



На правах рукописи

**Горев Денис Сергеевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРЕМНЕЗЕМА НА  
ОСНОВЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Петропавловск-Камчатский 2016**

Работа выполнена в Институте высокотемпературных материалов и технологий Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и в лаборатории химии кремнезема в современных гидротермальных процессах НИГТЦ ДВО РАН

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
**Потапов Вадим Владимирович**  
заведующий лабораторией химии кремнезема  
в современных гидротермальных процессах  
НИГТЦ ДВО РАН

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Славчева Галина Станиславовна**  
профессор кафедры строительных материалов,  
изделий и конструкций  
Воронежский государственный архитектурно-  
строительный университет

доктор технических наук, профессор  
**Самченко Светлана Васильевна**  
заведующий кафедрой технологий  
и технического дизайна  
Национальный исследовательский  
Московский государственный  
строительный университет

Ведущая организация: Государственный ордена Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательский институт  
реактивов и особо чистых веществ

Защита состоится «18» апреля 2016 года на заседании диссертационного совета  
Д 212.204.12 на базе РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская  
пл., д. 9) в конференц-зале (443 ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и  
на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Н. А. Макаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Актуальность обусловлена темпами роста промышленного потребления различных типов аморфного кремнезема. В высокотехнологичных отраслях расширяется использование  $\text{SiO}_2$  в нанодисперсной форме - золей и порошков.

Гидротермальные растворы – новый сырьевой источник для производства золей и нанопорошков  $\text{SiO}_2$ . Для его освоения требуется разработка технологии получения золей и нанопорошков  $\text{SiO}_2$  с учетом параметров гидротермальной среды: температуры, pH, минерализации, кинетики их образования в результате поликонденсации ортокремниевой кислоты (ОКК), размеров и концентрации частиц  $\text{SiO}_2$  и др. В Российской Федерации один из объектов, на котором сосредоточены высокотемпературные гидротермальные ресурсы, – Мутновское месторождение (Южная Камчатка). При расходе водной фазы теплоносителя Мутновских ГеоЭС (1100-1200 т/ч) и содержанием  $\text{SiO}_2$  в исходной среде (650-800 мг/кг) потенциал одного месторождения по производству  $\text{SiO}_2$  достигает 3-5 тыс. тонн в год.

Перспективным направлением для применения полученных кремнеземов является строительная индустрия. Золи и нанопорошки  $\text{SiO}_2$  могут применяться в качестве наномодификаторов бетонов для повышения прочности, морозостойкости, водонепроницаемости, сульфатостойкости и др. Дополнительные применения – производство керамики, резинотехнических изделий, сельское хозяйство, ветеринария и медицина.

**Цель работы** – разработка технологии получения нанодисперсного кремнезема (золи, нанопорошки) на основе гидротермальных растворов.

Для достижения поставленной цели решались **задачи**:

1. Анализ физико-химических процессов мембранного концентрирования нанокремнезема и криохимической вакуумной сублимации: селективность и проницаемость мембран (микрофльтрация, ультрафльтрация, обратный осмос) по частицам кремнезема, скорость образования и химический состав

гелевого слоя на мембранах, скорость криогранулирования капель золя, скорость сублимации криогранул в вакуумной камере и др.

2. Определение характеристик зелей и нанопорошков кремнезема набором методов: динамического светорассеяния, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и др.

3. Определение пределов прочности при сжатии бетона, наномодифицированного частицами кремнезема.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Технологическая схема получения нанокремнезема на основе гидротермальных растворов.

2. Физико-химические характеристики образцов нанокремнезема: размер частиц, удельная площадь поверхности, объем и диаметр пор, поверхностная плотность силанольных групп, содержание примесных компонентов, др.

3. Нанодобавки  $\text{SiO}_2$ , полученные по предложенной технологии, обеспечивают: повышение скорости набора прочности; повышение предела прочности бетона при сжатии в ранние сроки от 86 % до 128 % (1 сут.) и в возрасте 28 сут. до 40 %; сокращение расхода цемента.

### **Научная новизна:**

1. Физико-химические параметры технологии производства различных форм нанокремнезема (золи, порошки) на основе гидротермальных растворов состоят в следующем:

– продолжительность поликонденсации ОКК в гидротермальной среде при  $\text{pH} = 4-10$ , температуре  $t = 20-70$  °С, необходимая для формирования наночастиц заданного размера;

– селективность ультрафильтрационных мембран относительно наночастиц кремнезема и ионов в ходе 3-х стадийного концентрирования имеет значения (0,8-1,0) и (0,1-0,3), соответственно, что обеспечивает уменьшение отношения общего солесодержания TDS к содержанию  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TDS}/\text{SiO}_2$ ) от 1,64 до 0,003 (и увеличение обратного параметра  $m_s = \text{SiO}_2/\text{TDS}$  от 0,609 до 300 и более) и, как следствие, стабильность зелей с содержанием  $\text{SiO}_2$  до 45 мас. %;

– производительность по нанопорошку, отсутствие агрегации частиц и низкая остаточная влажность порошка обеспечиваются скоростью криогранулирования в жидком азоте при размерах криогранул 30-100 мкм и скоростью вакуумной сублимации при давлении 0,02 – 0,05 мм. рт. ст. и диапазоне температур  $-80\dots+25$  °С.

2. Предложенная технологическая схема позволяет, без принудительного ввода стабилизаторов, получать стабильные водные золи кремнезема, имеющие средние диаметры  $d_m$  частиц  $\text{SiO}_2$  – 10-100 нм, средний дзета-потенциал поверхности частиц  $\xi_m$  от -56,0 до -25 мВ, а также мезопористые нанопорошки кремнезема с средним диаметром пор от 2 до 15 нм, удельной поверхностью до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ , объемом пор –  $0,20\text{-}0,30 \text{ см}^3/\text{г}$ , плотностью поверхностных силанольных групп до  $4,9 \text{ нм}^{-2}$ , содержанием примесных соединений – до 0,3 мас. %, остаточной влажностью – до 0,2 мас. %, насыпной плотностью -  $0,035\text{-}0,30 \text{ кг}/\text{дм}^3$ .

3. Установлено, что наночастицы  $\text{SiO}_2$ , выделенные из гидротермальной среды и имеющие высокие удельную поверхность до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ , плотность поверхностных силанольных групп до  $4,9 \text{ нм}^{-2}$  и химическую активность поверхности, значительно ускоряют реакции гидратации кальций-силикатов, повышают плотность упаковки геля продуктов гидратации, что увеличивает скорость набора прочности и конечную прочность бетона.

**Практическое значение работы.** Предложена технология производства нанокремнезема на основе гидротермальных растворов с применением процессов ультрафильтрации и вакуумной сублимации. Нанокремнезем может найти применение: в строительной индустрии, в том числе наномодифицирования бетона и повышения скорости набора прочности, повышения предела прочности при сжатии в марочном возрасте, сокращение расхода цемента и др.; в производстве резинотехнических изделий, в сельском хозяйстве.

**Реализация работы.** Получены акты внедрения основных результатов работы: технологии получения зелей и нанопорошков в ООО НПФ

«Наносилика»); способа повышения прочности железобетонных изделий вводом нанокремнезема в ООО «Строй-комфорт» (применение нанокремнезема в качестве добавки для улучшения характеристик изделий БУ 300.30.32: для увеличения прочности, трещиностойкости, уменьшения пористости наружной поверхности).

**Апробация работы.** Результаты работы отражены в российских рецензируемых журналах: «Химическая технология», «Фундаментальные исследования», «Наноиндустрия» и др. и в материалах международных конференций: Proceedings of the Twenty Third International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA (2013); др. Направление научно-исследовательских работ было поддержано грантами РФФИ: 09-03-00919-а – «Взаимосвязь способов получения кремнезема с оптическими свойствами его наночастиц» (2009-2011 г.); 12-03-00625-а «Влияние наночастиц диоксида кремния на физико-химические свойства силикатных матриц» (2012-2014 г.). Инновационная составляющая работы была поддержана Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» (2014). Положительные заключения на применение нанодобавок SiO<sub>2</sub> для повышения прочности бетона получены в МИСИ-МГСУ (г. Москва), БГТУ им. Б.Г. Шухова (г. Белгород), специализированном научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом строительном институте ДальНИИС РААСН (г. Владивосток). На основании заключения ДальНИИС РААСН разработаны технические условия ТУ 2111-001-97849280-2014 (сертификат соответствия на наномодификатор № РСС RU.ПР75.Н000023) на применение золя SiO<sub>2</sub> как наномодификатора бетонов.

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 15 печатных работ, из которых 6 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях и журналах, 2 единицы интеллектуальной собственности.

**Личный вклад.** Заключается в разработке плана и осуществлении экспериментов по получению образцов нанокремнезема, что составляет основную часть диссертации. Отдельные исследования физико-химических

характеристик нанокремнезема выполнены с привлечением сотрудников МГУ им. М.В. Ломоносова и ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 186 страницах и содержит 66 таблиц и 55 рисунков. Список литературы включает 103 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В 1-ой главе** проведен анализ методов получения и применения золей и порошков диоксида кремния. Описаны методы получения кремнезема типа «белая сажа», водных золей кремнезема, кремнезема на основе гидротермальных растворов. Процессы получения золей кремнезема и переход золей в гели лежат в основе многих современных технологий, связанных с производством материалов самого разнообразного назначения, обладающих уникальными свойствами и регулируемой структурой. Золи и нанопорошки кремнезема – ценные продукты, имеющие широкие рынки сбыта. Цена на кремнезем изменяется в широких пределах в зависимости от его характеристик и отрасли промышленного использования. Кремнезем используется в строительной индустрии, в целлюлозно-бумажной, резинотехнической промышленности, производствах керамики, форм для точного литья, плат для электроники, катализаторов, в сельском хозяйстве, медицине.

**Во 2 главе** обсуждаются материалы и методы, использованные в работе. Концентрированные водные золи кремнезема получали из жидкой фазы гидротермальных теплоносителей (сепарата) скважин Мутновских геотермальных электрических станций (ГеоЭС). Отделение (сепарацию) жидкой фазы от паровой фазы двухфазного потока проводили в сепараторах ГеоЭС. Диапазон значений рН исходного сепарата 4,0 – 10,0, концентрации кремнезема  $C_t=400 - 800$  мг/кг, температура раствора от 20 до 90 °С. Для синтеза частиц  $SiO_2$  с заданны-

ми размерами и концентрацией проводили поликонденсации ОКК при определенных температуре и рН. Ультрафильтрационным баромембранным концентрированием получали стабильные водные золи кремнезема.

Таблица 1

Концентрация основных компонентов исходного гидротермального раствора

Компонент	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+,3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780

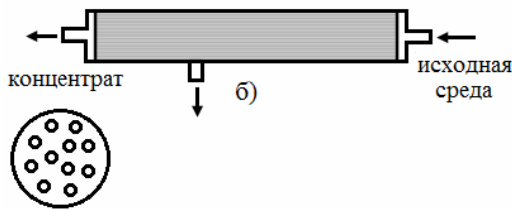
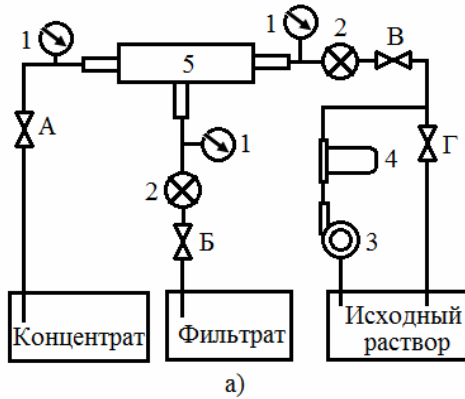


Рис.1.а – Схема установки с ультрафильтрационным мембранным модулем: А – кран концентрата; Б – кран фильтрата; В – кран на входе в фильтр; Г – кран рециркуляции потока; 1 – манометр; 2 – расходомер; 3 – насос; 4 – механический фильтр; 5 – ультрафильтрационный фильтр-патрон  
Рис. 1.б – Конструкция ультрафильтрационного патрона

Для накопления значительных объемов золь применяли в большинстве случаев ультрафильтрацию, либо комбинацию ультрафильтрации и микрофильтрации. Схема установки для мембранного концентрирования гидротермального раствора приведена на (рис.1 а, б). Нанопорошки получали на установке криохимической вакуумной сублимации (рис. 2).

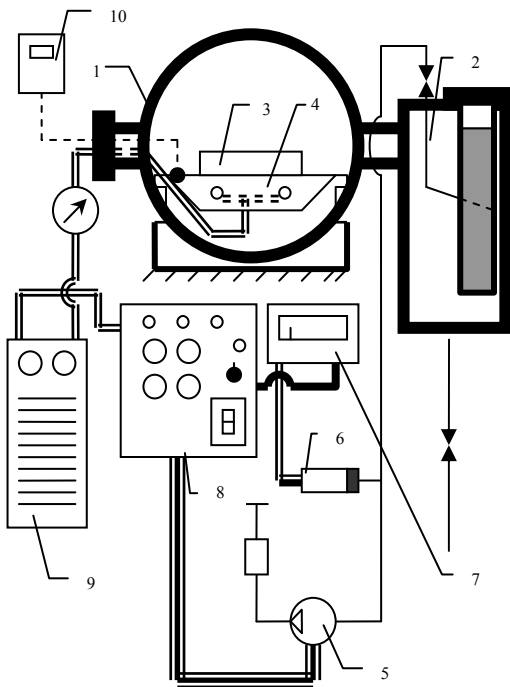


Рис. 2. Вакуумный сублиматор: 1 – сублимационная камера; 2 – десублиматор; 3 – лоток с продуктом; 4 – греющая плита; 5 – вакуумный насос; 6 – преобразователь манометрический термопарный ПМТ-2; 7 – вакуумметр ВТ-2; 8 – пульт управления; 9 – регулятор напряжения универсальный (РУН); 10 – электронный термометр



Для изучения характеристик зелей и порошков использовали методы: динамического рассеяния света, электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, диффузионной аэрозольной спектрометрии и др.

**В 3 главе** представлены результаты экспериментов по получению водных зелей  $\text{SiO}_2$ . Для получения концентрированных водных зелей кремнезема на основе гидротермальных растворов исследованы основные мембранные процессы – микрофльтрации, ультрафльтрации и обратного осмоса. Определены селективность по наночастицам  $\text{SiO}_2$  и ионам растворенных солей, проницаемость мембран, скорость образования гелевого слоя при различных условиях. Получены образцы концентрированных водных зелей кремнезема. Таким образом, стал возможным выбор мембранного процесса, наиболее эффективного для получения концентратов. Были испытаны конструкции мембранных фильтров различных типов и размеров: микрофльтрационные мембраны трубчатого типа; ультрафльтрационные мембраны капиллярного типа; обратноосмотические мембраны рулонного типа.

Рост селективности и снижение проницаемости с увеличением продолжительности фльтрации обусловлен образованием гелевого слоя отложений на мембранах. Скорость образования гелевого слоя зависит от содержания кремнезема в водной среде; гидродинамических факторов – скорости обтекания мембранного слоя и скорости фльтрации, давления; размера пор мембран.

Эксперименты по микрофльтрации показали, что концентрирование наночастиц кремнезема было недостаточно эффективным на первых стадиях и требовало ввода катионов коагулянтов для укрупнения частиц.

На площадке Мутновской ГеоЭС был установлен и испытан укрупненный баромембранный модуль с ультрафльтрационными мембранами производительностью по  $\text{SiO}_2$  от 3,0 до 33,3 кг/сут (от 100 до 1000 кг/мес).

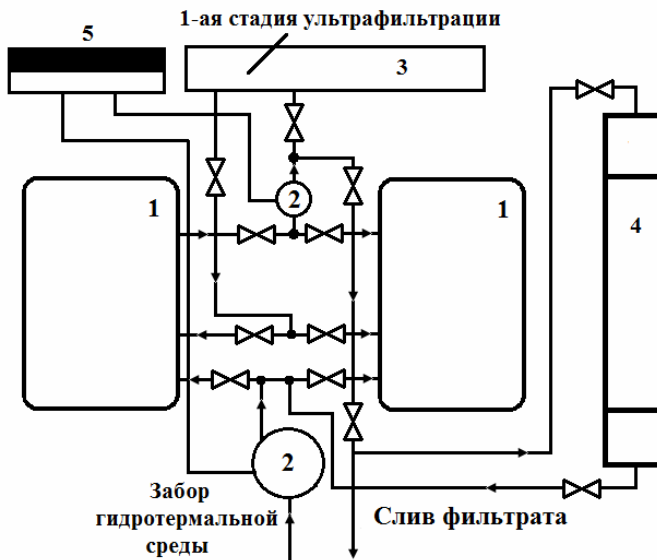


Рис. 3. Укрупненный модуль с ультрафильтрационными мембранами (вид сверху): 1 – приемные емкости; 2 – центробежный насос; 3 – четырехпатронный баромембранный модуль (средний типоразмер); 4 – ультрафильтрационный патрон (крупный типоразмер); 5 – электропитание насосов

В составе укрупненной установки испытан ультрафильтрационный патрон марки AquaFlex HP SXL55 (рис. 3) с внутренним диаметром

капилляров – 0,8 мм, площадью фильтрующей поверхности –  $55 \text{ м}^2$ , параметром минимальной отсекаемой массы частиц  $\text{MWCO} = 50 \text{ кД}$ . Приведены распределение частиц по размерам и данные по дзета-потенциалу в образце золя, полученном на укрупненной установке (плотность золя  $\rho_s = 1080 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{SiO}_2 = 150 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 8,6$ ,  $\text{TDS} = 1970 \text{ мг/дм}^3$ ,  $d_m = 41,6 \text{ нм}$ ,  $\xi_m = -28,2 \text{ мВ}$ ), (рис.4). Характеристики образцов золь кремнезема, получены в ходе экспериментов по ультрафильтрационному концентрированию, (табл. 2).

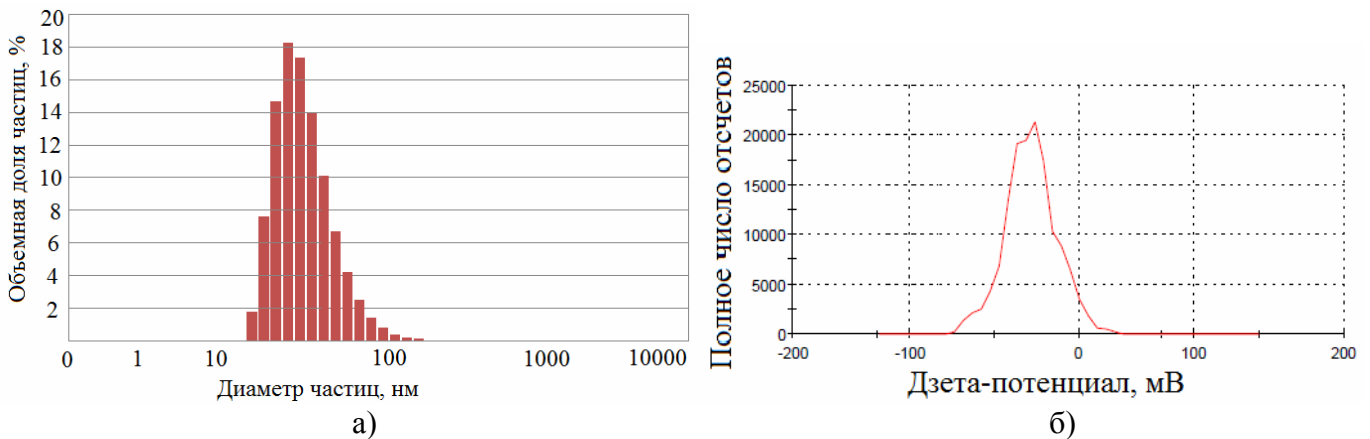


Рис. 4. Результаты определений: а) распределение размеров наночастиц золя кремнезема, полученное методом динамического рассеяния света; б) дзета-потенциал поверхности наночастиц золя, полученный методом электрофореза

Ультрафильтрационные мембраны показали селективность по частицам  $\text{SiO}_2$  около 1,0 без предварительного добавления коагулянтов и низкую селективность по молекулам кремнекислоты и ионам.

Физико-химические характеристики водных золей кремнезема, полученных ультрафильтрационным мембранным концентрированием

Характеристики	Значения
pH	8,0 – 9,2
общее содержание $\text{SiO}_2$ , г/дм <sup>3</sup>	3,0 – 600,0
плотность золя $\rho_s$ , г/дм <sup>3</sup>	1001 – 1325
средние диаметры наночастиц, нм	5 – 100
солесодержание TDS, мг/дм <sup>3</sup>	800 – 2000
удельная электропроводность $\sigma_m$ , мСм/см (20 °С)	0,8 – 1,56
средний дзета-потенциал $\xi$ поверхности наночастиц, мВ	-25,0...-56,0
динамическая вязкость $\eta$ , мПа·с (20 °С)	1,0 – 120,0
содержание $\text{SiO}_2$ в материале, осажденном из золя, мас. %	до 99,72

Обратноосмотические мембраны одновременно задерживали частицы  $\text{SiO}_2$  и ионы растворенных солей, и концентраты были нестабильными. Таким образом, с помощью ультрафильтрации можно получить концентрат с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  и низкой концентрацией примесных ионов –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2,3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Ультрафильтрация имеет преимущества перед другими мембранными процессами при получении стабильных концентрированных водных золей высокой чистоты на основе гидротермального раствора: частицы  $\text{SiO}_2$  удерживаются мембранным слоем, при этом примесные ионы проходят через поры мембраны (рис. 5).

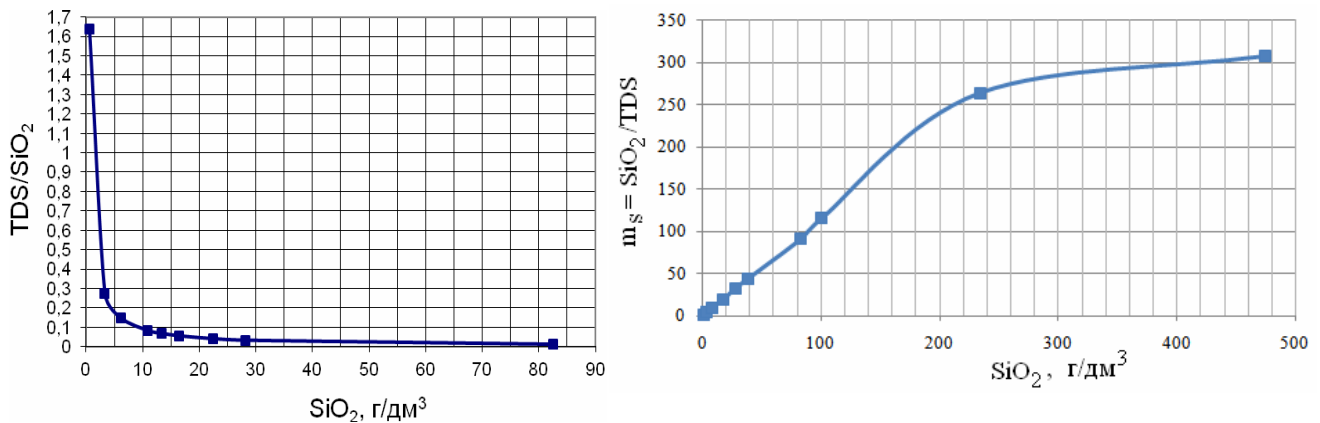


Рис.5. Отношение солесодержания и содержания  $\text{SiO}_2$  в золях кремнезема, полученных ультрафильтрационным мембранным концентрированием гидротермальных растворов

При обратноосмотическом концентрировании фильтрата, полученного при удалении кремнезема в ультрафильтрационных устройствах, содержание катиона  $\text{Li}^+$  на 1 стадии повышали от 1,5 до 7,4 мг/дм<sup>3</sup>, на 2 стадии – до 27,8 мг/дм<sup>3</sup>. Селективность обратноосмотических мембран по катионам лития  $\phi_{\text{Li}}$  на 1 и 2 стадии концентрирования составляла не менее 0,8.

Производство зольей на основе водных растворов жидкого стекла требует расходов силиката натрия, катионообменной смолы для очистки исходного водного раствора от катиона натрия, расхода кислоты на регенерацию катионообменной смолы, а также расхода электроэнергии на концентрирование. Предлагаемая нами технология исключает расходы жидкого стекла и катионита и снижает расход кислот при относительно невысоком расходе электроэнергии на мембранное концентрирование.

**В 4 главе** содержатся результаты экспериментов по получению нанопорошков  $\text{SiO}_2$  на основе концентрированных зольей в различных технологических режимах. Перед сублимацией в вакуумной камере золи кремнезема диспергировали, капли отверждали в жидком азоте при температуре 77 К и получали криогранулы. Установлены технологические параметры вакуумной сублимации: временные зависимости давления и температуры в различных участках вакуумной камеры. Определены характеристики нанопорошков, полученных в различных режимах.

Получена временная зависимость давления в вакуумной камере при получении образца порошка УФ-44 (рис. 6).

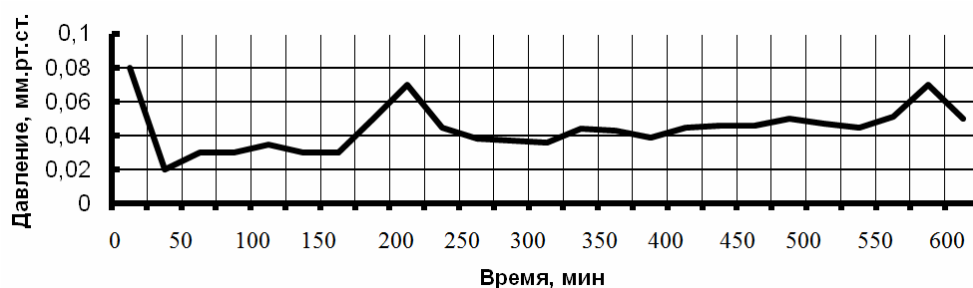


Рис. 6. График зависимости давления в вакуумной камере от времени при сублимации образца УФ – 44

Для образца порошка УФ-44 получены кривые сорбции-десорбции, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота (рис.7).



Рис.7. Кривые сорбции – десорбции для порошка УФ – 44, полученные методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота,  $p_0$ – давление насыщенного азота

Методом низкотемпературной адсорбции азота для образца порошка УФ-44 определили следующие характеристики: БЭТ площадь –  $165,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор –  $0,283 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор –  $6,0 \text{ нм}$ , площадь микропор –  $6,54 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем микропор –  $<0,001 \text{ см}^3/\text{г}$ , содержание примесных соединений – до  $0,3 \text{ мас. \%}$ .

Получены изображения сублимированных криогранул, образующихся после диспергирования капель золя и их твердения в жидком азоте (рис. 8).

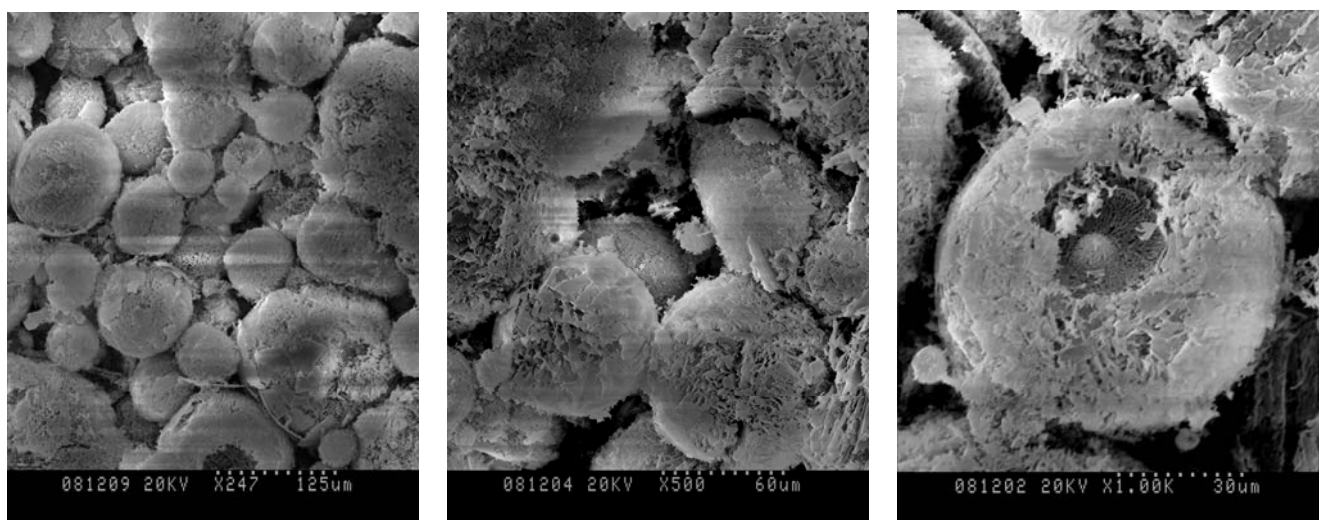


Рис. 8. Криогранулы после сублимации (получены отверждением капель золя в жидком азоте)

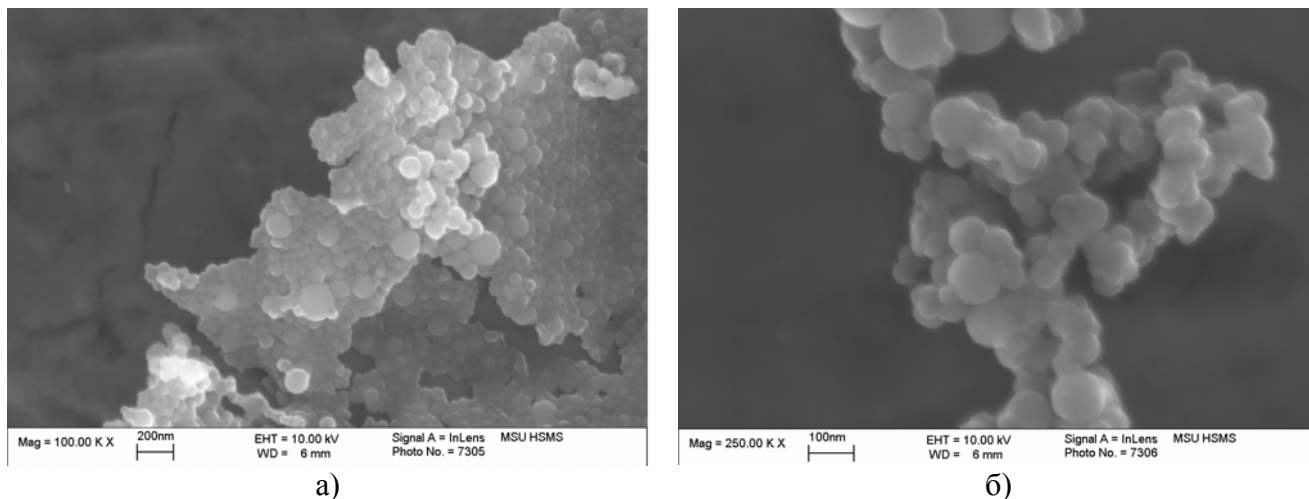


Рис.9. Изображения частиц кремнезема, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Коэффициенты увеличения: а) 100000; б) 250000

Размеры наночастиц порошков  $\text{SiO}_2$  определены методами сканирующей электронной микроскопии (рис. 9), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (рис.10), диффузионной аэрозольной спектрометрии (рис. 11).

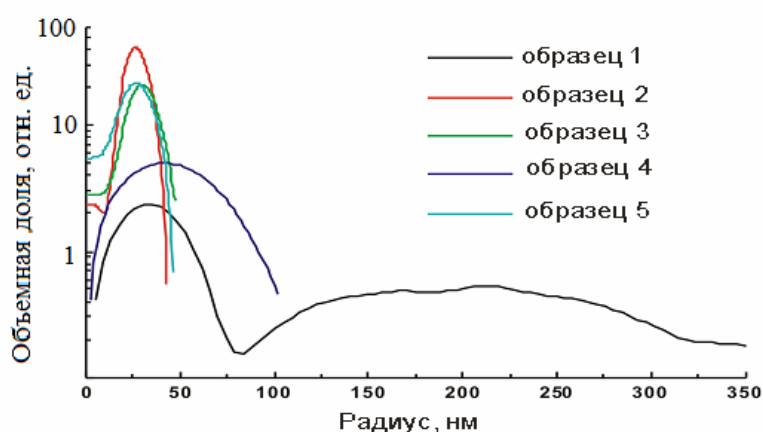


Рис. 10. Распределение частиц  $\text{SiO}_2$  по размерам, установленное методом МУРР, получены образцы: 1 - на основе гидротермального раствора; 2 –на основе раствора силиката натрия; 3 – на основе раствора силиката натрия, содержащего катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ; 4 – на основе гидротермального раствора, содержащего наночастицы  $\text{Ag}$ ; 5 –на основе тетраэтоксисилана

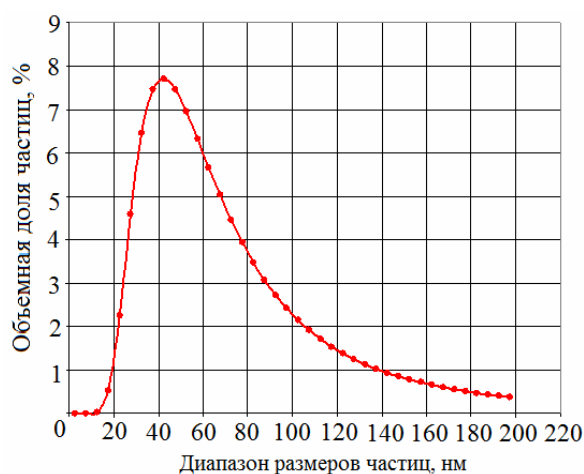
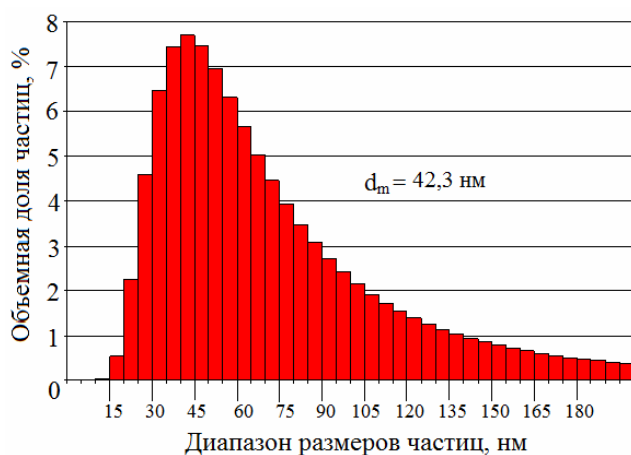


Рис 11. Результаты определения: а) гистограмма распределения; б) график распределения частиц  $\text{SiO}_2$  по размерам в нанопорошке; средний диаметр равен 42,3 нм

**В 5-ой главе** содержатся результаты применения нанокремнезема для повышения прочности бетонов. Проведены эксперименты по изучению влияния наночастиц кремнезема на характеристики мелкозернистых (цемент – песок – вода) и крупнозернистых бетонов (цемент – песок – вода – щебень). Вводили золи и нанопорошки кремнезема с размерами частиц 10 – 100 нм и удельной поверхностью 100 – 500 м<sup>2</sup>/г. В мелкозернистых бетонах достигали повышения предела прочности цементных образцов при сжатии до 72 % в возрасте 28 суток при расходе SiO<sub>2</sub> 0,01 – 0,3 мас. % относительно расхода цемента (рис. 12).

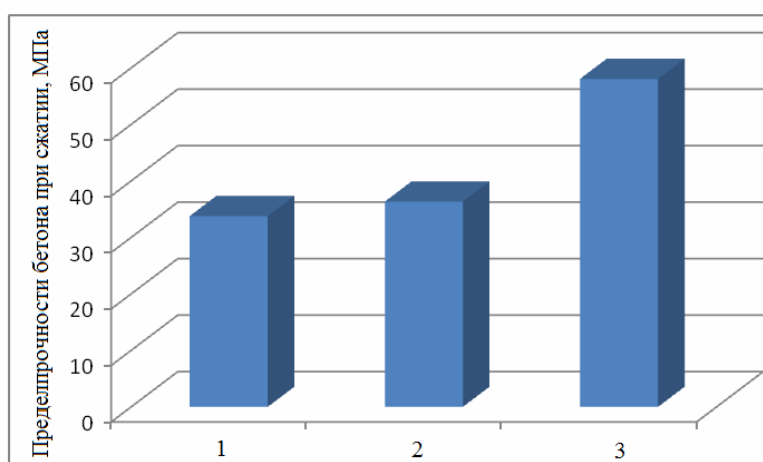


Рис. 12. Предел прочности бетона при сжатии: 1 образец – контрольный (без добавок); 2 образец – с добавкой “Реламикс Т2” 0,8 % по цементу; 3 образец – с добавкой нанокремнезема 0,3 % по цементу и с добавкой “Реламикс” 0,8 % по цементу, повышение прочности бетона при сжатии на 72 %. Водоцементное отношение В/Ц=0,5

Выполнены эксперименты по применению золя SiO<sub>2</sub> в крупнозернистых бетонах на равноподвижных смесях с обеспечением одинакового водоцементного отношения В/Ц при расходах SiO<sub>2</sub> 0,1 – 2,0 мас. % и суперпластификатора 0,25 – 1,0 мас. % относительно расхода цемента (рис. 13).

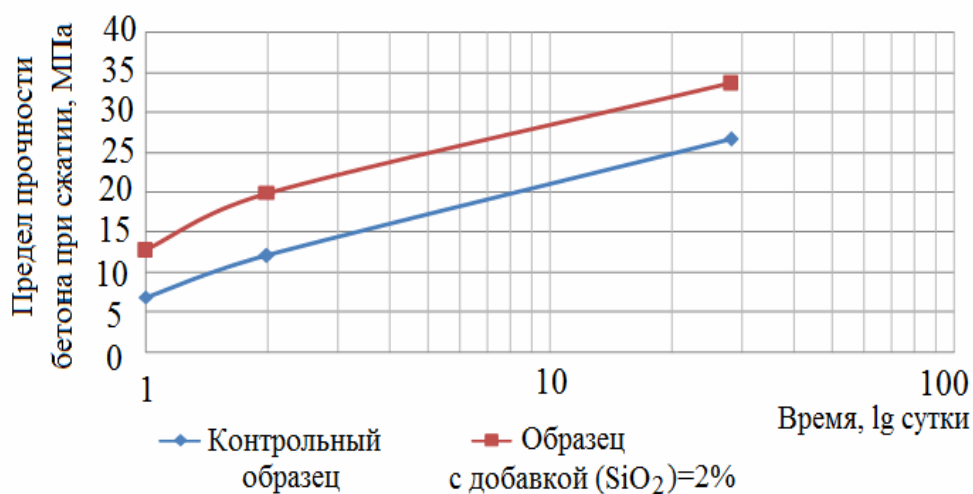


Рис. 13. Предел прочности бетона при сжатии: В/Ц = 0,715 (с добавкой SiO<sub>2</sub> = 2,0 мас. %), В/Ц=0,643 (без добавки), суперпластификатор – поликарбоксилат SVC 5New (1,0 мас. %)

Согласно полученным результатам (рис. 13), нанодобавки  $\text{SiO}_2$  применимы: во-первых, для ускорения набора прочности бетона (более чем двукратное повышение прочности после первых суток твердения); во-вторых, для повышения прочности в возрасте 28 суток – до 40 %.

### Выводы

1. Технологические процессы получения нанокремнезема на основе гидротермальных растворов включают охлаждение раствора, нуклеацию и поликонденсацию ортокремниевой кислоты и рост частиц кремнезема, мембранное концентрирование ультрафильтрацией и криохимическую вакуумную сублимацию. Удельный расход электроэнергии при производстве золь  $E_m = 0,18 - 1,0$  кВт·ч/кг  $\text{SiO}_2$ , суммарные затраты электроэнергии на получение нанопорошка  $E_m = 7,0 - 14,3$  кВт·ч/кг  $\text{SiO}_2$ .

2. Показана возможность получения на основе гидротермальных растворов стабильных водных золь  $\text{SiO}_2$  применением ультрафильтрационного мембранного концентрирования. Ультрафильтрационное мембранное концентрирование рационально осуществлять в три стадии при температурах 20-70 °С: на 1 стадии содержание  $\text{SiO}_2$  в золе повышают от 0,05 до 0,3 – 0,4 мас. %, на 2 стадии – до 10 мас. %, на 3 стадии – до 20-30 мас. % и более. Селективность ультрафильтрационных мембран с гелевым слоем позволяет понизить отношение  $\text{TDS}/\text{SiO}_2$  в золях до 0,003 по мере роста содержания  $\text{SiO}_2$  (соответственно параметр  $m_s = \text{SiO}_2/\text{TDS}$  достигает значений 300 и более).

3. Полученные образцы золь характеризуются определенной зависимостью плотности от содержания  $\text{SiO}_2$ , средними диаметрами частиц  $\text{SiO}_2$  в диапазоне от 5 до 100 нм, средним дзета-потенциалом поверхности частиц (-25,0 до -56,0) мВ, вязкостью, концентрацией примесных ионов, электропроводностью, оптическими свойствами и др.

4. Процессы криохимического вакуумного сублимирования золь для получения нанопорошков кремнезема включают диспергирование золя, криогранулирование капель золя в жидком азоте, сублимацию криогранул в вакууме. Оптимальные размеры криогранул – в пределах 30 –100 мкм.



Диапазон давлений в вакуумном сублиматоре составляет 0,02-0,05 мм. рт. ст., диапазон температур – от -80 до +25 °С. Разработанный технологический режим обеспечивает получение порошков, имеющих удельную поверхность до 500 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0,20 – 0,30 см<sup>3</sup>/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 нм<sup>-2</sup>, остаточную влажность – до 0,2 мас. %, насыпную плотность – 0,035-0,30 кг/дм<sup>3</sup>.

5. Нанокремнезем, полученный на основе гидротермального раствора, применим как эффективный наномодификатор бетонов: 1) для ускорения твердения; 2) повышения предела прочности бетона при сжатии в марочном возрасте; 3) сокращения расхода цемента.

#### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Потапов В.В., Горев Д.С., Шалаев К.С., Кашутин А.Н. Характеристики нанопорошков диоксида кремния, полученных криохимической вакуумной сублимацией зольей // *Химическая технология*. 2015. № 10. С. 596-600.
2. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С. Характеристики нанопорошков диоксида кремния, полученных криохимической вакуумной сублимацией водных зольей // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 11 (часть 5). С. 890-898.
3. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С. Получение золя диоксида кремния мембранным концентрированием водных растворов // *Фундаментальные исследования*. 2014. №11 (часть 6). С.1233-1239.
4. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С., Кашутин А.Н., Шалаев К.С. Применение нанодобавки кремнезема для повышения прочности при сжатии строительного раствора М200 // *Журнал "Фундаментальные исследования"* № 8 (часть 2). 2013. С. 275-280.
5. Горев Д.С., Потапов В.В., Туманов А.В., Кашутин А.Н., Горева Т.С. Получение комплексной добавки для повышения прочности бетона на основе нанодисперсного диоксида кремния гидротермальных растворов // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 9 (часть 2). С. 404-409.
6. Горев Д.С., Горева Т.С., Потапов В.В., Шалаев К.С. Получение нанодисперсного диоксида кремния из гидротермальных растворов с применением мембран и криохимической вакуумной сублимации // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 4; URL: [www.science-education.ru/104-6720](http://www.science-education.ru/104-6720).

7. Потапов В., Кашутин А., Сердан А., Шалаев К., Горев Д. Нанокремнезем: повышение прочности бетонов // «Наноиндустрия» № 3. 2013 г. С. 40-49.
8. Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Михайлова Н.Н., Кашутин А.Н., Горев Д.С. Применение нанокремнезема для повышения прочности бетона // Наноиндустрия. 2014. № 7. С. 64-68.
9. Горев Д.С., Потапов В.В. Получение нанокремнезема на основе гидротермальных растворов: монография. М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2015. 124 с.
10. Горев Д. С., Потапов В.В. Синтез и анализ нанопорошков диоксида кремния из гидротермальных растворов. // II Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием (Казань, 6 мая 2014 г.). Сборник трудов конференции "Нанотехнология в теории и практике". Сервис виртуальных конференций RaX Grid; сост. Синяев Д. Н. - Казань: ИП Синяев Д. Н. , 2014. С. 51-57.
11. Горев Д.С., Потапов В.В., Шалаев К.С. Получение нанопорошка диоксида кремния на основе гидротермального раствора криохимической вакуумной сублимацией // Вестник КРАУНЦ. Серия «Физико-математические науки» № 1 (6). 2013 г. С. 56-66.
12. Потапов В.В., Горев Д.С. Производство нанодисперсных порошков кремнезема с применением мембран и криохимической вакуумной сублимации // Вестник КРАУНЦ. Серия «Физико – математические науки» №1 (6) 2012 г. С. 51-60.
13. Потапов В.В., Кашутин А.Н., Остриков А.В., Горев Д.С. Применение жидких нанодобавок SiO<sub>2</sub> для улучшения характеристик бордюрных изделий // Вестник Камчатского государственного технического университета. 2014. №27. С.17-25.
14. Горев Д.С., Потапов В.В. Свидетельство об отраслевой регистрации **№ 20393:** «Технология получения нанопорошков диоксида кремния методом криохимической вакуумной сублимацией гидротермальных водных зольей» / М.: ИНИМ РАО. 2014 г.
15. Горев Д.С., Потапов В.В. Свидетельство об отраслевой регистрации **№ 20571:** «Технология получения водных зольей кремнезема мембранным концентрированием гидротермальных растворов» / М.: ИНИМ РАО. 2014 г.
16. Lev V. Kim, Vadim V. Potapov, Alexander N. Kashutin, Vladimir A. Gorbach, Kiril S. Shalaev, Denis S. Gorev. Increasing of concrete strength using nanosilica extracted from the hydrothermal solutions // Proceedings of the XXIII (2013) International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA, June 30-July 5, 2013, ISOPE, P. 148-152.
17. Potapov V.V., Shalaev K.S., Gorev D.S., Kashutin A.N., Shunina E.V., Zubaha S.V. Research of Silica Extracted from the Hydrothermal Solutions. Proceedings of World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia, 19-25 April 2015, No. 39005, 8 p.

