

# Получение нового типа нанокремнезема — «оливинового» нанокремнезема — и его применение в составе бетона

БЕТОН

**РЕФЕРАТ.** В данной статье рассмотрена возможность применения в составе бетона нанокремнезема, полученного растворением оливина  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  в кислоте. Этот вид нанокремнезема может оказаться дешевле кремнезёмов, производимых промышленностью осаждением из растворов силиката натрия или гидролизом в пламени, благодаря низкой стоимости сырья и невысоким энергетическим затратам. Полученный таким образом нанокремнезем имеет удельную поверхность  $100\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$ ; размер первичных частиц составляет  $10\text{--}25\text{ нм}$  (первичные частицы образуют агрегаты); содержание  $SiO_2$  — более 95 %. Кроме того, изучены пуццолановые свойства суспензии нанокремнезема. Результаты показывают, что «оливиновый» нанокремнезем можно с успехом применять в составе бетона, учитывая его высокую пуццолановую активность.

**Ключевые слова:** бетон, нанокремнезем, оливин.

**Keywords:** concrete, nano-silica, olivine.

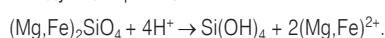
## Введение

В настоящее время для различных целей в промышленном масштабе выпускается широкий ассортимент продукции на основе  $SiO_2$ . Аморфные виды кремнезема используются в основном для армирования эластомеров, загущения жидких систем — красок, термоотверждаемых смол, а также в качестве наполнителей для силиконов [1]. Мировой спрос на специальные виды кремнезёмсодержащей продукции (включая осажденный и коллоидный  $SiO_2$ , силикагели) составил 1,9 млн т в 2009 году и достигнет 2,7 млн т в 2014 году [2]. В настоящее время существуют два основных промышленных способа получения нанокремнезема — осаждение из растворов

силиката натрия (кислотная нейтрализация) и гидролиз в пламени. Эти процессы высокочрезвычайно затратны вследствие высоких стоимости сырья и энергоёмкости. Нанокремнезем смог бы найти более широкое применение, если бы был разработан низкочрезвычайно затратный промышленный процесс его производства.

## Получение нанокремнезема растворением оливина

Более ранние исследования [3–6] показали, что нанокремнезем можно получить растворением оливина в кислоте в соответствии со следующей реакцией:



Раствор, получаемый в результате нейтрализации, содержит соли магния и железа, диоксид кремния, непрореагировавший оливин и инертные минералы (рис. 1). По завершении реакции осадок оставшегося оливина и инертных минералов отделяется от раствора декантацией. Затем с помощью фильтрования кремнезем отделяют от остального раствора и промывают. После фильтрации остается кек, содержащий 20 % нанокремнезема. Этот материал можно хранить в таком виде, его можно высушить и затем вновь измельчить для последующего применения в составе бетона.

Удельная поверхность нанокремнезема зависит от скорости растворения оливина и количества сульфата магния в порошковом растворе. Скорость растворения оливина в свою очередь зависит от температуры, дисперсности оливина и концентрации кислоты. Увеличение температуры, удельной поверхности оливина, концентрации кислоты, а также

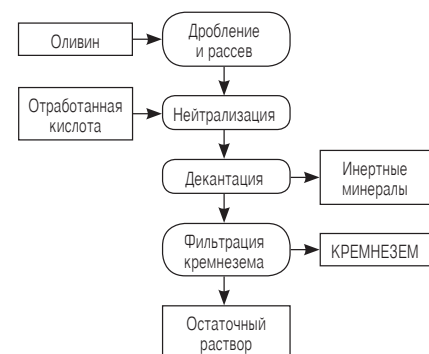


Рис. 1. Схема получения кремнезема из оливина

One Source

100 ЛЕТ  
YEARS

# Новое столетие наступает!

В нашем календаре 2013 год отмечен как начало второго столетия. Это наполняет нас гордостью и побуждает нас разрабатывать также много новых вещей, как и за прошедшие 100 лет.

Системы приводов MAAG™ для горной и цементной промышленности предоставляют максимум эффективности в сочетании с высочайшей надежностью. Потому что только одна вещь принимается в расчет нашими заказчиками - увеличение выпуска продукции. Выберите нас - в новом столетии.



Смотрите фейерверк используя QR код  
и посетите нас на:  
[www.FLSmidthMaagGear.com/anniversary](http://www.FLSmidthMaagGear.com/anniversary)

**FLSMIDTH**  
**MAAG GEAR**

SVENTA AG – официальное агентство  
FLSmidth MAAG Gear AG в России и странах СНГ



**SVENTA AG**  
Switzerland

Российское представительство:  
Адрес: 121099, Москва, Б.Девятинский пер., 5  
Тел.: +7 (495) 937-42-16, (499) 255-48-58  
Факс: +7 (499) 255-48-55  
E-mail: [info@sventa.ru](mailto:info@sventa.ru); [gt@sventa.ru](mailto:gt@sventa.ru); <http://www.sventa-gear.ru>

Таблица 1

Основные характеристики различных видов аморфного нанокремнезема [3, 7, 9]

Показатель	Пирогенный [9]	Осадочный [9]	По данным работы [3]	По данным настоящей статьи
Содержание SiO <sub>2</sub> %	>99,8	>95	—	>95
Удельная поверхность*, м <sup>2</sup> /г	50—400	30—500	100—400	100—400
Размер частиц, нм	5—50	5—100	8—25	10—25
Размер пор, нм	Отсутствует	>30	>10	>10

\* Определена методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) по данным об адсорбции азота.

числа ступеней промывки осадка способствует увеличению удельной поверхности нанокремнезема. Изменяя условия процесса, можно получить различные его виды.

### Свойства нанокремнезема, полученного из оливина

Кислотное разложение оливина — практически осуществимый способ получения аморфного пористого SiO<sub>2</sub> [3, 7, 8]. Этот нанокремнезем имеет удельную поверхность от 100 до 400 м<sup>2</sup>/г (табл. 1); размер его первичных частиц составляет 10—25 нм. Частицы собраны в агрегаты (рис. 2), образуя пористый материал со средним диаметром пор 17—28 нм. Содержание примесей зависит от числа ступеней промывки, причем можно получать материал чистотой выше 98 % при содержании SO<sub>3</sub> ниже 1 %, что соответствует нормируемым показателям [10]. Благодаря приемлемым свойствам оливинового нанокремнезема и низким затратам энергии при его получении [11] кислотное разложение оливина представляет собой подходящую альтернативу существующим промышленным способам получения нанокремнезема.

### Применение нанокремнезема в цементных растворах и бетонах

Микрокремнезем все больше применяется в бетонных технологиях, несмотря на его относительно большую стоимость, поскольку высокая дисперсность частиц и их пуццолановые свойства особенно ценятся при изготовлении высококачественных бетонов [12]. Недавно подготовлен краткий обзор различных видов нанокремнезема, которые могут применяться при изготовлении бетона [13].

Нанокремнезем также оказывает значительное влияние на механические свойства бетонов и растворов. Добавка этого материала увеличивает плотность, уменьшает пористость и водоотделение, повышает адгезию цементной матрицы к заполнителям [14—22]. Таким образом, при использовании нанокремнезема можно получить бетон с высокими значениями предела прочности при изгибе и сжатии. Однако использование нанокремнезема еще более ограничено, чем применение микрокремнезема, из-за высокой цены товарной продукции.

### Приготовление коллоидной дисперсии

Перед фильтрацией шлам содержит сульфаты и частицы нанокремнезема с медианным размером D<sub>50</sub>, равным 110 мкм (рис. 3), и зета-потенциалом около -2 мВ. После фильтрации получается материал, содержащий незначительное количество примесей — ионов железа, магния, кальция и сульфатов. Этот отфильтрованный остаток диспергировали в растворе NH<sub>4</sub>OH при pH = 9...10 с помощью мощной мешалки, что обеспечивало зета-потенциал около -38 мВ (табл. 2) и значение D<sub>50</sub> = 23 мкм. Результаты определения размера частиц на основании данных по адсорбции азота (табл. 1) и лазерного светорассеяния не совпадают, поскольку первый из этих методов дает размеры первичных частиц, а второй — размеры агрегатов из первичных частиц. Несмотря на низкий зета-потенциал (его значение -40 мВ обычно является достаточным, чтобы не допустить образования геля

Таблица 3

Коллоидные дисперсии с использованием различных добавок, содержащие 1 масс. % SiO<sub>2</sub>

Номер раствора	Добавка	Оптимальная концентрация, М	pH	Зета-потенциал
1	KCl	—	4,5—6,5	-8
2	Лимонная кислота (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	—	2,0—3,0	-2
3	NH <sub>4</sub> OH/Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0,02	8,0—10,0	-42
4	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> /K <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	0,03	6,0—8,5	-35
5	NH <sub>4</sub> OH/P1*	—	9,5—10,0	-15
6	NH <sub>4</sub> OH/P2**	—	9,0—10,0	-13

\* P1 — этоксилированное ПАВ C12-C15.

\*\* P2 — поликарбоксилатный полимер.

Таблица 2

Зета-потенциал дисперсии нанокремнезема (1 масс. %) в растворе NH<sub>4</sub>OH при pH = 9...11\*

pH	Зета-потенциал
9,05	-36,0
9,05	-37,5
9,52	-34,2
9,52	-34,6
10,08	-32,0
10,08	-33,2
10,50	-34,8
10,50	-36,4
11,00	-38,0
11,00	-39,6

\* Различие значений зета-потенциала, полученных в результате измерений для одной и той же дисперсии, может быть обусловлено погрешностью измерительного прибора и (или) небольшой неоднородностью дисперсии.

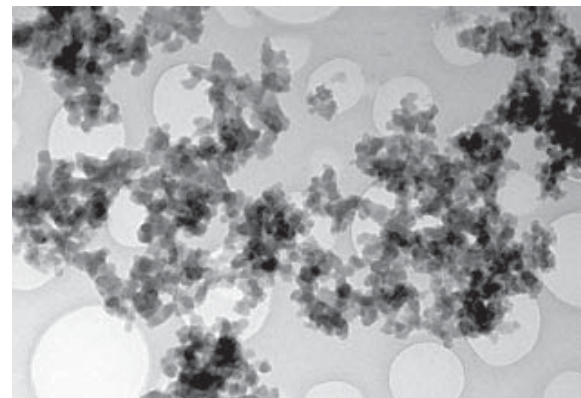


Рис. 2. Частицы оливинового нанокремнезема (просвечивающая электронная микроскопия)

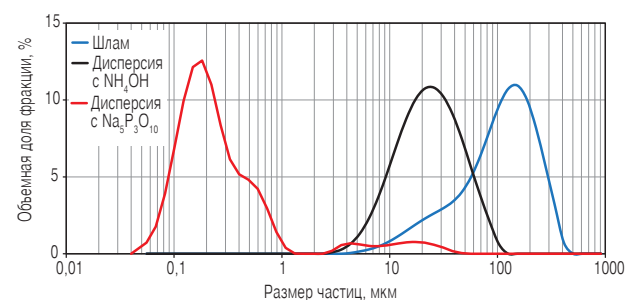


Рис. 3. Размер частиц нанокремнезема в шламе и дисперсиях



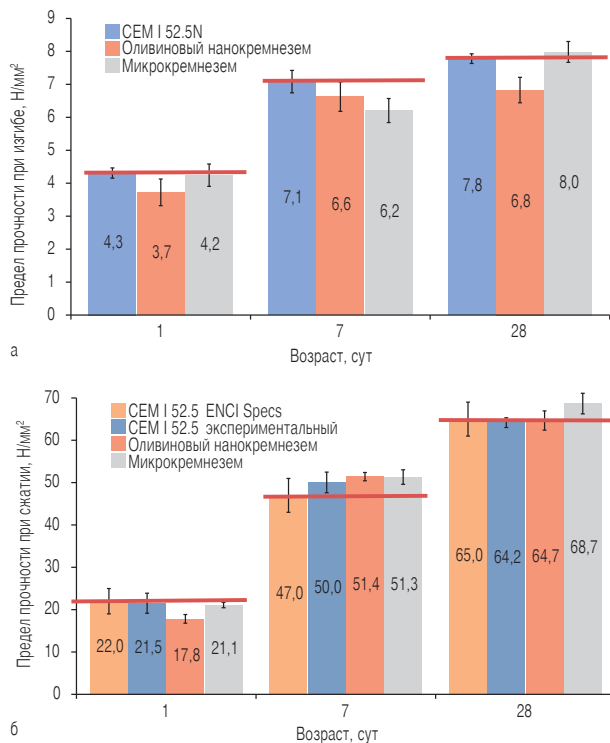


Рис. 4. Динамика набора прочности растворов при изгибе (а) и сжатии (б)

Таблица 4

Состав и распыл растворных смесей, использованных для определения пуццолановой активности

Показатель	Стандартный раствор	Раствор с добавкой нанокремнезема	Раствор с добавкой микрокремнезема
Масса, г			
CEM I 52.5N	450,0	418,5	418,5
Оливиновый нанокремнезем	0	31,5	0
Микрокремнезем	0	0	31,5
Вода	225	225	225
Песок стандартный	1350	1350	1350
Суперпластификатор Glenium® 51	0	2,25	0,50
Содержание суперпластификатора, % массы вяжущего	0	0,50	0,11
Отношение В/Ц	0,50	0,54	0,54
Распыл, мм	180 ± 3	167 ± 8	184 ± 7

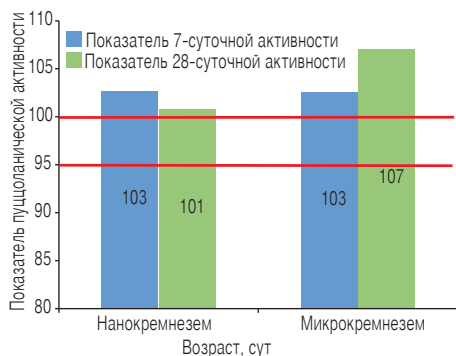


Рис. 5. Показатели пуццолановой активности

или осаждения частиц), суспензия в NH<sub>4</sub>OH не обладала стабильностью, причем осаждение частиц начиналось уже через несколько минут. Такая нестабильность объясняется влиянием примесных ионов на двойной электрический слой.

Для испытания различных добавок в качестве стабилизаторов приготовили коллоидные дисперсии, содержащие 1 масс. % SiO<sub>2</sub> (табл. 3). Эти добавки стабилизируют дисперсию либо за счет электростатического отталкивания, либо посредством стерического фактора. Наилучший результат был получен при использовании триполифосфата натрия (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) при pH = 9...10. Затем приготовили дисперсии с добавкой Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> при содержании SiO<sub>2</sub>, равном 1, 5 и 10 %. Дисперсии с 1 и 5 % SiO<sub>2</sub> сохраняли устойчивость в течение 3 сут, а 10 %-я дисперсия — в течение 3 недель. В последнем случае более продолжительная стабильность дисперсии обусловлена увеличением вязкости, что снижало скорость осаждения. Тем не менее для промышленных целей продукт обладает недостаточной стабильностью. Гранулометрия частиц отстоявшейся 10 %-й дисперсии приведена на рис. 3.

### Пуццолановая активность оливинового нанокремнезема

Для определения пуццолановой активности оливинового нанокремнезема приготовлены и испытаны портландцементные растворы по методике [23]. Добавку нанокремнезема вводили, замещая ею 7 масс. % цемента в соответствии с процедурой, описанной в [24]. Содержание суперпластификатора (табл. 4) было подобрано так, чтобы обеспечить распыл растворной смеси 175 ± 15 мм. Значения прочности при изгибе и сжатии растворов определяли в возрасте 1, 7 и 28 сут. Затем был определен показатель пуццолановой активности с использованием данных, полученных на образцах из контрольного цементного раствора. Кроме того, проведено сравнение пуццолановой активности нано- и микрокремнезема.

Динамика набора прочности испытанных растворов приведена на рис. 4. Прочность при изгибе и сжатии раствора 1-суточного возраста, содержащего нанокремнезем, была ниже, чем у стандартного раствора и раствора с добавкой микрокремнезема. Это может быть обусловлено наиболее высоким содержанием суперпластификатора в растворе с нанокремнеземом. Прочность при изгибе в возрасте 28 сут оказалась наименьшей для раствора с нанокремнеземом. Прочность при сжатии в возрасте 28 сут у образцов с нанокремнеземом была выше, чем у контрольных образцов, но ниже, чем у образцов с микрокремнеземом.

Показатель пуццолановой активности рассчитан как отношение значений прочности образцов с добавками к прочности контрольных образцов. Для расчета показателя пуццолановой активности оливинового нанокремнезема и микрокремнезема использованы значения предела прочности образцов при сжатии в возрасте 7 и 28 сут (рис. 5).

Оливиновый нанокремнезем имеет высокую пуццолановую активность (101 %) и может быть отнесен к пуццолановым материалам [10], однако его активность в 28-суточном возрасте оказалась ниже, чем для микрокремнезема (107 %). Вероятно, это обусловлено агрегированным состоянием нанокремнезема, а кроме того, при 7 %-м замещении цемента скорее всего не обеспечивается наиболее плотная упаковка частиц. Несмотря на полученные положительные результаты, необходимо провести дополнительные исследования, чтобы понять механизм набора прочности цементных растворов с добавкой нанокремнезема.

### Выводы и дальнейшие исследования

Разложение оливина кислотой является реальным методом получения аморфного пористого нанокремнезема. Этот нанокремнезем можно использовать в качестве пуццолановой добавки в бетоны, поскольку его показатель пуццолановой активности равен 101 %. Однако активность оливинового нанокремнезема ниже по сравнению с микрокремнеземом при одинаковой степени замещения цемента. Вероятно, это объясняется тем, что, во-первых, агрегаты оливинового нанокрем-

**БЕТОН**

незема удерживают много воды в своих порах и, во-вторых, он структурирован в виде трехмерных цепочек, что снижает плотность упаковки частиц заполнителя. Кроме того, пока не удалось приготовить стабильную коллоидную суспензию оливинового нанокремнезема.

Дальнейшие исследования будут сосредоточены на «оствальдовском» созревании нанокремнезема, что означает его растворение и повторную полимеризацию в контролируемых условиях. В этом случае нанокремнезем будет иметь более низкую удельную поверхность, более крупные размеры частиц сферической формы, более низкую пористость. Кроме того, коллоидная дисперсия будет более стабильной благодаря повышенным размерам частиц. И, наконец, обработанный таким образом нанокремнезем будет испытан в составе бетонов и растворов.

### Благодарность

Авторы выражают свою признательность проф. И.В. Гёсу за выполнение изображений методом ПЭМ, плодотворное участие в дискуссиях и комментарии. Авторы также выражают свою благодарность спонсорам исследовательской группы по строительным материалам в техническом университете Эйндховена.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Flörke O.W., Graetsch H.A., Brunk F., Benda L. et al. Silica, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2008.
2. Freedonia. World specialty silicas. 2010.
3. Liefink D.J. The preparation and characterization of silica from acid treatment of olivine (PhD thesis). Utrecht University, 1997.
4. Schuiling R.D. A method for neutralizing waste sulphuric acid by adding a silicate. US 1987/4707348. 1986.
5. Van Herk J., Pietersen H.S., Schuiling R.D. Neutralization of industrial waste acids with olivine — The dissolution of forsteritic olivine at 40–70 °C // Chemical Geology. 1989. Vol. 76. P. 341.
6. Jonckbloed R.C.L. The dissolution of olivine in acid, a cost effective process for the elimination of waste acids (PhD thesis). Utrecht University, 1997.
7. Lazaro A., Brouwers H.J.H. A new method for the production of colloidal nano-silica // Colloids and materials 2011. The 1st symp. on Colloids and Materials. Amsterdam, 2011.
8. Lazaro A., Brouwers H.J.H. Nano-silica production by a sustainable process; application in building materials // 8th Int. Conference — PhD Symp. in Civil Engineering. Kgs. Lyngby, Denmark, 2010.
9. ECETOC. Synthetic Amorphous Silica (CAS N 7631-86-9). Joint Assessment of Commodity Chemicals (JACC) report N 51. 2006.
10. CEN European Committee for Standardization and Netherlands Normalisatie-instituut. NEN-EN 13263—1+A1. Silica fume for concrete. Pt 1: Definitions, requirements and conformity criteria. 2009.
11. Lazaro A., Quercia G., Brouwers H.J.H., Geus J.W. Synthesis of a green nano-silica material using beneficiated waste dunites and its application in concrete // World Journal of Nano Science and Engineering (в печати).
12. Neville A.M. Properties of concrete. 1995.
13. Quercia G., Lazaro A., Geus J.W., Brouwers H.J.H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete // Cement and Concrete Composites (в печати).
14. Sobolev K., Gutierrez M.F. How nanotechnology can change the concrete world // American Ceramic Soc. Bul. 2005. Vol. 84. P. 14.
15. Sobolev K., Flores I., Hermsillo R. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites // Proc. ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives. 2006.
16. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete — a review // Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24. P. 2060.
17. Quercia G., Brouwers H.J.H. Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures. 2010.
18. Qing Y., Zenan Z., Deyu K., Rongshen C. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume // Construction and Building Materials. 2007. Vol. 21. P. 539.
19. Lin K.L., Chang W.C., Lin D.F., Luo H.L. et al. Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and different ash particle sizes on sludge ash—cement mortar // J. of Environmental Management. 2008. Vol. 88. P. 708.
20. Senff L., Hotza D., Repette W.L., Ferreira V.M. et al. Mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and micro-SiO<sub>2</sub> investigated by experimental design // Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24. P. 1432.
21. Li G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub> // Cement and Concrete Res. 2004. Vol. 34. P. 1043.
22. Quercia G., Hüsken G., Brouwers H.J.H. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste // Cement and Concrete Research. 2011. N 11.
23. European Commission for Standardization (CEN). CEN EN 196-1. Methods of testing cement Part 1: Determination of strength. 2005.
24. Justnes H., Ostnor T. Pozzolanic, amorphous silica produced from the mineral olivine: Special Publication. 2001. Vol. 199. P. 769.

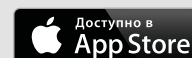


**PI Coresight™**

## Лучший способ визуализации данных PI System



PI Coresight — это веб-приложение, которое обеспечивает быстрый, безопасный и удобный доступ ко всем данным PI System. Данные можно анализировать разными способами. Удобный самонастраивающийся интерфейс программы экономит ваше время. Вы можете сконцентрироваться на том, что действительно важно — анализе данных.



ООО «ОСИсофт» • 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, д.26, офис 404  
Тел.: +7 (495) 989-61-44 • e-mail: [russia@osisoft.com](mailto:russia@osisoft.com) • [www.osisoft.ru](http://www.osisoft.ru)

