿度条件下浇注料更易碳酸化,而且与致密浇注料相比,水含量高的轻质浇注料更容易粉化,这说明了在有水参与条件下,也就是 CO_2 处于 H_2CO_3 状态时,上述三个侵蚀反应更易于进行。当水化产物和 CO_2 酸性气体相互作用时,相间孔隙内液体的 pH 值急剧降低,这就使耐火

* 李亚伟:男,1966年生,工学博士,副教授。

收稿日期:2000-04-10

修回日期:2000-05-10

编辑:柴俊兰

浇注料中所有水化新生物都变得不稳定。经热力学计算,在酸性条件下,水化产物 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的稳定性,随水溶液酸性增加而急剧降低,碳酸化过程更易进行。

表1 CO_2 对耐火浇注料水化产物侵蚀反应的计算结果(25℃)
Table 1 The thermo dynamical calculation of the reaction between CO_2 gas and hydrated product of castable (at 25℃)

序号	反应方程式	反应自由能 $\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$P_{\text{CO}_2}/\text{Pa}$
1	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 7\text{H}_2\text{O}$	-97.60	$1.013 \times 10^{-12.17}$
2	$1/2(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 5/2\text{H}_2\text{O}$	-82.51	$1.013 \times 10^{-9.51}$
3	$1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2/3\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	-78.92	$1.013 \times 10^{-8.88}$

1.2 浇注料的硫酸化现象

与高铝水泥水化产物的碳酸化相比,其硫酸化现象却未引起足够的重视。在大气中,除 CO_2 酸性气体外,还存在 SO_2 、 H_2S 气体。它们对高铝水泥浇注料的基质部分的水化产物也有强烈的侵蚀作用,导致浇注料粉化和剥落。其反应方程式见表2和表3。实际上,在地表条件下, $P_{\text{O}_2} = 2.127 \times 10^4 \text{ Pa}$,按上

述各反应方程可算出 SO_2 和 H_2S 的平衡分压分别为 $1.013 \times 10^{-62} \sim 1.013 \times 10^{-58} \text{ Pa}$ 和 $1.013 \times 10^{-149.36} \sim 1.013 \times 10^{-146} \text{ Pa}$ 。这说明,在大气条件下($P_{\text{SO}_2} = 1.013 \times 10^{-5.32} \text{ Pa}$ 和 $P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-6.22} \text{ Pa}$,按居住区大气中有害物质浓度折算^[4]),含水铝酸钙在热力学上是不稳定的。它们的稳定性顺序为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} > \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

表2 SO_2 对浇注料水化产物侵蚀反应的计算结果(25℃)
Table 2 The thermo dynamical calculation of the reaction between SO_2 gas and hydrated product of castable (at 25℃)

序号	反应方程式	反应自由能 $\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg P_{\text{SO}_2} = f(P_{\text{O}_2})$ 型方程	$P_{\text{SO}_2}/\text{Pa}$ (当 $P_{\text{O}_2} = 2.127 \times 10^4 \text{ Pa}$)
4	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}$	-383.933	$\lg P_{\text{SO}_2} = -67.54 - 1/2\lg P_{\text{O}_2}$	$1.013 \times 10^{-62.30}$
5	$1/2(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 0.5\text{H}_2\text{O}$	-368.864	$\lg P_{\text{SO}_2} = -64.89 - 1/2\lg P_{\text{O}_2}$	$1.013 \times 10^{-59.55}$
6	$1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2/3\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	-365.248	$\lg P_{\text{SO}_2} = -64.25 - 1/2\lg P_{\text{O}_2}$	$1.013 \times 10^{-58.91}$

表3 H_2S 对浇注料水化产物侵蚀反应的计算结果(25℃)
Table 3 The thermo dynamical calculation of the reaction between H_2S gas and hydrated product of castable (at 25℃)

序号	反应方程式	反应自由能 $\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = f(P_{\text{O}_2})$ 型方程	$P_{\text{H}_2\text{S}}/\text{Pa}$ (当 $P_{\text{O}_2} = 2.127 \times 10^4 \text{ Pa}$)
7	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$	-888.0	$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = -155.7 - 2\lg P_{\text{O}_2}$	$1.013 \times 10^{-149.36}$
8	$1/2(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3/2\text{H}_2\text{O}$	-872.91	$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = -151.75 - 2\lg P_{\text{O}_2}$	$1.013 \times 10^{-146.4}$
9	$1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2/3\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	-869.27	$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = -152.47 - 2\lg P_{\text{O}_2}$	$1.013 \times 10^{-146.10}$

高铝水泥水化物除受到空气中的 SO_2 、 H_2S 侵蚀发生硫酸化过程外,还可能与水源中的 SO_4^{2-} 或 H^+ 发生作用。随着水源中 SO_4^{2-} 的活度和酸性的增加,三种高铝水泥水化产物稳定性也将急剧降低。因此,无论空气中的 SO_2 或 H_2S ,还是水源中 SO_4^{2-} 浓度增加,都将使浇注料硫酸化程度增加。

1.3 浇注料的盐析现象

浇注料表面发生的盐析现象,是加剧浇注料结构破坏而又常被人们忽略的一个重要原因。浇注料在养护或自然干燥过程中,随着水分的蒸发,一些可溶性碳酸盐、硫酸盐、氯化物、磷酸盐等盐类化合物在浇注料表面聚集,结晶析出,一般称之为盐析现

象。组成这些盐类的阳离子和阴离子主要来源有:1)浇注料所用的水源中常含有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子;2)在浇注料中引入了减水剂,如三聚磷酸钠或六偏磷酸钠,使浇注料中存在一定量的 Na^+ 和磷酸根离子;3)浇注料暴露在空气中,吸收大气中的 CO_2 、 SO_2 和 H_2S ,成为浇注料中 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子的又一来源;4)浇注料本身骨料和粉料在养护过程中离子的溶出^[2]。

随着水分从浇注料表面蒸发,这些离子随着水分子从内部向浇注料表面发生定向迁移、聚集,或者在浇注料表面,高铝水泥水化物与空气中的酸性气体发生反应,生成的盐类在表面聚集,最后这些盐类化合物因超过水中的溶解度,就会从水中结晶析出。从文献中可查出各种可溶性盐在水中的溶解度^[5]。这些盐类被划分为含结晶水和不含结晶水两类。其中一部分含结晶水的盐类将进一步失水、风化,同时伴随着较大的体积变化。例如: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 不断从水溶液中结晶析出,同时在 60°C 左右又进一步失水风化形成 Na_2SO_4 。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在失水风化过程中,伴随着晶型的转变和体积的收缩, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为单斜晶系,理论密度为 $1.464 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Na_2SO_4 为正交晶系,理论密度为 $2.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,体积收缩可达45.4%^[6]。实际上,所有含结晶水的可溶性盐类包括氯化物、硫酸盐、碳酸盐等,都存在结晶水脱去的过程,伴随着晶型的改变和体积变化^[2]。这可能是浇注料在空气中养护时,加剧浇注料表面结

构粉化、剥落、掉块的原因之一。而象 NaCl 、 KCl 等不含结晶水的盐类化合物,在盐析过程中,没有结晶水的失去、晶型转变及体积变化,因此,几乎不产生任何危害,只可能是影响浇注料的外观。

2 结论

(1)高铝水泥浇注料的自损坏机理为浇注料基质部分的高铝水泥水化产物被大气中的酸性气体(CO_2 、 SO_2 、 H_2S)侵蚀,导致水化物分解,浇注料的结合强度下降。这种损坏过程实质为浇注料的碳酸化和硫酸化过程。

(2)浇注料在养护或自然干燥过程中,随着水分的蒸发,浇注料内部物质向表面迁移、析出,其中一部分含结晶水的盐类进一步失水,晶型发生改变,同时伴随着体积变化,加剧了浇注料的损坏过程。

参考文献

- 1 韩行禄. 不定形耐火材料. 北京:冶金工业出版社, 1994
- 2 Ellison D B, Wright W W. Self-destruction of unfired refractory castable. Proceedings of UNITECR'93, Sao Paulo, Brazil, 1993:475~486
- 3 Sakamoto S, Kudo E. Carbonation phenomena of castable refractories with alumina cement binder. TAIKABUTSU, 1999, 51(2): 56~62
- 4 北京市环境保护科学研究所编. 大气污染防治手册. 上海:上海科学技术出版社, 1987
- 5 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳:东北大学出版社, 1993
- 6 安家驹, 王伯英编. 实用精细化工辞典. 北京:中国轻工业出版社, 1994

Analysis of self-destruction of refractory castables/Li Yawei, Li Nan, Zhang Xin, et al//Naihuo Cailiao. - 2001, 35 (1):8

The self-destruction of refractory castables was investigated. The results show acid gases (CO_2 , SO_2 , H_2S) taken out of atmosphere attack on the hydrated alumina cement CAH_{10} , C_2AH_6 and C_3AH_6 leading to the decomposition of these bonding phases and the efflorescence of this castable. On the other hand, some soluble materials transfer to the castable surface accompanying with water evaporating and further lose their structural water causing the volume change when unfired refractory castable exposes to air. This phenomenon deteriorates the self-destruction of the castable.

Key words: Refractory castable, Self-destruction, Carbonation, Sulphation

Author's address: Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430081