



Комплексные органоминеральные композиции, как способ оптимизации составов бетонных смесей

Докладчик: Технический Директор ООО «Реопласт»

Высоцкий Дмитрий Валерьевич



Вступление

- Современное состояние строительства в развитых странах отличает стремление к производству высококачественных, высокотехнологичных бетонов (High Performance Concrete) - с высокими строительно-техническими и эксплуатационными свойствами : прочностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре и долговечностью. Такие бетоны, приготавливаемые из высокоподвижных и литых бетонных смесей с ограниченным водосодержанием, имеют прочность на сжатие в первые несколько суток 30-50 МПа, в возрасте 28 суток 60-150 МПа, водонепроницаемость W12 и выше, водопоглощение менее 1-2 процентов по массе, морозостойкость F600 и выше, прогнозируемый срок службы таких бетонов превышает 200 лет.
- В настоящее время цементные заводы по всему миру производят практически одинаковый продукт, качество которого определяется марочностью, включающей комплекс требований к строительно-техническим свойствам, при этом ключевыми характеристиками является прочность тестируемых образцов бетона на сжатие и изгиб в 28 суток твердения с различными вариациями по темпу набора прочности до этого периода. Во всем мире качество портландцемента определяется маркой - прочностью на сжатие и растяжение при изгибе стандартных образцов.
- Основные марки, выпускаемые цементными заводами во всем мире последние десятилетия, колеблются в пределах от 22,5 МПа до 62,5 МПа с радикальным преобладанием марок 42,5 и 52,5 и общим недостатком – сроком гарантии качества цемента не более 2 месяцев. Цементники исчерпали свои возможности по повышению марочности основного материала строительства и уступили перспективы совершенствования бетонов предприятиям по производству бетонов.



Модификаторы. Проблемы.

- Технология обеспечения качества требуемых бетонов в настоящее время предусматривает вариации составов бетонных смесей с широким применением значительного числа различных минеральных и химических добавок, позволяющих модифицировать бетоны и достигать необходимых показателей. Такой подход значительно ужесточает требования к применяемым цементам (тонина помола, оптимальная минералогия, отсутствие вредных примесей, соблюдение небольших – не более двух месяцев - сроков хранения), к крупным заполнителям – высокая прочность, низкая истираемость, морозостойкость, кубовидная форма с минимальным количеством лещадных частиц, к мелким заполнителям – строительным пескам – требования определенной гранулометрии, минимального содержания глинистых примесей. Применение химических добавок значительно удорожает стоимость бетона и часто сопровождается нежелательными последствиями при эксплуатации построенного жилья, как это подтверждается, например, событиями в Санкт-Петербурге, жители десятков новых домов в котором задыхались от запаха аммиака



ВНВ вчера – наноцемент сегодня – комплексное механоактивированное цементное вяжущее (МАЦ)

- Создание в России наноцементов* (раннее название – вяжущие, цементы низкой водопотребности) позволило достичь высоких строительно-технических свойств бетонов без традиционного подхода к ужесточению требований к нерудным составляющим бетонных смесей и, практически, без необходимости применения дорогостоящих и зачастую вредных химических добавок в бетонные смеси. Результаты многолетних испытаний строительно-технических свойств таких бетонов на наноцементах приведены в табл. 1. Доказанное повышение базовых вяжущих характеристик наноцементов является новой перспективой применения портландцементов для производства современных высокопрочных бетонов, а при получении ординарных бетонов дает радикальную экономию расхода цемента и снижение себестоимости изделий. В процессе работ с наноцементами открываются новые возможности уникального материала.
- Так, соблюдение сегодняшних требований ГОСТ 8267-93 для щебня и ГОСТ 8736-93 для песка при производстве бетонов вызывают необходимость значительных затрат на перевозку крупных и мелких заполнителей, соответствующих требованиям ГОСТ.
- * - *Наноцементами целесообразно называть цементы (1), зерна которых в процессе механохимической активации покрываются сплошной оболочкой – капсулой толщиной в несколько десятков нм модифицированного полимерного соединения, придающей радикально новые качества дисперсного композита портландцементу.*

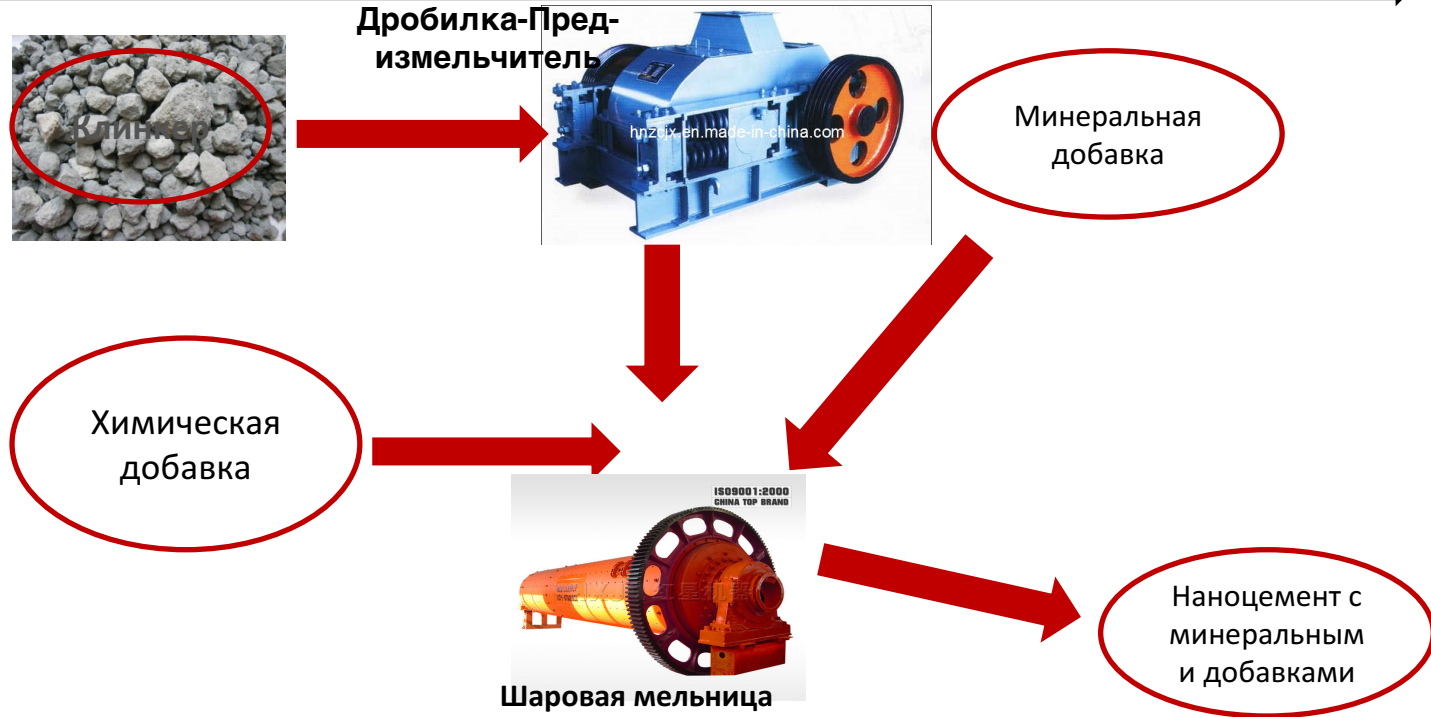


Модификация цементного вяжущего

- Традиционные бетоны, так же как и все остальные продукты на основе связующего - портландцемента, включают обязательным компонентом кварцевый песок, частички которого играют роль не только «мелкого заполнителя», но и реагента, вступающего в химическую реакцию с продуктами гидратации портландцемента с образованием на конечной стадии основных минералов, обеспечивающих прочность и долговечность бетонам – гидросиликатов кальция. Строительный песок, характеризуется наличием весьма крупных частиц кремнезема и кремнеземистых минералов - размер подавляющего объема частиц составляет от сотен до нескольких тысяч мкм, что делает поверхность реакции частичек песка и значительно более мелких частиц цемента весьма небольшой – не превышающей 50 – 70 кв.м / кг цементно-песчаной смеси, при средней удельной поверхности портландцемента в России 300 кв.м /кг, а за рубежом 400 кв.м/кг.
- Упрощенный вариант химической реакции, необходимой для формирования цементного камня, с указанием начального и конечного состава реагентов :
- $$3 \text{ CaO SiO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 2 (\text{CaO SiO}_2 \text{ H}_2\text{O}) + \text{Ca} (\text{OH})_2$$
- В современных бетонах взаимодействие составляющих в системе : цемент-вода-песок идет весьма длительно, несмотря на соотношение песка и цемента, обычно 1:2, прежде всего из за малой реакционной поверхности инертных частиц песка. Это объясняет, почему во многих странах ученые приходят к целесообразности ввода молотого кремнезема (а также зол, шлаков, пуццолановых пород) для повышения активности формирования цементного камня при снижении клинкерной составляющей

Эффект механоактивации и нанокапсуляции

Формирование механоактивированного цемента происходит в результате химической реакции на поверхности частичек клинкера с модификатором, протекающей в процессе соизмельчения – механохимической активации – ингредиентов цемента. Причем она характеризуется избирательным действием (только между двумя ингредиентами), определенными временем взаимодействия, механизмом и степенью завершенности в наноцементе, с обязательным доведением процесса до получения полностью (в идеале каждая частичка цемента) нанокапсулированного готового продукта



- ▲ Обнаружено радикального повышения основного показателя качества – прочности цементов с минеральными добавками практически любого примененного вида: строительного песка, золы, шлака, туфа, хвостов ТОК, ГОК и различных композиций.



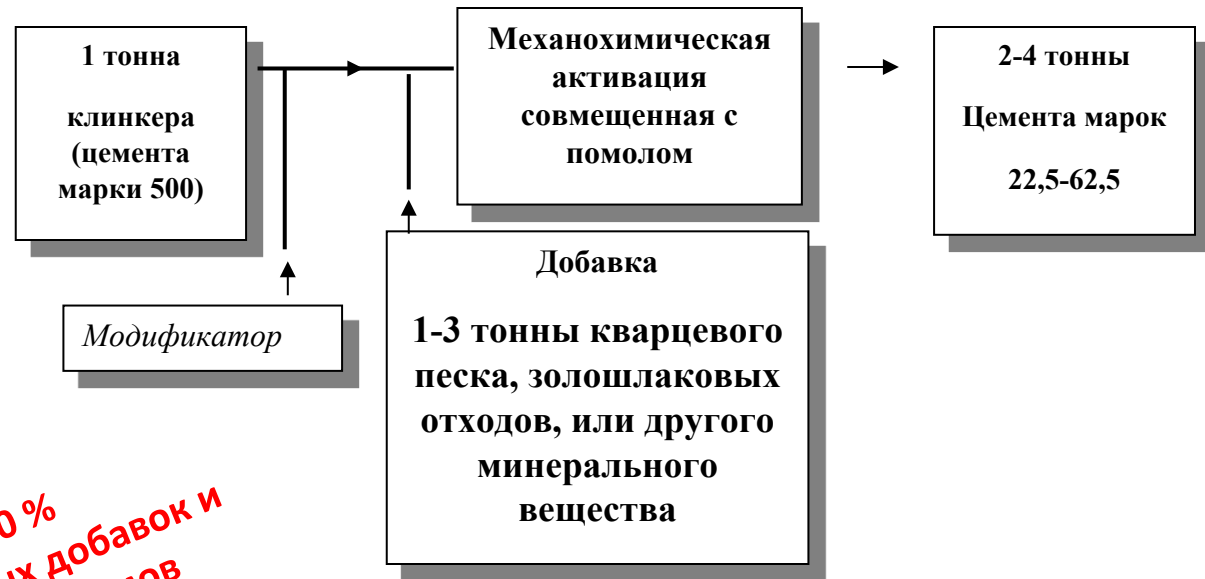
Баласт гидроксид кальция в гидросиликат – минерал вяжущего.

- Малоклинкерные цементы позволяют не только экономить 30-50 % топлива при производстве цемента, но и ускорить твердение цементного камня, образование гидросиликатов в цементном камне. В сформированном цементном камне присутствует два вида гидратных минералов – гидросиликаты кальция и гидроксид кальция. Соотношение масс указанных фаз цементного камня, % масс. :
- гидросиликаты кальция - 85
- гидроксид кальция - 15
- Казалось бы, содержание гидроксида кальция невелико, но именно его присутствие значительно ослабляет строительно-технические свойства цементного камня и, прежде всего, прочность в связи с пластинчатой, слоевой морфологией кристаллов гидроксида кальция, по которым обычно проходит разлом материалов и их склонностью к перекристаллизации при изменении влажности окружающей среды.
- В этой связи для повышения прочностных свойств цементного камня было бы желательно отсутствие в нем гидроксида кальция, но еще более эффективный вариант – связывание гидроксида кальция в более прочный и долговечный гидросиликат кальция, что может происходить по реакции :
- $$\text{Ca (OH)}_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaO SiO}_2 \text{ H}_2\text{O}$$
- Такая реакция происходит в разработанных нами малоклинкерных наноцементе, где она обеспечивается уровнем дисперсий кремнезема (от нескольких до десятков мкм) сопоставимым с размерами частиц цемента. В этом случае наблюдается интенсивный рост прочности цементного камня в бетонах даже при рекордно низком количестве цемента в бетонной смеси с радикальным повышением основных показателей цементного камня и бетонов - высокой прочностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью - всем качествам, соответствующим High Performance Concrete, но с значительно более низким расходом портландцемента, возможностью применения некондиционного сырья (табл.2, 3).

Новый подход дает возможность получать цемент с уникальными техническими свойствами

Снижение расхода
портландцемента в
бетонах до уровня 70
-150 кг на куб м

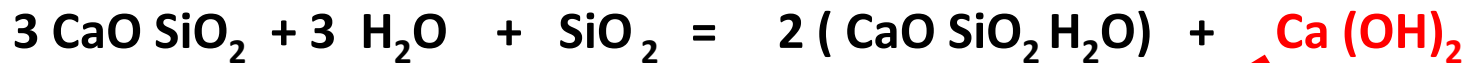
Ввод до 50-70 %
минеральных добавок и
увеличение объемов
производства цемента с
сохранением высокой марки
без строительства новых
обжиговых агрегатов.



Применение для производства
бетонов некондиционных щебней
и песков, материалов выработок
различных горных пород,
зол и некондиционных
кремнеземистых пород

Дополнительные факторы интенсивного роста прочности цементного камня (упрощенно)

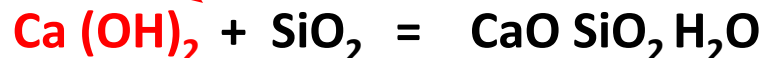
Упрощенный вариант химической реакции, необходимой для формирования цементного камня с указанием начального и конечного состава реагентов:



В сформированном цементном камне присутствует два вида гидратных минералов:

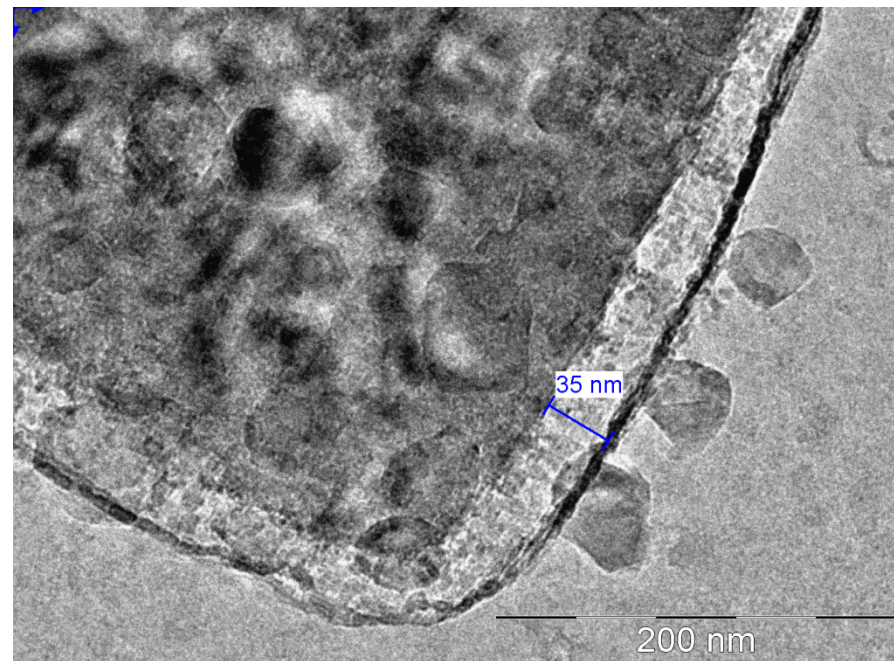
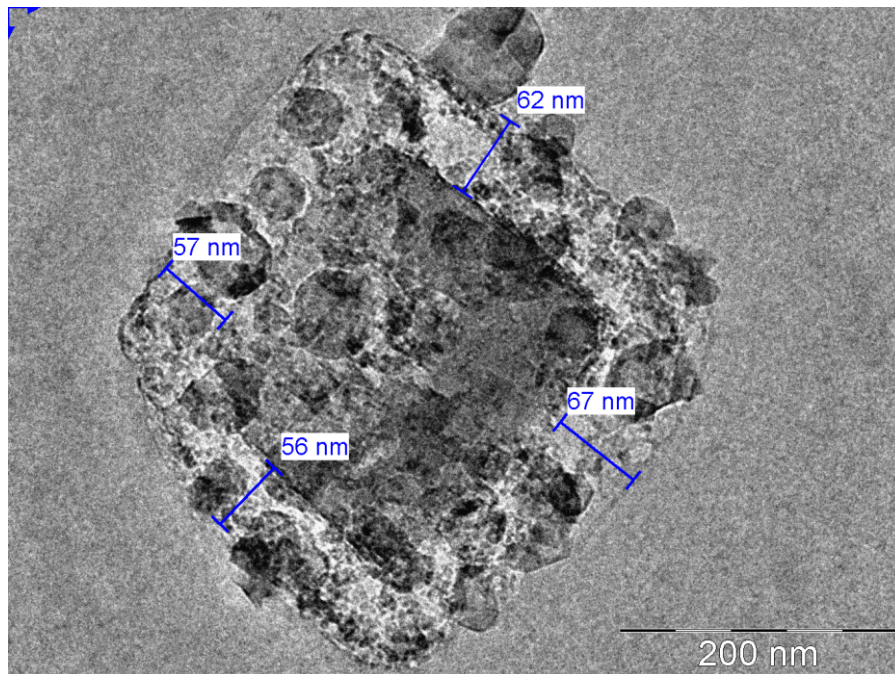
гидросиликаты кальция - 85%
гидрооксид кальция - 15%

Для повышения прочностных свойств желательно связывание гидроксида кальция в более прочный и долговечный гидросиликат кальция по реакции:



Такая реакция обеспечивается уровнем дисперсий кремнезема (от нескольких до десятков мкм), сопоставимым с размерами частиц цемента

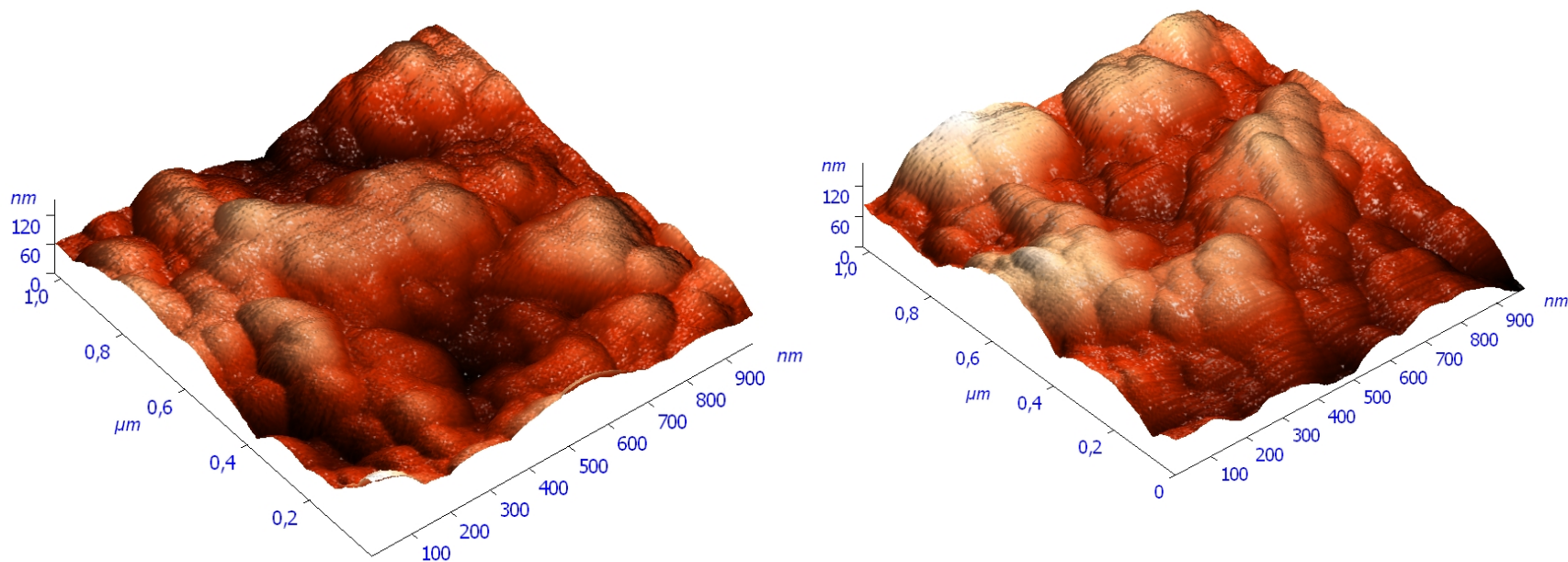
Фото нанопленки - модификатора



- Рис 1 . Фото СЗМ зерна цемента с наноболочкой.
- Размеры наноболочек и масштабы указаны на фото.



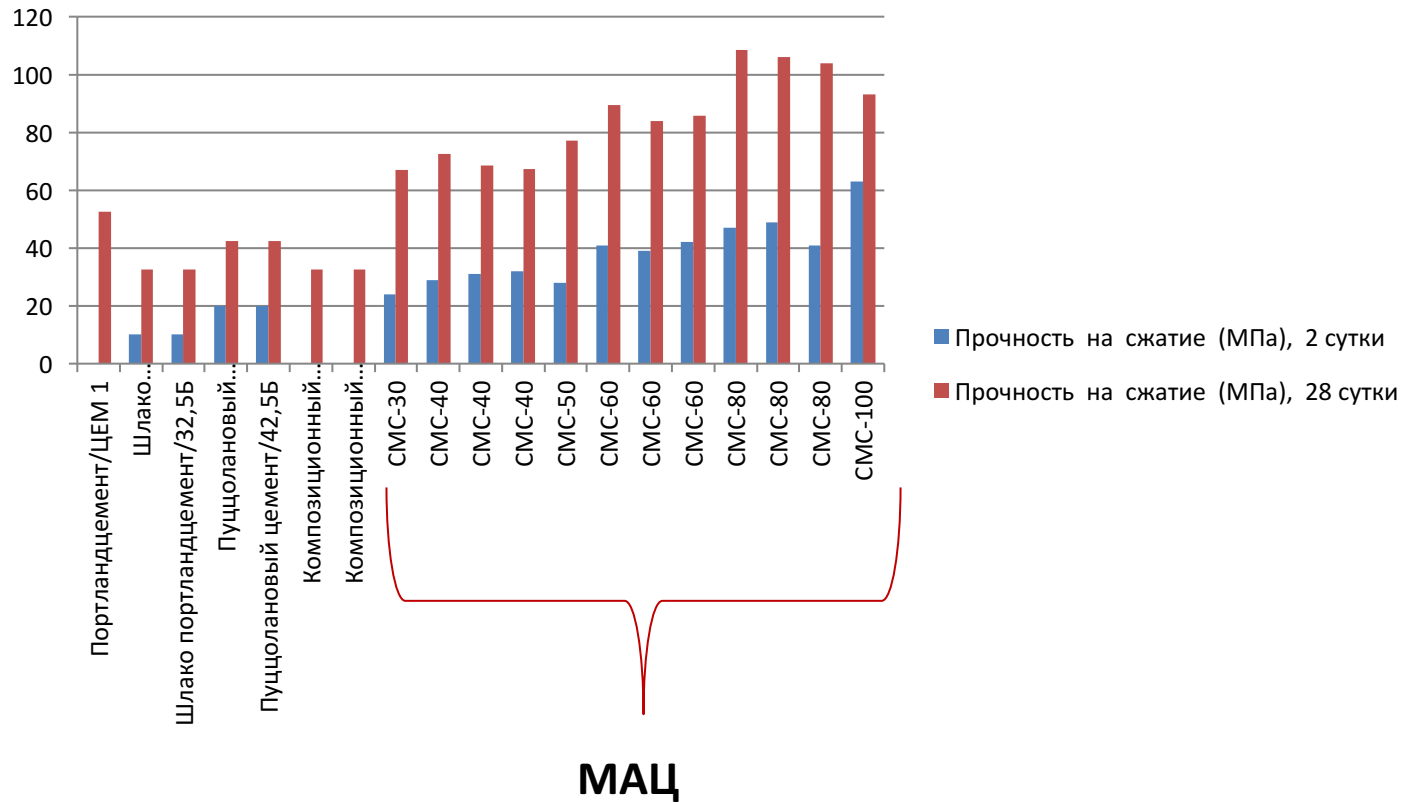
СЗМ - трехмерное изображение поверхности цементного камня в бетоне на основе малоклинкерного наноцемента



- . Размерности на осях.



Механоактивированные цементы (МАЦ) радикально отличаются от обычных цементов по ряду ключевых параметров





Цементы без ограничений срока годности

Традиционный портландцемент при выдерживании на воздухе через каждые 30 суток хранения снижает активность на **7–10%** при удельной площади поверхности 2800–3400 см²/г.

Характеристики свежих и длительно хранившихся наноцементов производственного выпуска:

- 1 – Здолбунровский цементно-шиферный комбинат, 1989 г.;
2 – Белгородский цементный завод, 1992 г. по данным [20]

Условия хранения	Цемент	S _y , кг\м ² по Блейну	В\Ц в стандартном растворе 1)	Прочность при сжатии образцов-призм 4x4x16 см, через			
				1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1) мешки, 12 лет	свежий	470	0,32	52	76	88	93
	хранившийся	465	0,32	50	75	85	91
2) силос, 9 лет	свежий	480	0,30	35	71	79	91
	хранившийся	468	0,30	35	71	78	88

1) По EN 197 и распыле конуса 165-; 2) Без образования комьев и пробок в трубопроводах



Показатели бетонов на основе механоактивированных цементов

Предлагаемая технология переработки цемента – альтернатива получившему применению добавок микрокремнезема (отхода металлургии) и различных химических добавок, вводимых в бетонные смеси для получения высокопрочных бетонов.

Расход материалов на 1 м ³ бетонной смеси	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	ОК, см	В/Ц	Плотность (кг/м ³) бетона и прочность при сжатии (МПа) в возрасте					
				1 сут. норм. тв.			3 сут. норм. тв.		
				кг/м ³	МПа		кг/м ³	МПа	
МАЦ-40 – 370 кг Песок – 725 кг Щебень – 1225 кг Вода – 124 л	2450	3	0,33	2420 2420	7,2 7,8	7,5	2430 2390	23,2 24,3	23,8
МАЦ-90 – 335 кг Песок – 735 кг Щебень – 1240 кг Вода – 112 л	2460	3	0,33	2420 2420	18,1 19,1	18,6	2370 2430	35,9 46,0	41,0



Новые цементы соответствуют всем основным требованиям нормативной документации

Марка	Показатели	Нормативные значения показателя	Наименование нормативной документации на испытание	Результаты испытаний (значение показателя)	Соответствие требованиям документов
МАЦ-40	Подвижность свежеприготовленной бетонной смеси	Пк2	ГОСТ 7473-94 п.6.3	Пк2	Соответствует
	Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³	D1600 и выше	ГОСТ 10181-2000 п.5	2420	Соответствует
	Прочность на сжатие, МПа (кгс/см ²)	не менее 49,7 (500)	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	49.8; 50.3; 51/ср 50,4	Соответствует
	Морозостойкость	не менее F200	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	F500 (0*10 в минус 3=0,7)	Соответствует
МАЦ-55	Подвижность свежеприготовленной бетонной смеси	Пк2	ГОСТ 7473-94 п.6.3	Пк2	Соответствует
	Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³	D1600 и выше	ГОСТ 10181-2000 п.5	2420	Соответствует
	Прочность на сжатие, МПа (кгс/см ²)	не менее 58,5 (600)	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	58.7; 59.1; 60/ср.59.3	Соответствует
	Морозостойкость	не менее F200	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	F500 (0*10 в минус 3=0,7)	Соответствует



Новые цементы соответствуют всем основным требованиям нормативной документации

Марка	Показатели	Нормативные значения показателя	Наименование нормативной документации на испытание	Результаты испытаний (значение показателя)	Соответствие требованиям документов
МАЦ-75	Подвижность свежеприготовленной бетонной смеси	Пк2	ГОСТ 7473-94 п.6.3	Пк2	Соответствует
	Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³	D1600 и выше	ГОСТ 10181-2000 п.5	2435	Соответствует
	Прочность на сжатие, Мпа (кгс/см ²)	не менее 68,6 (700)	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	68.7; 69.1; 70/69.2	Соответствует
	Морозостойкость	не менее F400	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	F500 (0*10 в минус 3=0,7)	Соответствует
МАЦ-90	Подвижность свежеприготовленной бетонной смеси	Пк2	ГОСТ 7473-94 п.6.3	Пк2	Соответствует
	Средняя плотность бетонной смеси, кг/м ³	D1600 и выше	ГОСТ 10181-2000 п.5	2435	Соответствует
	Прочность на сжатие, Мпа (кгс/см ²)	не менее 78,6 (800)	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	78.2; 79.3; 80.1/79.2	Соответствует
	Морозостойкость	не менее F400	ТУ 5745-067-05442286-99 п.4.1	F500 (0*10 в минус 3=0,7)	Соответствует



Основные показатели наноцементов (механоактивированных цементов)

Измельчение цемента до удельной поверхности на уровне 300-400 м²/кг недостаточно для получения наноцементных микрокапсулированных частиц.

Введение модификатора интенсифицирует помол и радикально повышает тонину цементов за счет микрокапсуляции высокодисперсных зерен цемента и предотвращения их агрегации.

№ п/п	Наименование показателей	Значение показателей наноцементов		
		МАЦ-90 (содержание клинкера – 90 %масс.)	МАЦ-75 (содержание клинкера – 75%масс.)	МАЦ-50 (содержание клинкера – 50%масс.)
1	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа (кгс/см ²), не менее	78.4 (800)	58.8 (600)	51,6 (500)
2	Нормальная плотность теста, %, не более	20,0	22	24
3	Сроки схватывания от начала затворения: начало, мин., не ранее /конец, час, не позднее	45,0 5,0	60,0 7,0	70,0 8,0
4	Удельная поверхность м ² /кг, не менее	450,0	450,0	400,0
5	Равномерность изменения объема	выдерживает		



Результаты испытаний бетонов на основе механоактивированных цементов МАЦ-40 и МАЦ-90 в ГУП НИИМосстрой

*- В качестве исходного портландцемента для получения МАЦ-40 (40 % масс. цемента) и МАЦ-90 (90 % масс. цемента) применялся цемент Мордовского завода :М - 500,Д - ОН

Расход материалов на 1м3 бетонной смеси (В/Ц=0,375, ОК=3)	Прочность бетона нормального твердения, Мпа в числителе через два месяца после изготовления наноцементов / в знаменателе через один год хранения цементов в мешках								Характеристики бетонов		
	1 сут.		3 сут.		7 сут.		28 сут.		плотность, кг/м3	Морозостойкость, циклы	водонепроницаемость
	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии			
малоклинкерный МАЦ-40 – 370кг, в том числе: портландцемент* – 148кг кремнеземистые добавки (песок,шлак, зола)- 222кг + песок - 725кг щебень - 1225кг Вода - 139л	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
МАЦ-90 – 353кг, в том числе: портландцемент – 301,5 кг кремнеземистые добавки (песок,шлак, зола) – 34,5кг + песок - 735кг щебень -1240кг Вода- 126л	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



Наноцементы (модифицированные МАЦ): конкурентные преимущества

Применение механохимически активированных цементов по сравнению с аналогами позволяет:

- ▼ Получать бетоны высокой и сверхвысокой прочности (выше класса В60) с высокой водонепроницаемостью (W12–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 2–4 раза расходы цемента при производстве вяжущего марки 300–500 за счет совместной механоактивации кремнеземистых заполнителей (мелкозернистые пески, золы, шлаки)
- ▼ Сделать возможным переработку как портландцемента, так и клинкера, реализацию технологии автономно или путем встраивания в существующий технологический процесс производства цемента
- ▼ 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 поверхности изделия при эксплуатации в загрязненных условиях мегаполисов
- ▲ 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



Принципиальные конкурентные преимущества наноцемента (модифицированный МАЦ)

- Использование до 70% минеральных добавок с одновременным увеличением объема производства, расширением линейки прочностных характеристик бетонов без необходимости размещения дорогостоящего обжигового производства
- Использование местного нерудного сырья (некондиционных песков, щебня, природных камней, шлаков, золы, т.д.)
- Использование полуфабрикатов цементного производства (клинкера) и некондиционных лежалых цементов
- Регулирование свойств цементов и бетонов в соответствии с проектными задачами заказчика (желаемые прочностные характеристики, время схватывания, водонепроницаемость, пластичность, цвет, другое):
 - ✓ Производство прочных и сверхпрочных бетонов (выше класса В60) с высокой водонепроницаемостью (W12–W20), сопротивлению кислотам, сульфатным соединениям, хлоридам
 - ✓ Экономия до 30–50% стали (армирование) при использовании прочных и сверхпрочных бетонов
 - ✓ Ускорение твердения бетонов под задачу; материал набирает прочность до 60–70 МПа в течение 24 часов, в течение 72 часов – набирает прочность не менее 70% от марочной прочности, достигаемой в течение 28 дней.





Принципиальные конкурентные преимущества наноцемента (модифицированного МАЦ)

- Сокращение (в 2-4 раза) расхода цемента при использовании вяжущего марки 300–500 благодаря его совместной механоактивации с песками и шлаками
- Сокращение расхода энергии и ресурсов при производстве бетонных изделий за счет исключения из технологической цепочки пропарки, применяемой для ускорения твердения материала
- Производство архитектурного бетона повышенных орнаментальных свойств (чистый тон, яркие цвета) с исключением появления высолов на поверхности продукта, что может быть результатом эксплуатации в загрязненных условиях мегаполиса
- Производство архитектурного бетона с характеристиками, близкими к природному граниту, но в 3-5 раз дешевле, с возможностью осуществлять полировку и естественную отделку под задачу



Когда наноцемент (модифицированный МАЦ) является оптимальным решением

- 
- 
- Осложненные логистические схемы в регионе: данные задачи решаются путем использования местного нерудного сырья любого качества и свойств (в том числе некондиционного), отвалов ТЭЦ, шлаков, зол
 - Высокая стоимость цемента и сырья в регионе
 - Жесткий график строительства с высокими рисками его невыполнения
 - **Необходимость использования материалов с высокими водонепроницаемостью и морозостойкостью**
 - Заложенные в проект прочные и высокопрочные бетоны, а также необходимость использования материалов с заданными свойствами
 - Использование в проекте конструкций с длинными пролетами
 - Использование архитектурных бетонов в качестве конструктивных элементов

Спасибо за внимание!