

УДК 691

НАНОЦЕМЕНТЫ – БУДУЩЕЕ МИРОВОЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ. ЧАСТЬ 2

М.Я. БИКБАУ, доктор хим. наук, академик Российской академии естественных наук, генеральный директор ОАО «Московский ИМЭТ»

Ключевые слова: наноцемент, клинкер, шлак, зола, песок, помол, модификация, обжиг, энергозатраты

Keywords: nanocement, clinker, slag, ash, sand, grinding, modification, kilning, energy

Разработанная ОАО «Московский ИМЭТ» технология наноцементов позволяет комплексно решить как вопросы энергосбережения в столь энергоемкой отрасли, как цементное производство, так и проблемы повышения качества и объемов выпуска цемента за счет переработки в малоклинкерные наноцементы значительных объемов некондиционных песков, нерудного сырья, отходов камнеобработки и основных промышленных отходов – шлаков и зол.



Бикбау Марсель Янович, академик РАЕН, автор более 300 научных работ и патентов

Реализация технологии малоклинкерных наноцементов дает реальную возможность:

- снизить удельные затраты топлива на тонну цемента на 40-60 кг;
- радикально, в 1,5-2 раза, повысить качество цемента, производить высокопрочные цементы классов 62,5; 72,5 и 82,5;
- в 1,5-1,7 раза увеличить объемы производства на цементном заводе без строительства переделов по обжигу клинкера – только за счет развития помольных отделений;
- создать технологические линии по модификации портландцементного клинкера или цемента в малоклинкерные наноцементы на предприятиях стройиндустрии;
- снизить удельные выбросы NO_2 , SO_2 и CO_2 действующими цементными заводами на тонну малоклинкерного наноцемента в 1,5-3 раза;
- увеличить сроки возможного хранения наноцементов с 2 месяцев по международному и российскому стандартам до года и более;
- снизить себестоимость производства цемента классов 32,5; 42,5 и 52,5 на 20-25%.

Бетоны на основе наноцементов

Широкому освоению этих цементов в промышленности РФ препятствовала недостаточная стабильность строительно-технических свойств у отдельных производителей и отсутствие единой национальной нормативной базы.

В настоящее время для производства наноцементов ОАО «Московский ИМЭТ» разработана необходимая нормативная база, Росстандартом РФ утвержден национальный

предстандарт 19-2014 «Портландцемент наномодифицированный».

Полученные характеристики бетонов на наноцементе по своим строительно-техническим характеристикам демонстрируют возможность радикального повышения качества бетонов в России до уровня, превышающего мировой.

Особенно важной в плане энергосбережения при производстве цемента и совершенствовании технологии бетона является перспектива производства малоклинкерных наноцементов, которая дает возможность радикального уменьшения удельных энергозатрат на тонну цемента за счет снижения содержания портландцементного клинкера в таких цементах до 30-35% масс. с сохранением высоких строительно-технических свойств материалов.

В табл. 1 приводятся показатели бетона на малоклинкерном наноцементе 40 с содержанием кремнеземистых добавок 60% масс. (песок, шлак, зола), при этом реальное содержание портландцемента в бетонной смеси составляет всего 148 кг. Полученная прочность бетона на сжатие достигла уже в трое суток нормального твердения 40,2 МПа, а в 28 суток – 66,2 МПа при водонепроницаемости W20 и морозостойкости более 300 циклов. В табл. 1 в знаменателе приводятся результаты испытаний тех же наноцементов, выполненные заказчиком работ – ФГУП «АГАА», через год хранения наноцементов.

Наноцемент 90 при расходе в бетоне портландцемента 301,5 кг на 1 м³ бетонной смеси (табл. 1) позволяет получать высокопрочный метод класса В60 с водонепроницаемостью W20 и морозостойкостью более 300 циклов.

Как показали результаты исследований и испытаний, малоклинкерные наноцементы дают возможность производить прочные быстротвердеющие бетоны с пониженными расходами портландцемента даже на некондиционных крупных и мелких заполнителях (табл. 2). Так, состав бетонной смеси № 1 табл. 2 включает

Таблица 1. Результаты испытаний бетонов на основе наноцементов в ГУП «НИИМосстрой» по заказу ФГУП «Администрация гражданских аэропортов (аэродромов)»

| № п/п | Расход материалов на 1 м ³ бетонной смеси (В/Ц=0,375, ОК=3) | Прочность бетона нормального твердения, МПа, в числ. — через 2 месяца после изготовления наноцементов / в знам. — через 1 год хранения цемента в мешках | | | | | | | | Характеристики бетонов | | |
|-------|---|---|---------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|
| | | 1 сут. | | 3 сут. | | 7 сут. | | 28 сут. | | Плотность, кг/м ³ | Морозостойкость, цикл. | Водонепроницаемость |
| | | при изгибе | при сжатии | при изгибе | при сжатии | при изгибе | при сжатии | при изгибе | при сжатии | | | |
| 1 | Наноцемент 40 — 370 кг, в т.ч.: портландцемент* — 148 кг кремнеземистые добавки — 222 кг + песок — 725 кг щебень — 1225 кг вода — 139 л | 2,7 | $\frac{19,7}{13,9}$ | 4,2 | $\frac{40,2}{40,9}$ | 5,1 | $\frac{47,3}{50,6}$ | 5,4 | $\frac{66,2}{59,6}$ | $\frac{2455}{2465}$ | >300 | W20 |
| 2 | Наноцемент 90 — 353 кг, в т.ч.: портландцемент — 301,5 кг кремнеземистые добавки — 34,5 кг + песок — 735 кг щебень — 1240 кг вода — 126 л | 4,2 | $\frac{36,6}{23,0}$ | 4,5 | $\frac{49,9}{45,5}$ | 5,9 | $\frac{63,4}{58,8}$ | 7,3 | $\frac{80,0}{67,9}$ | $\frac{2475}{2400}$ | >300 | W20 |

* В качестве исходного портландцемента для получения наноцемента 40 (40% масс. цемента) и наноцемента 90 (90% масс. цемента) применялись цемент Мордовского завода, М500ДОН, щебень Павловского карьера, М1200, и строительный песок Раменского карьера, Мкр 2,5, соответствующие требованиям ГОСТ на нерудное сырье к бетонным смесям

Таблица 2. Результаты стандартных испытаний бетонов на основе малоклинкерных наноцементов в ГУП «НИИМосстрой» с применением некондиционных заполнителей

| Расход материалов на 1 м ³ бетонной смеси, кг | ОК, см | Прочность образцов бетонов нормального твердения, в различные сроки, МПа: в числ. — при сжатии, в знам. — при изгибе | | | Характеристики бетонов | | |
|--|--------|--|--------------------|--------------------|------------------------|----|-----|
| | | 3 сут. | 7 сут. | 28 сут. | D, кг/м ³ | W | F |
| Наноцемент 90 — 395, в т.ч.: портландцемент — 355 молотый песок — 40 + в бетонной смеси: песок Раменский (Моск. обл.), Мкр. — 2,63 — 920 грунт Южн. порт. ж/д тонн. - № 3, М300, F25 — 921 вода — 145 (вход. № лаб. 97-1)* | 3 | $\frac{57,6}{4,3}$ | $\frac{64,2}{4,6}$ | $\frac{72,4}{7,0}$ | 2415 | 16 | 300 |
| Наноцемент 75 — 410, в т.ч.: портландцемент — 307 молотый песок — 103 + в бетонной смеси: песок Раменский — 956 щеб. из горн. выработки «ТО № 12 Бамтоннельстрой», М1400, F300 — 956 вода — 123 (вход. № лаб. 101-9) | 8 | $\frac{67,1}{5,0}$ | $\frac{67,1}{7,2}$ | $\frac{73,4}{7,5}$ | 2480 | 20 | 300 |
| Наноцемент 50 — 380, в т.ч.: портландцемент — 190 молотый песок — 190 + в бетонной смеси: песок Раменский — 887 щебень карьера Каменский, М600, F5 — 887 вода — 165 (вход. № лаб. 99-7) | 7 | $\frac{35,6}{3,7}$ | $\frac{43,0}{4,1}$ | $\frac{43,5}{4,6}$ | 2350 | 20 | 300 |

* Здесь и далее — обозначение партий бетонов в испытательной лаборатории ФГУП «НИИМосстрой», г. Москва



а)



б)

Рис. 1. Фотографии сколов образца бетона на некондиционных крупных заполнителях в 7 суток твердения после испытаний, с показателями в 28 суток нормального твердения: а) с щебнем Каменского карьера фр. 5-20, М600, F50 в бетоне – класс В35, W20, морозостойкость 300 циклов; б) с щебнем из грунта Южного портала тоннеля № 3 фр. 5-20, М300, F25 (г. Сочи, Краснодарский край) в бетоне – класс В55, W16, морозостойкость 300 циклов

в виде крупного заполнителя грунт Южного портала ж/д тоннеля № 3 фракции 5-20 мм с маркой по дробимости 300, морозостойкостью F25, содержанием зерен пластинчатой и игловатой формы 17% масс., остатку на сите 5-83,2%, содержанию пылевидных и глинистых частиц 3,5% масс., что делает его не соответствующим требованиям ГОСТ 8267-93 и 26633-91.

Исследование минералогии грунта, примененного в качестве крупного заполнителя бетона (состав 1, табл. 2), методом рентгеноструктурного количественного анализа (РКА) показало, что в качестве основной минеральной фазы (около 80% масс.) он содержит анальцит $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также до 10% масс. кальцита, до 5% масс. полевого шпата и до 5% масс. каолинита.

Введение в 1 м³ бетонной смеси 335 кг портландцемента, превращенного в наноцемент, даже с таким некондиционным крупным заполнителем в виде натриевого гидроалюмосиликата (!), оказалось достаточно, чтобы произвести быстротвердеющий (80% прочности в первые 3 суток твердения) бетон класса В55, с водонепроницаемостью W16 и морозостойкостью более 300 циклов (состав 1, табл. 2, рис. 1б).

Известняковый щебень (по данным РКА, содержащий 96% масс. кальцита) с маркой по дробимости 600 и морозостойкостью F50 с содержанием пылевидных и глинистых частиц 5,1% (вместо не более 2% по ГОСТ) фракции 5-20 мм из грунта ЗАО фирмы «Сочинеруд» карьера Каменский при снижении расхода портландцемента до 190 кг на 1 м³ бетонной смеси и применении его в виде наноцемента позволил получить высокую прочность в начальные сроки твердения при классе бетона В35, водонепроницаемости W20 и высокой морозостойкости (состав 2, табл. 2, рис. 1а).

Всего 190 кг портландцемента на 1 м³ бетонной смеси на наноцементе 40 даже со слабым щебнем с низкой морозостойкостью позволили получить бетон класса В30 с водонепроницаемостью W20 и морозостойкостью не менее 300 циклов (состав 3 в табл. 2). Рекордно низкий расход портландцемента в бетонной смеси на наноцементе 30 (148 кг

на 1 м³ бетонной смеси) позволил получить бетон марки 600 (В50) – состав 1 в табл. 1. Данные бетоны были применены на строительстве олимпийских объектов в г. Сочи.

Весьма медленно, преодолевая неверие в уничтоженную отраслевую науку, все-таки отдельные предприятия начинают работать с наноцементами. Так, в табл. 3 приводятся результаты сравнительных испытаний в лаборатории ООО «Камэнергостройпром», г. Нижнекамск (Татарстан). Их целью было сравнение строительно-технических свойств обычного портландцемента, наноцемента и вяжущего низкой водопотребности на основе добавок известняка – «зеленого» цемента, разрабатываемого КГАСУ (зав. каф. ТСМИК, д.т.н., проф. В.Г. Хозин).

Не сомневаясь в объективности полученных данных, проведенных по принятым стандартам, необходимо отметить следующее.

По главному критерию – прочности цементного камня в 28 суток нормального твердения (табл. 3):

- свежие портландцементы двух заводов показали в рамках ГОСТ прочность на сжатие 50 и 59 МПа;

- свежий ЦНВ-КБ50 КГАСУ, включающий 50% добавки известняка, показал 35 МПа;

- наноцемент 55, включающий 45% масс. кварцевого песка, произведенный 26.09.2013 г., показал 12.01.2014 г. 57,4 МПа;

- наноцемент 75, включающий 30% кварцевого песка, произведенный 10.11.2014 г., показал 25.03.2015 г. 89,5 МПа!

Производственные испытания наноцемента 55 (45% кварцевого песка) на ООО «Камэнергостройпром» проводили на сваях В25 с F200 и W8, изготовленных по стендовой технологии, при следующем режиме ТО: выдержка 3,5 ч при 20°C, подъем + изотермия 12 ч при 45°C. Подвижность смеси на месте бетонирования – 15,5 см.

Введение добавок известняка в цемент при помоле, практикуемое почти всеми современными цементными заводами, во всем мире применяется как демпфер для погашения избыточной активности производимого цемента,

Таблица 3. Результаты сравнительных лабораторных испытаний портландцементов, наноцементов и цементов низкой водопотребности

| № п/п | Наименование работ | Наименование производителя | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|--------------------------------|----------------|--|----------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|---|----------------|------------------------------|----------------|--|----------------|------|
| | | ООО «Хольсим (Рус)», г. Вольск | | ООО «Хайдельберг Цемент Рус», г. Стерлитамак | | КГАСУ, г. Казань | | | | ЗАО «ИМЭТСТРОЙ», г. Москва | | | | | | | | |
| Вид испытываемого цемента | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | ПЦ 500-ДО-Н | | ЦЕМ I 52,5Н | | ЦНВ-100 (ЦЕМ I 52,5Н) | | ЦНВ-100 (ПЦ 500 ДО-Н) | | ЦНВ-КБ50 (ЦЕМ I 52,5Н) | | Наноцемент 55 (ЦЕМ I 52,5Н, г. Стерлитамак) | | | | Наноцемент 55 (ЦЕМ I 52,5Н, ЗАО «Осколцемент») | | |
| | | дата отгрузки 10.12.2014 г. | | дата отгрузки 04.01.2015 г. | | дата изготовления 13.02.2015 г. | | дата изготовления 18.02.2015 г. | | дата изготовления 20.02.2015 г. | | дата изготовления 26.09.2013 г. | | | | дата изготовления 10.11.2014 г. | | |
| | | дата испытания 05.02.2015 г. | | дата испытания 26.01.2015 г. | | дата испытания 15.02.2015 г. | | дата испытания 19.02.2015 г. | | дата испытания 24.02.2015 г. | | дата испытания 06.10.2013 г. | | дата испытания 12.01.2014 г. | | дата испытания 25.03.2015 | | |
| | | норма | факт | норма | факт | норма | факт | норма | факт | норма | факт | норма | факт | норма | факт | норма | факт | |
| 1. | Возраст цемента на дату испытания, сут. | --- | 58 | --- | 22 | --- | 2 | --- | 1 | --- | 4 | --- | 10 | --- | 108 | --- | 135 | |
| 2. | Определение нормальной плотности цементного теста, % | 26,6 | 26,8 | 27,8 | 27,5 | не нормируется | --- | не нормируется | --- | не нормируется | 22,5 | не нормируется | 21,25 | не нормируется | --- | не нормируется | 23,7 | |
| 3. | Определение сроков схватывания, мин. | начало | не ранее 45 | 195 | не ранее 45 | 195 | не ранее 45 | --- | не ранее 45 | --- | не ранее 45 | 75 | не ранее 45 | 55 | не ранее 45 | --- | не ранее 45 | 150 |
| | | конец | 240 | 240 | 240 | 255 | 255 | --- | 255 | --- | 255 | 190 | 315 | 315 | 315 | --- | 315 | 340 |
| 4. | Прочность образцов-балочек в возрасте одних суток, МПа | изгиб | не нормируется | 6,1 | не нормируется | 6,1 | 4,0 | 4,4 | 4,0 | 6,7 | 3,2 | 3,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | | сжатие | не нормируется | 23 | не нормируется | 25 | не менее 20 | 37 | не менее 20 | 41 | не менее 15 | 14 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 5. | Прочность образцов-балочек в возрасте 2 сут., МПа | изгиб | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | не нормируется | 6,7 | не нормируется | 6,1 | не нормируется | 8,7 |
| | | сжатие | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | не менее 35 | 38,0 | не менее 35 | 30,7 | не менее 35 | 52,9 |
| 6. | Прочность образцов-балочек в возрасте 28 сут., МПа | изгиб | 5,9 | 7,6 | не нормируется | 12 | 6,4 | 9,9 | 6,4 | 9,9 | 5,9 | 7,1 | не нормируется | 9,7 | не нормируется | 9,4 | не нормируется | 11,9 |
| | | сжатие | не менее 49 | 50 | не менее 52,5 | 59 | не менее 58 | 73 | не менее 58 | 77 | не менее 48 | 35 | не менее 62,5 | 60,1 | не менее 62,5 | 57,4 | не менее 62,5 | 89,5 |

являясь выгодным для снижения удельных затрат топлива. Однако такое добавление возможно только при наличии избыточной гидравлической активности в цементах, связанной с хорошей минералогией клинкера. В варианте вяжущих низкой водопотребности с добавкой известняка при помеле, развиваемом КГАСУ, ввод значительных объемов мине-

ральной добавки в виде 50% масс. известняка (ЦНВ-КБ50) существенно снижает класс цемента, как это убедительно доказали вышеприведенные результаты независимых от авторов испытаний на ООО «Камэнергостройпром».

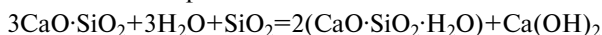
Строительный песок в обычных бетонных смесях характеризуется наличием весьма крупных частиц кремнезема

Таблица 4. Результаты определений прочности бетона, изготовленного с применением нанощемян 55 для производства свай класса В25 (8 м пролет) на ООО «Камэнергостройпром»

| Класс бетона по прочности | Кубиковая прочность после ТО, кгс/см ² , % | Кубиковая прочность через 2 сут., кгс/см ² , % | Кубиковая прочность через 3 сут., кгс/см ² , % | Кубиковая прочность через 4 сут., кгс/см ² , % |
|--|---|---|---|---|
| В25 (нормируемое значение – 327 кг/см ²) | 121 (37%) | | | |
| | | 268 (82%) | | |
| | | | 321 (98%) | |
| | | | | 361 (110%) |

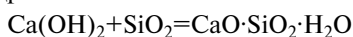
и кремнеземистых минералов – размер подавляющего объема частиц составляет от 300 до 1000 мкм, что делает малопродуктивными реакции образования гидросиликатов на поверхности частичек песка (не превышающей 50–70 м²/кг), при взаимодействии в присутствии воды со значительно более мелкими частицами цемента размером в 5–20 мкм (при средней удельной поверхности цемента в России 300 м²/кг, а за рубежом 400 м²/кг).

Мелкозернистые пески по существующим в мире стандартам непригодны для производства бетонов в связи с увеличением водопотребления бетонных смесей и снижением прочности бетонов. Упрощенный вариант химической реакции, необходимой для формирования цементного камня в бетонах, с указанием начального и конечного состава реагентов:



В современных бетонах при нормальных условиях взаимодействие составляющих в системе «цемент – вода – кварцевый песок» идет весьма длительно и только в малоразвитых зонах контакта частиц, несмотря на соотношение песка и цемента, обычно 2:1, прежде всего из-за малой реакционной поверхности частиц песка, во всем мире называемого *инертным* мелким заполнителем.

В бетонах на малоклинкерных нанощемях с добавками кварцевого песка или любых алюмосиликатов (только не карбонатных пород) реакции между частичками цемента и песка многократно ускоряются в связи с тем, что размеры их практически совпадают и составляют от нескольких до двух десятков мкм при средней удельной поверхности твердых частиц около 500 м²/кг с пониженным количеством воды в системе, активно усваивающейся формирующимися гидросиликатами:



Такая реакция обеспечивается в малоклинкерных нанощемях близким уровнем дисперсий кремнезема или кремнеземсодержащих минеральных добавок (от нескольких до десятков мкм) к размерам частиц цемента при совместном измельчении. С этим согласуется многолетняя практика работы с малоклинкерными нанощемями в бетонах, в которых гидроксид кальция практически не идентифицируется.

В отличие от этого ввод в цемент даже с механохимической активацией и модифицирующими полимерными добавками высокодисперсных частиц известняка (по проф.

В.Г. Хозину), имеющего не кремнеземистый, а карбонатный состав, конечно, ничего не дает для ускорения химических реакций в твердеющих бетонах, так как высокоосновные кальциевые силикаты портландцемента не взаимодействуют с карбонатом кальция. Поэтому введение известняка даже с учетом механохимической активации и возможной нанокапсуляции портландцемента вызывает значительную потерю прочности в цементном камне, что убедительно подтвердили результаты испытаний (табл. 3).

Не останавливаясь на достаточно широко опубликованных результатах испытаний бетонов на основе нанощемян [1–6], необходимо отметить интенсивный рост прочности таких бетонов даже при рекордно низком количестве портландцемента в бетонной смеси с одновременным значительным повышением основных показателей бетонов: прочности, водонепроницаемости, морозостойкости, возможностями отказа от энергозатратной пропарки изделий и применения некондиционного сырья.

При получении бетонов на малоклинкерных нанощемях формирование прочного, водонепроницаемого и долговечного цементного камня происходит на собственной матрице, состоящей из обводненных высокоосновных силикатов кальция и высокодисперсных кремнеземистых фаз с развитой поверхностью массообмена, соизмеримой с удельной поверхностью нанощемян.

Библиографический список

1. Бикбау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента. – М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008. – 768 с.
2. Афанасьева В.Ф. Результаты испытаний бетонов с применением нанощемян // Технологии бетонов, 2012, № 9–10, с. 16–17.
3. Бикбау М.Я. Новые цементы и бетоны. Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ // ЖБИ и конструкции. – 2012, № 4, с. 64–72.
4. Бикбау М.Я., Высоцкий Д.В., Тихомиров И.В. Бетоны на нанощемях: свойства и перспективы // Технологии бетонов, 2011, № 11–12, с. 20–24.
5. Бикбау М.Я. Нанощемя – основа эффективной модернизации заводов сборного железобетона // ЖБИ и конструкции. – 2012, № 1, с. 38–42.
6. Бикбау М.Я. Свойства и структура бетонов на нанощемях // В сб. «Бетон и железобетон – взгляд в будущее». Научные труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону. – Москва, 12–16 мая 2014 г., том 6, с. 158–170.
7. Бикбау М.Я. Атомная структура и механизм полиморфных превращений трехкальцевого силиката // Цемент и его применение, 2006, июль–август, № 4, с. 71–76.
8. Бикбау М.Я. Кристаллическая структура и полиморфизм двухкальцевого силиката // Цемент и его применение, 2006, № 5, с. 66–67.
9. Бикбау М.Я. О кристаллохимических критериях управления гидратационной активностью цементов // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – М., 1980, т. 16, № 27, с. 1284–1285.
10. Pellenq R.J.-M., Kushima A., Shahsavari R., van Vliet K.L., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. A realistic molecular model of cement hydrates // Nat. Academy of Science. Proceedings, Wash., 2009, v. 106, 38, pp. 16102–16107.
11. Шпильнова Л.Г., Белов Н.В., Чих В.И. О метамиктности гидросиликатов кальция камня в-С₂S // ДАН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1115–1117.
12. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. – С-Петербург, изд. СПбГУ, 1996, – 256 с.