

УДК 691

НАНОЦЕМЕНТЫ – БУДУЩЕЕ МИРОВОЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ

Часть 1

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

Ключевые слова: модернизация, цементная промышленность, реконструкция, мокрый способ производства, сухой способ, вращающаяся печь, декарбонизатор, циклонный теплообменник, наноцемент, минеральная добавка

Keywords: modernization, cement industry, reconstruction, wet production method, dry method, the rotary kiln, decarbonator, cyclone heat exchanger, nanocement, mineral additive

Автор статьи утверждает, что возможность модификации портландцемента в наноцемент позволяет пересмотреть стратегию развития мировой цементной промышленности и дает возможность уже сегодня получить дополнительно более 2 млрд тонн цемента. При этом не требуется строительство заводов по обжигу цементного клинкера, нет необходимости открытия новых карьеров известняков и глин. Новые технологии позволят резко снизить загрязнение атмосферы выбросами, повысить качество и долговечность бетонов, уменьшить расход портландцемента в бетонных смесях в 2–3 раза, снизить затраты на их производство.



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

Результатом изобретения цемента и бетона стало масштабное индустриальное строительство. Почти все, что сегодня строится в мире, выполняется с применением портландцемента, ежегодный объем производства которого превысил 4 млрд тонн. Объемы выпуска бетона на основе портландцемента превысили 15 млрд тонн и продолжают стремительно увеличиваться.

Производство таких значительных объемов требует сжигания ежегодно более 500 млн тонн топлива и сопровождается значительными техногенными выбросами, уже влияющими на изменение климата на планете. Только объем выброса в атмосферу цементными заводами CO₂ составляет около 1000 кг на каждую тонну цемента, составляя ежегодно более 3 млрд тонн или в виде газа более 70 млрд кубометров. К существующим тысячам цементных заводов ежегодно прибавляются десятки новых предприятий в КНР, Индии, Латинской Америке и

других развивающихся странах, растут объемы перевозок цемента.

Модификация портландцемента в наноцемент позволяет пересмотреть стратегию развития мировой цементной промышленности и дает возможность уже сегодня получить дополнительно более 2 млрд тонн цемента: без строительства заводов по обжигу цементного клинкера, без необходимости открытия новых карьеров известняков и глин, без сжигания топлива и загрязнения атмосферы вредными выбросами. Технология позволяет превращать в высококачественный цемент огромные объемы скопившихся техногенных отходов – шлаков, зол и так далее. Кроме того, повышается сохранность цемента до года и более, снижается себестоимость производства цемента. Наноцемент повышает качество и долговечность бетонов, уменьшает расход портландцемента в бетонных смесях в 2–3 раза, снижает затраты на их производство.

Суть новой технологии модификации портландцемента в наноцемент – в формировании на поверхности зерен портландцемента в процессе механохимической активации, совмещенной с помолом портландцемента, наноразмерных по толщине сплошных оболочек – капсул из модификатора [1, 2].

Базовая технологическая схема получения энергосберегающих малоклинкерных наноцементов с применением минеральных добавок приведена на рис. 1.

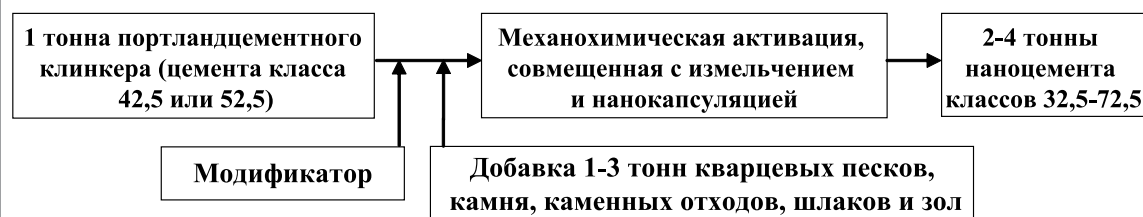


Рисунок 1. Принципиальная схема производства малоклинкерных наноцементов

Строительно-технические свойства наноцементов

Совершенствование строительно-технических свойств производимых во всем мире портландцементов давно остановилось в развитии и уже несколько десятков лет не позволяет сколько-нибудь ощутимо повысить их активность более классов по прочности 42,5-52,5. В настоящее время в мире производится практически одинаковый продукт, качество которого определяется классом или марочностью, включающими комплекс требований к строительно-техническим свойствам. При этом основными характеристиками является прочность образцов камня на сжатие и изгиб в 28 суток твердения с вариациями по темпу набора прочности до этого периода.

По основным показателям – темпам твердения и прочности на сжатие и изгиб – все составы наноцементов превосходят базовый портландцемент по всем строительно-техническим свойствам, позволяя повысить класс цемента с 42,5-52,5 до 72,5-82,5. Темп твердения наноцементов в нормальных условиях беспрецедентный для портландцементов. Так, наноцемент 90 уже в 2 суток позволяет в цементном камне достичь рекордных показателей: прочности на сжатие 53,8 МПа, на изгиб 7,1 МПа, а наноцемент 75 уже в 7 суток нормального твердения позволяет получить в камне прочность на сжатие 68,5 МПа, на изгиб 8 МПа.

Особенно важным является интенсивный набор прочности цементного камня на основе малоклинкерных энергосберегающих наноцементов в начальные сроки твердения. К примеру, наноцемент 55, имеющий в своем составе только 55% масс. модифицированного портландцемента, в 2 суток нормального твердения показал в камне прочность на сжатие 49,3 МПа, на изгиб 6,3 МПа, достигнув в 28 суток твердения прочности на сжатие 77,5 МПа и на изгиб 8,2 МПа (табл. 1).

Анализ результатов промышленных выпусков различных цементов, приведенный в табл. 1, показывает, что применение технологии нанокапсуляции позволяет сни-

зить в цементе количество дорогого цементного клинкера в 3 раза с получением марочной прочности цементного камня (в 28 суток твердения), превышающей таковую для цемента без добавок.

В 2012 г. осуществлена сертификация наноцементов 6 видов в АНО «НАНОСЕРТИФИКА» при ОАО «РОСНАНО», подтвердившая полное соответствие производимых наноцементов ТУ-5733-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный. Технические условия». В конце 2014 г. в РФ утвержден национальный предстандарт 19-2014 «Портландцемент наномодифицированный. Технические условия» и начато международное патентование наноцементов.

Новые представления о морфологии портландцемента и наноцемента

Исследования, проведенные с помощью разработанного нами оригинального метода просвечивающей электронной микроскопии, показали, что зерна минералов портландцементного клинкера (в отличие от существовавших ранее представлений), имея размеры от нескольких до нескольких десятков мкм, на самом деле являются сложными полиминеральными конгломератами, сформированными из значительно более мелких размером от нескольких десятков до 100 нм частиц моно- и поликристаллов двух основных клинкерных минералов. Это трехкальциевый силикат (алит) и двухкальциевый силикат (белит), соединенные плоскостями спайности и омоноличенные тонкими прослойками стеклофазы состава от $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ до $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, частично кристаллизующейся в зависимости от скорости принудительного охлаждения клинкера. В клинкерных зернах портландцемента наблюдаются также вкрапления небольшого количества трехкальциевого алюмината.

Исследования реального размера кристаллов минералов в промышленных клинкерах доказали, что по микроструктуре портландцементный клинкер сам по себе является нанопродуктом. Формирование в портландцементном клинкере моно- и поликристаллов клинкерных минералов весьма небольших размеров (менее 100 нм) связано с крайне неравновесными условиями обжига клинкера и необходимостью высокой теплонапряженности для кристаллизации тугоплавких (температуры плавления алита и белита более 2000°С) минералов.

Кристаллизация алита и белита при формировании портландцементного клинкера даже в присутствии жидкой клинкерной фазы происходит при температуре в зоне спекания 1450-1500°С периодически и весьма кратковременно (от нескольких до одного десятка секунд) в связи с интенсивным перемещением слоя клинкерных гранул при обжиге во вращающихся печах, когда градиент температуры на поверхности



Рисунок 2. Сертификат соответствия на наноцемент 90, класс 82,5 – лицевая сторона



Рисунок 3. Сертификат соответствия на наноцемент 90, класс 82,5 – обратная сторона

Таблица 1. Характеристики наноцементов, испытанных на соответствие ТУ 5733-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный. Технические условия» и национальному предстандарту 19-2014 «Портландцемент наномодифицированный» Испытательной лабораторией ГУП «НИИМострой», 2012 г.

Наименование пробы	Предел прочности образцов нормального твердения, МПа						Толщина нанооболочки, нм	Удельные показатели** на тонну цемента, кг	
	в возрасте 2 сут.		в возрасте 7 сут.		в возрасте 28 сут.			Затраты топлива	выброс CO ₂
	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии			
Портландцемент исходный ПЦ-500 Д0-Н «Осколцемент» партия № 654	2,9	21,3	-	-	6,4	54,4	Отсутствует	200	1070
НАНОЦЕМЕНТ 90* К 82,5	7,1	53,8	8,0	72,6	8,7	82,7	30-120	180	960
НАНОЦЕМЕНТ 75 К 72,5	6,9	54,7	8,0	68,5	8,5	77,8	30-115	150	802
НАНОЦЕМЕНТ 55 К 62,5	6,3	49,3	7,5	65,4	8,2	77,5	15-100	110	588
НАНОЦЕМЕНТ 45 К 52,5	4,8	39,9	6,7	57,4	7,9	68,1	18-95	90	481
НАНОЦЕМЕНТ 35 К 42,5	3,9	30,7	5,8	46,6	7,2	61,4	15-100	70	374
НАНОЦЕМЕНТ 30 К 32,5	3,0	20,4	5,6	46,4	7,6	52,1	14-85	60	321

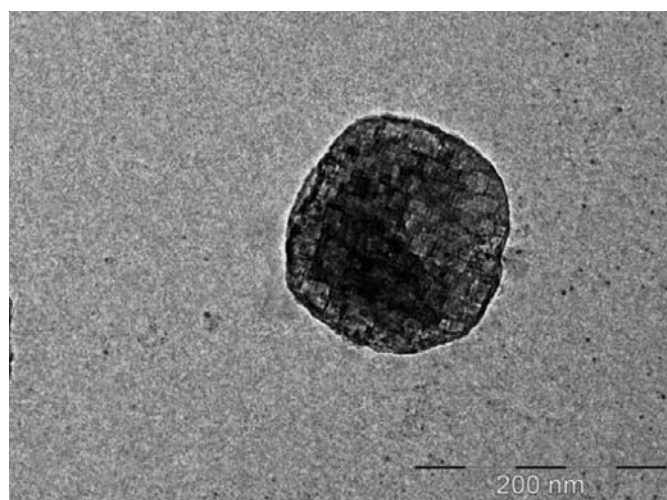
Примечания: * цифра здесь и далее означает количество портландцемента в наноцементе, остальное – тонкомолотый кварцевый песок; ** взяты сравнительные показатели из расчета базовых для портландцемента завода «Осколцемент», работающего по мокрому способу производства

и внутри слоя достигает сотни градусов. Определение реальной морфологии и идентификации состава клинкерных минералов усложняется полиморфизмом основных цементных фаз – алита и белита, суммарное количество которых в клинкере составляет от 65 до 85% масс. Алиты и белиты кристаллизуются каждый в семи кристаллографических модификациях атомных структур [3, 4], превращения и сохранение которых зависят от состава сырьевых смесей, наличия примесных элементов, скорости спекания и охлаждения клинкера.

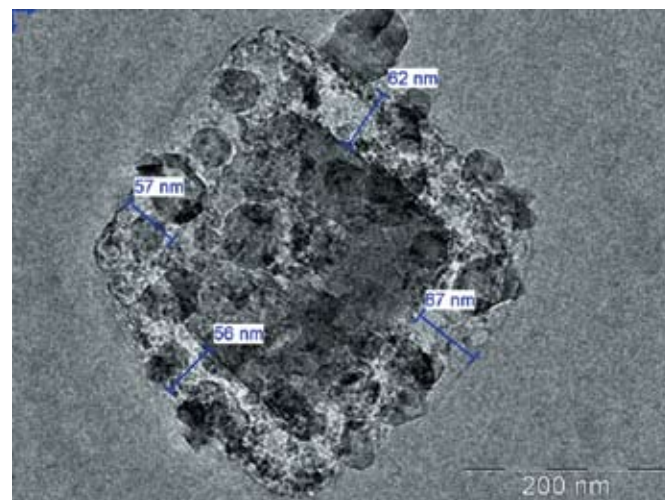
Алиту и белиту в клинкере характерно блочное строение, с ярко выраженными двойникованием, сростанием, дефектной поверхностью и включениями фаз. Характерные зерна портландцемента имеют мозаичную морфологию (рис. 4). Пористость клинкерных частиц колеблется в пределах 7-10% масс., ее наличие фиксируется в виде более светлых участков в дисперсных клинкерных зернах.

При измельчении, совмещенном с механохимической активацией портландцемента в присутствии модифицированного полимерного модификатора до оптимального уровня дисперсий 400-600 кв.м/кг, портландцемент превращается в качественно новый продукт с выдающимися строительно-техническими свойствами. Ранее материал называли ВНВ – вяжущие низкой водопотребности, ЦНВ – цементы низкой водопотребности и СМС – сухие механоактивированные смеси [1, 2].

Значительное время феномен радикального повышения строительно-технических свойств модифицированного портландцемента не мог быть осмыслен и объяснен в свете накопленных знаний физической химии цементов, пока нами не было экспериментально доказано превращение портландцемента в процессе механохимической активации в присутствии модификатора в дисперсный композит в виде зерен портландцемента, покрывающихся



а)



б)

Рисунок 4. Характерные электронно-микроскопические снимки зерен портландцемента (а) и наноцемента (б) на просвет. Хорошо видна блочность, мозаичность микроструктуры зерен исходного портландцемента и наноцемента. На мозаичном зерне портландцемента, модифицированного в наноцемент (б), показаны размеры нанооболочки. Масштаб – на фото

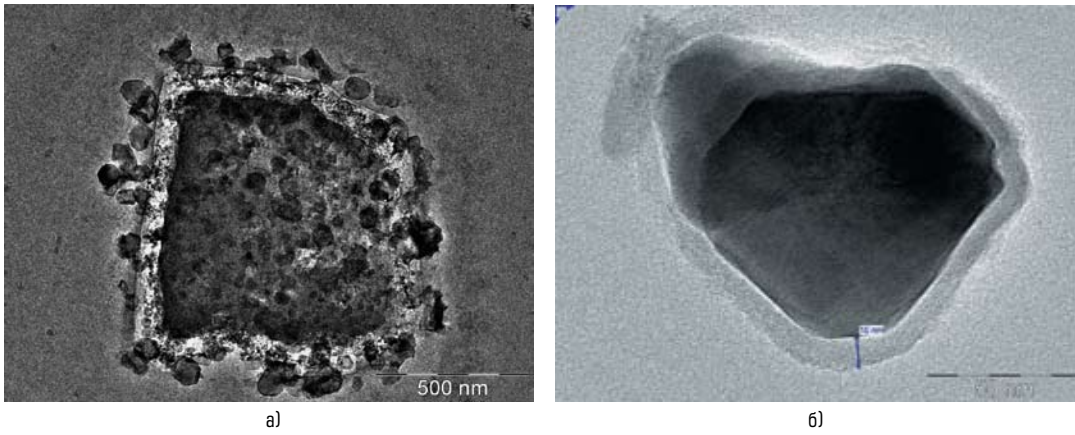


Рисунок 5. Электронно-микроскопические фотографии зерен портландцемента с наноболочками. На фото справа показаны толщины наноболочек. Образцы наноцемента 75 (слева) и 90 (справа). Масштаб – на фото

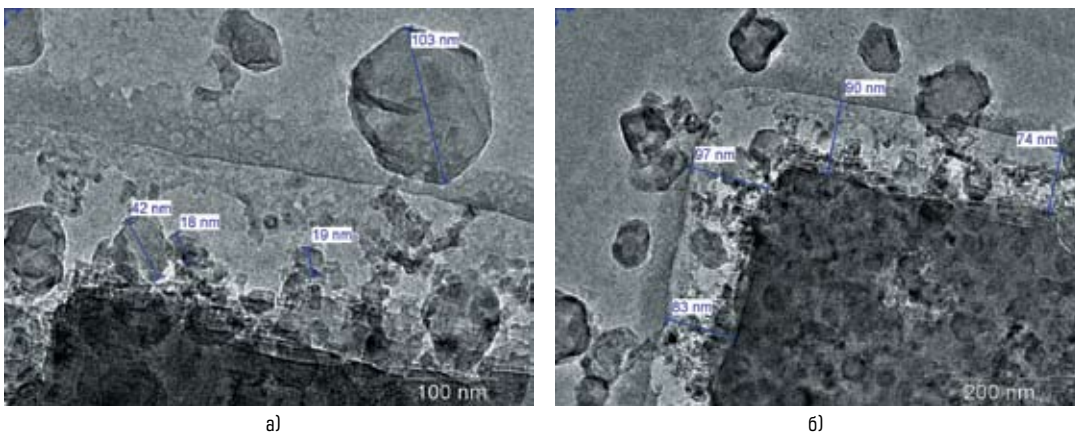


Рисунок 6. Наноболочки на зернах портландцемента из структурированного модификатора в наноцементгах. Показаны толщины оболочек в нм. Электронно-микроскопические снимки. Мелкие частички без наноболочек – зерна кварцевого песка. Масштаб – на фото

оболочкой структурированного модификатора [5, 6]. Такой дисперсный композит был назван нами наноцементом ввиду наноразмерности таких оболочек на цементных зернах.

Таким образом, наноцементы – цементы, характеризующиеся наличием сплошной нанокапсулы (оболочки) на зернах цемента толщиной в несколько десятков нанометров из модифицированного полимерного вещества.

Накопленный материал исследований и испытаний позволил доказать формирование в процессе механохимической активации портландцемента, сопровождающей его измельчение, наноболочки на поверхности его частиц за счет прививки и изменения состава, структуры частиц модификатора, при которой функциональные группы полимерного вещества взаимодействуют с кальциевыми и кислородными активными центрами на поверхности клинкерных частиц, насыщаясь катионами кальция и формируя структурированную сплошную наноболочку.

Современные методы исследования позволили экспериментально идентифицировать оболочки в наноцементгах. Оптимальные свойства наноцементов достигаются при формировании нанокапсулы толщиной 30-60 нм равномерно на всех клинкерных зернах.

На полученных электронно-микроскопических фотографиях наноцементов (рис. 5-7) наблюдается равномерное облежание цементных зерен более светлой наноразмерной оболочкой структурированного полимерного вещества.

Фиксируемая электронно-микроскопическими исследованиями на зернах наноцементов более прозрачная кайма-

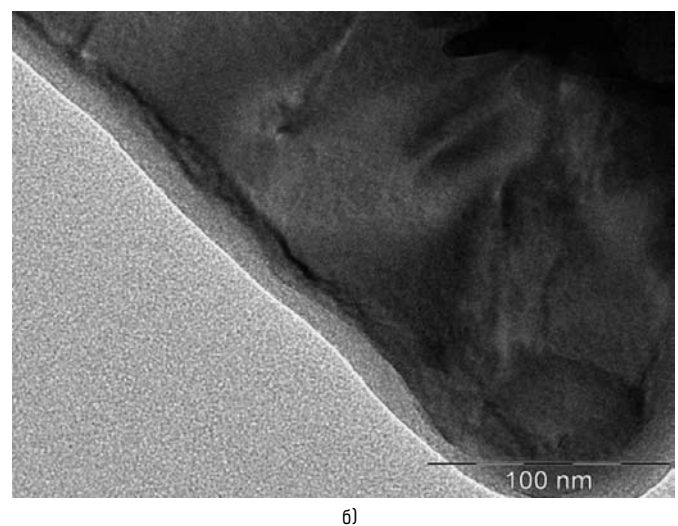
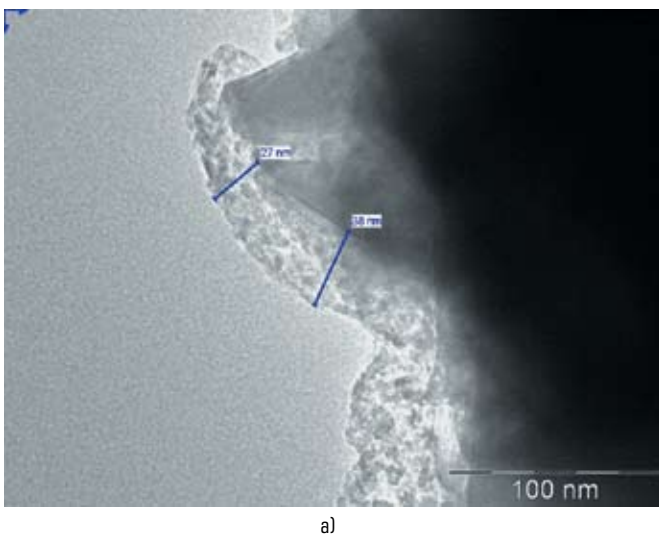


Рисунок 7. Наноцемент 90. Крупные частички портландцемента, капсулированные структурированной наноболочкой модификатора. Показаны границы зерен. Масштаб – на фото

оболочка толщиной в пределах от 10 до 100 нм относится к веществу, существенно меньшему по плотности, чем клинкерные минералы и стеклофаза, плотность которых составляет около 3 г/см³. Таким веществом является структурированный полимерный модификатор, плотность которого составляет около 1 г/см³.

Отдельные микрочастицы размером около 100 нм (рис. 6), наблюдаемые в поле зрения электронного микроскопа, относятся к частичкам кварцевого песка, на которых в силу отсутствия на поверхности зерен кварца областей с положительным зарядом не закрепляется нанооболочка из модифицированного полимера.

Формированием нанооболочек на зернах цемента в процессе его модификации механохимической обработкой в присутствии полимерных модификаторов объясняются радикально более высокие строительно-технические свойства наноцементов по сравнению с широко применяемыми портландцементами.

Одним из выдающихся качеств наноцементов в отличие от обычных является уже подтвержденная результатами промышленных испытаний их способность не терять качество годами как при хранении в таре, так и в цементных силосах [1]. Согласно применяемым стандартам всех стран сроки хранения портландцемента без заметной потери качества составляют не более 2 месяцев, в то время как сроки хранения наноцементов без потери качества по ТУ-5733-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный» и национальному предстандарту РФ 19-2014 составляют не менее 1 года.

К настоящему времени накоплен значительный опыт работы по новой технологии в России, разработана первичная нормативная база, проведены успешные испытания, в частности, в США, Бразилии, КНР, Саудовской Аравии и ОАЭ. Опыт промышленной реализации механохимически активированных цементов – наноцементов позволил начать освоение новой технологии в практике цементной промышленности. В настоящее время произведено и успешно применено в бетонах более 3 млн тонн наноцемента.

Библиографический список

1. Бикбау М.Я. *Нанотехнологии в производстве цемента*. – М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008, – 768 с.
2. Батраков В.Г. *Модифицированные бетоны. Теория и практика*. – М.: Стройиздат, 1998, – 768 с.
3. Бикбау М.Я. *Атомная структура и механизм полиморфных превращений трехкальциевого силиката // Цемент и его применение, июль-август, № 4, 2006, с. 71-76.*
4. Бикбау М.Я. *Кристаллическая структура и полиморфизм двухкальциевого силиката // Цемент и его применение, № 5, 2006, с. 66-67.*
5. Бикбау М.Я. *Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ // Вестник Российской академии естественных наук. Серия «Физика», № 3, 2012, с. 27-35.*
6. Бикбау М.Я. *Новые цементы и бетоны. Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ // ЖБИ и конструкции, № 4, 2012, с. 64-72.*



ВЫСТАВКА:

СТРОИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС БОЛЬШОГО УРАЛА

27-29 октября 2015

Организатор:
УРАЛЬСКИЕ ВЫСТАВКИ
Тел.: (343) 385-35-35
www.uv66.ru



Место проведения:

ЦМТЕ

Екатеринбург, Куйбышева 44