

ОТКРЫТИЕ ЯВЛЕНИЯ НАНОКАПСУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ: СУТЬ И ЗНАЧЕНИЕ

Российской академией естественных наук принято решение о регистрации открытия энергосберегающего явления нанокapsуляции различных дисперсий, заключающегося в механохимической активации поверхности частиц носителей с одновременным модифицированием лакирующего вещества на поверхности частиц-носителей в виде наноболочек, позволяющее радикально улучшить свойства композиционных дисперсных материалов – на примере наноцементов и оболочковых красящих пигментов, важнейших материалов для строительства и благоустройства среды обитания человека.

Практически все, что возводится сегодня, делается с применением портландцемента, объем производства которого превысил 3 млрд т в год. Проблемами совершенствования технологии портландцемента являются: снижение удельных затрат топлива и выбросов CO_2 , повышение марочности цемента и уменьшение его расхода в бетонах.

Многолетние исследования портландцементов, модифицированных механохимической активацией, определили взаимосвязь необычно высоких свойств таких цементов с процессами нанокapsуляции, что позволило получить новый композиционный материал – наноцемент. Об этом беседа нашего обозревателя Игоря Копылова с автором открытия – доктором хим. наук, гендиректором ОАО «Московский ИМЭТ» М.Я. Бикбау.

– Марсель Янович! В чем суть открытия нанокapsуляции дисперсий?

– Современные технологические подходы отличает стремление к синтезу новых полезных свойств различных материалов и изделий путем реализации энергосберегающих химических реакций и физических процессов с минимизацией выбросов тепла и сопутствующих отходов. Перспективным подходом получения композиционных материалов и новых продуктов является механохимическое воздействие на различные дисперсные системы. Создание таких материалов включает совмещение различных дисперсий в единой структуре, приобретающей после механохимической обработки новое качество и полезные свойства. Капсуляция – новое

направление получения композиционных материалов, развиваемое ОАО «Московский ИМЭТ», является одним из наиболее перспективных, энергосберегающих подходов к созданию эффективных материалов и изделий. Капсулированный композиционный материал – это дисперсный или омоноличенный конгломерат, основным структурообразующим элементом которого является частица (ядро) материала, покрываемая оболочкой вещества другой природы. В зависимости от размера частиц дисперсий и толщины оболочек покрывающих реагентов капсуляцию можно разделить на нано-, микро- и макрокапсуляцию.

Технология нанокapsуляции предусматривает механохимическую активацию зерен дисперсий, покрываемых сплошными оболочками-капсулами толщиной в десятки нанометров. Особенно эффективной оказалась установленная и доказанная нанокapsуляция дисперсий цементов и красящих пигментов, позволившая радикально повысить свойства этих материалов.

– Складывается впечатление, что традиционный подход к получению более активных цементов и прочного портландцементного камня исчерпал себя и следующим шагом стало применение химдобавок в бетонные смеси для снижения расхода цемента и получения высокопрочных бетонов, активного развития строительной химии. Это, образно говоря, день сегодняшний. А что принесет открытие для завтрашнего дня?

– Дело в том, что классы (марочность) производимых цементов во всем мире не превышают 52,5 (М500), что и родило представление об исчерпанности возможностей получения более прочного камня портландцемента. Отечественные ученые совершили прорыв в радикальном повышении качества портландцемента: цемент классов прочности 72,5-92,5 (М700-М900) производится пока только в России. Исследования модифицированных механохимической активацией портландцементов позволили определить взаимосвязь исключительно высоких свойств таких цементов с процессами нанокapsуляции – новым научным направлением, меняющим существующие представления о химии и технологии модифицированных портландцементов, названных нами наноцементами.

– В своих работах вы часто применяете этот термин – «наноцемент». Насколько оправданно такое название для всех известного, пусть и модифицированного, но портландцемента?

– Вполне оправданно. Наноцемент является продуктом механохимической активации портландцемента и полимерного модификатора с минеральными добавками до оптимального уровня дисперсий – 400-600 м²/кг, зерна цемента в которых «одеты» в наноболочки. Портландцементный клинкер, превращающийся в цемент

М.Я. Бикбау – известный ученый в области материаловедения, автор первого в физикохимии силикатов открытия, зарегистрированного в Госреестре открытий СССР за № 210, создатель и многолетний руководитель Московского института материаловедения и эффективных технологий, академик Российской академии естественных наук, Нью-Йоркской академии наук и др., автор более 200 научных трудов. Ему принадлежат также свыше 200 патентов РФ, США, КНР и др. стран.

при его измельчении, — сложная полиминеральная система, каждое зерно которой имеет размеры от микрона до нескольких десятков микрон. По результатам наших исследований, зерна портландцемента — конгломерат еще более мелких, размерами от 10 до 100 нм микрокристаллов 3-х основ-

Институт открытий был рожден в СССР. По принятой тогда классификации открытием признавалось новое понимание закономерностей природы, вносящее коренное изменение в уровень человеческого познания в соответствующей области знаний. За все годы советской власти во всех областях науки было зарегистрировано всего около 300 открытий. После распада СССР функции оценки ключевых достижений науки и регистрации открытий взяла на себя Российская академия естественных наук.

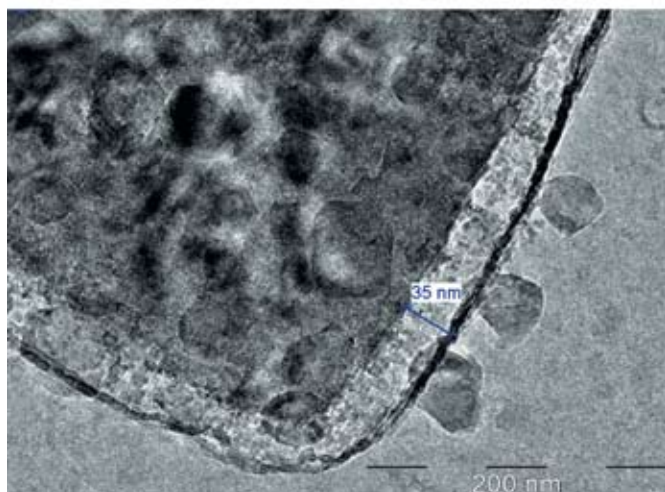
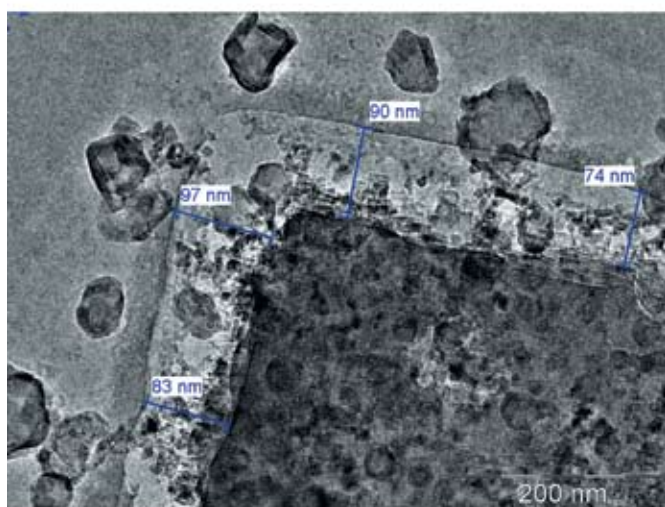
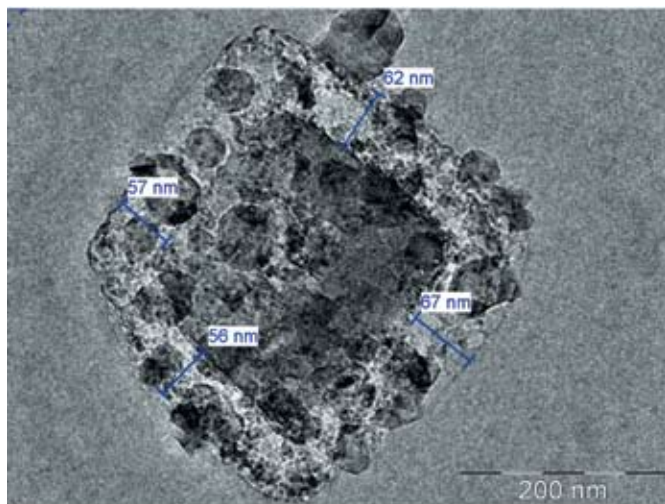


Рис. 1. Фото СЭМ зерен наноцемента 90, К-82,5 с нанооболочкой. В поле наблюдаются отдельные частички кварца. Размеры нанооболочек и масштабы указаны на фото

ных клинкерных минералов: трехкальциевого силиката (алита), двухкальциевого силиката (белита) и трехкальциевого алюмината, омоноличенных тонкими прослойками стеклофазы, частично кристаллизующейся в зависимости от скорости принудительного охлаждения клинкера.

При просвечивании под микроскопом микрокристаллы наблюдаются в виде гетерогенных, более темных образований, что связано с высокой плотностью частиц клинкерных минералов, составляющей около 3 г/см^3 . Современные методы исследования позволили экспериментально идентифицировать оболочки в наноцементе (рис. 1). Наблюдающаяся на полученных фото кайма относится к веществу, существенно меньшему по плотности, чем клинкерные минералы и стеклофаза, являясь фиксированной в процессе электронно-микроскопических исследований нанооболочкой толщиной в пределах 30–100 нм. Оптимальные свойства наноцементов достигаются при формировании нанокапсулы толщиной 30–60 нм, сформированной равномерно на всех клинкерных зернах. Определенная экспериментально толщина нанооболочки хорошо совпадает с величиной, рассчитанной по соотношению между толщиной оболочки, долей полимерной добавки в массе всей системы и удельной поверхностью дисперсной системы.

Таким образом, нами экспериментально доказано, что наноцементы характеризуются наличием сплошной нанокапсулы (оболочки) на частичках дисперсного материала толщиной несколько десятков нанометров из модифицированного полимерного вещества. Аналогичные оболочки идентифицированы нами ранее и для оболочковых пигментов, что подтверждает закономерность нового явления.

— В ваших работах и работах других исследователей отмечается необычайно длительная сохранность наноцементов, в то время как некоторые другие авторы уверяют обратное...

— Замечу, что раннее название механохимически модифицированных портландцементов — вяжущие низкой водопотребности (ВНВ). К сожалению, многие авторы понимают ВНВ лишь как продукт более тонкого помола с полимерными добавками, пытаюсь его получить в вибромельницах, валковых мельницах, дезинтеграторах и т.п. агрегатах, где создать такой качественный материал попросту невозможно. Ключевым в получении качественного наноцемента является формирование оптимальной нанооболочки. Кстати, в разработанных нами технических условиях ТУ 5733-067-66331738-2012 «Наноцемент общестроительный» предусмотрен метод контроля — определение равномерности и оптимальной толщины нанооболочки

на зернах цемента в пределах 30–50 нм. Согласно ТУ сроки хранения наноцементов – не менее года со дня изготовления. Пока это не удалось никому в мире. Во всех странах производители цемента гарантируют сроки хранения портландцемента не более 2 месяцев.

– **Какие же свойства наноцементов наиболее выдающиеся?**

– Это быстрое твердение и высокая марка, рекордно низкие расходы наноцементов в бетонах, возможность получения бетонов высшего качества (НПС) без химических добавок. 20-летний опыт применения наноцементов в сотнях тысяч кубометров бетона при сооружении гражданских и специальных объектов показал их превосходство над портландцементными практически по всем показателям – темпам твердения, марочной прочности, водонепроницаемости, морозостойкости и долговечности. Более того, производство малоклинкерных наноцементов дает возможность в 1,5–2 раза уменьшить удельные затраты топлива на тонну цемента за счет снижения содержания портландцементного клинкера в таких цементах до 30–40% с сохранением их высоких строительно-технических свойств.

Применение технологии нанокапсуляции позволяет снизить в цементе количество дорогого цементного клинкера в 3 раза с получением марочной прочности цементного камня, превышающей таковую для цемента без добавок. Цементный клинкер в малоклинкерных наноцементных заменяется на значительные объемы шлаков, зол и мелкозернистых песков, позволяя в 2–3 раза снизить удельные энергозатраты на тонну цемента, решая одновременно проблему переработки промышленных отходов и некондиционного мелкого заполнителя.

– **Вы говорите о 20-летнем опыте. Следовательно, речь идет о заделе еще с советских времен. На дворе 2012 год – многое изменилось. Кто финансирует исследования? Где проводятся сертификационные испытания? Наконец, кто может подтвердить объективность приводимых характеристик строительно-технических свойств материалов и изделий?**

– В конце 1980-х по моей инициативе, при поддержке выдающегося инженера и государственного деятеля Юрия Петровича Баталина, в то время председателя Госстроя СССР, был сформирован госзаказ на разработку технологии и всесторонние испытания ВНВ. В течение 3-х лет НИИцемент, НИИЖБ, ИМЭТ, ВНИИжелезобетон и др. вместе с военными строителями и цементными заводами разработали нормативную базу и выпустили значительные промышленные объемы модифицированного цемента, бетонов и изделий. Были проведены успешные сертификационные испытания в лаборатории Ассоциации портландцемента США и Канады в Схоки, Чикаго. Кстати, американцы, получив на наноцементе марку 600 в сутки нормального твердения, предложили за технологию его получения открытый чек...

Новая технология была освоена на нескольких цементных заводах и начата подготовка к массовому производству наноцемента (в то время названного нами ВНВ). К сожа-

лению, этого не состоялось в связи с распадом великой страны. С тех пор эту технологию мы совершенствуем за свои собственные средства.

Последние несколько лет мы проводим испытания наноцементов и бетонов на их основе в испытательной лаборатории ГУП «НИИМосстрой». Совместно с АНО «Наносертифика» эта лаборатория провела сертификационные испытания наноцементов. Полученные данные впечатляют. Официально подтверждаются высокие результаты наноцементов по всем показателям строительно-технических свойств: быстрый темп твердения, нормальные сроки схватывания, равномерность изменения объема и, самое главное, рекордная прочность на сжатие и растяжение при изгибе по всем классам цементов. Замещение портландцемента кварцевым песком в испытанных партиях с сокращением его количества в наноцементе до 30% позволяет получить высокие характеристики материала во все сроки твердения в нормальных условиях. Кварцевый песок относится к наиболее химически инертным минеральным добавкам. Введение минеральных добавок другой природы при механохимической активации наноцементов обеспечивает значительное по сравнению с портландцементными ускорение темпа твердения бетонов. Так, наноцементы промышленного выпуска с 20% минеральных добавок в виде композиций шлаков, зол и песков обнаруживают через 28 сут. нормального твердения прочность стандартных образцов на сжатие более 100 МПа, с 40 и 50% минеральных добавок – более 80 МПа, с 60% – более 65 МПа, а с 70% масс. минеральных добавок в наноцементе прочность бетонов составила около 60 МПа, что также превышает характеристики исходного портландцемента.

По результатам масштабных исследований и испытаний, малоклинкерные наноцементы позволяют получать высокопрочные быстротвердеющие бетоны с пониженными расходами портландцемента даже на некондиционных крупных и мелких заполнителях. Так, испытания бетонов на наноцементе в ГУП «НИИМосстрой» с применением вместо стандартных щебней в бетонных смесях в качестве крупного заполнителя грунта Южного портала горной проходки ж/д тоннеля № 3 (Краснодарский край) – фракции 5–20 мм с маркой по дробимости М300, морозостойкостью F-25, содержанием зерен пластинчатой и игловатой формы 17% масс., остатку на сите 5 83,2%, содержанию пылевидных и глинистых частиц 3,5% масс., не соответствующего требованиям ГОСТ 8267-93 и 26633-91 – показало, что 335 кг портландцемента, превращенного в наноцемент, даже с таким некондиционным крупным заполнителем, оказалось достаточно, чтобы произвести быстротвердеющий (80% прочности в первые трое суток твердения) бетон класса В55 с водонепроницаемостью W16 и морозостойкостью более 300 циклов. Исследование минералогии использованного грунта методом рентгеновского количественного анализа показало, что в качестве основной минеральной фазы (около 80% масс.) он содержит анальцит – Na_2O Al_2O_3 6SiO_2 $2\text{H}_2\text{O}$, а также до 10% масс. кальцита, до 5% масс. полевого шпата и до 5% масс каолинита.

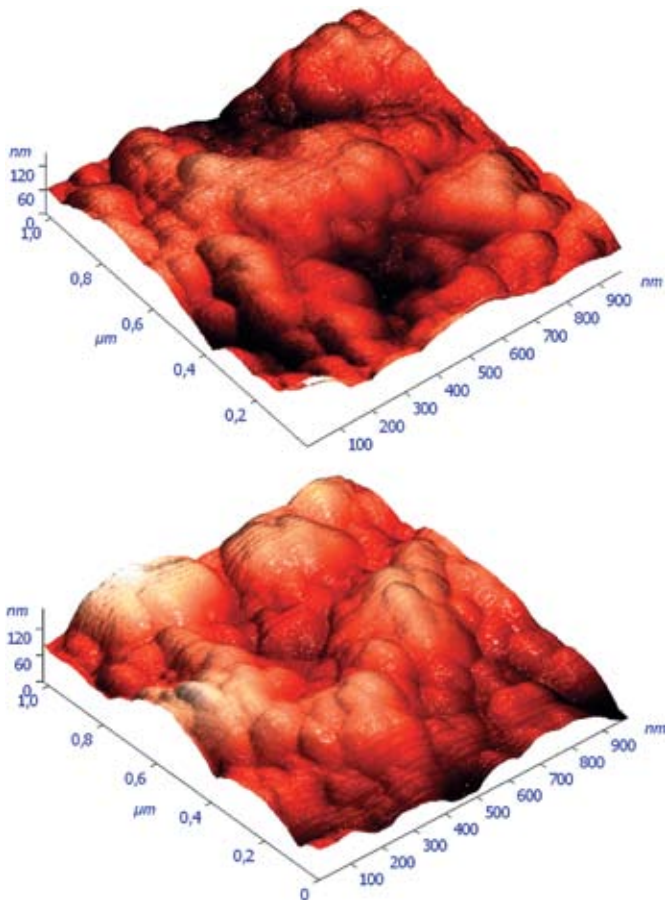


Рис. 2. Сканирующая зонная микроскопия – трехмерное изображение поверхности скола цементного камня в бетоне на основе наноцемента. Размерности – на осях

– Судя по многочисленным экспериментальным данным и промышленному применению, наноцементы позволяют получить бетоны с более высокими качественными характеристиками. А что вы можете сказать о микроструктуре бетонов на наноцементах?

– Выполненные нами электронно-микроскопические исследования показали отличную от портландцементного камня структуру и морфологию цементного камня на основе наноцементов. С помощью сканирующей зонной микроскопии (СЗМ Ntegra Prima) фиксированы участки сколов с поверхности бетона на наноцементе после года твердения в нормальных условиях. На полученных трехмерных изображениях исследованных образцов бетона (рис. 2) наблюдается необычный рельеф цементного камня в виде аморфизированной «бугорчатой» структуры – практически без признаков кристаллических образований, в т.ч. и характерных для гидроксида кальция, всегда наблюдающегося при твердении бетонов на традиционном портландцементе. Высота рельефа достигает 120 нм, а на полученных фото отчетливо наблюдается слоистость цементного камня вдоль одной из пространственных осей. Толщина слоев, по нашей оценке, около 10 нм.

Такое радикальное отличие морфологии цементного камня и строительно-технических свойств бетонов на наноцементах с тонко измельченным кремнеземом можно связывать с формированием прочного, водонепроница-

емого и долговечного цементного камня на собственной матрице, состоящей из оводненных высокоосновных силикатов кальция и высокодисперсных кремнеземистых фаз с развитой поверхностью массообмена, соизмеримой с удельной поверхностью наноцемента. Этим можно объяснить весьма малое влияние природы мелких и крупных заполнителей на характеристики бетонов на малоклинкерных наноцементах, экспериментально подтвержденное на нерудных материалах из различных регионов.

Сравнительный анализ микроструктуры бетонов на портландцементе и наноцементах показывает, что цементный камень на портландцементе имеет ярко выраженную структуру из волокон толщиной от 10 нм на ранней стадии гидратации цемента до 50 нм в позднюю стадию твердения и длиной, соответственно, от 100 до 1000 нм. Строительный песок, формирующий вместе с цементом и водой цементный камень в обычных бетонных смесях, характеризуется наличием весьма крупных частиц кремнезема и кремнеземистых минералов. Размер подавляющего объема частиц составляет от 300 до 1000 мкм, что делает малопродуктивными и длительными реакции образования гидросиликатов на поверхности частиц песка при взаимодействии со значительно более мелкими частичками цемента размером в 5-20 мкм. В отличие от этого в цементном камне на малоклинкерном наноцементе размеры частиц кремнеземистых добавок близки к размеру частичек цемента, что радикально меняет механизм структурообразования и твердения. В частности, нежелательная в бетонах гидроксид кальция связывается в камне на малоклинкерных наноцементах в гидросиликаты кальция.

Полученный впервые в мире необычный эффект максимального снижения водопотребности цементно-песчаных смесей на основе наноцемента, даже с тонкоизмельченным минеральным наполнителем, достигается потому, что частички воды в первые минуты затворения и перемешивания смесей отделены нанооболочками модификатора от водопотребляющих цементных частиц. Частички воды вместе с высокодисперсными частичками цемента в этом случае играют роль смазки между зернами мелкого заполнителя и определенное время (около 10-15 мин.) не всасываются внутрь цементных зерен. Этот феномен позволяет обеспечить высокую пластичность, подвижность и удобоукладываемость таких цементно-песчаных смесей, затворенных значительно меньшим (на 20-30%) количеством воды. В бетонах на наноцементах наблюдается интенсивный рост прочности цементного камня даже при рекордно низком количестве цемента в бетонной смеси с одновременным повышением основных показателей: прочности, водонепроницаемости, морозостойкости и возможностью применения некондиционного сырья, т.к. прочность и остальные свойства определяются не качествами зерен крупного и мелкого заполнителя, а цементным камнем, формирующимся на основе составляющих малоклинкерного наноцемента – собственно частичек цемента с нанооболочкой и близких по размерности частичек кварцевого песка или другой минеральной добавки.

— **Марсель Янович, как вы оцениваете перспективы практического применения наноцементов и их роль в развитии цементной промышленности, производстве бетона?**

— Ежегодный объем производимого цемента превысил 3 млрд т и продолжает увеличиваться. К существующим более 1000 цементным заводам ежегодно прибавляются десятки новых предприятий в КНР, Индии и др. странах. Производство таких значительных объемов цемента требует сжигания ежегодно более 300 млн т.у.т. и сопровождается выбросом значительных объемов тепла и углекислого газа, что влияет на изменение климата на планете. Только объем выброса в атмосферу CO_2 цемзаводами составляет 850 кг на 1 т цементного клинкера, достигая ежегодно почти 10 млрд т. Малоклинкерные наноцементы могут изменить всю стратегию развития не только российской, но и мировой цементной промышленности, позволяя увеличить объемы качественного цемента без строительства новых цементных заводов с соответствующей экономией не менее сотни миллионов тонн топлива, исключением традиционного цементного сырья (известняков и глин), сокращением выбросов CO_2 , переработкой накопленных миллиардов тонн шлаков и зол, улучшением экологии планеты и ее атмосферы.

В России к настоящему времени накоплен значительный опыт работы по новой технологии, разработана первичная нормативная база, проведены сертификационные испытания, в частности в США, Испании и Италии. Опыт промышленной реализации механохимически активированных цементов — наноцементов — позволил начать освоение новой технологии в практике цементной промышленности. В России уже произведено и успешно применено в бетонах более 2 млн т нового цемента. На современных предприятиях «сухого» способа производства удельные затраты топлива на 1 тонну цемента можно снизить до самых низких в мире 70–80 кг вместо сегодняшних в России средних по отрасли 180 кг.

Строительно-технические свойства наноцементов позволяют получать на их основе от высокопрочных бетонов класса В40 до сверхпрочных бетонов класса В100 и выше, широкий ассортимент железобетонных изделий, а также быстротвердеющие, водонепроницаемые и другие весьма необходимые в современном строительстве бетоны. Освоено производство и применение высококачественных железобетонных изделий с повышенной долговечностью и использованием некондиционных нерудных заполнителей, что подтверждено опытом применения новых бетонов в военном, специальном, традиционном, дорожном строительстве и благоустройстве (рис. 3, 4).

Наноцементы позволяют пересмотреть существующие стандарты на приготовление качественных бетонов с уменьшением расхода цемента в 1,5–2 раза. Стоимость производства малоклинкерных наноцементов уменьшается с увеличением содержания дешевых минеральных добавок, замещающих портландцемент. Малоклинкерные наноцементы — качественный скачок в технологии бетонов, их использование позволяет эффективно применить местные, некондиционные по существующим стандартам, мелкие и крупные заполнители,



Рис. 3. Церковь «Всех Святых», Дубна, Московская область. Купола церкви — из наноцемента, толщина стенок куполов — 40 мм



Рис. 4. Катер с водонепроницаемым корпусом из малоклинкерного наноцемента, толщина стенок — 12 мм

ускорить темп твердения бетонов, отказаться от энергозатратной пропарки, получить бетоны класса НРС и изделия на их основе с меньшими затратами труда.

По планам принятой Стратегии-2020 объемы ежегодного производства цемента в стране к 2020 г. должны достичь 97,2 млн т вместо сегодняшних 60 млн т. Чтобы выполнить эти планы, нужно каждый год вводить дополнительные мощности на 5 млн т цемента. Если учесть необходимость капвложений для строительства новых цемзаводов в среднем в \$300 на 1 т цемента, то ежегодно необходима сумма в размере \$1,5 млрд. И так в течение 8 лет... Такие средства владельцы цементных заводов не вложат, а государство — тем более. Для перехода на технологию малоклинкерных наноцементов на действующих цемзаводах капиталовложений практически не нужно, если есть линии по сушке минеральных добавок. При расширении мощности помольных цехов необходимый объем капвложений — всего \$15–20 на каждую тонну дополнительного цемента. Себестоимость малоклинкерных наноцементов ниже исходного портландцемента пропорционально объему и стоимости вводимых в него минеральных добавок.

Необходима гибкая техническая политика государства, которой нет. Для решения проблемы модернизации цементной промышленности страны достаточно одного постановления правительства по энергосбережению, где

владельцев цементных заводов обязали бы в срок, например, до 2016 г., снизить удельные затраты топлива на тонну цемента до среднемирового уровня 130 кг с предупреждением, что заводы, не достигнувшие этого показателя, будут платить налог на перерасход поставляемого им топлива в размере 50% от его стоимости. И этого будет достаточно, чтобы планы Стратегии 2020 не остались на бумаге.

– Но тогда почему цементные заводы при такой очевидности и перспективности не спешат переходить на новую технологию?

– Владальцев заводов в большей степени беспокоит экспансия дешевого цемента из Турции или Китая, чем совершенствование собственных производств, а специалисты цемзаводов не в состоянии определять техническую политику предприятий. К сожалению, сложился стереотип технологической отсталости и неверия в российскую науку в результате развала отраслевых институтов, ухода специалистов и прекращения финансирования отраслевой науки.

– А что бы вы посоветовали делать производителям бетона, заводам ЖБИ, ЖБК и ДСК?

– Не ждать модернизации цементных заводов. Разработаны компактные технологические линии любой производительности. Их легко смонтировать на таких предприятиях для превращения стандартных портландцементов или клинкеров в наноцементы. Такие линии много лет работают в Москве, Самаре, Сергиевом Посаде, Муроме. Оценка эффективности применения малоклинкерных энергосберегающих наноцементов показала возможность экономии

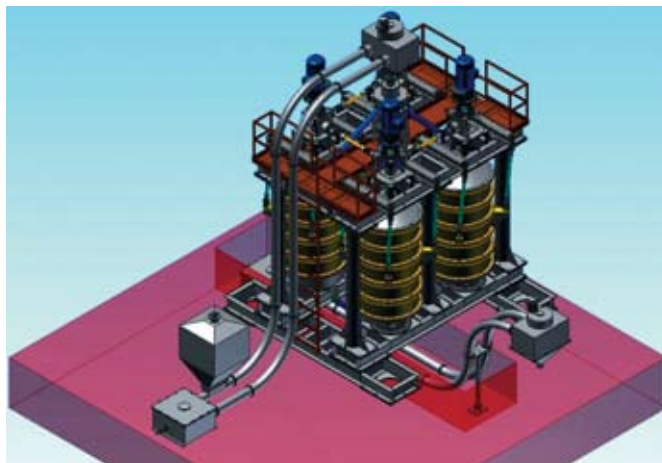


Рис. 5. Общий вид энергосберегающей установки «Надежда» для получения наноцементов и оболочковых пигментов производительностью 5 т/час

от 500 до 1500 руб. на кубометр бетона в зависимости от номенклатуры изделий.

Нами создано собственное оборудование для тонкого и сверхтонкого измельчения, производства наноцементов. Его отличают компактность и минимальные энергозатраты. Так, вертикальная мельница производительностью 5 т в час, наиболее подходящая для производителей сборного железобетона, имеет привод 72 кВт (рис. 5). Такого оборудования пока в мире нет.

Технология капсуляции и оборудование для ее реализации защищены 26 патентами РФ.

SibBuild
СтройСиб
Новосибирск Экспоцентр



Строительная и интерьерная выставка

5-8 февраля 2013

- Строительные материалы и оборудование
- Инструменты и крепеж
- Naturalный и искусственный камень
- Бетоны. Растворы. Бетонные заводы

WinTecExpo
Novosibirsk

Генеральный
интернет-партнер

tybet.ru

19-22 февраля 2013

- Отделочные материалы
- Двери и замки
- Краски. Сухие строительные смеси
- Керамика. Сантехника
- Инженерное оборудование
- Электрика. Системы автоматизации зданий

ufi



ITE Сибирская Ярмарка
ул. Станционная, 104
тел.: +7 (383) 363 00 63
sibbuild@sibfair.ru
www.sibfair.ru

Генеральный
информационный
спонсор
Информационные
партнеры

BLIZKO
РЕМОНТ

Официальный
партнер

Сибирская
группа газет

Генеральный
интернет-партнер

//stroj.net

ОБЪЕДИНЕНИЕ
СТРОИТЕЛЕЙ

СТРОИТЕЛЬСТВО

ЭКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЯ