

Development of hydrated calcium silicates by hydrothermal treatments

PhD Thesis submitted by
Felipe Martí Montava

Supervised by

Dr. David García Sanoguera
Dr. Octavio Ángel Fenollar Gimeno
Polytechnic University of Valencia

Dr. Ann Opsommer

Promat Research & Technology Centre/Etex Group

Doctoral Program in Engineering and Industrial Production

Department of Mechanical and Materials Engineering, Polytechnic
University of Valencia (UPV)



Institut des Sciences
de la Terre

RESUMEN

Los silicatos de calcio hidratados son materiales que empezaron a estudiarse desde el año 1920, principalmente para ser empleados como elementos de aislamiento a altas temperaturas en el sector construcción y en otros sectores industriales. El grupo Etex empezó con la producción y comercialización de silicatos de calcio para aplicaciones de aislamiento térmico y protección pasiva contra incendios en la empresa Promat (Alemania) en 1958. A finales de los años 70, esta compañía introdujo una nueva tecnología en el desarrollo de estos productos. Esta nueva tecnología consistió en el desarrollo de una serie de fases minerales basadas en silicatos de calcio hidratados sintéticos más estables, la xonotlita y la tobermorita, mediante el uso de reacciones hidrotermales con sistema de agitación. Este proceso se denomina en inglés “stirred reactor autoclave”, es una tecnología que consiste en el empleo de una autoclave vertical con un sistema de agitación controlada. Con esta tecnología se obtiene una matriz mineral, siendo posible el control del crecimiento de cristales de xonotlita y tobermorita. Esto permite la formación de diferentes texturas optimizadas para diferentes aplicaciones a altas temperaturas.

En el proceso de producción implantando en Promat (Tisselt, Bélgica), la xonotlita y la tobermorita se obtienen al hacer reaccionar una mezcla de óxido de calcio y sílice cristalina en medio acuoso con una relación CaO/SiO_2 cercana a 1, y en condiciones hidrotermales, a una temperatura de 200°C y a una presión de vapor de 17 bar. De este modo, en estas condiciones se forman esas fases cristalinas (xonotlita y tobermorita); partículas específicas de baja densidad que se utilizan como componentes principales de varios productos y nuevas aplicaciones que se han desarrollado en las últimas décadas en el centro de Investigación y Tecnología de Promat, perteneciente al Grupo Etex. Este proceso da lugar a la obtención de productos de alta calidad, aunque se requiere de una mejor comprensión para poder optimizar y controlar aún más este tipo de materiales, y así reducir costes energéticos en la tecnología empleada.

En este proyecto de doctorado industrial, se pretende alcanzar tres objetivos principales:

1. Desarrollar una nueva tecnología para la obtención de silicatos de calcio hidratados, mediante la síntesis inicial de gel C-S-H para controlar la densidad del producto final. Éste es un proceso que lo emplean algunos competidores de Promat y que denominamos en esta tesis como tecnología 'Gel Tank'. También se pretende llevar a cabo un profundo estudio de los parámetros clave que influyen en el proceso. Además, se pretende investigar la viabilidad de producir silicatos de calcio hidratados con diferentes densidades y comparar las propiedades de éstos con los obtenidos mediante tecnologías existentes. Con el empleo de esta nueva tecnología, la idea es utilizar menor cantidad de agua que en los procesos convencionales, y con ello reducir el gasto energético, minimizando el impacto medioambiental.
2. Ampliar el conocimiento de la tecnología basada en tratamiento hidrotermal mediante agitación e investigar la posibilidad de mejorar el carácter endotérmico de los materiales obtenidos a través de esta tecnología.
3. Desarrollar una nueva generación de productos libres de contenido en cuarzo residual ($< 0,1\%$ en peso) mediante el uso de la denominada tecnología “double autoclaving”.

La primera parte de esta tesis se centra en la investigación experimental de la síntesis de silicatos de calcio hidratados de baja y media densidad, utilizando la tecnología Gel Tank, una tecnología completamente nueva para Etex. Este proceso se compone de 4 etapas: formación de una suspensión a base de gel C-S-H mediante la reacción de una sílice amorfa reactiva con cal hidratada a alrededor de 90 °C (etapa de gelificación), mezcla de la suspensión de gel C-S-H con componentes adicionales (fibras de refuerzo y minerales funcionales), prensado de la mezcla para obtener placas y, finalmente, tratamiento hidrotermal de esas placas para convertir la fase gel C-S-H en fases más estables, como xonotlita y tobermorita.

El gel C-S-H formado en la etapa inicial (gelificación), tiene una densidad baja y permite alcanzar presiones específicas requeridas durante el prensado para obtener placas con suficiente resistencia mecánica inicial para resistir al posterior tratamiento hidrotérmico en el que el gel C-S-H se transforma en tobermorita y/o xonotlita. La cantidad requerida de gel C-S-H depende de la densidad final deseada del producto a obtener y va disminuyendo conforme se requieren densidades mayores. Para productos de 300 Kg/m³ de densidad, se utiliza como fuente de silicio, sílice amorfa, en este caso sílice de humo. Mientras que para productos de 600-700 Kg/m³, se emplea una combinación de sílice amorfa y cristalina (cuarzo) en la formulación inicial, siendo sólo el 25% del total del contenido de sílice, sílice de humo.

La cantidad de gel C-S-H se controla principalmente variando la proporción inicial de sílice amorfa y cristalina. Pero también se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros (tiempo de gelificación, temperatura de gelificación, condiciones de agitación) en la síntesis del gel C-S-H. Además, se ha analizado el uso de aditivos específicos y se han determinado las propiedades finales de los correspondientes productos obtenidos. La caracterización del gel C-S-H, incluye la determinación de las fases mineralógicas mediante difracción de rayos X mediante análisis Rietveld; medida de la distribución del tamaño de partícula por difracción láser; medida del área específica superficial y porosidad mediante los métodos BET y BJH; análisis morfológico mediante SEM y determinación de especies químicas mediante espectroscopía FTIR. Los geles C-S-H sintetizados mediante la tecnología Gel Tank, tienen estructuras mesoporosas con poros de 2-50 nm.

Se probaron también diferentes grados de sílice de humo en la formulación, y se caracterizaron mediante varias técnicas de análisis, como XRF, XRD y análisis de difracción láser para determinar el tamaño de partícula. Estos análisis determinaron que la sílice de humo debe ser de alta pureza y debe contener un bajo contenido de Fe₂O₃ para evitar un impacto negativo en la estabilidad térmica del producto final y un bajo contenido de Al₂O₃ para maximizar la formación de xonotlita. Es importante también que la sílice de humo posea un tamaño de partícula muy pequeño, así nos aseguramos una mayor reactividad. La sílice de humo normalmente está presente en forma de partículas aglomeradas que se forman por un proceso de maduración de Oswald; y es de gran importancia para un buen desarrollo de gel C-S-H que estos agregados se rompan mediante la aplicación de un tratamiento mecánico/químico y que se formen partículas primarias de sílice de humo con un diámetro inferior a 10 µm. Si se cumplen las condiciones de pequeño tamaño de partícula y alta pureza en la sílice de humo, y además se mantiene una relación inicial C/S cercana a 1, se asegura la formación de geles C-S-H de baja densidad. Posteriormente, en el tratamiento hidrotermal estos geles se convierten en xonotlita. Para conseguir una buena estabilidad térmica e integridad del producto final, se requieren altos contenidos de xonotlita (típicamente por encima del 70%).

La cantidad y las propiedades del gel C-S-H necesarias para el producto final de densidad dada también son importantes para obtener unas buenas propiedades mecánicas, prestando especial atención a la tenacidad a la fractura. Por tanto, es requisito primordial el contar con una cantidad mínima de gel C-S-H para tener una mínima resistencia mecánica inicial necesaria para evitar el agrietamiento durante el tratamiento hidrotermal en autoclave de las placas prensadas, aunque también se deben evitar contenidos demasiado altos de gel C-S-H de baja densidad porque entonces se obtienen productos quebradizos. Para mejorar la tenacidad a la fractura, se han probado aditivos funcionales específicos de carácter mineral, y los mejores resultaron ser la vermiculita y la wollastonita. Las fibras de celulosa se utilizan en todas las formulaciones como fibras de refuerzo y como un componente para evitar la propagación del agrietamiento durante los ensayos de resistencia térmica y velocidad de propagación del fuego.

El estudio de investigación de esta tecnología a escala de laboratorio ha demostrado que se pueden obtener silicatos de calcio hidratados para un rango de densidades que varían desde 280 Kg/m³ hasta 700 Kg/m³, utilizando cantidades óptimas de gel C-S-H sintetizado en condiciones específicas. Y se pueden obtener productos de buena calidad con menor relación agua/sólido (y por lo tanto menor dependencia energética) que en el caso de las tecnologías existentes.

En la segunda parte de esta tesis, se ha investigado más en detalle la producción de silicatos de calcio con un rango de densidad de 300 a 600 Kg/m³ empleando la tecnología basada en la reacción hidrotermal con autoclave vertical agitado, con el objetivo de desarrollar una mejor comprensión de la reacción y mejorar la calidad del producto. En este tipo de autoclaves verticales con sistema de agitación, se sintetizan partículas de xonotlita. Las partículas de xonotlita cristalizan tras reaccionar el sistema formado por cal, sílice y agua en agitación y dentro de un ciclo en el que la suspensión acuosa se somete durante varias horas a 200-220°C de temperatura y a una presión de vapor de unos 17 bar. A continuación, la suspensión acuosa de partículas de xonotlita formadas en la autoclave se mezcla con una serie de aditivos como bentonita, fibras de celulosa, fibras de vidrio, un compuesto endotérmico (ettringita) y cemento portland. Esta mezcla acuosa se filtra y prensa simultáneamente para evacuar la máxima cantidad de agua, obteniendo placas. Finalmente, las placas se curan y se secan. Previamente a la reacción hidrotermal, en un paso inicial que se denomina apagado de la cal, el CaO se convierte en Ca(OH)₂ con un tamaño de cristal y una distribución de partícula específicos, los cuales son controlados por las condiciones de reacción (relación agua/sólido, temperatura) y por medio del uso de aditivos (yeso) que permiten la cristalización de Ca(OH)₂. El tamaño y la distribución de los cristales de Ca(OH)₂ influyen en la velocidad de solubilización. La solubilización de la cal conduce a un aumento del pH y esta condición alcalina, junto con el aumento de la temperatura en el reactor, favorece la solubilización del cuarzo. De este modo, se forman productos de reacción intermedios alrededor de los granos de cuarzo en disolución. El estudio realizado sobre el efecto del tamaño de partícula del cuarzo y el uso de otras fuentes de sílice, así como mezclas de sílice cristalina y amorfa, muestra que los mecanismos de reacción dependen principalmente de las reactividades relativas de la cal y la sílice: para partículas finas de cuarzo la reacción transcurre a través del gel C-S-H como fase intermediaria, mientras que para partículas grandes de cuarzo la reacción pasa por α -C₂SH como fase intermediaria. Las reacciones a través de la fase α -C₂SH transcurren de forma lenta y de forma incompleta, por lo que debe evitarse. Hay principalmente dos grupos o familias de gel C-S-H. El primer grupo, C-S-H (I) tiene una relación Ca/Si inferior a 1,5 y una estructura similar a la tobermorita. C-S-H (I) contiene principalmente dímeros y largas cadenas de silicatos. El segundo grupo, C-S-H (II)

contiene cadenas de silicatos más cortas que el C-S-H (I) y tiene un menor grado de polimerización. Esta es la fase C-S-H más rica en Ca, por lo tanto, con una relación Ca/Si superior a 1 y recristaliza más fácilmente en xonotlita que el C-S-H (I). La composición del gel C-S-H inicial depende en gran medida de la proporción de iones Ca^{2+} y SiO_4^{4-} en la solución alrededor de los granos de cuarzo o sílice de humo. Cuando se utiliza sílice amorfa, se forma C-S-H (I) como fase inicial, mientras que, en mezclas de cuarzo y sílice amorfa, generalmente se forma C-S-H (II). La estructura del gel C-S-H determina la posterior recristalización y morfología de tobermorita/xonotlita en el rango de temperatura de 120-200°C. La estructura de la tobermorita y xonotlita, así como el contenido de estas fases cristalinas son esenciales para las propiedades del producto final. Cuando se usan sílices amorfas o cuarzo fino, se forman finas agujas de xonotlita, éstas normalmente incluyen muchos poros pequeños y dan a lugar a productos finales con buenas propiedades mecánicas y térmicas.

Se han investigado los diferentes mecanismos de reacción entre distintas fuentes de sílice utilizando diferentes técnicas analíticas clásicas para caracterizar los productos intermedios como es el caso de XRD, SEM, FTIR y otras técnicas más avanzadas como NMR en estado sólido, TEM y análisis de la función de distribución de pares mediante el uso de XRD con luz sincrotrón. Esto permitió explicar parcialmente los mecanismos de reacción, no obstante, todavía quedan más incógnitas por resolver siendo necesaria una investigación futura. En cuanto a la cinética de las reacciones vía gel C-S-H, se ha determinado que sigue la ecuación de Avrami, en donde se ha obtenido un coeficiente n cercano a 1. Esto indica que al menos en algunas etapas de la reacción, la velocidad de solubilización del cuarzo parece ser el parámetro clave que controla el proceso.

Otro de los objetivos de esta segunda parte de la tesis, ha sido la búsqueda de aditivos con propiedades endotérmicas que pudieran sustituir a la ettringita como agente endotérmico de referencia. La ettringita presenta problemas en el proceso de secado (60°C) de las placas compuestas por silicatos de calcio, ya que tiende a descomponerse parcialmente a partir de ~50°C. Se han probado varios compuestos inorgánicos de carácter endotérmico en la matriz del producto y se ha evaluado su respuesta a altas temperaturas. También se ha realizado una modelización tomando como factores clave la temperatura de descomposición y entalpías de cada uno de estos compuestos para estimar de forma aproximada cuáles serían los picos ideales o teóricos de temperatura de descomposición, para un efecto óptimo endotérmico en toda la sección de la placa de silicato de calcio. Y con ello, se ha propuesto otras alternativas para la protección al fuego y aislamiento térmico en diferentes aplicaciones (160°C - temperatura de descomposición de endotermo para emplear en tabiques o compartimentos, 380°C - temperatura de descomposición de endotermo para proteger estructuras de hormigón y 500°C - temperatura de descomposición de endotermo en el caso de protección de estructuras metálicas de acero).

La tercera parte de este estudio de investigación consiste en la producción de silicatos de calcio 'libres de cuarzo' empleando la tecnología de doble tratamiento hidrotérmico a escala de laboratorio, "double autoclaving". Se ha buscado una alternativa al producto de referencia que no contenga cuarzo residual en su matriz. En esta tecnología, inicialmente se sintetizan las partículas primarias de xonotlita utilizando el proceso de reacción hidrotérmica en autoclave con sistema de agitación. Después, a la suspensión acuosa formada por partículas de xonotlita se le añaden aditivos tales como fibras de celulosa, fibras de vidrio, cargas minerales, así como un conglomerante hidráulico, cemento Portland o una mezcla de cemento Portland, hidróxido de calcio y sílice. Luego esta mezcla se prensa y se obtienen placas, que a posteriori se curan a una temperatura de unos 40°C, condición en la que el cemento OPC se hidrata y forma la fase gel aglomerante de

C-S-H. En la etapa final de este proceso, las placas se someten a un tratamiento hidrotérmico en autoclave horizontal, en donde el gel C-S-H se convierte en tobermorita, y el cuarzo reacciona con la portlandita formada durante la hidratación del OPC formando también tobermorita.

En este proceso, Promat actualmente utiliza cuarzo como fuente de sílice y wollastonita, como carga mineral (contiene cuarzo como impureza) para controlar la estabilidad térmica del producto. El cuarzo residual es una sustancia que puede tener efectos nocivos sobre la salud. Durante el corte y mecanizado de placas de silicato de calcio se pueden generar fracciones respirables de cuarzo. Por tanto, el objetivo aquí ha sido obtener silicatos de calcio libres de contenido en cuarzo, utilizando, por un lado, sílice amorfa para reemplazar el cuarzo, y por otro, xonotlita especial sintetizada y otras cargas minerales para reemplazar la wollastonita. De esta forma se ha optimizado ha diseñado una matriz que sea capaz de resistir a altas temperaturas y no sufra contracción dimensional térmica.

Los productos desarrollados mediante el proceso de doble tratamiento hidrotermal han sido desarrollados tras aplicar variaciones en la formulación estándar, y han dado lugar a propiedades mecánicas y térmicas similares a los productos existentes que contienen cuarzo residual. Estos nuevos productos presentan contenidos en cuarzo residual por debajo del 0,1% en peso.