

УДК 666.9.01

НАНОЦЕМЕНТЫ – БУДУЩЕЕ МИРОВОЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНОВ

М.Я. Бикбау

ОАО «Московский институт
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ»

В статье рассматривается перспективность новой технологии модификации портландцемента в наноцемент, которая радикально повышает практически все свойства цемента до классов 62,5–82,5, позволяет в 2–3 раза снизить удельные затраты топлива и выбросы NO_x , SO_2 и CO_2 . Сущность технологии модификации портландцемента в наноцемент заключается в формировании на поверхности зерен портландцемента в процессе его механохимической активации, совмещенной с помолом портландцемента, наноразмерных по толщине сплошных оболочек – капсул из специального модификатора [3, 4]. Результаты модификации портландцемента в наноцемент позволяют пересмотреть стратегию развития мировой цементной промышленности, внести вклад в сохранение экологии планеты, повысить качество строительства и долговечность зданий, магистралей и инженерных сооружений.

Ключевые слова: технология, портландцемент, модификация, наноцемент, энергосбережение, минеральная добавка, клинкер, цементный камень, парниковые газы.

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 выше классов по прочности 42,5–52,5. В настоящее время цементные заводы по всему миру производят практически одинаковый продукт, качество которого определяется классом или марочностью, включающей комплекс требований к строительно-техническим свойствам. При этом основной характеристикой является прочность образцов камня на сжатие и изгиб в возрасте 28 суток твердения с вариациями по темпу набора прочности до этого периода.

NANO-CEMENTS - FUTURE OF WORLD CEMENT INDUSTRY AND CONCRETE TECHNOLOGY

M.J. BICKBAU

The article discusses the prospects of new technology in modifying Portland cement into nanocement – which radically improves almost all properties to cement classes 62,5–82,5, allows for 2–3 times lower specific fuel consumption and emissions of NO_x , SO_2 and CO_2 . Summary of technology in modifying of Portland cement into nanocement consists in forming on the surface of the grain portland cement the thickness of solid nanosized shells – capsules special modifier [3, 4]. during its mechanochemical activation combined with milling Portland cement. Results of modification of Portland cement into nanocement allow to revise the strategy of the global cement industry to contribute to the preservation of the planet's ecology, improve the quality of construction and durability of buildings, roads and civil engineering.

KEYWORDS: technology, Portland cement, modification, nanocement, energy-saving, mineral Supplement, clinker, cement stone, greenhouse gases.

В табл. 1 приведены результаты сертификационных испытаний наноцементов различного состава на основе модифицированного портландцемента ПЦ-500 Д0-Н производства ЗАО «Осколцемент» и указанного ординарного портландцемента при вариациях его содержания в наноцементах от 90 до 30% масс., проведенные в 2012 г. ГУП «НИИМосстрой» совместно с АНО «НАНОСЕРТИФИКА». Результаты испытаний наноцементов с применением существующих ГОСТов показали их полное соответствие разработанным ТУ – 5733-067-66331-738-2012 «Наноцемент общестроительный. Технические условия», позволив утвердить Росстандарту национальный предстандарт 19 – 2014 «Портландцемент наномодифицированный. Технические условия».

Анализ результатов промышленных выпусков различных цементов, приведенный в табл. 1, показывает, что применение новой технологии нанокапсуляции позволяет снизить в цементе количество дорогого цементного клинкера в три раза с получением марочной прочности цементного камня (28 суток твердения), характерной для исходного портландцемента без добавок.

В 2012 г. осуществлена сертификация наноцементов шести видов в АНО «НАНОСЕРТИФИКА» при ОАО «РОСНАНО». Впервые в мире наноцементы определены как наносодержащая продукция класса Б, подтверждено наличие нанооболочки на зернах цемента и получены сертификаты соответствия, разделенные по качеству на классы: 82,5; 72,5; 62,5; 52,5; 42,5 и 32,5.

Полученные характеристики марочности наноцементов оказались лучшими за всю трехвековую историю цементной промышленности. Достигнутые показатели являются высшим мировым достижением в технологии цемента по сочетанию энергосбережения, экологии и качества.

Разработанная технология малоклинкерных наноцементов дает возможность радикального, в 2–3 раза, уменьшения удельных затрат топлива и выбросов CO_2 , NO_x и SO_2 на тонну цемента за счет ввода при его помоле до 70% масс. минеральных добавок в виде кварцевого песка (табл. 1). Особенно важной в плане энергосбережения при производстве цемента и совершенствования 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 35–45% масс. с сохранением высоких строительно-технических свойств материалов.

Наноцементы, сохраняя стандартные сроки схватывания, отличаются от базового портландцемента большей удельной поверхностью при полном сохранении равномерности изменения объема и значительно более низкими значениями нормальной густоты цементного теста (в среднем, 17–20% вместо 26–27% у базового портландцемента).

При столь низкой водопотребности цементно-песчаные смеси характеризуются весьма высокой подвижностью (расплав конуса у всех составов наноцемента 145–153 мм против 115 мм у исходного портландцемента, табл. 1).

По основным показателям – темпам твердения и прочности на сжатие и изгиб – все составы наноцементов превосходят базовый портландцемент, позволяя повысить класс с 42,5–52,5 до 72,5–82,5. Темп твердения наноцементов в нормальных условиях беспрецедентный для портландцементов. Так, наноцемент 90 уже через двое суток твердения позволяет в цементном камне достичь рекордных показателей: прочность на сжатие 53,8 МПа, на изгиб – 7,1 МПа, а

наноцемент 75 уже через 7 суток нормального твердения позволяет получить в камне прочность на сжатие 68,5 МПа, а на изгиб – 8,0 МПа.

Особенно важным является интенсивный набор прочности цементного камня на основе малоклинкерных энергосберегающих наноцементов в начальные сроки твердения.

Наноцемент 55, имеющий в своем составе только 55% масс. модифицированного портландцемента, через двое суток нормального твердения показал в камне прочность на сжатие 49,3 МПа, а на изгиб – 6,3 МПа, достигнув через 28 суток твердения прочности на сжатие 77,5 МПа и на изгиб – 8,2 МПа (табл. 1).

Более чем 25-летний опыт работ по созданию технологии модификации портландцемента в наноцемент, производству опытно-промышленных и промышленных партий нового материала в объеме нескольких миллионов тонн позволил разработать впервые в мире нормативную базу наноцементов.

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 [9].

Согласно применяемым стандартам всех стран сроки хранения портландцемента без потери качества составляют не более 2 месяцев, в то время как у наноцементов могут храниться без потери качества по национальному предстандарту 19–2014 не менее 1 года.

К настоящему времени разработана нормативная база наноцементов, проведены успешные испытания, в частности, в США, Бразилии, КНР, Саудовской Аравии и ОАЭ. Опыт испытаний и промышленной реализации наноцементов позволил начать освоение новой технологии в практике цементной промышленности. На настоящее время произведено и успешно применено в бетонах более 3-х миллионов тонн наноцемента.

Малоклинкерные наноцементы 30, 35, 45, 55 (табл. 1) при сохранении высоких строительно-технических свойств позволяют не только снизить до 2–3 раз удельные затраты топлива на тонну цемента, но и значительно сократить их себестоимость. Новый подход значительно меняет представления о потенциале цементов как вяжущих веществ, повышает эффективность их применения при реализации явления нанокапсуляции в 2–3 раза, позволяет использовать тонкодисперсные минеральные добавки как активный реагент формирования цементного камня.

БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕМЕНТОВ

Наноцементы позволяют получать на их основе высокопрочные бетоны от класса В 40 до сверхпрочных бетонов класса В 100 и выше, широкий ассортимент железобетонных изделий без применения пропарки, а также быстротвердеющие, водонепроницаемые и другие, весьма необходимые в современном строитель-

ТАБЛИЦА 1.

Характеристика наноцементов, испытанных на соответствие ТУ 5733-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный. Технические условия» и национального предстандарта ПНСТ 19 -2014 «Портландцемент наномодифицированный. Технические условия» испытательной лабораторией ГУП «НИИМосстрой», 2012 г.

Наименование пробы	Предел прочности образцов нормального твердения, МПа						Нано-оболочка, толщина, нм	Удельные показатели** на тонну цемента, кг	
	в возрасте 2 суток		в возрасте 7 суток		в возрасте 28 суток			затраты топлива	выброс CO ₂
	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии			
портландцемент исходный ПЦ-500 ДО-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

* Цифра здесь и далее означает количество портландцемента (в %) в наноцементе, остальное – тонкомолотый кварцевый песок.

** Взятые сравнительные показатели из расчета базовых для портландцемента завода «Осколцемент», работающего по мокрому способу производства.

стве бетоны. Освоено производство и применение высококачественных железобетонных изделий с повышенной долговечностью и использованием некондиционных нерудных заполнителей (табл. 2).

Наноцемент 75 при расходе в бетоне портландцемента 307 кг на м³ позволяет получать высокопрочный бетон класса В 60 с водонепроницаемостью W 20 и морозостойкостью более 300 циклов. Как показали результаты исследований и испытаний, малоклинкерные наноцементы позволяют производить прочные быстротвердеющие бетоны с пониженными расходами портландцемента даже на некондиционных крупных и мелких заполнителях (состав 3, табл. 2).

Состав бетонной смеси № 1 (табл. 2) включает в виде крупного заполнителя грунт Южного портала ж/д тоннеля № 3 фракции 5–20 мм с маркой по дробимости 300, морозостойкостью F – 25, содержанием зерен пластинчатой и игольчатой 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 (состав 1, табл. 2) методом рентгеноструктурного количественного анализа показало, что в качестве основной минеральной фазы (около 80% масс.) он содержит анальцит — Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O, а также до 10% масс. кальцита, до 5% масс. полевого шпата и до 5% масс. каолинита. Введения в бетонную смесь 355 кг портландцемента,

превращенного в наноцемент, с таким некондиционным крупным заполнителем, оказалось достаточно, чтобы произвести быстротвердеющий (80% прочности за первые трое суток твердения) бетон класса В 55, с водонепроницаемостью W 16 и морозостойкостью более 300 циклов (состав 1, табл. 2).

Известняковый щебень (по данным рентгеноструктурного количественного анализа содержащий 96% масс. кальцита), маркой по дробимости 600 и морозостойкостью F 50, с содержанием пылевидных и глинистых частиц 5,1% (вместо не более 2% по ГОСТ) фракции 5–20 мм из грунта ЗАО «Сочинеруд» карьера Каменский при снижении расхода портландцемента до 190 кг на куб. м бетонной смеси и применении его в виде наноцемента позволил получить высокую прочность в начальные сроки твердения при классе бетона В 35, водонепроницаемости W 20 и высокой морозостойкости (состав 2, табл. 2).

Всего 190 кг портландцемента на куб. м бетонной смеси на наноцементе 50 позволяет получить бетон класса В 30 с W 20 и морозостойкостью не менее 300 циклов (состав 3, табл. 2).

Рекордно низкий расход портландцемента в бетонной смеси на наноцементе 30 (148 кг) позволяет получить бетон марки 600 (В 50) (состав 1, табл. 3.). Указанные бетоны были применены на олимпийских объектах в г. Сочи. В табл. 3 приводятся показатели бетона на малоклинкерном наноцементе с соотноше-

ТАБЛИЦА 2.

Результаты стандартных испытаний бетонов на основе наноцементов в ГУП НИИМосстрой на основе некондиционных заполнителей

№ пп/п	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			Характеристика бетонов		
			3 сут.	7 сут.	28 сут.	D, кг/м ³	W	F
1	Наноцемент 90 – 395, в том числе: портландцемент – 355 молотый песок – 40 + в бетонной смеси: песок Раменский (Моск. обл.), Мкр.-2,63 – 920 грунт Южн. порт. ж/д тонн. -№3,М-300, F-25 – 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
2	Наноцемент 75 – 410, в том числе: портландцемент – 307 молотый песок – 103 + в бетонной смеси: песок Раменский – 956 щеб. из горн. Выработки «ТО №12 Бамтоннельстрой», М-1400, F-300 – 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
3	Наноцемент 50 – 380, в том числе: портландцемент – 190 молотый песок – 190 + в бетонной смеси: песок Раменский – 887 щебень карьера Каменский, М-600, F-50 – 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».

нием клинкера к молотым кремнеземистым добавкам (песок, шлак, зола) как 40:60, т.е. реальное содержание портландцемента в бетонной смеси составляет всего 148 кг, а полученная прочность бетона на сжатие уже через трое суток нормального твердения достигла 40,2 МПа, а через 28 суток – 66,2 МПа при водонепроницаемости W 20 и морозостойкости более 300 циклов.

Наноцементы позволяют пересмотреть существующие стандарты на приготовление качественных бетонов с уменьшением расхода портландцемента в 1,5–2 раза. Попытки получения качественных бетонов на портландцементе и местном, часто некондиционном нерудном сырье, помимо необходимости перерасхода портландцемента, даже при применении дорогостоящих химических добавок, зачастую не обеспечивают требуемых качеств бетонов при строительстве различных сооружений, а также дорог, мостов, тоннелей и эстакад.

Наноцементы дают возможности на слабых щебнях и мелких песках получать бетоны с высокой прочностью, водонепроницаемостью и долговечностью [2–9].

Малоклинкерные наноцементы – качественный скачок в технологии бетонов. Их применение позволяет эффективно использовать местные, некондиционные по существующим стандартам, мелкие и крупные заполнители, радикально ускорить темп твердения бетонов, отказаться от энергозатрагной пропарки, получить бетоны класса НРС и изделия на их основе с меньшими затратами труда, повысить технологический уровень всех областей применения бетонов, как монолитных, так и сборных, упростить технологии формирования изделий и конструкций с применением современных достижений безопасного формования.

При получении бетонов на таких цементах формирование прочного, водонепроницаемого и долговечного цементного камня происходит на собственной матрице, состоящей из оводненных высокоосновных силикатов кальция и высокодисперсных кремнеземистых фаз с развитой поверхностью массообмена, соизмеримой с удельной поверхностью наноцемента. Этим механизмом можно объяснить малое влияние

ТАБЛИЦА 3.

Результаты испытаний бетонов на основе наноцемента в ГУП НИИМосстрой по заказу Федерального государственного унитарного предприятия «Администрация аэропортов и аэродромов»

№ п/п	Расход материалов на 1 м ³ бетонной смеси (В/Ц = 0,375; ОК = 3), кг	Прочность бетона нормального твердения, МПа в числителе через два месяца после изготовления наноцементов / в знаменателе через один год хранения наноцементов в мешках								Характеристики бетонов		
		1 сут.		3 сут.		7 сут.		28 сут.		Плотность, кг/м ³	Морозостойкость, циклы	Водонепроницаемость
		при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии			
1	Наноцемент – 40–370 кг в том числе: портландцемент* – 148 кг кремнеземистые добавки – 222 кг + песок – 725 кг щебень – 1225 кг Вода – 139 л	2,7	19,7 13,9	4,2	40,2 40,9	5,1	47,3 50,6	5,4	66,2 59,6	2455 2465	>300	W20
2	Наноцемент 90–353 кг, в том числе: портландцемент – 301,5 кг кремнеземистые добавки – 34,5 кг + песок – 735 кг щебень – 1240 кг Вода – 126 л	4,2	36,6 23,0	4,5	49,9 45,5	5,9	63,4 58,8	7,3	80,0 67,9	2475 2400	>300	W20

* В качестве исходного портландцемента для получения наноцемента-40 (40% масс. цемента) и наноцемента 90 (90% масс. цемента) применялся цемент Мордовского завода: М – 500 Д0-Н, щебень Павловского карьера, М-1200 и строительный песок Раменского карьера, Мкр2,5, соответствующие требованиям ГОСТ на нерудное сырье к бетонным смесям.

природы мелких и крупных заполнителей на характеристики бетонов на малоклинкерных наноцементах, подтвержденное экспериментально на нерудных материалах различных регионов.

Наноцементы позволили углубить и развить представления о морфологии и свойствах цементов, их способности к гидратации и твердению, дать объяснение на атомарном и молекулярном уровнях процессов формирования гидросиликатного цементного камня в бетонах с оригинальной микроструктурой, создаваемой методом молекулярного наслаивания [1].

Получение наноцементов и бетонов на их основе позволяет радикально продвинуть возможности совершенствования и производства более качественных цементов и бетонов, энергосбережения и утилизации различных промышленных отходов, использования некондиционных нерудных материалов, существенно снижения выбросов CO₂ с одновременным увеличением объемов производства основного строительного материала современности.

При этом весьма важной для улучшения экологической обстановки является возможность эффективно применения промышленных отходов в виде шлаков, зол различных предприятий энергетики, металлургии и других отраслей промышленности, терриконы из которых занимают большие земельные участки вокруг крупных городов и предприятий. Цементный клинкер заменяется в наноцементах на значительные объемы шлаков, зол и мелкозернистых песков (табл. 1), что ре-

шает одновременно экологическую проблему переработки промышленных отходов. Достаточно указать на то, что только в России объемы шлаков и зол в терриконах достигли 80 млрд т, продолжая возрастать, как и в других развивающихся странах.

Таким образом, разработанная технология производства наноцементов позволяет комплексно решить как вопросы энергосбережения в столь энергоемкой отрасли как цементное производство, проблемы повышения качества и объемов выпуска цемента — главного строительного материала и улучшить экологическую обстановку за счет эффективной переработки в малоклинкерные наноцементы значительных объемов основных промышленных отходов — шлаков и зол.

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;
- 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_x , SO_2 и CO_2 действующими цементными заводами на тонну мало-клинкерного наноцемента в 1,5–3 раза;

– увеличить сроки возможного хранения наноцементов с 2-х месяцев по международному и российскому стандартам до года и более;

– снизить себестоимость производства на 20–25%;

– уменьшить стоимость бетонов на наноцементах за счет снижения расхода портландцемента и применения местных нерудных наполнителей с экономией затрат в пределах от 500 до 1000 руб (от 10 до 20 \$) на кубический метр бетонной смеси.

Механохимическая активация цемента в сочетании с нанокапсуляцией – новое направление регулирования строительно-технических свойств цементов и получения высококачественных бетонов типа УНРС с вышеуказанными свойствами – наиболее конкурентоспособно с обычным модифицированием бетонных смесей, упрощает требования к крупному и мелкому заполнителям, исключает применение микрокремнезема и дорогих химических добавок, позволяет существенно снизить стоимость цемента, его расход в бетоне и отказаться от его тепловой обработки.

Имеющийся более чем 20-летний опыт развития и применения ВНВ, ЦНВ, ПЦПКЗ, СМС – предшественников наноцементов – в объемах в сотни тысяч кубических метров гражданских и специальных объектов показал их большое превосходство над портландцементными практически по всем показателям: темпам твердения, марочной прочности, водонепроницаемости, морозостойкости и долговечности, позволяющим строить с применением наноцементов как общестроительные, так и уникальные объекты (рис. 3).

Новые цементы выпускались в рамках государственного заказа на Белгородском цементном заводе и Здолбуновском цементно-шиферном комбинате, а также на десятке небольших технологических линий.

После распада СССР сохранилось производство ВНВ на 81 Комбинате ЖБИ в г. Самаре, Московском комбинате строительных материалов и изделий, на Опытном заводе НИИЦемент в г. Подольске и Спецпредприятии № 2 Экотехпрома в г. Москве, а в последние годы линия мощностью 100 тыс. т в год наноцемента освоена на Сергиево-Посадском ЖБК.

На базе ВНВ и его разновидностей (предшественников наноцементов) произведены миллионы кубических метров различных бетонов, в последние почти 30 лет эффективно примененных в общегражданском и специальном строительстве.

Достаточно указать на изготовление из наноцементов пусковых шахт для межконтинентальных баллистических ракет, тоннелей метрополитена, шпал, аэродромных и дорожных плит, молотков и причалов, оригинальных сооружений и конструкций. Широкому освоению этих цементов в промышленности Рос-

сийской Федерации препятствовала недостаточная стабильность строительно-технических свойств у отдельных производителей и отсутствие единой национальной нормативной базы.

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

Анализ результатов промышленных выпусков различных цементов, приведенный в табл. 1, показывает, что применение технологии нанокапсуляции позволяет снизить в цементе долю цементного клинкера в три раза с получением марочной прочности цементного камня на уровне чистоклинкерного портландцемента без добавок. При этом цементный клинкер может заменяться в наноцементе на значительные (до 70% масс.) объемы шлаков, зол и мелкозернистых песков, решая важную проблему переработки промышленных отходов в виде шлаков, зол и некондиционных природных мелких и крупных заполнителей бетона и значительно снижая себестоимость цемента (табл. 2 и 3, рис. 3).

Строительный песок в обычных бетонных смесях во всем мире характеризуется наличием весьма крупных частиц кремнезема 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 $50\text{--}70\text{ м}^2/\text{кг}$ при взаимодействии в присутствии воды со значительно более мелкими частицами цемента размером в $5\text{--}20\text{ мкм}$ (при средней удельной поверхности цемента в России $300\text{ м}^2/\text{кг}$, а за рубежом – $400\text{ м}^2/\text{кг}$).

В современных бетонах при нормальных условиях взаимодействие составляющих в системе цемент-вода-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 химически инертных частиц песка.

Общезвестным является факт, что в марочной прочности бетонов нормального твердения полезно используется около одной трети наиболее дисперсной части портландцемента – две трети ценного энергопотребляющего продукта после 28 суток твердения продолжают гидратироваться в бетоне, не принося пользы, а зачастую вызывая негативные явления в процессе эксплуатации бетонов, сказываясь на их долговечности.

В бетонах на малоклинкерных наноцементных 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 $500\text{ м}^2/\text{кг}$, с пониженным количеством воды в системе, активно усваивающейся формирующимися гидросиликатами.

Интенсивные реакции структурообразования цементного камня обеспечиваются в малоклинкерных наноцементных 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 бетонами на основе малоклинкерных наноцементов, в которых гидроксид кальция практически не идентифицируется.

Наноцементы (как и их предшественники – ВНВ, ЦНВ, СМС) позволяют значительно проще и дешевле получать высокопрочные и сверхпрочные бетоны. Не останавливаясь на достаточно широко опубликованных результатах испытаний бетонов на основе наноцементов [2, 4–9], необходимо отметить интенсивный рост прочности 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 наноцементных формирование прочного, водонепроницаемого и долговечного цементного камня происходит на собственной матрице, состоящей из оводненных высокоосновных силикатов кальция и высокодисперсных кремнеземистых фаз с развитой поверхностью массообмена, соизмеримой с удельной поверхностью наноцемента. Только этим механизмом можно объяснить установленное нами весьма малое влияние природы мелких и крупных заполнителей для характеристик бетонов на малоклинкерных наноцементных, подтвержденное экспериментально на нерудных материалах различных регионов.

Прочность и остальные свойства для бетонов на наноцементных определяются не столько свойствами зерен заполнителей, сколько цементным камнем в бетонах на наноцементных: при их механическом разрушении характерным является разлом по зернам крупного заполнителя – щебня, что свидетельствует о большей, чем даже у гранитов, прочности камня на наноцементных (рис. 2).

Для заводов по производству сборного железобетона наиболее оптимальны линии производительностью от 3–4 до 5–6 т /ч новых цементов. В этом случае объемы наноцементов позволяют обеспечить весь объем железобетона предприятия, средняя проектная мощность заводов ЖБИ составляет около 120 тыс. куб. м бетонных изделий в год. При строительстве линий мощностью 20–25 тыс. т наноцемента на заводах ЖБИ с учетом использования существующей инфраструктуры необходимые капиталовложения могут быть снижены до 15–20 \$ на тонну продукта.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕМЕНТОВ

При постоянном расходе вяжущего 300 кг/м³ и подвижности бетонных смесей 1–4 см прочность бетона на основе чистоклинкерного наноцемента ВНВ-100 в возрасте 28 сут. составляла 70 МПа, наноцемента 50 – 60 МПа, наноцемента 30 – 38 МПа. В раннем возрасте (3–7 сут.) темпы твердения бетонов на основе наноцементов 50 и до чистоклинкерного (ВНВ-100) значительно выше, чем бетона на основе наноцемента 30. Так, в возрасте 3 сут. относительные значения прочности бетонов на основе наноцемента 50 и чистоклинкерного ВНВ-100 составляют соответственно 60 и 73%, а на основе наноцемента 30 только 42% (рис. 4).

При последующем твердении темпа роста прочности бетонов на основе наноцемента 50 и чистоклинкерного наноцемента (ВНВ-100) практически выравниваются, и прирост прочности в возрасте одного года и четырех лет составляет соответственно 15–17 и 25–27%.

В противоположность этому бетон на основе наноцемента 30 отличается более значительным приростом прочности, составляющим в те же сроки 26 и 42% (рис. 4), что обусловлено продолжающейся пуццолановой реакцией, вклад которой в формирование прочности при длительном твердении возрастает.

Темпы роста прочности бетонов на основе наноцементов с содержанием клинкерной составляющей 50% масс. и более при длительном твердении соответствуют темпам роста прочности высокомарочных портландцементных бетонов, а при использовании наноцемента 30 – темпам роста прочности бетонов низких и средних марок на основе пуццолановых цементов и портландцементов с минеральными добавками.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЦЕМЕНТОВ

На основе наноцементов целесообразно производить:

– Высокопрочные и долговечные бетоны для сейсмостойкого строительства, возведение высотных зданий из трубобетона и монолита.

– Сверхпрочные бетоны для специальных конструкций, инженерных сооружений и архитектурных комплексов (тонкие оболочки, несущие колонны, ригели, тубинги, бетонные каркасы и мостовые конструкции).



РИС. 1.

Принципиальная схема производства малоклинкерных наноцементов

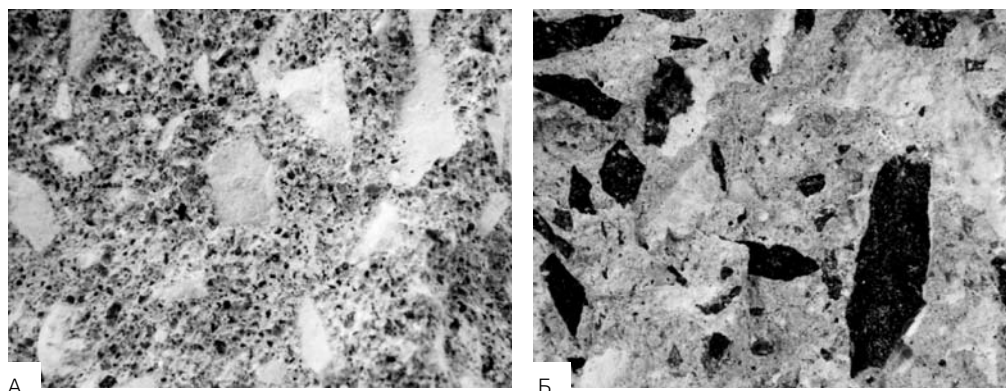


Рис. 2.

Фотографии сколов образца бетона на некондиционных крупных заполнителях через 7 суток твердения после испытаний, с показателями в 28 суток нормального твердения: А – со щебнем фр. 5-20, М600, F 50 Каменского карьера в бетоне – класс В 30, W 20, морозостойкость – 300 циклов. Б – со щебнем фр. 5-20, М300, F 25 из грунта Южного портала тоннеля № 3 (г. Сочи, Краснодарский Край) в бетоне – класс В 55, W 16, морозостойкость – 300 циклов



Рис. 3.

Яхта с корпусом из наноцемента (толщина стенки бортов 12 мм) на Клязьминском водохранилище Московской области, 2009 г.

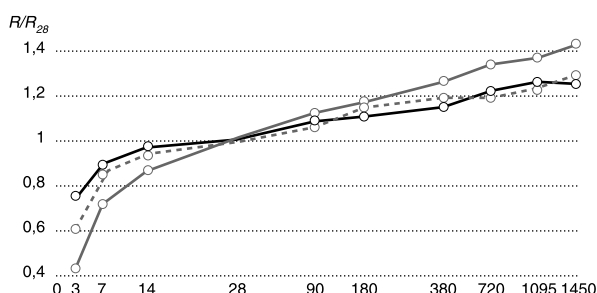


Рис. 4.

Темпы роста прочности бетонов для различных классов наноцементов: 1 — чистоклинкерный наноцемент (ВНВ-100); 2 — наноцемент 50; 3 — наноцемент 30 (классы наноцементов соответственно 82,5; 62,5 и 32,5)

– Высокопрочные бетоны для дорожного строительства (дорожные плиты для мощения дорог, площадок и взлетных полос, аэродромов, монолитного покрытия территорий автозаправочных станций и эстакад, ограждений, бортового камня, дорожных столбиков и др.).

– Бетоны для гидротехнических сооружений, в т.ч. морских, для буровых установок добычи нефти, для туннелей метро и других подобных конструкций.

– Архитектурный бетон (литой искусственный камень) и изделия на его основе для благоустройства города: фонтаны, вазоны, барельефы, скульптуры и др.).

– Изделия из архитектурного бетона ОАО «Московского ИМЭТ», освоенные на Московском комбинате строительных материалов по технологии института с 1997 г., включены в Московский территориальный строительный каталог, ч. I «Малые архитектурные формы и элементы благоустройства территорий, г. Москва, 1999 г.

– Высококачественные экономичные сухие строительные смеси различного назначения (для штукатурных работ, кладочные, для наливных полов, плиточные и другие).

– Бетоны и растворы для зимних работ.

– Легкие крупнопористые бетоны по технологии «КАПСИМЭТ» с расходом цемента в пределах 100–140 кг на 1 м³ изделия или монолитной стены.

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ БЕТОНЫ

Высокопрочные бетоны на основе наноцементов отличаются следующими достоинствами:

– высокой ранней прочностью (от 30 до 60 МПа в первые сутки твердения);

– хорошей удобоукладываемостью с осадкой конуса для бетонных смесей 10 см при водоцементном отношении не более 0,25;

– возможностью использования при приготовлении бетона некондиционных заполнителей (мелкие

пески, гравий речной, щебень из слабых горных пород).

СВЕРХПРОЧНЫЕ БЕТОНЫ

Сверхпрочные бетоны на основе наноцементов, щебня и кварцевого песка выгодно отличаются по свойствам от обычных бетонов и обладают (табл. 4):

- высокой ранней прочностью (от 40 до 70 МПа);
- безупрочностью;
- сверхнепроницаемостью;
- повышенной износостойкостью;
- высокой ранней прочностью;
- высокой подвижностью при вибрационных воздействиях;
- регулируемыми сроками твердения;
- высокой долговечностью;
- способностью к полировке как природный камень.

Высокопрочный и сверхпрочный бетоны на основе наноцемента – превосходные строительные материалы и изделия с высокими надежностью и долговечностью. Общим преимуществом всех железобетонных конструкций с применением высокопрочных и сверхпрочных бетонов на основе наноцементов является, кроме всяких строительно-технических свойств, более низкий, в сравнении с традиционным, расход цемента, применение более доступных нерудных заполнителей бетона и снижение стоимости сооружений, обеспечение максимальной устойчивости и долговечности.

Выдающиеся свойства бетонов на основе наноцементов позволяют:

- получать изделия из архитектурного бетона по показателям, близким к природному граниту, но в 3–5 раз дешевле, с возможностью их дальнейшей шлифовки и полировки, как природного камня;
- получать бетоны высокой и сверхвысокой прочности (выше класса В60) с высокой водонепроницаемостью (W16–W20), повышенной стойкостью к воздействию сульфатов, хлоридов и слабых кислот;
- обеспечить экономию 30–50% металла (арматуры) в высокопрочных и сверхпрочных бетонах;
- ускорить твердение изделий, которые в течение суток достигают прочности 60–70 МПа, а в возрасте 3-х суток приобретают прочность не ниже 70% марочной прочности бетона в возрасте 28 суток нормального твердения;
- сократить в 1,5–3 раза расходы цемента при производстве бетонов за счет совместной с наноцементами механоактивации кремнеземистых заполнителей (мелкозернистые пески, каменные породы, золы, шлаки);
- снизить энергозатраты на производство бетона за счет исключения пропарки при твердении изделия;
- получать архитектурный бетон повышенной декоративности (чистый тон, яркий цвет) устойчивых к образованию известкового налета (высолов) на по-

верхности изделия при эксплуатации в загрязненных условиях мегаполисов.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОЦЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ:

Высотные здания и конструкции:

- снижение расхода портландцемента:
- в несущих колоннах – в 2–3 раза;
- в плитах – в 1,3–1,5 раза.
- Увеличение скорости оборота опалубки – от 2 до 3 раз.
- Снижение общей стоимости каркаса здания – от 20 до 40%.

Гидротехнические и подводные сооружения:

- Увеличение долговечности – от 2 до 3 раз;
- Снижение расхода портландцемента – до 2 раз;
- Снижение стоимости сооружения – от 30 до 50%.

Тоннели. Шахты:

- снижение расхода портландцемента – в 1,5 раза;
- повышение долговечности за счет водонепроницаемости бетона – в 2 раза;
- снижение стоимости на 20–30%.

Мосты, дороги, эстакады:

- снижение расхода портландцемента в 1,5 раза;
- увеличение долговечности до 2–3 раз;
- снижение затрат от 15 до 25%.

Конструкции оборонных сооружений:

- увеличение прочности конструкций от 2 до 2,5 раз;
- увеличение устойчивости и долговечности от 3 до 5 раз.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НАНОЦЕМЕНТОВ

Освоение технологии наноцементов позволит изменить всю стратегию развития мировой цементной промышленности, увеличить объемы мирового производства цемента в 1,5–2,0 раза без строительства новых цементных заводов и сырьевых карьеров только за счет расширения мощности помольных отделений. Можно эффективно модернизировать цементные заводы России, КНР, ОАЭ, Индии, Бразилии и других стран путем масштабной реализации энергосберегающей технологии наноцементов.

В настоящее время повышение эффективности цементного производства в КНР, Индии и других странах решается путем реализации комплексных национальных программ.

Утвержденные национальные программы содержат такие мероприятия, как:

- развитие энергоэффективных технологий на всех этапах технологического процесса;

ТАБЛИЦА 4.

Характеристики сверхпрочных бетонов на наноцементях

Механические характеристики		Физические свойства	
Прочность при сжатии	100–150 МПа	Объемная масса	2600–2700 кг/м ³
Предел прочности при изгибе	10–15 МПа	Долговечность	неограничена
Прочность при растрескивании	8–12 МПа	Водонепроницаемость	до 20 W
Модуль эластичности E*10 ³	45–60 МПа	Морозостойкость	800 F
Предел деформируемости* 10–3	2,6–3,0	Усадочные растрескивания	отсутствуют
Коэффициент динамического упрочнения	1,4–1,6	Наращивание прочности со временем: 1 год 5 лет 10 лет и далее	15–20% 20–25% до 30%
Коэффициент Пуассона	0,20–0,22		

– использование альтернативного топлива и сырьевых материалов;
– использование отходов других производств;
– увеличение доли активных минеральных добавок в цементе.

Наноцементы, таким образом, позволяют пересмотреть существующие стандарты во всем мире не только в области цемента, но и в производстве различных бетонов.

Возможность применения технологии наноцемента в ОАЭ, КНР, Индии, Бразилии и других странах может быть реализована в двух вариантах:

– Повышении классов традиционных цемента до классов 72,5–82,5, не выпускаемых в промышленных масштабах нигде в мире, кроме России.

Такие цементы отличаются интенсивностью набора прочности и возможностью получения на их основе бетонов без термовлажностной обработки с высокими и сверхвысокими прочностными характеристиками при быстром твердении. В этом варианте технология может быть реализована на цементных заводах практически без капиталовложений, в течение 2–3 месяцев по разработанной нормативно-технической документации.

– Производстве наноцементов с минеральными добавками (до 70% масс.) с увеличением объемов производства цементного завода в 1,5–3 раза за счет расширения мощности помольных отделений.

В этом случае клинкер цементных заводов по предлагаемой технологии переработается в наноцементы классов 32,5–72,5 с добавлением на каждую тонну клинкера от 1 до 3 т минеральных добавок в виде некондиционных природных песков, алюмосиликатных горных пород, а также шлаков, зол и других отходов.

Цементный завод, реализующий технологию малоklinkерных наноцементов без расширения мощности помольного отделения на существующих технологических линиях, может производить наноцементы в объеме своих мощностей с одновременной продажей на рынок 40–60% своего клинкера.

При желании завода-покупателя новой технологии увеличить объемы своего производства необходимые капиталовложения в этом случае составят затраты по приобретению и монтажу дополнительного помольного оборудования цементного завода или крупных производителей бетона.

Перспективность реализации технологии наноцементов в широком объеме диктуется ключевыми проблемами цементной промышленности России и других стран.

ЛИТЕРАТУРА

1. АЛЕСКОВСКИЙ В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. 256 с.
2. АФАНАСЬЕВА В.Ф. Результаты испытаний бетонов с применением наноцементов // Строител. матер, оборуд. и техн. XXI века. Технология бетонов. 2012. № 9–10. С. 16–17.
3. БИКБАУ М.Я. Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ // Вестник Российской академии естественных наук. 2012. №3. Т. 13. С. 27–35.
4. БИКБАУ М.Я. Новые цементы и бетоны. Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ // ЖБИ и конструкции. 2012. № 4. С. 64–72.
5. БИКБАУ М.Я., ВЫСОЦКИЙ Д.В., ТИХОМИРОВ И.В. Бетоны на наноцементях: свойства и перспективы // Строител. матер., оборуд. и технологии XXI века. Технология бетонов. 2011. №11–12. С. 20–24.
6. БИКБАУ М.Я. Наноцемент – основа эффективной модернизации заводов сборного железобетона // ЖБИ и конструкции. 2012, № 1. С. 38–42.
7. БИКБАУ М.Я. Свойства и структура бетонов на наноцементях. // Бетон и железобетон в будущее. Научные Труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону. Москва. 12–16 мая 2014. Т. 6. С 158–170.
8. БИКБАУ М.Я. Наноцемент – основа эффективной модернизации заводов сборного железобетона // ЖБИ и конструкции. 2012. № 1. С. 38–42.
9. Нанотехнологии в производстве цемента. М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008. 768 с.

Бикбау Марсель Янович,
д.х.н., генеральный директор ОАО «Московский ИМЭТ

• 127521, Москва, 17-й проезд Марьиной рощи, д. 9
тел.: +7 (985) 967-29-62, e-mail: moscowimet@mail.ru