

从化学工艺角度论如何提高硅酸钙板强度

(16)
65-46

朱芝兰

(湖北省药检高等专科学校化学教研室)

TU551.37

【摘要】 本文从化学工艺角度介绍了生产硅酸钙板原材料的质量要求,以及静停预养、水热合成反应的化学过程及提高质量措施。

【关键词】 氧化钙;氧化硅;托贝莫来石 硅酸钙板、轻质板材,强度,化学工艺

纤维增强硅酸钙板是由硅质材料、钙质材料加部分增强纤维,经成型、高温蒸压而成的一种建筑轻质板材。它轻质高强,具有极好的防火性,很受建筑装修业的欢迎。我国已有不少厂家在生产这种无机防火建筑板材。本文仅从化学工艺角度论述如何提高硅酸钙板的强度质量,以期对提高硅钙板质量档次有所帮助。

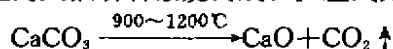
1. 主要原材料质量要求

硅酸钙板的强度主要来源于,硅质材料和钙质材料在高温水热合成条件下生成水化硅酸钙结晶,从而使板体基材具有强度,纤维起到补强作用。如何保证基材具有较好的强度,控制原材料质量是关键。

1.1 钙质材料

(1) 石灰的化学成份

生产硅酸钙板的主要钙质材料是石灰(也可部分掺入水泥组成复合钙质材料),常用的有消石灰、生石灰、石灰浆、石灰膏等。生石灰是由含碳酸钙(CaCO_3)为主的天然岩石煅烧而成。反应式为:



石灰的化学成份主要是氧化钙(CaO),也含有少量氧化镁、氧化铁、氧化硅等。由于在煅烧过程中碳酸钙的分解往往不很完全,所以在石灰中常含有未分解的碳酸钙和其它化合物,因此,石灰的成份可分为两部分,一部分是非活性部分,另一部分是从碳酸钙中分解出来的呈游离状态的氧化钙,是活性部分。我们将能与氧化硅(SiO_2)反应的这部分称为有效氧化钙。在硅酸钙板生产中,石灰的有效氧化钙含量越高越好。

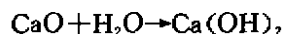
按我国目前的情况,一般要求石灰中有效氧化钙含量大于65%,且要限制氧化镁(MgO)的含量。因石灰煅烧温度达900~1200℃,氧化镁属过烧因而消化

极慢,往往会在坯体硬化之后才开始消化,体积膨胀而造成制品强度降低,因此要求 MgO 含量<5%。

过烧的石灰含量亦要控制,过烧的石灰 CaO 晶粒粗大,结构紧密,消化极慢,在蒸养后才开始缓慢消化,因体积膨胀造成制品强度下降,因而应将这部分含量控制在<5%。

(2) 石灰的细度

为了加速石灰的消解,常将块状生石灰磨成细粉,制成生石灰粉,或控制加水量,先使其消解接近完全,再制成消石灰粉。石灰的消解可用下式表示:

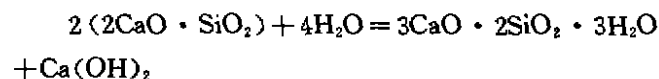
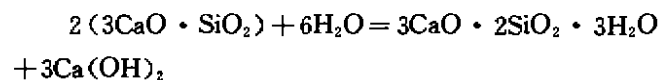


为了生产计量操作方便,大多数厂家使用生石灰粉。为了加速石灰的消解,要求石灰的细度极细。提高石灰的细度,一方面在蒸压过程中可增加石灰的溶解度,促进其与硅质材料表面的反应,生成更多的水化结晶产物;另一方面可避免石灰成团,有块状存留而造成后期消化体积膨胀,或使制品表面出现白色斑点。

一般石灰细度可控制在180目筛余<10%。

(3) 水泥

水泥也常用来和石灰组成复合钙质材料生产硅酸钙板。除了水泥自身能水化反应凝结硬化外,它还可帮助提供部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。水泥在水化反应时生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,在蒸压过程中可与硅质材料中的 SiO_2 反应生成水化硅酸钙结晶。水泥熟料中的硅酸三钙和硅酸二钙水化反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过程可由下式表示:



一般硅酸钙板生产中控制水泥掺量较小,除提供

部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 外,主要是对提高板材初期强度很有好处,并能最终提高板材后期强度。常用的主要是 425# 普通硅酸盐水泥。

1.2 硅质材料

生产硅酸钙板常用的硅质材料是石英砂,因细度很细,也称石英粉。也有使用工业废渣粉煤灰的,但用粉煤灰制成的硅酸钙板强度较低,颜色灰黑,属较低档次产品,因此生产厂家很少。石英砂因其含硅量很高,砂粒硬度也较硬,因而一方面可提供大量有效 SiO_2 , 供与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成水化硅酸钙结晶;另一方面用作骨料。因此由石英砂制成的硅酸钙板强度较高。

一般要求石英砂中有效 SiO_2 含量 $>95\%$, 细度 180 目筛余 $<5\%$ 。工业加工石英粉是将石英砂矿石经过破碎,然后通过磨细,使之达到工艺使用要求。同样,石英砂中有效 SiO_2 含量越高越好。另外,通过磨细的石英砂颗粒经过筛分析应该有不同细度的砂粒组成,虽然是控制 180 目,但是更细的也应有一部份,即应保证石英砂有一定的级配。砂的级配对于制品的物理力学性能及石灰用量均有一定影响,砂的级配好,空隙越小,板材强度就越高。

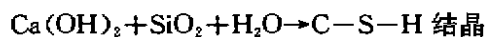
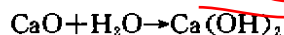
2. 板坯静停预养

板坯成型后,最终还得经过蒸压釜进行高温高压养护,在此之前,板坯必要的静停预养可以提高板材的强度。

硅酸钙板强度的取得,是由钙硅材料有效成分经过一系列水热合成反应,生成不同的水化结晶产物,并最终转化成强度较好的托贝莫莱石等结晶产物。在此复杂的过程中,板材初期发生的一些反应对最终强度很有好处。

(1) 静停预养阶段

有利于石灰的进一步消化,消化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能和 SiO_2 反应生成水化硅酸钙,反应式如下:

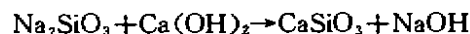


石灰消解不完全,将造成蒸压后板材的质量缺陷。

(2) 另外,掺入部分水泥的坯体,在静停预养阶段,水泥发生初步凝结硬化,使坯体产生初期强度,具有初期强度的坯体可抵抗蒸压养护时快速升温带来的温度应力造成的破坏。

(3) 一般生产配料中还掺入助凝剂,如水玻璃,水玻璃本身具有较强的粘接性能和胶凝性,所以具有促凝作用,其胶凝性是因为水玻璃水化后生成的胶粒能够固化凝聚在一起,另外,水玻璃溶液可与料坯中的

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用生成硅酸钙和氢氧化钠,硅酸钙可成为硅酸盐胶结料生成水化硅酸钙的晶核,有利于制品早期强度的形成。其反应式可表示如下:



(4) 放入少量石膏的料坯,因石膏可以调节石灰的消化性能,增加坯体的早期强度,并能最终提高板材后期强度。

一般静停预养可控制在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 环境,可通入蒸气养护。有利于板坯初期强度的形成。

3. 水热合成反应

硅酸钙板强度的形成,有赖于钙硅材料在水热合成条件下逐步生成一定数量的托贝莫莱石晶体,这个反应过程很复杂,可简述如下:

(1) 首先是石英粉和石灰溶液混合过程中, SiO_2 颗粒表面与吸附的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 缓慢产生反应形成托贝莫莱石凝胶。



(2) 随着反应温度和时间增加,其形态不断转化,由托贝莫莱石凝胶 $\rightarrow \text{CSH(I)} \rightarrow \text{CSH(D)}$ 托贝莫莱石隐晶体 \rightarrow 托贝莫莱石。在这一连续的生成过程中,有时同一时间还会出现两种以上混在一起的情况。

(3) 经过一定温度时间的反应,结晶增长,逐渐变成结晶形的托贝莫莱石 ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_5$), 当温度达到 200°C 左右时还能生成硬硅钙石,但硬硅钙石的强度还不及托贝莫莱石,因此一般水热合成条件控制在温度 $\sim 180^\circ\text{C}$ 、饱和蒸汽压力 1.0MPa 这时反应生成物中托贝莫莱石晶体数量最多,板材强度最好。

从硅酸钙水热合成反应过程来看,要想提高硅酸钙板基材强度,必须保证有合适的前提条件,促使水热合成反应朝着我们期望的目标进行,具体分析如下:

(1) 从托贝莫莱石分子式 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_5$ 看,理论上钙硅材料的克分子比应为 0.8 比较有利。但在实际生产中总是应该将硅质材料过量一些做为骨料使用,这种实际应用的钙硅比 (C/S) 可控制在 $0.3 \sim 0.6$, 以使 SiO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水热合成的水化硅酸钙作为胶凝物质,将未反应的砂粒粘接在一起而形成整体,这样的制品强度反而要比 $\text{C/S}=0.8$ 时的制品强度要高。

(2) 原材料细度也极其关键,提高原材料细度有利于提高其溶解度,从而可加快 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 水热合成的过程。但是无限制地增加石灰和二氧化硅的细度并不总是有益,一方面原材料细度太细会增加磨细电耗和生产成本,另一方面过细的微粒可能使制品因为结晶度太细和缺少必要的未反应的集料作骨料,造

成强度及其它材性指标下降,因此,前述的原材料细度是必须严格把握的。

(3)适当的坯体水分是水热合成反应所必需的。一般抄取法制造硅酸钙板,坯体水份可控制在30%~35%,这样有利于水热合成反应的进行。太多的水则易给坯体硬化后留下空隙,太少的水可能造成水热反应不充分。

(4)水化物的碱度决定其晶型,也决定其胶凝特性。碱度太高,制品强度必然降低,而碱度不足,则对生成水化物不利,因此,通常希望在0.8~1.0范围内。这时制品强度将最高,一般希望制品中的单碱水化物多一些较好,强度会更高。

(5)以较快速度升温对制品强度有利,制品经过静停预养后已获得一定的初期强度,这时较快地将蒸养温度提到~180℃,将有利于水热合成反应朝着生成托贝莫莱石等强度结晶物方向发展,因此快速升温有好处,一般可控制在2~3h。太快可能会造成温度应力破坏,太慢则会生成较多中间产物对强度不利。

石灰的溶解度随温度的升高而减小,而SiO₂的溶解度则随温度的提高而加快,所以当较快地达到高温蒸养时,则水热合成反应即能在低碱环境下进行,可促使生成较多的低碱水化物以利提高制品强度。

(6)为了使坯体各处水热合成反应趋于一致,蒸压釜送汽前应进行抽真空。因为抽真空后釜内大部份空气被排出,蒸气与坯体的热交换大大改善,饱和蒸气能很快地被“吸入”坯体中心,使整个坯体温度迅速上升,并保持基本均匀一致,各处水热合成反应也基本一致,这样有利于提高板材整体强度。一般抽真空可控制在30min抽至-0.05~-0.06MPa负压。

(7)慢速降温对制品有利,降温速度太快容易导致制品因内应力造成结构破坏,所以一般均控制在2~3h降温,以保证制品内结晶体间架结构不受破坏。

(8)配料中适当掺入合适的辅助材料,对制品强度有利。如在配料中掺入少量石膏(掺量<5%),石膏的加入对促进CaO和SiO₂的反应,增加CSH(I)的生成量,并促进CSH(I)向托贝莫莱石的转变,提高水化硅酸钙的结晶度起到有益的作用。另外,石膏中的SO₄²⁻还可以进入托贝莫莱石的晶格,改变结晶结构,从而能提高制品最终强度。

综上所述,提高硅酸钙板强度的关键在于,严格控制原材料质量,适当掺入一些辅助材料,优化配比设计,保证合理的蒸压制度。

收稿:1998-12-18

地址:430064 武汉市省药检高等专科学校化学教研室

· 上接第44页 ·

5. 存在问题

一是企业职工素质差,技术骨干水平低。许多页岩烧结砖厂,买进90年代的设备,但生产的产品却是80年代的。昆明安宁一家页岩空心砖厂,原料粉碎用四川普遍使用的55kW锤式破碎机,班产页岩粉料不足20m³,日产标砖7000多块,烧制的页岩标砖内有10mm以上的大颗粒,强度不足5MPa。轮窑是28门直通道式,烟道为环形上烟道,总长224m。烧火工不知道这种烟道要拐4个弯,总长度比中央直烟道长3.3倍,因此气流阻力大,风压小,拉力分散,必须在烟道内增设闸板。结果1天只烧2门,两端的引火道1天都烧不过去。四川遂宁船山页岩砖厂和梁平中心页岩砖厂,所用的风机电动机不知改为星形接法,仍用三角形接法,结果一年多耗电7万kWh。类似例子举不胜举。

二是不重视储料棚,雨季便停产,失去了四分之一的生产时间。许多页岩砖厂都没有粉料仓,结果粉碎、搅拌、制砖三个环节很难同步,不仅砖坯质量难以保证,还耗费了许多非正常用电。三是产品单一,不注意防尘。四是有的地方还兴建能耗高的土窑。

6. 结论

(1)我国自1964年建成第一个规模较大的页岩烧结砖厂,35年来发展很快,目前全国有页岩烧结砖厂1000多家,年产页岩烧结砖100亿块,居非粘土烧结砖之首。

(2)生产页岩烧结砖的原料以砂质泥岩、页岩为好。粉碎设备以锤式破碎机为好,也可以用“一碎三辊”。只要搅拌机的有效搅程在3m以上,用热水搅拌,可以不用两搅而用一搅。成型使用真空挤泥机比较好。原料中可以掺入20%~47%的粉煤灰和炉渣。

(3)页岩烧结砖具有粘土烧结砖的诸多优点,又节土、节能、利废,因此是取代粘土烧结砖的理想产品。

(4)页岩烧结砖应向空心砖方向发展,特别是承重空心砖应是发展重点。

(5)目前存在的主要问题是职工素质差,不重视储料棚。

收稿:1998-12-31

地址:昆明市曙光路北段9号(650041)

电话:3313740