

НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ NAN CELLULOSE. THE PRACTICE OF IT APPLICATION IN CONSTRUCTION



Кузьмина Вера Павловна, Академик АРИТПБ, кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Колорит-Механохимия» - Технический эксперт Союза производителей сухих строительных смесей.

Kuzmina Vera Pavlovna, Ph.D., Academician ARITPB, the General Director of Open Company "Colourit-Mehanohimia" - the Technical expert of The Union of manufacturers of dry building mixes.

Аннотация

В статье обсуждаются результаты опытного применения наноцеллюлозы в строительных смесях при условии замещения импортных дорогостоящих функциональных, в том числе водоудерживающих, добавок отечественными добавками за счёт наномодификации и механоактивации полупродуктов смеси. Предлагаемые добавки участвуют на химическом уровне в процессе отверждения строительных смесей после затворения водой. Производство строительных смесей с применением нано- и механоактивированных добавок является инновационным направлением развития производства.

The summary

In this article there are discussed the results of trial application of nan cellulose in building mixtures (BM) under condition of replacement of import expensive functional additives by domestic additives due to Nano modify and mechanical activation of intermediate products subject to the import substitution of expensive functional additives, including conservation, supplements domestic additives due to nan modify and intermediates of mechanical mixture. The offered additives participate at a chemical level in a hardening process of building mixes after mixing cement with water. Manufacture of building mixtures using nan- and mechanical activated additives is an innovative development of manufacture.

Применение в строительной практике функциональных добавок позволило заметно снизить трудоемкость и повысить качество строительных и отделочных работ [1-7].

Среди таких добавок появилась отечественная новинка [8]. Сотрудники Лаборатории клеточных и микробных биотехнологий ПГНИУ в сотрудничестве с Институтом экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН впервые получили наноцеллюлозу биотехнологическим способом.

Современные полимерные материалы, в том числе целлюлозные и целлюлозосодержащие, являются сложными гетерогенными (многокомпонентными и многофазными) системами, свойства которых определяются химическим строением компонентов, характером и интенсивностью взаимодействия между ними, а также микро- и

макроструктурой материала. Одним из перспективных путей регулирования этих характеристик и, как следствие, направленного изменения свойств целлюлозосодержащих композиционных материалов является использование в качестве модифицирующего компонента наноразмерных элементов структуры целлюлозы - нанокристаллической и нанофибриллярной целлюлозы [9].

Наноцеллюлоза обладает уникальным свойством псевдопластичности — она вязка в обычных условиях, ведёт себя, как жидкость при механическом воздействии, и сверхпрочна в твердом состоянии. «Структура этого материала представлена плотно упакованным массивом игловидных кристаллов [8].

Функциональные добавки (полупродукты) для производства продукции на основе вяжущих веществ поставляют на российский рынок, в основном, иностранные партнеры. К таким добавкам относятся эфиры целлюлозы, редисперсионные полимерные порошки, акриловые дисперсии, синтетические латексы, порошковые полимеры.

Технология получения модифицированных строительных смесей должна гарантировать точное дозирование небольших количеств функциональных добавок, их равномерное введение и распределение по всей массе смеси в скоростном смесителе.

На производстве большинство предприятий средней мощности вводят функциональные добавки вручную из небольших рабочих бункерочков, нанодобавки вводят в виде премиксов (см. рис. 1.)



Рис. 1 Рабочие малые бункера для добавок



Рис. 2. Пневмовесы

На рис. 1 представлены расходные бункерочки для добавок:

1. Водоудерживающая добавка.
2. Ускоритель твердения цемента. Применяется в процентном соотношении от веса вяжущего вещества.

3. Водоудерживающая неионогенная добавка. Она удерживает воду, замедляет быстрый переход воды в абсорбирующий субстрат, повышает адгезионные свойства в строительных растворах на основе цемента, придает равномерную консистенцию, хорошую удобоукладываемость, длительное открытое время, равномерное схватывание, превосходное отверждение и адгезию.

4. Редиспергируемый порошковый полимер.

5. Эффективным модификатором строительной смеси является комплексная минерально-химическая добавка, применяемая в бетонах с высокими требованиями по прочности, морозостойкости и водонепроницаемости. Премикс включает в себя в качестве компонентов вещественного состава пористый тонкодисперсный минеральный компонент, различные виды водоудерживающих добавок, пластификаторов, воздухововлекающих компонентов и антивспенивающих добавок.

Все полупродукты премикса и строительной смеси подают на пневмовесы, а затем транспортируют (см. рис. 3 и 4) в скоростной смеситель и подают на производство, а также на упаковку при продаже продукции на сторону.



Рис. 3. Виброжелоб и шнековый питатель. Рис.4. Система подачи полупродуктов.

Смешивание исходных компонентов осуществляется порционно в двух интенсивных смесителях периодического действия, объем 2000 л.

Оборудование для дозирования добавок располагается под бункерами добавок и включает в себя многокомпонентные бункерные весы (служат для поочередного взвешивания добавок), винтовые конвейеры (служат для дозированной подачи добавок в весы).

Смесители размещаются под дозаторами. Исходные компоненты из дозаторов поступают в смесители под действием собственного веса.

Загрузка всех исходных компонентов происходит одновременно — количество загрузочных патрубков на корпусе каждого смесителя

соответствует количеству подключенных к нему дозаторов. Все загрузочные патрубки оборудованы дисковыми затворами, которые исключают возможность воздействия перемешиваемых материалов на весоизмерительное оборудование в процессе работы. Отгрузка готовой продукции на сторону осуществляется в таре.

Применение водоудерживающих микро- и нано- добавок в составах строительных смесей позволяет изменять в широких пределах их технологические свойства. Контролируют эффективность работы добавок по следствиям их действий в составе строительных смесей. При этом контролируют основные показатели: скорость смачивания, степень водоудержания, открытое время, прочность на отрыв.

Накопленный опыт применения смешанных функциональных добавок, в том числе водоудерживающих, в технологии производства строительных смесей на предприятиях в различных географических районах России позволяет сделать технически и экономически грамотный выбор.

Оценивая существующую ситуацию на региональных рынках потребления цемента, можно отметить следующие тенденции. Традиционно Москва и Московская область потребляла и потребляет 23% общего объема российского производства цемента, который производят заводы Центрального экономико-географического района страны.

В Северо-Кавказском районе объем потребления цемента снизился с 8% до 6%, в Уральском районе - с 12% до 5%, в Поволжском районе с 14% до 3%.

Как изменился ассортимент и рецептуры строительных смесей и товарных бетонов?

Вещественный состав смесей включает в себя местные природные и техногенные (Курская, Кемеровская, Пермская области) активные минеральные добавки в количестве 40-70% в пересчёте на бездобавочный цемент с сохранением заданных строительно-технических характеристик.

Выбор совместимых между собой минеральных добавок, как компонентов вещественного состава смесей, должен производиться на основе фундаментальных исследований отраслевых институтов, выполненных в прежние годы с конкретной проверкой данных на собственном сырье.

Для обеспечения заданных свойств функциональные добавки должны вводиться в рецептуру строительных смесей в оптимальном количестве.

При выборе данного направления работ был выполнен патентный поиск.

Была проанализирована патентная документация на способы производства микро- и нано- целлюлозы.

Патенты РФ: **2505545** / Закрытое акционерное общество "Инновационный центр "Бирюч" / Способ получения наноцеллюлозы / действующий.

Патенты РФ: **2501810** / Закрытое акционерное общество "Инновационный центр "Бирюч" / Способ получения микроцеллюлозы / действующий.

Патенты РФ: **2458081** / ТЕЙДЖИН АРАМИД Б.В. (NL) / ЧАСТИЦА, СОДЕРЖАЩАЯ МАТРИЦУ И РАДИКАЛЬНЫЙ ИНИЦИАТОР / действующий.

Патенты РФ: **2395636** / Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН (ИХХТ СО РАН) (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ АВТОГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ / недействующий с 14.07.2013.

Патенты РФ: **2281993** / Васильев Владимир Александрович (RU) / Васильев Владимир Александрович (RU) / недействующий с 12.02.2007.

Патенты РФ: **2528261** / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ / действующий.

Патенты РФ: **2519257**, ИННВЕНТИА АБ (SE) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ МОДИФИКАЦИЮ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН / действующий.

Таблица

Случай	Пульпа	КМЦ	Анионная степень замещения	Катионная степень замещения	Внутренняя вязкость КМЦ [dl/g]	Добавленное количество КМЦ [mg/g]	Прививка/температура [°C]	Общая плотность заряда [$\mu\text{eq./g}$]	Присоединенное количество КМЦ [mg/g]	Засорение	Получение MFC геля
A	Сульфитная	-	-	-	-	0	нет	50.2	0	да	нет
B	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	10	да/120	60.9	10.7	да	нет
C	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	20	да/120	89.3	19.5	нет	да
D	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	40	да/120	124.7	40.5	нет	да
E	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	80	да/120	173.4	80.4	нет	да
F	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	120	да/120	231.3	113.4	нет	да
G	Растворяющая	-	-	-	-	0	нет	30.3	0	да	нет
H	Растворяющая	амфотерная	0.65	0.048	2.0	80	да/120	164.5	80.2	нет	да
I	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	10	да/20	50.9	0	да	нет
J	Сульфитная	анионная	0.57		1.4	80	да/120	115.3	23.7	да	нет
K	Растворяющая	анионная	0.57		1.4	80	да/120	107.8	28.2	нет	нет
L	Сульфитная	анионная	0.4		15	80	да/120	177.3	61.6	нет	да

Патенты РФ: **2298562** / Государственное учреждение Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ / действующий. С 20.12.2010 смена собственника. Вид лицензии*: НИЛ

Лицензиат: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН"

Договор № РД0035103 зарегистрирован 15.04.2008

Патенты РФ: **2494109** / Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ / не действует с 22.09.2013 г.

Технология относится к химической переработке целлюлозосодержащего сырья, в частности к способам получения гидрогеля нанокристаллической целлюлозы, и может быть использовано при производстве полифункциональных композиционных материалов, реологических модификаторов в буровых и цементных растворах, биоразлагаемых полимерных материалов, загустителей, регуляторов вязкости, стабилизаторов красок и эмульсий, в фармацевтической, медицинской, пищевой, парфюмерной и в других областях промышленности.

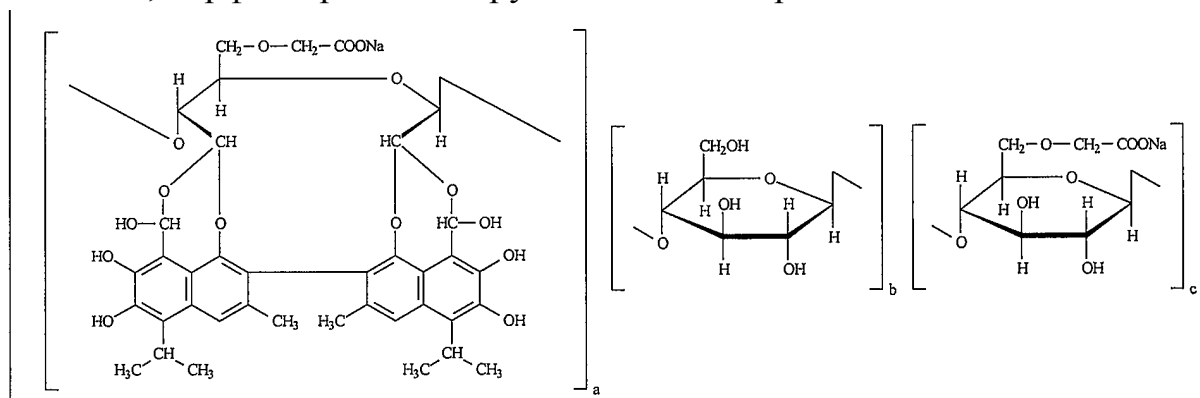


Рис. 5. Структурная формула натриевой карбоксиметилцеллюлозы с сополимером.

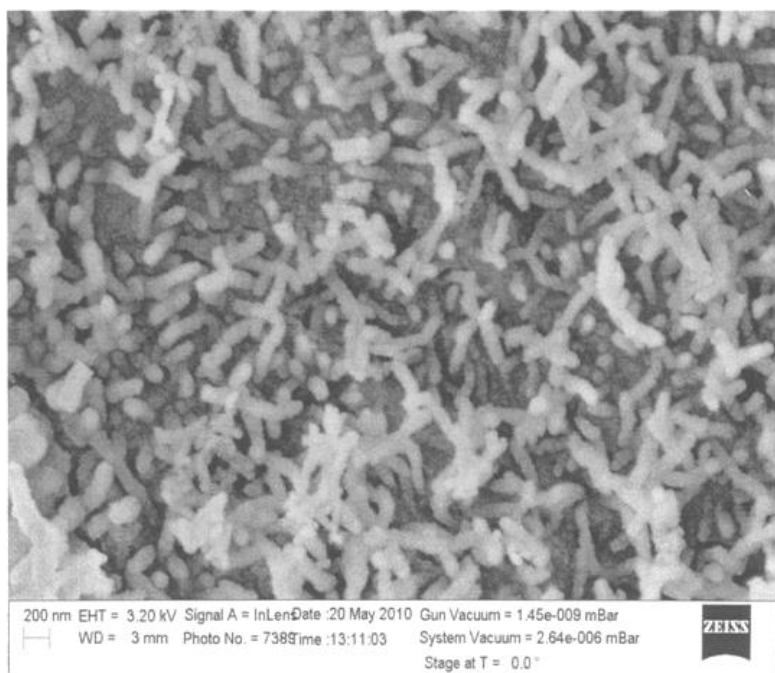


Рис.6. Электронномикроскопическое изображение нанокристаллической целлюлозы (вискеров), полученное на сканирующем туннельном электронном микроскопе (СТЭМ) LEO SUPRA 25.

Анализ вышеперечисленных патентов позволил сделать выводы о перспективе широкого развития производства с применением микро- и нано-целлюлозы в технологии получения механоактивированных добавок для строительных смесей. Фактически патентная информация, упреждает будущее развитие отрасли на двадцать лет.

Особый интерес представляет диссертационная работа Короткова Алексея Николаевича, защищённая в 2011 году [9].

На основе различных целлюлозных волокон могут быть получены препараты нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), прочность которой сопоставима с прочностью углеродных нанотрубок. Огромная площадь поверхности, высокая механическая прочность и повышенная химическая реакционная способность нанокристаллической целлюлозы определяют широкий спектр ее применения:

1. Впервые установлены закономерности процесса деструкции различных целлюлозосодержащих материалов при воздействии на них у-излучения и ультразвука различной мощности. Выявлены условия, при которых полученные наноматериалы обладают комплексом специфических физико-химических свойств.
2. Установлено, что деструктирующее действие у-излучения по отношению к целлюлозе в процессе выделения наночастиц целлюлозы возрастает в диапазоне доз 0-20 Мрад, а затем постепенно убывает, начиная с дозы в 30 Мрад, при этом глубина деструкции целлюлозы зависит от степени кристалличности исходной целлюлозы.
3. Проведена оценка степени полимеризации и функционального состава нанокристаллической целлюлозы, выделенной из различного сырья. Показано, что степень полимеризации наноцеллюлозы составляет 80-140 и вдвое ниже значений «предельной» степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы, полученной путем гидролитической деструкции, а содержание карбонильных и карбоксильных групп наиболее существенно возрастает в результате действия ионизирующего излучения.
4. Впервые из различных целлюлозосодержащих материалов выделены целлюлозные наносферы с помощью кислотного гидролиза и дальнейшего коллоидного диспергирования без использования щелочного гидролиза и ультразвуковой обработки.
5. Определены условия, обеспечивающие получение наноцеллюлозы в виде низкоконцентрированных (гель 1) и высококонцентрированных (гель 2) дисперсий асимметрических частиц размером 25-50 нм на 150-200 нм и 25120 нм на 150-900 нм соответственно и дисперсий целлюлозных наносфер размером 25-300 нм.
6. Исследованы реологические свойства полученных целлюлозных нанодисперсий и композиций, содержащих добавки наноцеллюлозы. Установлена зависимость реологических характеристик 125 дисперсий наноцеллюлозы различного типа от концентрации дисперсной фазы, формы наночастиц и взаимодействия с компонентами рабочих составов.

7. Исследована возможность модифицирования различных видов бумаги дисперсиями нанокристаллической целлюлозы путём пропитки готовой бумаги и введения в бумажную массу и меловальные композиции НКЦ. Установлена зависимость физико-механических характеристик бумаги от размера наночастиц целлюлозы.

8. Показано, что использование нанокристаллической целлюлозы в качестве регулятора текучести и водоудерживающей способности позволяет получить покровные композиции для мелования бумаги с улучшенными реологическими параметрами, обеспечивающими повышение прочности поверхности, высокую гладкость поверхности и хорошее красковосприятие.

9. Установлено, что введение геля 1 в бумажную массу приводит к повышению начальной влагонепроницаемости бумажного полотна на 23-50%, использование геля 2 менее эффективно в сравнении с введением такого же количества геля 1.

10. Исследована возможность применения нанокристаллической целлюлозы для модифицирования древесно-слоистых пластиков. Показано, что введение в состав клея гидрогеля нанокристаллической целлюлозы позволяет получить композиционный материал с более высокими физико-механическими характеристиками: предел прочности при скалывании увеличивается на 5%, прочность и модуль упругости при изгибе на 10-15%.

В ходе выполнения собственных экспериментов в опытно-промышленном режиме расчёт пескобетонных смесей различных классов прочности выполняли в соответствии с рекомендациями СНиП 82-02-95 [2] с применением поправочных коэффициентов. Все составы были проверены и откорректированы в ходе практических подборов составов бетона на выбранном сырье. Принятые составы для каждой марки считали контрольными, а составы с комплексной механоактивированной добавкой – экспериментальными.

Наибольший экономический и технический эффекты для всех заводских составов достигли в случае применения механоактивации в технологии получения полифункциональной комплексной добавки, состоящей из двух и более предварительно механоактивированных функциональных добавок различных классов (см. табл. 1).

За счет дополнительного помола премикса на основе цемента в виброцентробежной мельнице [1,3,4] была увеличена вдвое действующая поверхность вяжущего вещества и добавки для строительной смеси. (См. рис.3).



Рис. 3. Виброцентробежная
Мельница, 1,0 т/ч

Структура искусственного камня различной толщины, полученного из строительных смесей, была оптимизирована в результате его уплотнения и снижения пористости ниже четырёх процентов при равномерном распределении мелких пор по объему. Высокое парциальное давление в мелких порах не позволяет воде замерзать при температуре ниже минус пятьдесят градусов Цельсия.

Полученные результаты были подтверждены при помоле в различных мельницах, но максимальный результат был достигнут в виброцентробежной мельнице. При этом увеличилась долговечность,

морозостойкость и качество поверхности искусственных камней из строительных смесей.

Новизна опробованного способа заключалась в изготовлении способом механоактивации цементного концентрата (премикса) с комплексом водоудерживающих, уплотняющих, пластифицирующих, армирующих и противоморозных добавок. Полученный концентрат (различных рецептур) перемешивали в заводском смесителе с оставшейся частью рецептурного вяжущего вещества строительной смеси.

Рассмотрим комплексное воздействие водоудерживающих добавок на свойства строительных смесей.

Наноцеллюлоза — это наноразмерные волокна целлюлозы, ширина которых находится в пределах 5-20 нм, а длина — от 10 нм до нескольких мкм. Такие волокна обладают свойствами псевдопластичного и сверхпрочного состояния. При затворении водой имеет высокую степень смачивания и образует коллоидный строительный раствор, который не расслаивается и не образует осадок. Обладает повышенной вязкостью, образуя гелеподобную массу.

Использование в вышеописанной композиции добавок механоактивированного суперпластификатора С-3 позволило наиболее эффективно стабилизировать зародыши новой фазы и снизить до 30% водопотребность строительной смеси. При этом значительно снижается индукционный период твердения искусственного камня, который равнялся суткам при нормальной температуре и пяти суткам при отрицательной температуре без применения вышеуказанной добавки.

Например, при смешении цементной строительной смеси с водой затворения при одинаковом содержании суперпластификатора С-3 подвижность бетонной смеси, содержащей механоактивированный суперпластификатор

увеличилась до 40%, против смеси с обычным суперпластификатором С-3, что косвенно подтвердило теоретические выкладки авторов монографии [6] о том, что образовался двойной электрический слой. При этом скольжение жидкости происходит за пределами неподвижного адсорбционного слоя воды. Высокая однородность полученной строительной смеси по составу позволяет создать тонкие пленки воды на поверхности частиц твердой фазы. Рассматривая пределы применения комплексных механоактивированных добавок от содержания вяжущих веществ в строительной смеси, следует отметить, что механоактивированная добавка увеличивает действующую поверхность между вяжущим веществом, заполнителем и наполнителем в различной степени.

Применение комплексной механоактивированной добавки в количестве менее 0,2 % является недостаточным для получения заданного комплекса свойств строительной смеси и бетонного камня. Экспериментальные работы, выполненные на производственных мощностях двух заводов Краснодарского края и Тульской области, подтвердили целесообразность идеи оснащения традиционных технологических линий дополнительной линией по приготовлению в производственном потоке наномодифицированных премиксов механохимическим способом. Приведённый способ изготовления премиксов даёт максимально выгодные технический и экономический результаты. Расход функциональных добавок снижается вдвое.

При выборе компоновочного решения помольного модуля целесообразно вспомнить, что наиболее энергоэкономичной является технологическая схема с отдельным измельчением компонентов добавки и последующим их гомогенным смешением.

Оценивая вышеизложенные данные, можно сделать выводы:

Применение механохимических технологий экономически и технически эффективно для импортозамещения всех компонентов вещественного состава строительных смесей на основе вяжущих веществ.

Механоактивация добавок различного назначения позволяет увеличить их рабочую поверхность в несколько раз, повысить их химическую активность в такой степени, что показатели качества строительных смесей улучшаются на 15% по сравнению со смесями на импортных добавках аналогичного назначения.

Эффективность производства строительных смесей можно значительно увеличить за счёт использования механоактивированного премикса с комплексной полифункциональной добавкой, содержащей нано целлюлозу. При этом предварительная механоактивация суперпластификатора С-3 повышает прочность цемента и смеси на марку.

Расчётная окупаемость затрат при использовании помольных модулей с виброцентробежной мельницей для получения механоактивированных полупродуктов для строительных смесей составляет два года при полной загрузке оборудования.

Ссылки:

- 1 Патент РФ на изобретение № 2182137 Сухая строительная смесь и способ её получения. Приоритет от 03.02.2001г.
- 2 СНиП 82-02-95 «ФЕДЕРАЛЬНЫЕ (ТИПОВЫЕ) ЭЛЕМЕНТНЫЕ НОРМЫ РАСХОДА ЦЕМЕНТА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ. Минстрой РФ М., 1996
- 3 Механоактивация цемента, Ж. «Строительные материалы». № 5, май 2006 г. Приложение Technology, 7/2005, с. 7-9, (617)
- 4 Патент РФ на изобретение № 2094404 «Способ получения пластифицированных цемента». Приоритет от 09.12.1996 г.
- 5 Технология изготовления премиксов и их влияние на качество продукции. Ж. «Строительные материалы», с. 26-27. Раздел: № 3, Март (615) 2006 г. Нерудная промышленность и технологии, результаты научных исследований, СССР.
- 6 В.Б.Ратинов, Т.И.Розенберг. Добавки в бетон. М., Стройиздат, 1989, с. 46 – 173).
- 7 «Организация собственного производства смешанных цемента для СССР» № 12, декабрь (624). 2006 г.
- 8 https://cont.ws/post/234916/Aleksei_Smorchkov/ 29.03.2016/
Биотехнологи ПГНИУ разработали новый способ получения наноцеллюлозы, которая по своей прочности превосходит сталь.
9. Научная библиотека диссертаций и авторефератов disserCat <http://www.dissercat.com/content/poluchenie-nanochastits-tsellyulozy-iz-rastitelnogo-syrya-i-ikh-primenenie-dlya-modifitsirovaniya-kompozitsionnykh-materialov#ixzz4d5RXLXRj> Коротков Алексей Николаевич «Получение наночастиц целлюлозы из растительного сырья и их применение для модифицирования композиционных материалов», дис. к.х.н.