

Научная статья
УДК 691.54:691.32:666.972.16
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.027

ИЗУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РУДНОГО СЫРЬЯ, В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК В БЕТОН

Татьяна Павловна Белогурова¹, Ирина Анатольевна Миханюшина²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*t.belogurova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9395-4705>*

Аннотация

Изучены нанодисперсные порошки кремнезема, полученные из эвдиалитового, нефелинового и нефелин-эгиринового концентратов. Порошки с удельной поверхностью до 520 м²/г, содержащие 71–81 мас. % SiO₂, исследовались в качестве кремнеземсодержащих добавок в бетоны. Показано, что наибольшую удельную поверхность и пористость имеет порошок кремнезема, выделенный из сульфатного раствора от разложения нефелинового концентрата. Установлены оптимальные дозировки добавок из различных концентратов в бетон в пределах 0,5–1,0 % от массы цемента.

Ключевые слова:

нанодисперсный диоксид кремния, кремнеземсодержащие добавки, нефелинсодержащие породы, уртит

Для цитирования:

Белогурова Т. П., Миханюшина И. А. Изучение порошков нанодисперсного диоксида кремния, полученных из побочных продуктов переработки рудного сырья, в качестве добавок в бетон // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 4. С. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.027

Original article

STUDY OF NANODISPERSED SILICON DIOXIDE POWDERS OBTAINED FROM BY-PRODUCTS OF ORE PROCESSING AS ADDITIVES TO CONCRETE

Tatiana P. Belogurova¹, Irina A. Mikhanoshina²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*t.belogurova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9395-4705>*

Abstract

Nanodisperse silica powders obtained from eudialyte, nepheline and nepheline-aegirine concentrates have been studied. Powders with a specific surface area of up to 520 m²/g, containing 71–81 wt. % SiO₂, were investigated as silica-containing additives in concrete. It is shown that the silica powder isolated from the sulfate solution from the decomposition of nepheline concentrate has the greatest specific surface area and porosity. Optimal dosages of additives from various concentrates in concrete within 0.5–1.0% of the cement weight have been established.

Keywords:

nanodisperse silicon dioxide, silica-containing additives, nepheline-containing rocks, urtite

For citation:

Belogurova T. P., Mikhanoshina I. A. Study of nanodispersed silicon dioxide powders obtained from by-products of ore processing as additives to concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.027

Введение

В настоящее время проблема поиска новых видов эффективных добавок-модификаторов бетона является актуальной в области производства строительных материалов во всех странах. Использование тонко- и нанодисперсных добавок, вводимых в небольших количествах, существенно влияет на химические процессы твердения цемента и бетона, обеспечивая повышение его технологических и улучшение физико-механических свойств [1, 2]. Особый интерес ученых направлен на разработку и применение добавок на основе нанокремнезема [3–7].

Получение ультрадисперсного кремнезема связано с энергоемкими технологиями, что в значительной степени препятствует использованию его в производстве строительных материалов. В то же время кремнеземсодержащие продукты могут быть получены на основе промышленных отходов. С этой

целью в ИХТРЭМС КНЦ РАН были разработаны низкзатратные технологии переработки побочных продуктов обогащения руд для получения ценных минералов и технических продуктов, одним из которых является тонкодисперсный аморфный кремнезем.

В работе представлены материалы исследования основных свойств порошков нанодисперсного диоксида кремния, полученных из эвдиалитового (ЭВ), нефелинового (НФ) и нефелин-эгиринового концентратов (НЭГ). Нанокремнезем из эвдиалитового концентрата был получен по разработанной в Институте химии технологии комплексной переработки эвдиалита соляно-кислотным методом [8, 9]. Диоксид кремния из нефелинового и нефелин-эгиринового концентратов синтезировали в лаборатории ОТСМ кислотным разложением раствором серной кислоты [10–12]. Полученные порошки исследовались в качестве кремнеземсодержащих добавок в бетоны.

Результаты исследований кремнеземсодержащих добавок

По данным химического анализа содержание основного компонента SiO_2 в пробах составляет от 70,99 мас. % (у пробы ЭВ) до 81,14 мас. % (у пробы НФ). Исследованиями поверхностных свойств и пористости кремнеземсодержащих добавок с помощью метода тепловой десорбции азота на установке FlowSorb II 2300 (Micromeritics) установлено, что все продукты переработки промышленных рудных концентратов обладают развитой мезопористой структурой с удельной поверхностью от 310 до 523 $\text{м}^2/\text{г}$. При этом средний диаметр пор по адсорбции составляет 6,88–8,52 нм, глубина пор — 5,98–8,38 нм и объем пор — 0,41–1,09 $\text{см}^3/\text{г}$. Наименьшая удельная поверхность отмечена у порошка кремнезема ЭВ, полученного от разложения эвдиалитового концентрата — 310 $\text{м}^2/\text{г}$. Этот продукт обладает минимальной объемной пористостью (0,41 $\text{см}^3/\text{г}$) и глубиной пор (5,98 нм). Наибольшую удельную поверхность имеет порошок кремнезема НФ, выделенный из сульфатного раствора от разложения нефелинового концентрата — 523 $\text{м}^2/\text{г}$. У него также максимальные показатели по объему (1,09 $\text{см}^3/\text{г}$) и глубине пор (8,38 нм).

Определение размеров частиц порошков с помощью лазерного дифракционного анализатора SALD-201V фирмы SHIMADZU показало, что они значительно различаются по гранулометрическому составу. На рис. 1 представлено распределение частиц SiO_2 в кремнеземсодержащих добавках по размерам.

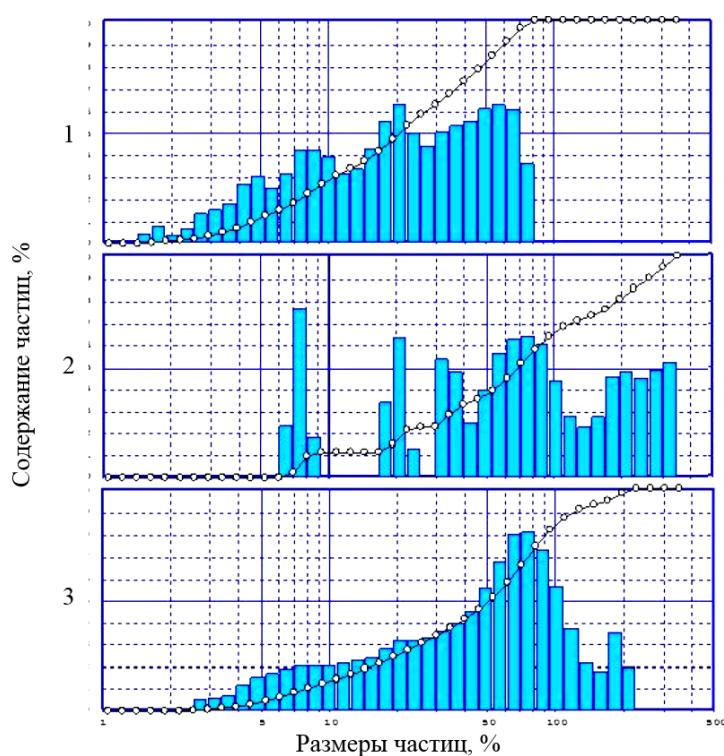


Рис. 1. Распределение частиц кремнеземсодержащих добавок: 1 — ЭВ; 2 — НФ; 3 — НЭГ

Дифференциальная кривая порошка от разложения эвдиалитового концентрата (ЭВ) показывает, что размер его частиц изменяется от 2 до 70 мкм. По интегральной кривой видно, что 75 % частиц имеют размер менее 42 мкм, 50 % — менее 20 мкм и 25 % — менее 8 %. Порошки от разложения нефелинового (НФ) и нефелин-эгиринового (НЭГ) концентратов гораздо крупнее и их размер находится в пределах 6–350 и 2–220 мкм соответственно. При этом 75 % частиц порошка НФ имеют размер менее 164 мкм, 50 % — менее 69 мкм и 25 % — менее 31 мкм. У порошка НЭГ 75 % частиц имеют размер менее 84 мкм, 50 % — менее 51 мкм и 25 % — менее 20 мкм. Таким образом, согласно гранулометрическому составу самым мелким является порошок ЭВ, а самым крупным — НФ. При этом у добавки ЭВ наименьшая удельная поверхность, а у НФ — наибольшая. По-видимому, это объясняется низкими показателями пористости порошка ЭВ и гораздо большими объемом и глубиной пор порошков НЭГ и в большей степени НФ. Также присутствует вероятность слипания мелких частиц порошков НФ и НЭГ с образованием крупных конгломератов размером до 350 мкм.

Микрофотографии частиц кремнеземсодержащих добавок, полученные на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420, приведены на рис. 2.

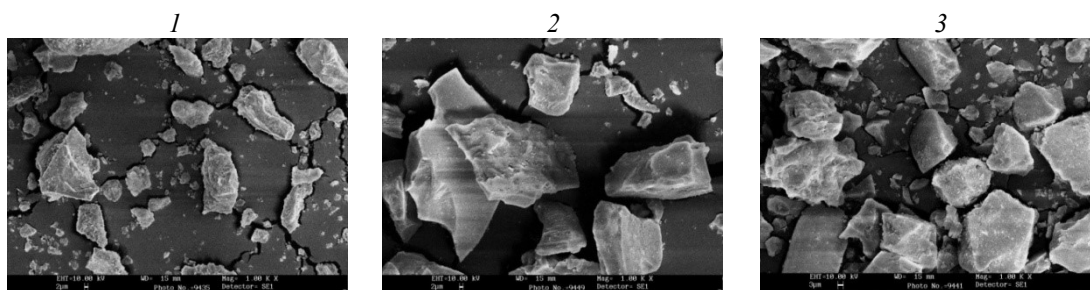


Рис. 2. Микрофотографии кремнеземсодержащих добавок: 1 — ЭВ; 2 — НФ; 3 — НЭГ. Ув. 1000

На фото при одинаковом увеличении в 1 тыс. раз отчетливо видно, что частицы порошка ЭВ представлены однородными мелкозерновыми (по сравнению с другими образцами) зернами с небольшим количеством еще более мелких частичек. Порошок НФ представлен самыми крупными (из исследуемых проб) частицами практически без мелкой составляющей. Частицы добавки НЭГ на фото представлены среднеразмерными (из трех проб) зернами с большим количеством мелкой фракции порошка. Данные снимки полностью подтверждают результаты гранулометрического состава порошков, определенного методом тепловой десорбции азота. Морфологически частицы всех порошков имеют оскольчатую призматическую или кубовидную форму зерен с острыми углами и гладкой поверхностью. Визуально на фото конгломерации частиц в порошках не наблюдается. Более информационные снимки поверхности образцов будут получены при дальнейшем детальном изучении структуры добавок.

Исследование добавок проводилось также методами РФА и ДТА. Согласно данным РФА, все образцы кремнеземсодержащих добавок находятся в аморфном состоянии. Как показывают результаты термографического анализа, на всех термических кривых присутствуют эндоэффекты с максимумом при температуре 110 °С, вызванные удалением адсорбированной воды, находящейся в микропорах образцов. Также на всех кривых присутствует размытый экзотермический эффект в интервале 230–310 °С, соответствующий выгоранию ряда примесей. Общие потери массы при прокаливании находятся в пределах 14,8–15,1 %, то есть являются практически одинаковыми во всех добавках.

Подбор оптимального количества добавок, вводимых в бетон

Современные высокопрочные бетоны могут быть получены на основе рационально подобранного состава с применением высококачественных заполнителей и цемента с эффективными модификаторами.

В качестве заполнителей мелкозернистых бетонов использовались отсеvy дробления нефелинсодержащих пород — уртита месторождения «Коашва» и гранита месторождения «Кузнецка». Как уртит, так и гранит относятся к высокопрочным породам с марками по прочности М1200, по морозостойкости F300, по истираемости И1. Для проведения экспериментов из отсеvов дробления

обеих пород была выделена песчаная фракция 0–5 мм. Гранулометрический состав песка из отсеков дробления гранита был подобран таким образом, чтобы в целом соответствовать по гранулометрии песку из отсеков дробления уртита. Пески характеризуются как крупные II класса с модулем крупности $M_{кр} = 2,53$.

В качестве вяжущего для бетона использовали портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н (ООО «СЛК Цемент», город Сухой Лог), соответствующего требованиям ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия».

Для лучшей удобоукладываемости, повышения прочности бетона, равномерного распределения заполнителей и добавок в объеме материала и предотвращения агломерации частиц кремнезема при сохранении $B / Ц = 0,4$ в работе использовался суперпластификатор Glenium 51 в количестве 0,5 % от массы цемента.

Кремнеземсодержащими добавками являлись порошки кремнезема, полученные при выщелачивании нефелинового, нефелин-эгиринового и эвдиалитового концентратов.

Подбор оптимального количества добавки, вводимой в бетон, проводился на образцах-балочках размером $2 \times 2 \times 10$ см. Содержание добавки SiO_2 в составе бетона изменялось от 0,5 до 10 мас. %. Эффективность действия добавок оценивалась путем сравнения прочности при сжатии образцов бетона с добавками с прочностью бетона без добавок. При изготовлении бетонных образцов на уртите и граните был принят состав мелкозернистого бетона с соотношением цемент : заполнитель = 1 : 3 при $B / Ц = 0,4$. Для получения наиболее плотной упаковки зерен в бетонах был использован фракционный состав отсеков дробления пород в соотношении фракций $(2,5-5):(0-2,5) = 2 : 1$. Твердение бетона осуществлялось при тепловлажностной обработке (ТВО) по режиму: выдержка после формования — 20 ч, подъем температуры — 3 ч, пропаривание при температуре 80–85 °С — 6 ч, остывание — естественное. При достижении заданного срока твердения (3, 7, 14, 28 сут) образцы испытывали в соответствии с ГОСТ 310.4-76 и ГОСТ 10180-90.

Результаты прочностных испытаний образцов при сжатии представлены в виде гистограмм на рис. 3.

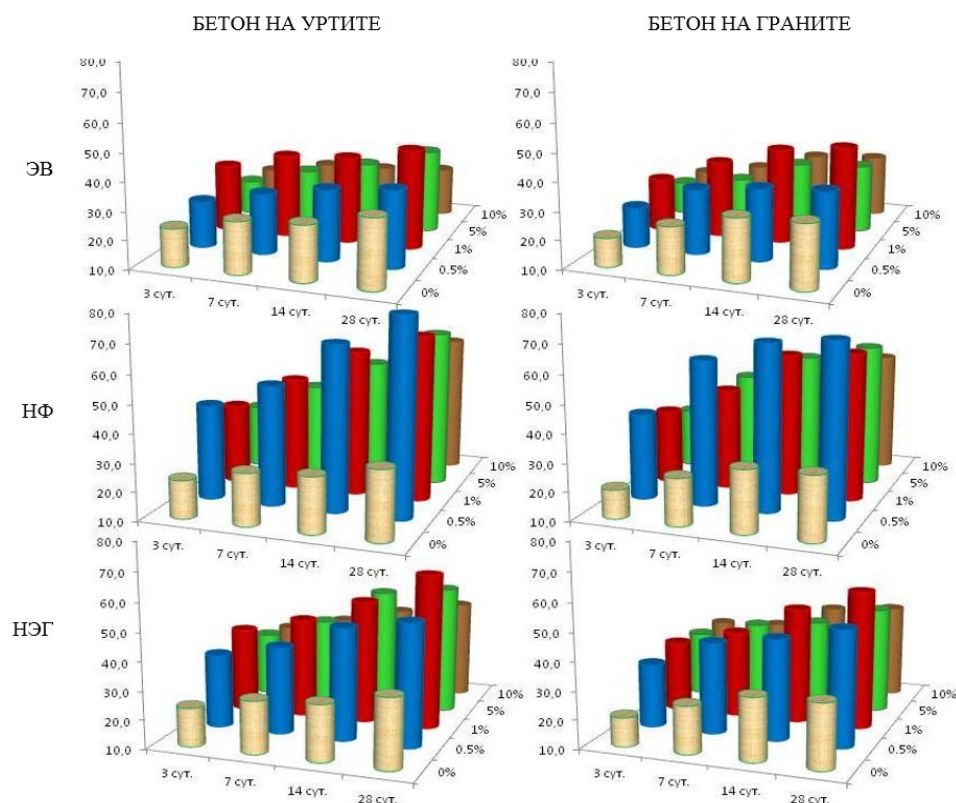


Рис. 3. Прочность бетона при сжатии в зависимости от вида и количества добавки в возрасте 3, 7, 14 и 28 сут

Результаты испытаний показали, что наибольшие прочностные показатели как при сжатии, так и при изгибе на протяжении всего времени твердения наблюдаются у образцов бетонов на обоих заполнителях при введении 0,5 % добавки НФ и 1,0 % добавок ЭВ и НЭГ. При этом более интенсивный прирост прочности у образцов с добавками по сравнению с бездобавочными составами отмечен в возрасте 3 и 7 сут (до 130 % при сжатии и 72 % при изгибе). При введении 5 % добавки прочность при сжатии образцов с добавкой ЭВ снижается уже в возрасте 3 сут, продолжает снижаться в течение 7 сут, постепенно поднимаясь при дальнейшем твердении и достигая к 28 сут прироста в 15 % по сравнению с бездобавочными образцами. Прочность при изгибе при этом падает до 8 %. При введении 10 % добавки прочность у образцов с добавкой ЭВ уменьшается на всем протяжении твердения, снижаясь к 28 сут при сжатии до 28 % и при изгибе до 17 %. Та же тенденция наблюдается у образцов с добавками НФ и НЭГ, но в меньшей степени. Таким образом, прочностными испытаниями установлено, что оптимальным количеством добавок являются 0,5 % для состава с добавкой НФ и 1,0 % для составов с добавками ЭВ и НЭГ. Эти составы были приняты для дальнейших исследований бетонов.

Выводы

Исследованиями установлено, что все дисперсные кремнеземсодержащие добавки обладают развитой удельной поверхностью от 310 до 523 м²/г и мезопористой структурой. Наиболее крупной по гранулометрическому составу является добавка НФ, мелкой — ЭВ. При этом наибольшая удельная поверхность у добавки НФ, наименьшая — у ЭВ за счет высокой пористости добавки НФ и низкой ЭВ.

При подборе оптимального количества добавки, вводимой в бетон, содержание добавки SiO₂ в составе бетона изменялось от 0,5 до 10 мас. %. Испытания показали, что наибольшие прочностные показатели наблюдаются у образцов бетонов при введении 0,5 % добавки НФ и 1,0 % добавок ЭВ и НЭГ.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности и перспективности использования нанодисперсных кремнеземсодержащих добавок, полученных при переработке побочных продуктов рудного сырья, что позволит получать высококачественные мелкозернистые бетоны с использованием отсеков дробления нефелинсодержащих пород и расширить ресурсный потенциал нерудных строительных материалов Арктической зоны России.

Список источников

1. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. М.: АСВ, 2006. С. 368.
2. Гувалов А. А., Кузнецова Т. В., Аббасова С. И. Повышение эффективности цементных вяжущих с использованием кремнеземсодержащего модификатора // Строительные материалы. 2018. № 11. С. 56–59.
3. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д. Н. Коротких, Е. М. Артамонова, Е. М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. № 2. С. 42–49.
4. Артамонова О. В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов. Воронеж: Воронежский ГАСУ. 2016. С. 100.
5. Копаница Н. О., Саркисов Ю. С., Демьяненко О. В. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей // Вестник ТГАСУ. 2016. № 5. С. 140–150.
6. Урханова Л. А., Лхасаранов С. А., Бардаханов С. П. Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 52–55.
7. Влияние нанокремнезема и типа заполнителя на свойства высокопрочного бетона / К. Янкович, С. Й. Станкович, М. Стоянович и др. // Цемент и его применение. 2017. № 4. С. 118–120.
8. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В. В. Тюкавкина, А. Г. Касиков, Б. И. Гуревич, Е. А. Майорова // Химическая технология. 2014. № 3. С. 167–172.
9. Разработка солянокислотной комплексной технологии эвдиалита / В. И. Захаров, Н. Б. Воскобойников, Г. С. Скиба и др. // Записки Горного института. 2005. Т. 165. С. 83–85.
10. Пат. РФ № 2179527 Способ переработки силикатного сырья // В. И. Захаров, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров. БИ № 5, 2002.
11. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов: монография / В. И. Захаров и др. Апатиты: КНЦ РАН, 1995. Ч. 1. С. 181.

12. Исследование влияния условий кислотной переработки нефелина на структурно-поверхностные свойства образующихся кремниевых продуктов / В. И. Захаров и др. // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1729–1735.

References

1. Bazhenov Yu. M., Dem'yanova V. S., Kalashnikov V. I. *Modificirovannye vysokokachestvennye betony* [Modified high quality concretes]. Moscow, ACB, 2006, p. 368. (In Russ.).
2. Guvalov A. A., Kuznecova T. V., Abbasova S. I. [Increasing the efficiency of cement binders using a silica-containing modifier]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2018, iss. 11, pp. 56–59. (In Russ.).
3. Korotkih D. N., Artamonova E. M., Chernyshov E. M. O trebovaniyah k nanomodificiruyushchim dobavkam dlya vysokoprochnykh cementnykh betonov [On the requirements for nano-modifying additives for high-strength cement concrete] *Nanotekhnologii v stroitel'stve: Nauchnyj internet-zhurnal* [Nanotechnologies in construction: scientific internet journal], 2009, iss. 2, pp. 42–49. (In Russ.).
4. Artamonova O. V. *Sintez nanomodificiruyushchih dobavok dlya tehnologii stroitel'nykh kompozitov* [Synthesis of nano-modifying additives for the technology of building composites]. Voronezh, Voronezhskij GASU, 2016, p. 100.
5. Kopanica N. O., Sarkisov Yu. S., Dem'yanenko O. V. [The use of nanodispersed silica in the production of building mixtures]. *Vestnik TGASU* [Herald of Tomsk State Construction University], 2016, iss. 5, pp. 140–150. (In Russ.).
6. Urhanova L. A., Lhasaranov S. A., Bardahanov S. P. Modificirovannyj beton s nanodispesnymi dobavkami [Modified concrete with nanodispersed additives]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2014, iss. 8, pp. 52–55. (In Russ.).
7. Yankovich K., Stankovich S. J., Stoyanovich M. et al. Vlijaniye nanokremnezema i tipa zapolnitelya na svoystva vysokoprochnogo betona [Influence of nanosilica and type of filler on the properties of high-strength concrete]. *Cement i ego primenenie* [Cement and its application], 2017, iss. 4, pp. 118–120. (In Russ.).
8. Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I., Majorova E. A. Poluchenije amorfnogo kremnezema iz shlakov tsvetnoj metallurgii i ego ispol'zovanie dlya magnezial'nykh vjazhushchih [Obtaining amorphous silica from non-ferrous metallurgy slags and its use for magnesia binders]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2014, iss. 3, pp. 167–172. (In Russ.).
9. Zaharov V. I., Voskoboynikov N. B., Skiba G. S. et al. Razrabotka soljanokisloy kompleksnoj tehnologii evdialita [Development of hydrochloric acid complex technology of eudialyte] *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of Mining institute], 2005, vol. 165, pp.83–85. (In Russ.).
10. Zakharov V. I., Matveev V. A., Mayorov D. V. Pat. RF No. 2179527 Sposob pererabotki silikatnogo syr'ya [Method for processing silicate raw materials], BI no. 5, 2002. (In Russ.).
11. Zaharov V. I. et al. *Himiko-tehnologicheskiye osnovy i razrabotka novykh napravlenij kompleksnoj pererabotki i ispol'zovaniya shchelochnykh aljumosilikatov: monografiya* [Chemical and technological foundations and development of new directions for the complex processing and use of alkaline aluminosilicates]. Apatity, KNC RAN, 1995, part 1, p. 181. (In Russ.).
12. Zaharov V. I. et al. Issledovanie vlijaniya uslovij kislotnoj pererabotki nefelina na strukturno-poverhnostnyye svoystva obrazujushchihsilja kremnievykh produktov [Study of the influence of the conditions of acid processing of nepheline on the structural and surface properties of the resulting silicon products]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of applied chemistry], 2012, vol. 85, iss. 11, pp. 1729–1735. (In Russ.).

Информация об авторах

Т. П. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
И. А. Михановина — ведущий инженер.

Information about the authors

T. P. Belogurova — PhD (Technical), Researcher;
I. A. Mikhanoshina — Lead Engineer.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.