

Новый метод производства текучих концентрированных суспензий из микрокремнезема

Как известно, микрокремнезем (МК) может поставляться на строительный рынок в трех отпускных формах: в неуплотненном сухом состоянии, в уплотненном сухом состоянии и в виде пасты - концентрированной суспензии [1, 2].

Способы приготовления пасты концентрацией выше 50% основаны на повышении агрегативной устойчивости суспензий за счет введения в их состав стабилизаторов в виде кислот (например, серной, соляной и уксусной) с целью снизить рН до уровня 4...5 или хилатирующих агентов (например, диэтилендиамин тетрауксусной кислоты (ЭДТА) или ее солей) [3].

Приготовленные указанными способами пасты неудобны для транспортирования в больших металлических емкостях (например, в железнодорожных цистернах), как из-за низкого рН, что может стать причиной коррозии металла, так и из-за недостаточной текучести.

В НИИЖБе разработан метод приготовления паст, основанный на стабилизации, т.е. предотвращении гелеобразования суспензии и повышении ее текучести за счет введения стабилизатора, условно обозначенного ФОК-2. Главными его компонентами являются комплексообразующий агент нитрилотриметиленфосфоновая кислота $[N(CH_2P(O)(OH)_2)_3]$ и водорастворимый полимер (суперпластификатор С-3).

Были исследованы свойства пасты, приготовленной по новой технологии, а также оценены подвижность бетонной смеси и прочность бетона с добавками МК в виде различных паст.

Важную роль в процессе загустевания водных суспензий из ультрадисперсного кремнезема играет реакция поликонденсации $(OH)_3Si-OH+nHO-Si(OH)_3 \rightarrow [(OH)_3Si-O-Si(OH)_2]_n+H_2O$, которая сопровождается образованием силоксановых связей, ростом коллоидных частиц и гелеобразованием, т.е. снижением агрегативной устойчивости системы [6]. Так как МК содержит, кроме кремнезема, оксиды железа, кальция, магния, алюминия, при гидратации происходит образование полимерных цепочек типа $(-Si-O-M-O-Si-)$, где $M-Ca^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Mg^{++}$ [7].

Такие цепочки, которые могут быть как линейными, так и трехмерными, являются дополнительным фактором, приводящим к агрегированию частиц и гелеобразованию, т.е. к загустеванию суспензий. Поэтому для стабилизации последних необходимо устранить и этот фактор, т.е. заблокировать катионы металлов. Таким образом, для стабилизации суспензий из МК необходимо предупредить или замедлить образование силоксановых связей и полимерных цепочек. Этого можно достичь, во-первых, за счет ионных зарядов, что обеспечивает удержание частиц порознь из-за сил отталкивания, и, во-вторых, за счет образования адсорбционной пленки из инертного вещества, которая позволит заблокировать (изолировать) поверхность частиц друг от друга, а также предотвратить прямой контакт силанольных групп между собой и полимеризацию. Как известно, первый случай в чистом виде представляет собой электростатическую стабилизацию, а второй - стерическую.

Суспензии из МК являются достаточно сложными системами, поэтому естественно ожидать, что в них в большей или меньшей степени могут проявляться оба указанных явления. Преобладание одного из них придает системе характерные свойства.

В настоящей работе определяли влияние разных стабилизирующих агентов на изменение вязкости водных суспензий с концентрацией МК от 30 до 70 %. Затем на образцах суспензий концентрацией 55% исследовали влияние разработанного стабилизатора на основные характеристики, отражающие механизм разжижения и стабилизации суспензий (рН, электрокинетический потенциал), и на свойства, характеризующие консистенцию

(вязкость, агрегативная устойчивость). Кроме того, исследовалось влияние МК в виде пасты на подвижность бетонных смесей и твердение бетонов.

Величина pH определялась на разбавленных до 10%-ной концентрации суспензиях. Электрокинетический потенциал определяли при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ на приборе Laser Zee Meter TM Model 400 с диапазоном измерений - 100 мВ...+100 мВ, позволяющим по принципу микроэлектрофореза оценить потенциал коллоидных частиц размером 0,1 ... 50 мкм.

Вязкость определяли на ротационном вискозиметре с зазором между коаксиальными цилиндрами 2,1 мм при градиенте скорости сдвига $1,05 \text{ c}^{-1}$ и температуре $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Агрегативную устойчивость оценивали методом седиментационного анализа с использованием фотоседиментографа Lumosed по изменению интенсивности светового потока, проходящего сквозь кювету с образцом суспензии за определенный период времени. Образцы суспензий, помещенные в кювету, разбавляли до 5%-ной концентрации. Это позволило определить концентрацию суспензии по высоте кюветы, а также, благодаря математическим преобразованиям по формуле Стокса, найти диаметр и массовое содержание агрегатов.

При проведении исследований использовали материалы: микрокремнезем, соответствующий марке МК-85 по ТУ 7249533-01-90 «Микрокремнезем конденсированный. Технические условия»; портландцемент М400 Воскресенского завода; щебень гранитный фракции 5...20 мм; кварцевый песок с $M_{кр}=2,1$; суперпластификатор С-3 Новомосковского завода.

Суспензии концентрацией от 30 до 70% с добавкой стабилизатора ФОК-2 сравнивали с контрольными образцами (без стабилизатора) и с образцами, содержащими серную кислоту и динатриевую соль ЭДТА. Дозировки стабилизаторов в составе всех образцов паст были следующие: серной кислоты - 0,5%, динатриевой соли ЭДТА - 0,5%, ФОК-2 - 0,25% массы МК. Все образцы готовили перемешиванием неуплотненного МК с водой или с раствором стабилизатора расчетной концентрации.

Приготовленные образцы пасты хранили в плотно закрытых сосудах при температуре $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение всего периода испытаний (30 сут).

На рис.1 приведены данные о вязкости паст через 1 ч после приготовления. Пасты с добавкой ФОК-2 отличаются от других образцов сравнительно низкой вязкостью. Это отличие особенно проявляется с увеличением концентрации. При концентрации около 55% можно заметить более интенсивный изгиб кривой 3, что свидетельствует о своеобразном «пороге» концентрации пасты, ниже которого вязкость с добавкой ФОК-2 невелика и практически не меняется, но выше которого заметно возрастает. В связи с этим для дальнейшего анализа нам представляется удобным использовать данные испытаний образцов паст 55%-ной концентрации.

Учитывая то, что из выбранных стабилизаторов наименее эффективным понизителем вязкости оказалась динатриевая соль ЭДТА (кривая 4, рис.1), последующие испытания проводили на пастах с добавкой двух стабилизаторов: серной кислоты и ФОК-2.

Изменение pH жидкой фазы в зависимости от времени хранения приведено на рис.2. Общим для всех образцов паст является резкое изменение величины pH в первые часы с момента приготовления. Это объясняется тем, что из МК вымываются в жидкую фазу элементы, имеющие основной характер (катионы Ca^{++} , Mg^{++}), которые, имея сильнощелочную реакцию, повышают pH системы. В дальнейшем наступает относительное равновесие, и величина pH в течение 30 сут изменяется незначительно. При этом следует отметить, что в образце пасты с ФОК-2 жидкая фаза, в отличие от пасты с серной кислотой, имеет слабощелочной характер.

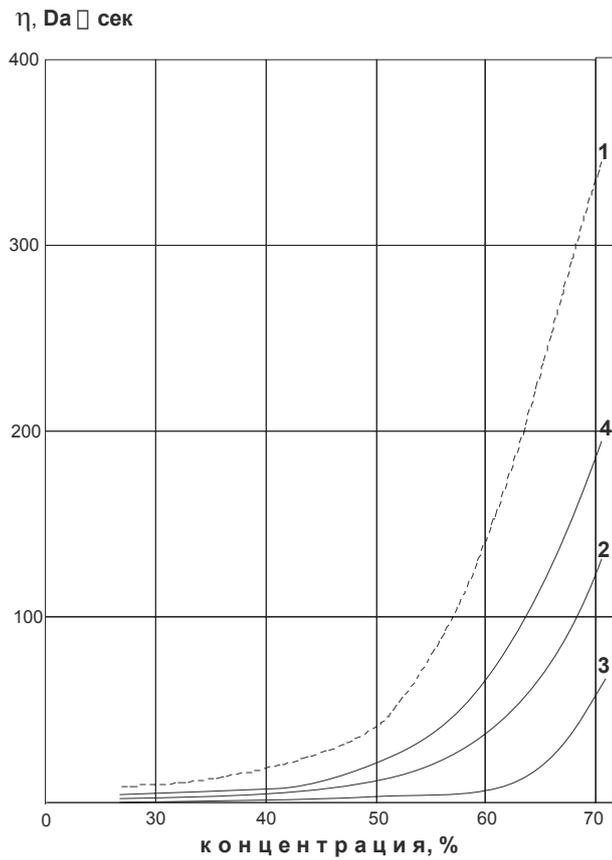


Рис.1. Вязкость суспензий с микрокремнеземом в зависимости от их концентрации и вида стабилизатора
 1- без стабилизатора
 2- со стабилизатором H_2SO_4
 3- со стабилизатором ФОК-2
 4- со стабилизатором ЭДТА

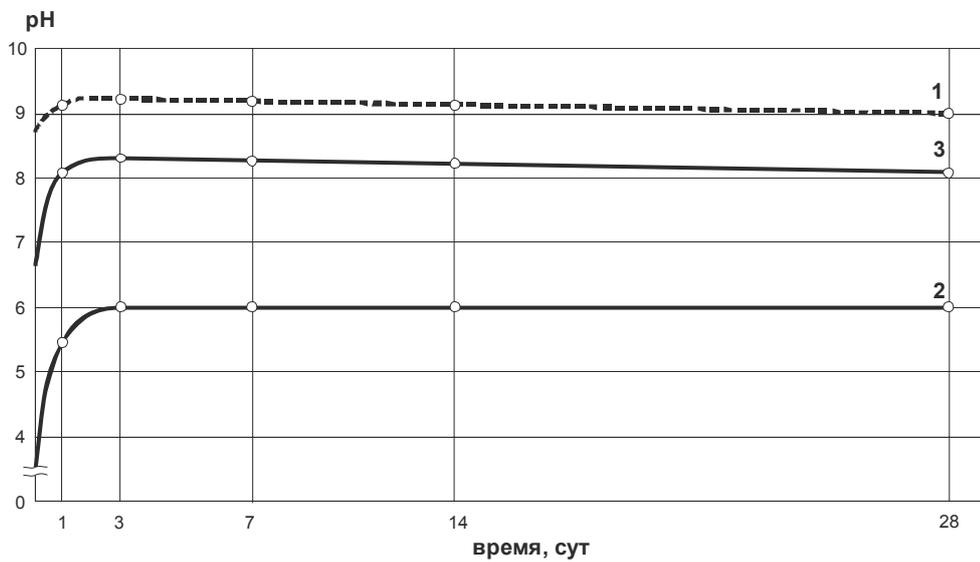


Рис.2. Кинетика изменения pH суспензий с микрокремнеземом в зависимости от вида стабилизатора
 1 – без стабилизатора
 2 – со стабилизатором H_2SO_4
 3 – со стабилизатором ФОК-2

Введение в состав суспензий стабилизаторов значительно снижает вязкость паст, что особенно ярко проявляется со временем (рис.3). Наиболее стабильными свойствами обладает образец 3 с добавкой ФОК-2, консистенция которого при хранении в течение 30 сут практически не повышается. Причем это наблюдается при условии, когда величина рН суспензии сравнительно высокая.

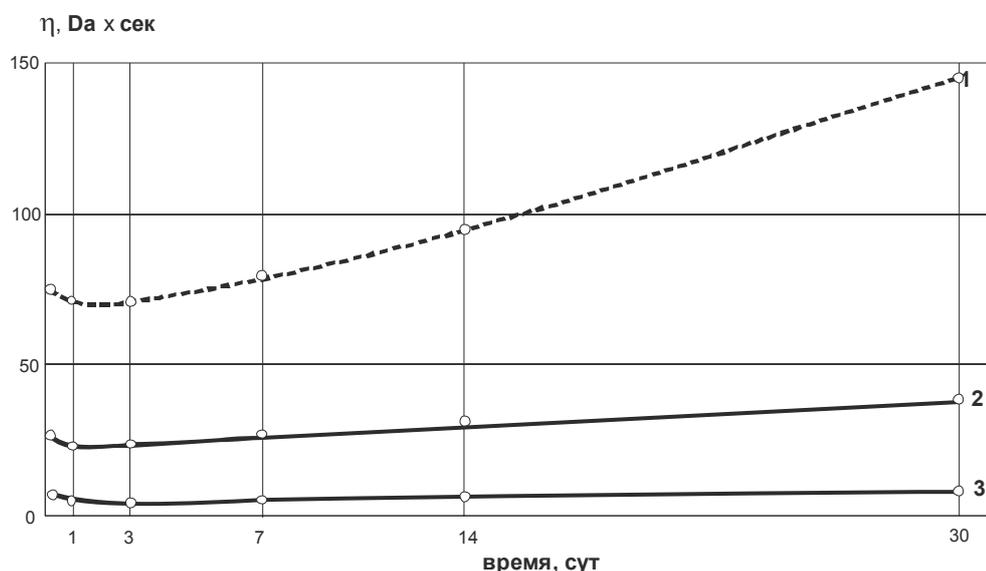


Рис.3. Кинетика изменения вязкости суспензий с микрокремнеземом в зависимости от вида стабилизатора (обозначения кривых см. на рис.2)

При седиментационном анализе образцов суспензий была получена информация об изменении гранулометрического состава твердой фазы в пастах. Для наглядной иллюстрации процесса агрегации твердой фазы данные о гранулометрическом составе паст были преобразованы в соответствии с уравнением Розина-Раммлера [4, 5]. В результате были выявлены характеристические размеры частиц и агрегатов твердой фазы в разных образцах паст. Характер кривых, приведенных на рис.4, показывает, что размер частиц и агрегатов в пастах с ФОК-2 со временем изменяется в более узком интервале (от 8 до 10 мкм), что свидетельствует о повышенной, по сравнению с другими образцами, агрегативной устойчивости и стабильной консистенции.

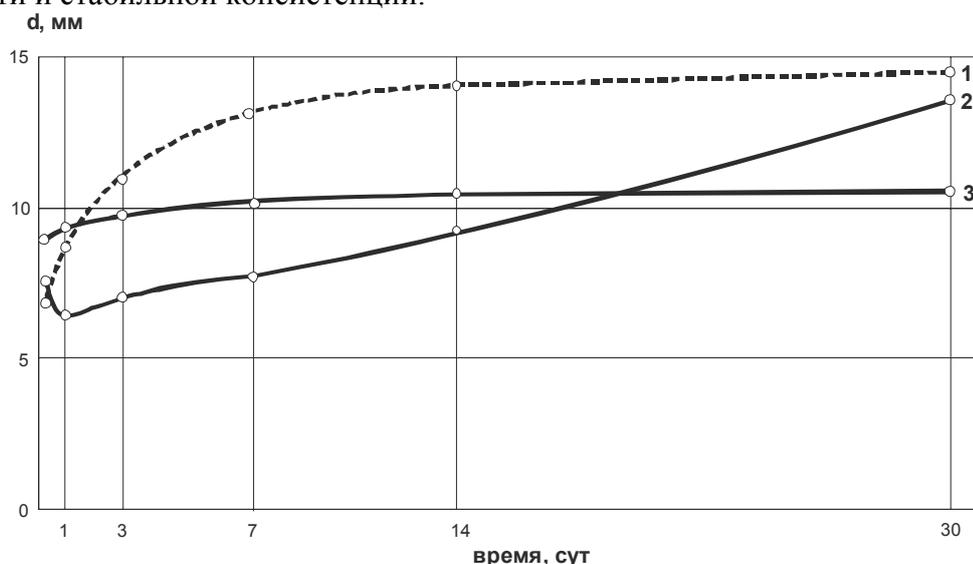


Рис.4. Кинетика изменения характеристического размера агрегатов частиц микрокремнезема в суспензии в зависимости от вида стабилизатора (обозначения кривых см. на рис.2)

Данные об изменении электрокинетического потенциала суспензий в зависимости от вида стабилизатора показывают, что серная кислота изменяет величину заряда более существенно, чем ФОК-2 (рис.5). Становится очевидным, что в пастах с добавкой серной кислоты доминирует электростатический механизм стабилизации: на рис.5 заметно резкое изменение величины дзета-потенциала, которое связано со сравнительно низкой величиной рН.

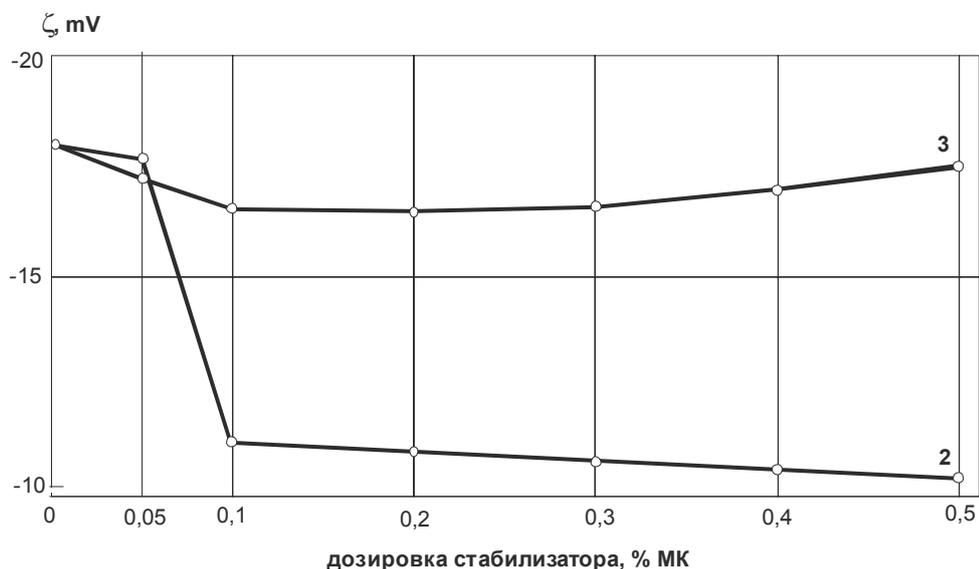


Рис.5. Изменения электрокинетического потенциала суспензий из микрокремнезема в зависимости от вида и дозировки стабилизатора (обозначения кривых см. на рис.2)

В пастах с добавкой ФОК-2 преобладает стерический механизм, что выражается в незначительном изменении величины дзета-потенциала при повышенном рН. Комплексообразующий агент (ФОК-2), в механизме действия которого преобладает стерический эффект, представляется более эффективным средством повышения агрегативной устойчивости суспензий из МК. Это прежде всего подтверждается данными рис.4 об изменении характеристических размеров частиц и агрегатов во времени (узкий диапазон изменения размеров в суспензии с ФОК-2 свидетельствует о повышенной устойчивости), а также низкой вязкостью (См.рис.1 и 2) и слабощелочным характером жидкой фазы (см. рис.3).

Очевидно, что ФОК-2 выполняет следующие функции. Во-первых, он связывает катионы металлов в устойчивые малорастворимые комплексы, экранируя эти катионы и не давая возможности образовывать линейные и трехмерные цепочки. Во-вторых, образованные комплексы модифицируют двойной электрический слой на поверхности частиц МК, стабилизируя агрегатное состояние суспензии на сравнительно длительный срок.

Результаты испытаний бетонных смесей и бетонов одинакового состава с добавкой МК приведены на рис.6 и 7. Бетонные смеси готовили с использованием МК в сухом уплотненном состоянии, а также в виде паст 55%-ной концентрации. Все четыре образца бетонных смесей имели одинаковый состав (кг/м³): цемент - 320; МК - 32 (в расчете на сухой материал); песок - 720; щебень - 1140; вода - 165; суперпластификатор 0,7% (Ц+МК). Подвижность всех смесей сразу после приготовления была в диапазоне от 6 до 8 см.

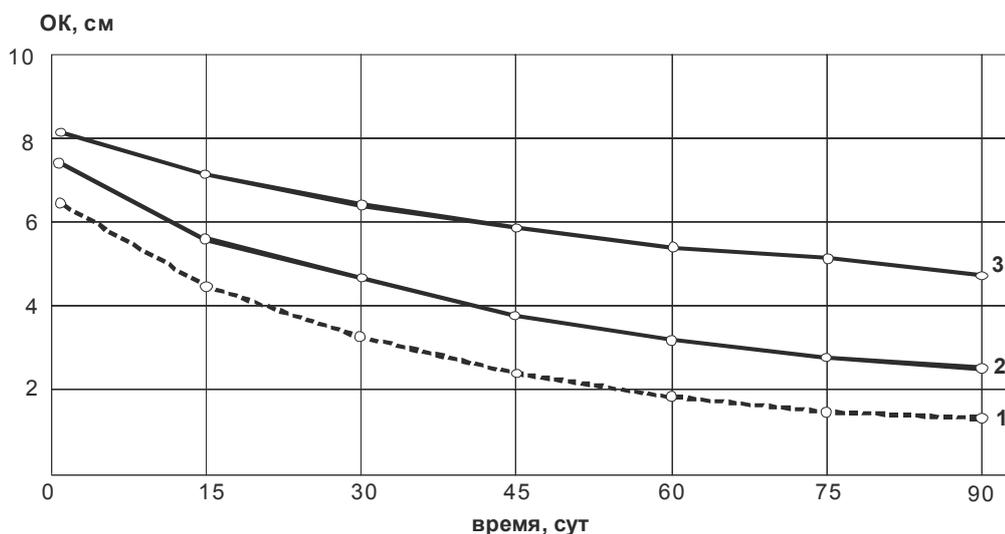


Рис.6. Сохраняемость бетонных смесей с суспензиями из микрокремнезема 55%-ной концентрации в зависимости от вида стабилизатора (обозначения кривых см. на рис.2)

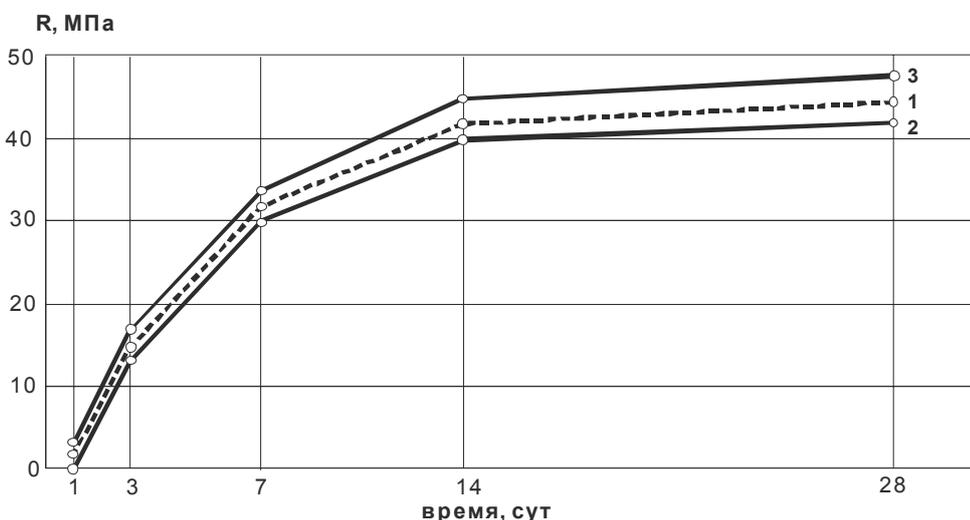


Рис.7. Кинетика твердения бетона с добавкой суспензии из микрокремнезема 55%-ной концентрации в зависимости от вида стабилизатора (обозначения кривых см. на рис.2)

При приготовлении бетонных смесей с добавкой МК в виде паст присутствующая в них вода учитывалась в общем количестве воды затворения. Подвижность бетонных смесей оценивали во времени испытанием образцов смесей, хранящихся при 95%-ной влажности в течение 1,5 ч. Прочность бетонов определяли испытанием кубов размером $10 \times 10 \times 10$ см, твердевших в нормальных температурно-влажностных условиях.

Отметим, что бетонные смеси с добавкой пасты ФОК-2 обладают более высокой подвижностью, чем смеси с добавками неуплотненного МК и пасты на основе серной кислоты. Потеря подвижности таких смесей со временем (в течение 1,5 ч) меньше, чем у аналогичных смесей (кривые 1 и 2 на рис.6). Это представляется важным технологическим преимуществом. Из приведенных на рис.7 данных видно, что применение в качестве стабилизатора суспензий серной кислоты снижает активность МК: прочность бетона во все сроки твердения меньше контрольного уровня на 3 ... 5%.

Присутствие в жидкой фазе суспензий из МК комплексообразующего агента определяет поведение цементной системы. Связывание катионов Ca^{++} и Al^{+++} , оказавших-

ся в жидкой фазе при гидролизе силикатов и алюминатов клинкера, в устойчивые комплексы замедляет сроки схватывания цементного теста и формирование структуры цементного камня в раннем возрасте. Это способствует сравнительно высокой подвижности бетонных смесей при длительном хранении, а также отражается на скорости твердения бетона: в возрасте 3 сут она меньше, чем в контрольных образцах, а впоследствии увеличивается на 15 ... 20%.

Разработанный метод явился основой технологии производства микрокремнезема в виде пасты, которая создана на Челябинском электрометаллургическом комбинате, а также технологической линии по производству бетонов на заводе № 3 комбината Мосинжбетон в Москве, которая эксплуатируется с 1 квартала 1995 г.

Выводы

1. Разработан метод получения паст из МК с использованием в качестве стабилизатора комплексобразующего агента ФОК-2 на основе нитрилотриметиленфосфоновой кислоты и суперпластификатора С-3. Полученные по такому методу пасты отличаются пониженной вязкостью (повышенной текучестью) при слабощелочном характере жидкой фазы и стабильной во времени консистенцией. Это позволяет транспортировать пасту концентрацией выше 50% в больших емкостях, например, в железнодорожных цистернах.

2. Основными процессами в механизме стабилизации паст с ФОК-2 являются:

- ✓ связывание катионов металлов на поверхности частиц МК в малорастворимые комплексы, которые не дают возможности образовываться линейным и поперечным цепочкам, способствующим снижению устойчивости и гелеобразованию;
- ✓ модифицирование двойного электрического слоя на поверхности частиц МК, что повышает агрегатное состояние и седиментационную устойчивость суспензий.

3. Главными особенностями бетонных смесей и бетонов с добавкой пасты из МК на основе ФОК-2 являются:

- ✓ повышенная подвижность бетонных смесей и меньшая степень потери подвижности при хранении в течение 2 ч;
- ✓ замедленная кинетика твердения бетонов в возрасте до 3 сут, которая впоследствии интенсифицируется, компенсируя сравнительно низкую прочность в ранние сроки.

Библиографический список

1. Hollang, T.C. "Working with Silica Fume in Ready-Mixed Concrete-USA Experience". CANMET / ACI Third International Conference. Trondheim, Norway, 1989, Proceedings V.2, pp.763-781.

2. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Газизулин В.М., Воронов Ю.И. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей. // Сталь, 1992, № 15, стр.83-85.

3. Cornwell, Ch.E.et al. "Method of Producing Stabilized Aqueous Dispersions of Silica Fume". US Patent 4, 321, 243. C01D 33/141, Mar, 23, 1982.

4. Андреев С.Е., Товаров В.В., Перов В.А. Закономерности измельчения и исчисления характеристик гранулометрического состава. // М.: Металлургиздат, 1959, стр.437.

5. Heywood, H. "Numerical definitions of particle size and shape". Chemistry and Industry, 1973, February, V.56, № 7.

6. Айлер Р.К. Химия кремнезема. // М.: Мир, 1982, часть 1.

7. Шалинец А.Б., Стрижев Н.К. Исследование механизма действия химических реагентов на цементные растворы. // Журнал прикладной химии. М., 1979, № 1, стр.111.