

УДК 661:54-4

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МЕМБРАННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

¹Горев Д.С., ¹Потапов В.В., ²Горева Т.С.

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский;
²ДФУ, филиал, Петропавловск-Камчатский, e-mail: tatyana-goreva@yandex.ru

Выполнены эксперименты по получению концентрированных водных золь кремнезема. В качестве исходной среды для получения золь использованы растворы силиката натрия. Растворы силиката натрия пропускали через ионообменную смолу (катионит КУ-2) для удаления катионов Na^+ . Водные золи кремнезема с начальным содержанием SiO_2 около 25 г/дм^3 концентрировали на баромембранной фильтрационной установке. Установка включала керамическую пористую мембрану микрофильтрационного типа. Проницаемость мембранного слоя при различных перепадах давления была предварительно оценена в экспериментах с водопроводной водой. Определены проницаемость и селективность по кремнезему и растворенным солям мембранного слоя при концентрировании водного золя SiO_2 . Установлено, что вследствие формирования гелевого слоя на поверхности керамических мембранных трубок проницаемость уменьшалась, а селективность увеличивалась. При этом наблюдали снижение соотношения между содержанием растворенных солей и кремнеземом. Это обеспечивало стабильность концентрированного золя SiO_2 . Показано, что добавка золя SiO_2 эффективно повышает скорость набора прочности бетоном и конечную прочность бетона.

Ключевые слова: проницаемость и селективность мембранного слоя, прочность бетона при сжатии

ZOLA'S RECEIVING OF DIOXIDE OF SILICON MEMBRANE KONTSENTRIROVANIEM OF WATER SOLUTIONS

¹Gorev D.S., ¹Potapov V.V., ²Goreva T.S.

¹DVO Russian Academy of Sciences Scientific and Research geotechnological center,
Petropavlovsk-Kamchatsky;
²FEFU, Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: tatyana-goreva@yandex.ru

Experiments on receiving concentrated water are executed fill in silicon dioxide. As the initial environment for receiving fill in sodium silicate solutions are used. Solutions of silicate of sodium passed through ion-exchange pitch (kationit KU-2) for removal of cations of Na^+ . Water of silicon dioxide with the initial maintenance of SiO_2 about 25 g/dm^3 concentrated Zoli on baromembranny filtrational installation. Installation included a ceramic porous membrane of microfiltrational type. Permeability of a membrane layer at various pressure differences was previously estimated in experiments with tap water. Permeability and selectivity are determined by silicon dioxide and the dissolved salts of a membrane layer at water Zola's concoction by SiO_2 . It is established that in a consequence of formation of a gel layer I decreased by surfaces of ceramic membrane tubes, permeability, and selectivity increased. Thus observed decrease in a ratio between the contents the dissolved salts and silicon dioxide. It provided stability of SiO_2 concentrated by Zola. It is shown that Zola's additive of SiO_2 effectively increases durability set speed concrete and the final durability of concrete.

Keywords: permeability and selectivity of a membrane layer, concrete durability at compression

Доля и роль высококачественных бетонов в мировой строительной индустрии стремительно возрастает и сопровождается стремительное развитие архитектурных форм и функционально новых видов сооружений.

Строительная индустрия развивается под знаком возрастающих требований рационального и эффективного использования сырьевых и энергетических ресурсов, а также с учетом достижений в области нанотехнологий и наноматериалов.

Введение нанодобавок обеспечивает максимальную эффективность бетона и существенно повышает результативность используемого вяжущего с точки зрения предотвращения возникновения трещин и увеличения прочности.

Формирование свойств высококачественных бетонов с применением золя SiO_2 открывает систему совершенно новых возможностей для перехода строительного материаловедения на принципы создания материалов с заданными свойствами в диапазоне очень высоких значений их параметров. Практический опыт, полученный по применению нанодобавок, дает основания для широкого промышленного использования уже созданных новых нанодобавок (золь, нанопорошки SiO_2) в самых разных областях строительной индустрии.

Установка для получения водных золь кремнезема

Для приготовления исходной среды использовали водные растворы силиката

натрия с содержанием 200 мг на 1 л воды. Растворы силиката натрия фильтровали через слой ионообменной смолы (катионита марки КУ-2-8), в результате получали золь кремнезема, имеющий плотность $\rho = 1012 \text{ г/дм}^3$, содержание $\text{SiO}_2 = 25 \text{ г/дм}^3$,

$\text{pH} = 9,0$, солесодержание $\text{TDS} = 370 \text{ мг/дм}^3$. Золь далее концентрировали на баромембранной установке, включающей керамический микрофильтрационный патрон типа «Аквакон-200» со следующими техническими характеристиками, указанными в табл. 1.

Таблица 1

Технические характеристики фильтра «Аквакон-200»

Параметр	Значение
Длина фильтрующего патрона	$270 \pm 2 \text{ мм}$
Диаметр фильтрующего патрона	65 мм
Масса	1,03 кг
Количество патронов в установке	1
Материал корпуса	нержавеющая сталь, полипропилен
Схема фильтрации	Тупиковая, нетупиковая (в зависимости от задачи)
Рабочий размер пор	0,07–0,2 мкм
Диаметр пор керамической подложки	3–3,5 мкм
Длина керамических трубок	180 мм
Внешний диаметр керамических трубок	7,5 мм
Толщина стенок керамических трубок	1 мм
Толщина слоя мембранного напыления	0,03–0,05 мкм
Количество керамических трубок	20/патрон
Площадь фильтрующей поверхности	0,0873 м ² /патрон
Рабочее давление	0,2–0,5 МПа
Диапазон рабочих температур	5–110 °С
Регенерация	В автоматическом режиме промывка растворами кислот

На рис. 1 представлен общий вид аппарата с керамическими мембранами «Аквакон-200».

На рис. 2 – схема установки для проведения мембранного концентрирования водных золь. Концентрирование выполнено в лабораторных условиях при температуре 20 °С.

Исходная среда подавалась в фильтр из емкости 3 с помощью центробежного насоса 2. Под действием рабочего давления водная среда проходила через пористый керамический элемент 6, образуя при этом фильтрат, который выводился через штуцер фильтрата в емкость для фильтрата 7. Не прошедшая через керамические элементы водная среда (концентрат) выводилась из аппарата через штуцер 1 обратно в емкость 3.

Манометр 5 был установлен на входе перед фильтром и выходе для отвода концентрата и фильтрата, что позволяло измерять перепад давлений в мембранном слое и в корпусе фильтра при различном расходе фильтрата и концентрата. Расходометром 5 измерялся общий расход водной среды, перекачиваемый через установку насосом. Расход фильтрата и концентрата менялся регулирующими кранами. Испытания проводили в режиме рециркуляции концентрата, при этом поток концентрата направляли в исходную емкость 3.

Результаты экспериментов по изучению проницаемости мембранного слоя фильтров на водопроводной воде

Перед экспериментами с золями кремнезема в испытаниях на водопроводной воде были предварительно получены фильтрационные характеристики мембранного слоя: зависимости расхода фильтрата Q_f от давления на внешней поверхности мембранного слоя. Падение давления в корпусе фильтра было относительно небольшим: $P_1 - P_2 = 0,01 - 0,04 \text{ МПа}$. Поэтому в качестве значения давления на внешней поверхности мембранного слоя принималось давление ΔP_1 на входе в фильтрующий патрон по показаниям манометра, установленного перед входным патрубком фильтра (рис. 2).

Параметры, фиксируемые в ходе эксперимента, указаны в табл. 2.

Расход водной среды V_f (м³/с) через мембранный слой (расход фильтрата) и проницаемость мембраны G при данном перепаде давления ΔP связаны соотношением

$$G = V_f / S_m \quad (*)$$

где S_m – общая поверхность мембранного слоя в картридже, м².

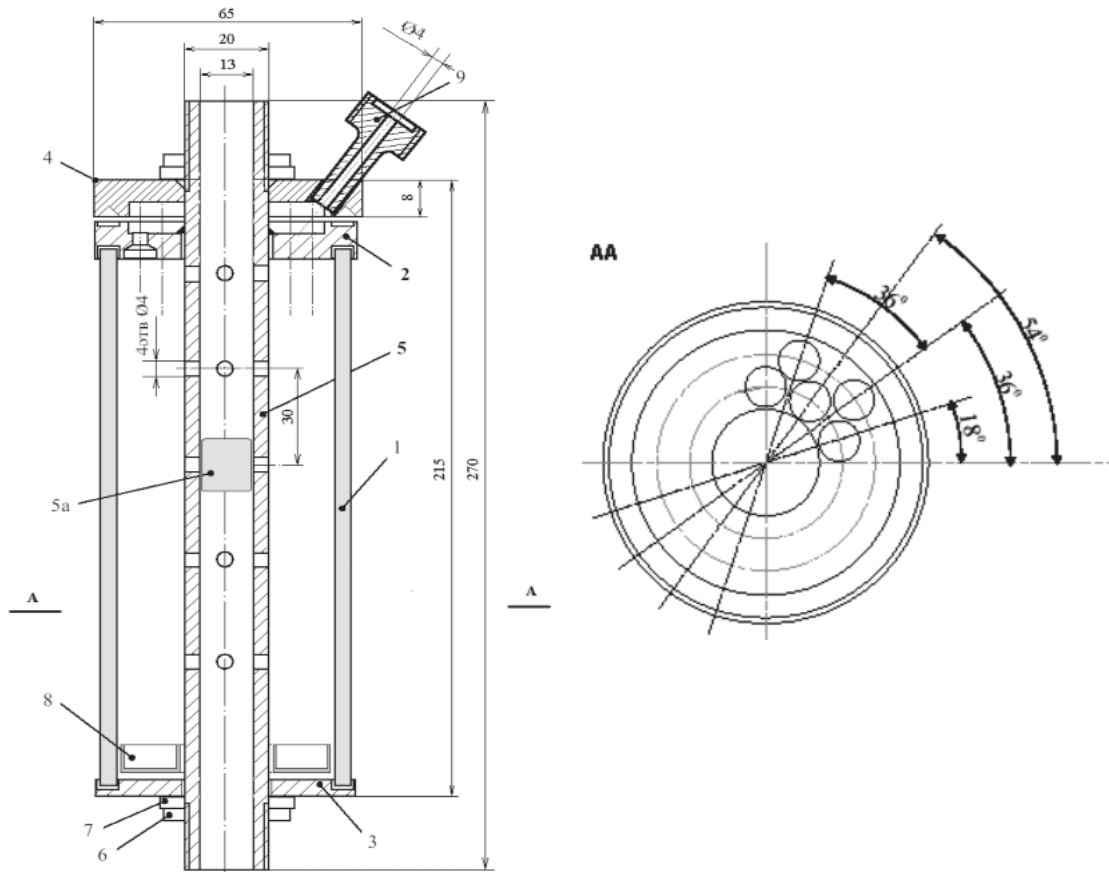


Рис. 1. Конструкция керамического мембранного фильтра:
 1 – корпус; 2 – трубная решетка; 3 – крышка; 4 – крышка фильтра; 5 – центральная распределительная труба; 5а – втулка; 6 – гайка; 7 – шайба; 8 – стакан; 9 – штуцер

Вторая стадия концентрирования

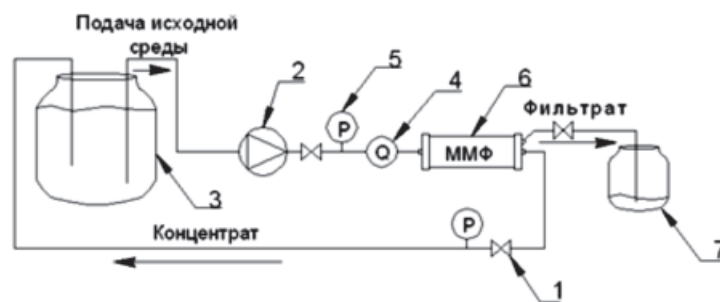


Рис. 2. Схема микрофльтрационной мембранной установки:
 1 – шаровый кран; 2 – центробежный насос; 3 – полиэтиленовая емкость с концентратом первой стадии; 4 – расходомер турбинчатого типа; 5 – манометр; 6 – микрофльтрационный мембранный фильтр; 7 – полиэтиленовая емкость с фильтратом

Определена проницаемость мембранного слоя в зависимости от перепада давления и построен график этих зависимостей (рис. 3).

Проницаемость мембранного слоя по водопроводной воде повышалась при увеличении проницаемости мембранного слоя (рис. 3). Зависимость $G(\Delta P)$ от ΔP в первом

приближении аппроксимировали линейной функцией.

Результаты экспериментов по получению концентрированного золя кремнезема.

Параметры, фиксируемые в ходе эксперимента по концентрированию золя,

указаны в табл. 3: V_f – производительность установки по фильтрату, ΔP – давление в установке, TDS_k – соленость концентрата, TDS_ϕ – соленость фильтрата, ρ_ϕ – плотность фильтрата, ρ_k – плотность концентрата, G – проницаемость мембранного слоя фильтра,

$$\varphi_{TDS} = (\varphi_{SiO_2k} - \varphi_{SiO_2\phi}) / \varphi_{SiO_2k}$$

φ_{TDS} – селективность по солям,

$$\varphi_{TDS} = (\varphi_{TDSk} - \varphi_{TDS\phi}) / \varphi_{TDSk}$$

Таблица 2

Проницаемость в зависимости от перепада давления на мембранном слое

№ п/п	ΔP , МПа	G , м ³ /м ² ·ч
1	0,00	0,49
2	0,025	1,03
3	0,050	1,28
4	0,075	1,71
5	0,1	2,06
6	0,15	2,57
7	0,2	3,40
8	0,25	5,15

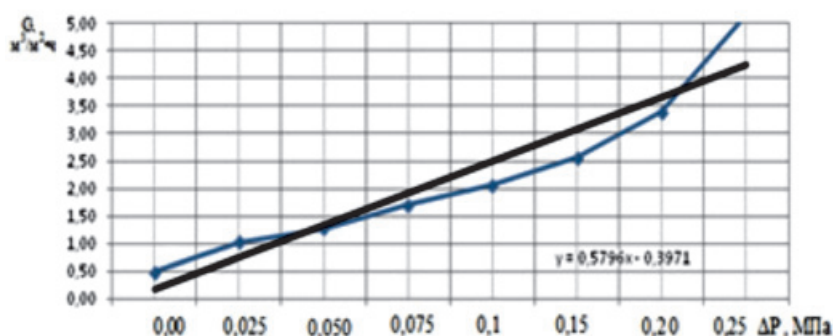


Рис. 3. Проницаемость мембранного слоя в зависимости от перепада давления

Таблица 3

Параметры, фиксируемые в ходе эксперимента

№ п/п	t , мин	ΔP , МПа	V_f , л/ч	G , м ³ /м ² ·ч	TDS_k , мг/л	TDS_ϕ , мг/л	ρ_ϕ , г/л	ρ_k , г/л	$(SiO_2)_k$, г/дм ³	φ_{SiO_2}	φ_{TDS}	$TDS_{(k)} / [SiO_2]_k$
1	38	0,02	5,76	0,065	734	550	1000	1012	25	0,84	0,25	0,03
2	48	0,1	7,9	0,091	734	555	999	1012	25	0,84	0,24	0,03
3	61	0,2	7,3	0,0831	820	560	995	1015	28	0,84	0,31	0,03
4	88	0,25	6,0	0,0682	838	563	993	1015	28	0,84	0,32	0,03
5	96	0,3	4,0	0,0451	885	526	994	1015	28	0,85	0,40	0,031
6	159	0,25	4,0	0,0451	950	590	999	1015	28	0,85	0,37	0,034
7	228	0,25	4,0	0,0451	1050	616	999	1020	37	0,86	0,41	0,028
8	259	0,25	3,9	0,0446	1110	631	999	1027	47	0,89	0,43	0,024
9	299	0,27	3,8	0,0435	1200	676	999	1030	51	0,91	0,43	0,024
10	340	0,27	3,6	0,0412	1370	677	999	1042	67	0,92	0,50	0,02
11	367	0,27	3,2	0,0366	1390	683	999	1045	70	0,94	0,50	0,019
12	402	0,25	3,2	0,0366	1530	735	999	1050	78	0,94	0,51	0,02
13	430	0,25	3	0,0343	1640	745	999	1052	81	0,95	0,54	0,02
14	457	0,25	2,7	0,0309	1860	776	999	1060	94	0,951	0,58	0,02
15	480	0,25	2,3	0,0263	2040	787	999	1069	114	0,96	0,61	0,018

По окончании эксперимента были получены пробы концентрата и фильтрата, также определены проницаемость и селективность мембран по кремнезему и солям, в зависимости от времени, и построены графики этих за-

висимостей рис. 4, 5, 6, 7. В результате концентрирования был получен стабильный водный золь, с характеристиками: $\rho = 1012$ г/дм³, содержание $SiO_2 = 25$ г/дм³, pH = 9,0, солесодержание $TDS = 370$ мг/дм³.

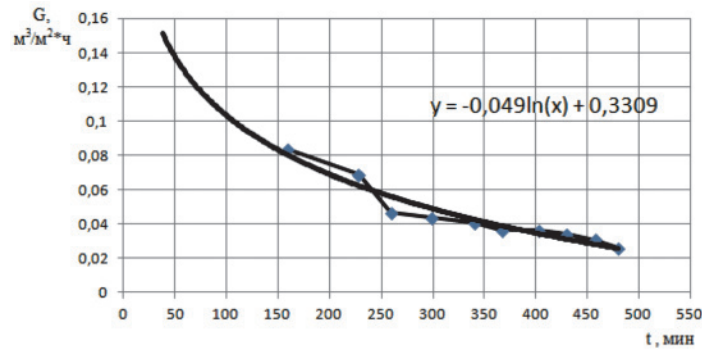


Рис. 4. Проницаемость мембран по диоксиду кремния в зависимости от времени

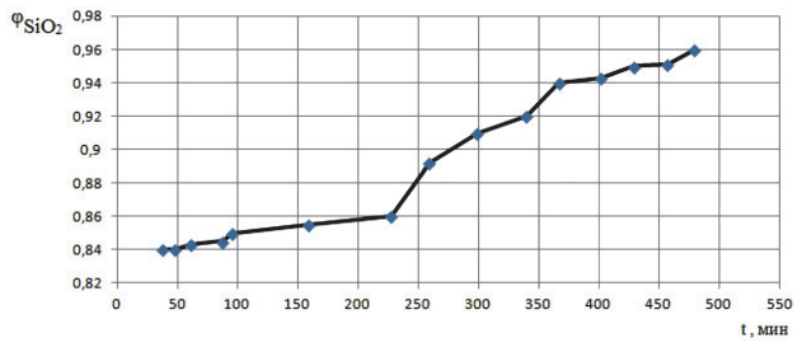


Рис. 5. Селективность мембран по диоксиду кремния в зависимости от времени

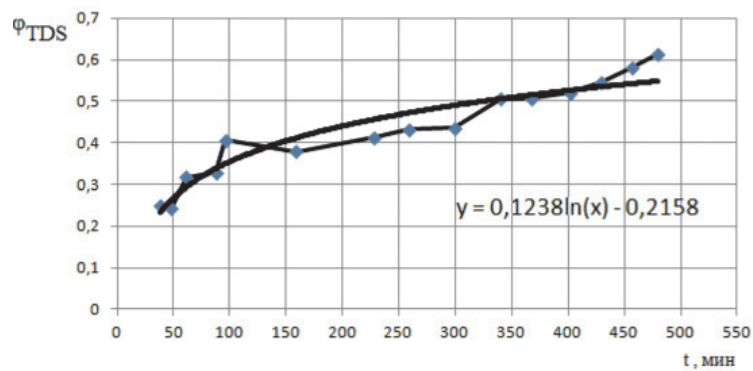


Рис. 6. Селективность мембран по солям в зависимости от времени

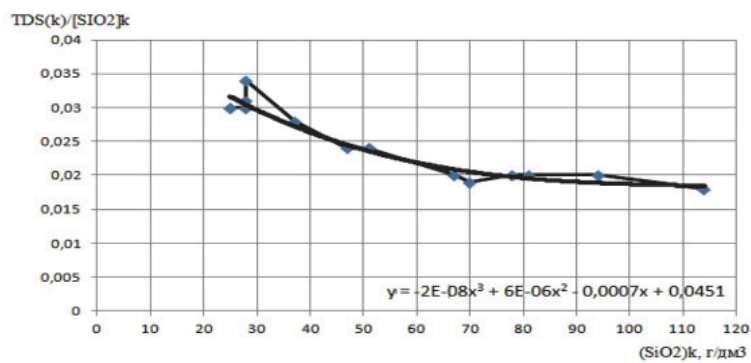


Рис. 7. Отношение солей концентрата к содержанию кремнезема в нем от содержания SiO_2 в концентрате

Проницаемость мембранного слоя G по золю кремнезема оказалась значительно ниже, чем по водопроводной воде (табл. 2, 3). В ходе концентрирования золя наблюдали образование гелевого слоя на внешней поверхности керамических трубок. Вследствие этого проницаемость мембранного слоя убывала во времени (рис. 4), а селективность по кремнезему увеличивалась (рис. 5). Было отмечено одновременное увеличение селективности по растворенным солям (рис. 6). При этом отношение $TDS_{(k)}/[SiO_2]_k$ в золе понижалось по мере концентрирования кремнезема, что обеспечивало стабильность полученного концентрата.

Применение золя как добавки в бетон для повышения прочности

Золь кремнезема был испытан в качестве добавки, повышающей прочность бетона при сжатии. В качестве вяжущего применялся портландцемент ПЦ 500–550 (Б)Д0 тип ЦЕМ-I на основе клинкера с содержанием $C_3S = 55–58\%$, $C_2S = 8,2–8,5\%$ и обычными химико-минералогическими показателями качества клинкера в этом ПЦ. В качестве заполнителей использовался щебень диоритовый фракции от 5 до 20 мм по ГОСТ 8267 (насыпная плотность 1300 кг/м^3 ,

истинная плотность $2,73 \text{ г/см}^3$) и песок кварц-полевошпатовый по ГОСТ 8736 (истинная плотность $2,62 \text{ г/см}^3$).

Добавка – пластификатор из серии высокоэффективных по водоредуцирующей способности поликарбоксилатов, торговая марка Sika Visco Crete 5 New (SVC 5New), плотность 1082 г/дм^3 , содержание сухого вещества 412 мг/г .

Эффективность действия добавки золя определяли по прочности на бетонах с водо-цементным отношением В/Ц = $0,61–0,71$ с осадкой стандартного конуса (ОК) = $12–19 \text{ см}$, содержанием $SiO_2 = 2,0\%$ от массы цемента и добавки SVC 5New $2,2–2,6\%$ от массы цемента. Расход материалов составлял (кг/м^3): цемент (ПЦ 550) – 345 ± 5 , песок кварц-полевошпатовый – 400 , стандартный кварцевый – 400 , щебень фракции $5–20 \text{ мм} – 1060$.

Добавка золя в сочетании с суперпластифицирующей добавкой SVC существенно повышает прочность бетона во все периоды и режимы твердения. Так, при В/Ц = $0,715$ приращение прочности при сжатии достигало: 1 сут – $+86\%$, 2 сут – $+65\%$, 28 сут – $+26\%$ (рис. 8). При В/Ц = $0,643$ приращение прочности при сжатии достигало: 1 сут – $+128\%$, 28 сут – $+37\%$.

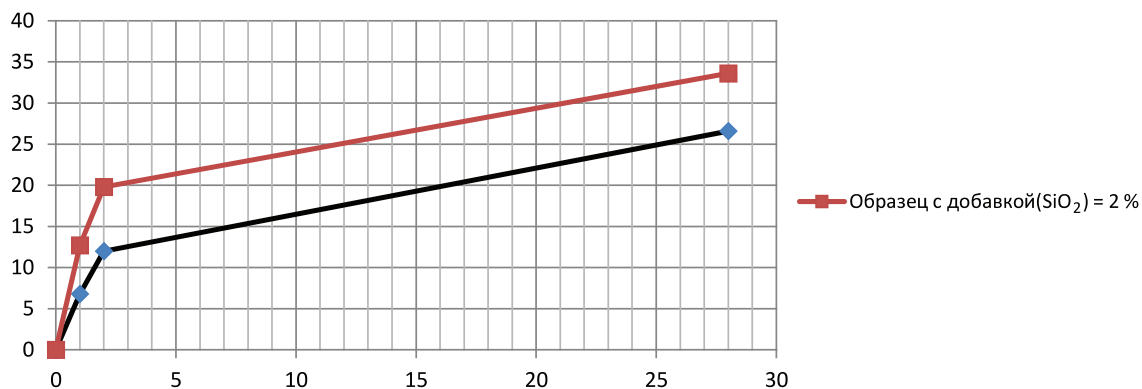


Рис. 8. Прочность бетона при сжатии. В/Ц = $0,715$, $SiO_2 = 2,0 \text{ масс. \%}$

Добавка золя в сочетании с суперпластифицирующей добавкой SVC 5New по критериям эффективности соответствует показателям ГОСТ 24211-2008 по двум основным классам:

- ускоритель твердения
- повышающая прочность.

Выводы

1. Показана возможность получения стабильных водных зелей кремнезема микрофильтрационным мембранным концен-

трированием растворов силиката натрия. Образование гелевого слоя на поверхности керамических мембранных трубок приводит к снижению проницаемости и повышению селективности по кремнезему. Отношение TDS/SiO_2 в концентрате понижается с увеличением содержания SiO_2 .

2. Добавка золя SiO_2 в сочетании с суперпластификатором приводит к повышению скорости набора прочности бетоном и увеличению прочности в строительном возрасте.

Список литературы

1. Потапов В.В. Коллоидный кремнезем в высоко-температурном гидротермальном растворе. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 216 с.

2. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1 // American Ceramic Society Bulletin. – 2005. – № 10. – P. 14–17.

3. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2 // American Ceramic Society Bulletin. – 2005. – № 11. – P. 16–19.

4. Sobolev K., Flores I., Hermesillo K., Torres-Martinez L.M. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites // Proceedings of ASI Session on «Nanotechnology Concrete: Recent Developments and Future Perspectives». – November 7. 2006. Denver. USA.

5. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // Construction and Building Materials. – 2010. – № 24. – P. 2060–2071.

6. Yang T., Keller B., Magyari E. AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 2002. – P. 25–28.

7. Beaudoin J., Raki L., Alizadeh R. A 29Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures // Cem. Concr. Compos. – 2009. – Vol. 31, № 8. – P. 585–90.

8. Jennings H.M. Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM-II // Cem. Concr. Res. – 2008. – Vol. 38, № 3. – P. 275–289.

9. Bordallo H.N., Aldridge L.P., Desmedt A. Water dynamics in hardened ordinary Portland cement paste or concrete: from quasielastic neutron scattering // J. Phys. Chem. – 2006. – Vol. 110, № 17. – P. 966–976.

References

1. Potapov V. V. Colloidal silicon dioxide in high-temperature hydrothermal solution. Vladivostok: Dalnauka, 2003, 216 p.

2. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1 // American Ceramic Society Bulletin. no. 10. 2005. pp. 14–17.

3. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2 // American Ceramic Society Bulletin. no. 11. 2005. pp. 16–19.

4. Sobolev K., Flores I., Hermesillo K., Torres-Martinez L.M. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites // Proceedings of ASI Session on «Nanotechnology Concrete: Recent Developments and Future Perspectives». November 7. 2006. Denver. USA.

5. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // Construction and Building Materials. no. 24. 2010. pp. 2060–2071.

6. Yang T., Keller B., Magyari E. AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2002. pp. 25–28.

7. Beaudoin J., Raki L., Alizadeh R. A 29Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures // Cem. Concr. Compos. 2009. V. 31, no. 8. pp. 585–90.

8. Jennings H.M. Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM-II // Cem. Concr. Res. 2008. Vol. 38, no. 3. pp. 275–289.

9. Bordallo H.N., Aldridge L.P., Desmedt A. Water dynamics in hardened ordinary Portland cement paste or concrete: from quasielastic neutron scattering // J. Phys. Chem. 2006. Vol. 110, no. 17. pp. 966–976.

Рецензенты:

Портнягин Н.Н., д.т.н., профессор кафедры теоретической электротехники и электрификации нефтяной и газовой промышленности, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва;

Пюкке Г.А., д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Камчатский государственный технический университет», г. Петропавловск-Камчатский.

Работа поступила в редакцию 27.10.2014.