

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО НАНОКРЕМНЕЗЁМА НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.

ПОТАПОВ В. В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Научно-исследовательский геотехнический центр Дальневосточно-
го отделения Российской академии наук,*

ГРУШЕВСКАЯ Е.Н., ЛЕОНОВИЧ С.Н., КОЛЕДА Е.А.
Белорусский национальный технический университет,

Аннотация. Внедрение нанотехнологий в области производства строительных материалов становится все более значимым. В статье рассматривается наномодифицирование цементных систем добавками, полученными из гидротермальных растворов. Приведены результаты сравнительных исследований получения и использования нанокремнезема. Одним из перспективных направлений по применению гидротермальных нанокремнеземов является строительная индустрия. Золи и нанопорошки SiO_2 могут применяться в качестве наномодификаторов бетонов для улучшения его характеристик. При добавлении нанопорошка и золи кремнезема формируется структурная матрица в виде плотной оболочки из кристаллогидратных новообразований на поверхности твердой фазы. Модифицирование гидротермальными добавками приводит к снижению цикла производства работ, увеличивает оборачиваемость оснастки и оборудования за счет улучшения физико-механических свойств материала. В результате установлено, что образцы наномодифицированного бетона быстрее набирают прочность и в проектном возрасте имеют прочность больше, чем образцы без добавок.

Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц кремнезема считается золь-гель технология, представляющая химический конденсационный метод синтеза в жидкой фазе. Золь-гель технология позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса [1].

Применение кремнезема настолько масштабно и специфично для каждого конкретного случая, что требует отдельного рассмотрения

в зависимости от сферы применения. Благодаря связующим свойствам коллоидный кремнезем с успехом используется в качестве неорганического связующего в материалах с различными наполнителями: неорганическими порошками, волокнами, полимерами, металлами и т.д. Характерная особенность таких материалов - их прочность и жаростойкость. По данным Айлера [2], использование кремнеземных порошков можно сгруппировать в соответствии с их следующими назначениями: упрочнение, загущение и отверждение органических веществ; понижение адгезии между поверхностями твердых веществ: повышение адгезии клеев; повышение вязкости и тиксотропии в жидкостях; создание разнообразных оптических эффектов. Другие общие эффекты: изменение поверхностного состояния; создание гидрофобных эффектов; применение в качестве адсорбентов; носителей катализаторов; для получения реакционно-способного кремнезема; образование ядер конденсации в облаках; в количественном анализе в качестве наполнителя хроматографических колонок. В промышленности синтеза катализаторов золь кремнезема специально готовят по следующему методу: к 4% раствору метасиликата натрия, приготовленному растворением достаточного количества сухой соли в воде, прибавляют азотную, соляную или серную кислоту, чтобы изменить реакцию среды, от сильно щелочной до сильно кислой, со значением $pH < 2$. В этих условиях оксид кремния не образует гель, а будет находиться в виде стабильного золя, который и добавляют к раствору исходных солей катализатора, также имеющему кислую реакцию. Осадитель, которым может быть карбонат или бикарбонат аммония, натрия или калия, прибавляют до тех пор, пока pH не станет равным 6,8-7,5. В этих условиях осаждаются каталитические компоненты, а оксид кремния захватывается осадком и таким образом становится эффективным носителем, действующим как стабилизатор или даже как промотор [3].

Полученный из осадка оксид кремния значительно менее реакционно-способен, чем оксид, полученный из золя, следовательно, более устойчив к образованию силикатов при более высоких температурах (до $700^{\circ}C$). Около $700^{\circ}C$ оксид кремния становится высокоактивным, спекается и в значительной степени, если не полностью, переходит в силикаты [3]. Таким образом, стабильный золь кремнезема является высококачественным сырьем для получения носителя

- диоксида кремния и катализаторов на его основе с отличными техническими характеристиками.

В литературе известны многочисленные методы получения золей кремнезема [4-8]. Особое внимание представляет получение золей и нанопорошков кремнезема из гидротермальных растворов. Этими вопросами занимались ряд ученых Акстман Р.С. и Грант-Тэйлор Д., Браун К.Л. и Бэйкон Л.Дж., Уртад, Меркад и Гамино Х., Розбаум Х.П. и Андертон Б.Х.. Наиболее значительное развитие способов извлечения и использования геотермального кремнезема получили в серии изобретений Росса Харпера (Tasman Pulp&Paper Co., Limited, Окленд, Новая Зеландия), Джеймса Йоханстона (Университет Веллингтона, Новая Зеландия) и Николаса Вайсмана (Geochemistry Research Limited, Веллингтон).

В Российской Федерации гидротермальные ресурсы сосредоточены на Южной Камчатке (Мунтовское Месторождение). Разработан метод получения нанокремнезема из гидротермальных растворов [9-10]. Золя кремнезема получается следующим образом: из сепараторов геотермальной электрической станции (ГеоЭС) водную среду, содержащую ортокремниевую кислоту (H_4SiO_4) с концентрацией 600-800 мг/дм³, направляют в железобетонный резервуар (охладитель), где при 63°С проводят поликонденсацию H_4SiO_4 с образованием частиц кремнезема (SiO_2). После охладителя сепарат подают в баромембранную ультрафильтрационную установку (БМУ) для концентрирования и получения стабильного водного золя кремнезема.

Характеристики исходного сепарата: солесодержание - 702 мг/дм³, рН = 9,73, общее содержание SiO_2 $C_t = 716$ мг/дм³, концентрация растворенной кремнекислоты (при 20°С) – $C_s = 160$ мг/дм³. Перепад давления на мембранном слое - 0,14 МПа, расход проходящего через установку раствора – 1,2 м³/ч. На первой стадии концентрирования получается золя кремнезема плотностью 1015-1022 г/дм³ и с содержанием SiO_2 $C_t = 28-40$ г/дм³. На второй стадии плотность золя составляет 1070 г/дм³ с содержанием SiO_2 $C_t = 115$ г/дм³. Методом криохимической вакуумной сублимации из золя кремнезема получается нанодисперсный порошок кремнезема со следующими характеристиками: удельная поверхность до 500 м²/г, объем пор – 0,20 – 0,30 см³/г, средний диаметр пор порошка от 2 до 15 нм, средние диаметры

частиц - от 5 до 100 нм, плотность поверхностных силанольных групп – до $4,9 \text{ нм}^{-2}$, остаточная влажность – до 0,2 мас. %, насыпная плотность – $0,035\text{-}0,30 \text{ кг/дм}^3$. Химический состав порошка в % по массе: SiO_2 – 99,7; Al_2O_3 – 0,173; CaO – 0,034; Na_2O – 0,034; K_2O – 0,069.

Для исследования применялись следующие материалы: в качестве вяжущего - портландцемент марки ПЦ500-Д0 ОАО «Красносельскстройматериалы» со следующими характеристиками: плотность $\rho=3100 \text{ кг/м}^3$, коэффициент нормальной густоты $K_{\text{нГ}}=0,255$; минералогический состав клинкера в %: C_3S -53, C_2S -23, C_3A -4,3, C_4AF – 15,7. Песок - природный, Крапужинского карьера с модулем крупности: $M_{\text{кр}}=2,8$; насыпной плотностью $\rho=1580 \text{ кг/м}^3$; плотностью зерен $\rho=2650 \text{ кг/м}^3$. Щебень - фракцией 5-20 мм, насыпной плотностью $\rho=1380 \text{ кг/м}^3$; плотностью зерен $\rho=2700 \text{ кг/м}^3$, прочностью по дробимости 110-120 МПа. Нанокремнезем в виде порошка - с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}}=418 \text{ м}^2/\text{г}$, средним диаметром пор $d_p = 8,5 \text{ нм}$, суммарным объёмом пор $V_p = 1 \text{ см}^3/\text{г}$, плотностью $\rho=250 \text{ г/дм}^3$, с содержанием SiO_2 не менее 96 мас.% (по сухому веществу). Золя кремнезема, представляющий собой опалесцирующую жидкость $\rho=1075 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH}=9,2$, с массовой долей $\text{SiO}_2=120 \text{ г/дм}^3$, общее солесодержание 1720 г/дм^3 . А также химическая добавка - суперпластификатор из серии высокоэффективных по водоредуцирующей способности поликарбоксилатов (ПКК) в виде водного раствора с плотностью 1082 г/дм^3 , содержанием сухого вещества 412 мг/г .

Исследования влияния нанокремнезема, с целью установления закономерностей воздействия нанодобавок, осуществлялись на двух системах: цементно-песчаный раствор и тяжелый бетон.

Ввод нанокремнезема в цементную систему представлял собой непростую задачу с позиций его равномерного распределения. В связи с этим порошок нанокремнезема вводили в водную фазу и добивались его однородного распределения в объеме жидкости с помощью ультразвуковой обработки, что приводило к выравниванию концентрации частиц нанокремнезема по всему объему. Затем активированую воду затворения приливали к цементно-песчаной смеси, приготавливая раствор. Раствором заполняли гнезда стандартной формы - балочки ($40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$), которые устанавливали на вибрационном столе и уплотняли. После изготовления образцы

расформовывали и хранили в ваннах с водой до достижения определенного возраста. Испытания образцов на прочность при сжатии проводили в 3-х, 7-ми и 28-и дневном возрасте.

Нанопорошок кремнезема вводился в цементно-песчаную смесь (Ц:П=1:3) в количестве от 0,01 до 0,1 масс.% по цементу. Из диаграммы (рис.1) видно, что повышение прочности при сжатии составляет до 40% по сравнению с контрольными образцами без нанодобавки в том же возрасте.

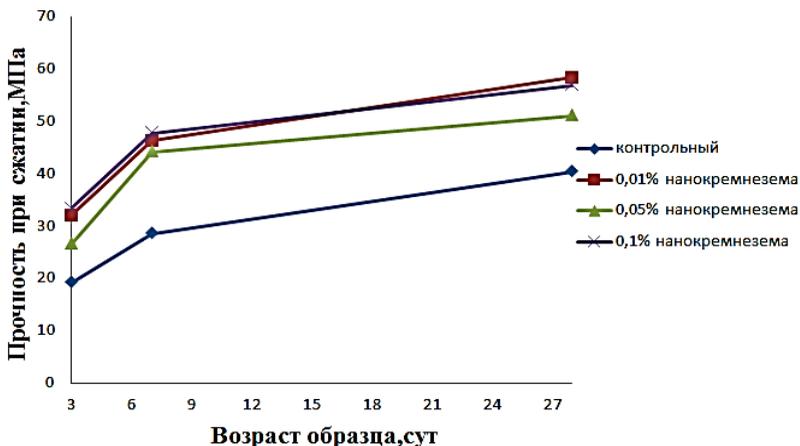


Рис. 1. Прочность при сжатии (МПа) цементных образцов, в зависимости от количества добавленного нанокремнезема (В/Ц=0,4)

Следует отметить, что нанодисперсные частицы кремнезема способствуют интенсификации процессов гидратации цемента, образованию дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция, снижению пористости и дефектности структуры твердеющего композита, повышению его плотности и прочности. В связи с этим, ввод нанопорошка кремнезема способствовал увеличению скорости набора прочности в раннем возрасте. Золь кремнезема, вводимый в строительный раствор в количестве 0,05-0,5% от массы цемента, повышал вязкость замеса и смесь плохо поддавалась формовке. В связи с этим действие добавки оценивалось в комплексе с суперпластификатором (вводимого в количестве 1% от массы цемента) на равноподвижных смесях (В/Ц=0,45). Результаты испытаний показали, что при введении данного количества золя приращение прочности составило 10 – 15%.

Эффективность влияния золя SiO_2 на прочностные характеристики бетона определяли также в паре с суперпластификатором. Золя кремнезема вводился в количестве 2% от массы цемента. Дозировку золя рассчитывали по формуле 1

$$V_3 = [\text{Ц} \cdot \text{SiO}_2 / 100 \cdot K_3], \quad (1)$$

где V_3 - объем золя; Ц – расход цемента, г; SiO_2 – задаваемая концентрация кремнезема, %; K_3 – содержание SiO_2 в золе, г/дм³.

Составы бетонных смесей на 1 м³ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы бетонных смесей

| № серии | Расход материалов на 1 м ³ , кг | | | | | |
|---------|--|-------|--------|--------|------------------------------|-----------------|
| | Цемент | Песок | Щебень | Вода | SiO ₂ , % от Ц | SVC |
| | | | | | | 5New, % От Ц |
| 1 | 379 | 592 | 1297 | 243,64 | - | - |
| 2 | 371,42 | 592 | 1297 | 265,6 | 2 | 2,3 |
| 3 | 371,42 | 592 | 1297 | 238,82 | 2 | 2,6 |

Испытания проводили по стандартным методикам в соответствии с требованиями ГОСТ, полученные результаты представлены в таблице 2.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что добавка золя кремнезема в количестве 2 мас. % SiO_2 по цементу в сочетании в суперпластификатором на основе поликарбоксилатов, в количестве ПКК=2,3-2,6 % от массы цемента, приводит к увеличению прочности к периоду твердения 28 суток на 25-40% (по сравнению с бездобавочными составами), а в начальные периоды твердения (1 сутки), этот показатель достигает 110 %.

Таблица 2 – Результаты испытаний бетонов с добавкой золя кремнезема.

| Состав | SiO ₂ , % от Ц | SVC 5New, % от Ц | В/Ц | ОК, см | Плотн. смеси, кг/м ³ | Прочность при сжатии, МПа | | |
|--------|------------------------------|------------------------|-------|--------|---------------------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| | | | | | | 1 сутки | 2 суток | 28 суток |
| 1 | - | - | 0,642 | 13 | 2512 | 10,8 | 19,1 | 42,2 |
| 2 | 2 | 2,3 | 0,715 | 11 | 2526 | 19,4 (+80%) | 30,8 (+61%) | 52,8 (+25%) |
| 3 | 2 | 2,6 | 0,642 | 20 | 2500 | 22,7 (+110%) | - | 58,7 (+39%) |

Данные исследований говорят о перспективах использования в качестве модификаторов цементных систем нанопорошков и золь, полученных из гидротермальных растворов. Нанокремнезем, обладающий «химическим сродством» к формирующимся гидросиликатам кальция в реагирующей цементной системе, выполняет роль центров кристаллизации; способствует образованию объемного каркаса, позволяющего упорядочить процесс кристаллизации новообразований в пространстве между зернами цемента и заполнителя, обеспечивая уплотнение и упрочнение структуры бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ “Академкнига”. 2006. 286 с.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. М: Мир 1982. Ч. 1, 2. 1127 с.
3. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика М.: "Химия". 1991. 240 с.
4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ “Академкнига” 2004. 208 с.
5. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Клещевникова С.И., Пащенко Л.А., Растегина Л.Л. Получение гидрозоль диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. В сборнике: Получение и применение гидрозоль кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 31-38.
6. Дворов И.М. Геотермальная энергетика. М.: Наука. 1976. 157 с.
7. Липкинд Б.А., Дрожженников С.В., Бурылов В.А., Тезиков И.И. Производство золя кремневой кислоты электродиализным методом. В сборнике: Получение и применение гидрозоль кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 26-31.
8. Рябенко Е.А., Кузнецов А.И., Шалумов Б.З., Логинов А.Ф., Дьякова В.В. Получение золь поликремниевых кислот гидролизом тетраэтоксисилана. В сборнике: Получение и применение гидрозоль

лей кремнезема. Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. Вып. 107. М.: изд-во МХТИ им. Менделеева Д.И. 1979. С. 38-41.

9. Горев Д.С., Потапов В.В. Свидетельство об отраслевой регистрации № 20393: «Технология получения нанопорошков диоксида кремния методом криохимической вакуумной сублимацией гидротермальных водных золь» / М.: ИНИМ РАО, 2014 г.

10. Горев Д.С., Потапов В.В. Свидетельство об отраслевой регистрации № 20571: «Технология получения водных золь кремнезема мембранным концентрированием гидротермальных растворов» / М.: ИНИМ РАО, 2014 г.