

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035762**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.06

(21) Номер заявки
201800299

(22) Дата подачи заявки
2018.06.04

(51) Int. Cl. **C04B 7/52** (2006.01)
C04B 7/04 (2006.01)
C04B 7/147 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)
B02C 19/18 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОЦЕМЕНТА**

(43) **2019.12.30**

(96) **2018000073 (RU) 2018.06.04**

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:

**КУЛАКОВ АНАТОЛИЙ
ВАСИЛЬЕВИЧ; РАНЦЕВ-
КАРТИНОВ ВАЛЕНТИН
АНДРЕЕВИЧ (RU)**

(56) **RU-C2-2577340
RU-C2-2371402
RU-U1-161751**

(57) Изобретение относится к новому нанотехнологичному промышленному способу изготовления наноцемента (НЦ), имеющего структуру валентных связей кремния как у углерода в алмазе, с использованием нанотехнологической (НТ) цепочки из трех идентичных блоков с отличающимися размерами элементов рабочего тела (ЭРТ), основанной на применении разработанного авторами Универсального модуля промышленных дезинтеграторов/активаторов (патент РФ № 161751). Способ позволяет получить микродисперсную смесь вплоть до тонины в 50 мкм. В первый модуль подается исходный материал (портландит, гексанальные гидроалюминаты, гидромоносульфоалюминаты кальция, этtringит, щебень и кварцевый песок или металлургические шлаки) со средним размером частиц до 500 нм, размалывается элементами рабочего тела модуля (в виде цилиндров диаметром ~1-2 мм, длиной ~8-42 мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~4-5 мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный порошок, который домалывается до 10 нм ЭРТ (в виде игл диаметром ~0,8-1 мм при длине ~8-12 мм из той же стали); в третий модуль с такими же элементами рабочего тела, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нанопорошок и вода с температурой в пределах 1-30°C, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают однородную наносуспензию цемента в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь. Помол исходного материала осуществляется двумя идентичными блоками модулей с отличающимися диаметрами цилиндров рабочих тел вплоть до 10 нм; процесс получения наноцемента протекает (в третьем модуле, полностью идентичном второму) при температуре окружающей среды 1-30°C и атмосферном давлении. Получаемый наноцемент представляет собой однородную мелкодисперсную смесь с размером частиц не более 50 мкм вне зависимости от размеров частиц исходных компонентов.

B1

035762

035762

B1

Изобретение относится к новому нанотехнологическому промышленному способу изготовления наноцемента (НЦ), имеющего структуру валентных связей кремния как у углерода в алмазе с использованием нанотехнологической (НТ) цепочки из трех идентичных блоков с отличающимися размерами элементов рабочего тела (ЭРТ), основанной на применении разработанного авторами Универсального модуля промышленных дезинтеграторов/активаторов (патент РФ № 161751), позволяющей предварительно размолоть исходный материал (портландит, гексанаальные гидроалюминаты, гидромоносulfоалюминаты кальция, эттрингит, щебень и кварцевый песок или металлургические шлаки) до микродисперсной смеси вплоть до тонины в 50 мкм; далее домолоть данную смесь до тонины ~10 нм; приготовить из смеси наносuspензию; за счет уменьшения геометрического размера частиц структурообразующих элементов, при "затворении", между зернами структур такого размера образуется плотность энергии, которая обусловлена поверхностным натяжением.

Наноцемент согласно изобретению относится к цементам нового поколения по сравнению с портландцементом, что является международно признанным фактом под прежним его наименованием - "вяжущее низкой водопотребности".

Известен способ производства наноцемента, включающий совместное измельчение в пресс-валковой дробилке портландцементного клинкера, минеральной кремнеземистой добавки, содержащей SiO₂ не менее 30 мас.%, и гипсового камня, до фракционного состава, мас.%.: 15-25 мм - (10-15)%; 5-7 мм - (15-20)%; порошок - (60-75)%; гомогенизацию полученной смеси в смесителе с принудительным перемешиванием с последующей ее механохимической активацией в трехкамерной шаровой мельнице до удельной поверхности 300-900 м²/кг с введением в шаровую мельницу полимерного модификатора, содержащего нафталинсульфонат натрия не менее 60 мас.%, с формированием на зернах портландцемента сплошных нанооболочек - капсул толщиной 20-100 нм состава C₁₀H₇SO₃CaNa при следующем соотношении исходных компонентов, мас.%.: портландцементный клинкер - 30-90, гипсовый камень - 0,3-6,0, указанный модификатор - 0,5-2,0, указанная кремнеземистая добавка - остальное.

Изобретение также относится к составу наноцемента, полученного способом по п.1. Технический результат - повышение строительно-технических свойств цемента до классов (72,5-82,5), снижение его себестоимости, радикальное уменьшение удельных затрат топлива, выбросов NO_x, SO₂ и CO₂ (патент РФ № 2544355, 2013).

Недостатками этого способа являются технологически сложные операции (процесс перемалывания и активации в пресс-валковой дробилке и трехкамерной шаровой мельнице), требующие больших временных и энергозатрат, образование нанооболочек методом нанесения на более крупные частицы не позволяет им плотно прилегать за счет незначительного изменения геометрических форм самих частиц, оставляя микропустоты, уменьшая прочность материала.

Известен способ изготовления наноцемента на основе портландцементного клинкера и модификатора нафталинсульфонатов. Состав и способ могут быть использованы в цементной промышленности и строительной индустрии. Портландцементный клинкер (ПЦК) включает минеральные фазы - алит и белит (блочные микрокристаллы), алюминаты и алюмоферриты кальция, а частицы заключены в нанооболочки (капсулы) из нафталинсульфонатов толщиной 30-100 нм при удельной поверхности 400-600 м²/кг. В нафталинсульфонатах по изобретению молекулярная масса (ММ) нафталинсульфонатов в капсулах 600-800 Да. Поверх капсул расположен диффузный слой (Д-слой) из дросселированных при помолу нафталинсульфонатов с ММ (300-600) Да, а под капсулами - слой травленных минеральных фаз (ТМФ-слой) - результат контактного взаимодействия при наклеивании капсул кислотного характера на щелочную алитовую подложку. Толщина ТМФ-слоя 2-50 нм. Он включает наноблоки алита размерами 1-20 нм. Технический результат - повышение сохраняемости НЦ не менее 1 года без потерь прочности, водоредуцирующий фактор и защита цементного камня от карбонизации; ускорение роста прочности НЦ и бетона на его основе и повышение ее уровня на 3-4 класса против портландцемента. НЦ включает сульфатно-кальциевый компонент и минеральные добавки, как активные, так и наполнители. Способ изготовления НЦ - совместный помол указанных компонентов до достижения: а) полноты покрытия капсул Д-слоем по критерию минимальной степени агрегации частиц, определяемой по методу воздухопроницаемости; б) полноты покрытия ПК-компонента ТМФ-слоем по критерию двойного максимума на графике тепловыделения приготовленного из продукта помолу цементного теста в процессе схватывания в калориметре. Оба показателя интегральные и характеризуют готовность продукта (патент РФ № 2577340, 2013).

Недостатками этого способа являются формирование нанооболочки (капсул) поверх более крупных частиц без возможности корректировки размера самих частиц, что уменьшает возможную площадь контакта между частицами, при этом максимальная прочность зерен клинкера определяется как прочность самого слабого материала шихты вяжущего, как результат, использование энергии для связывания крупных частиц ПЦК не дает максимально возможного упрочнения смеси.

Технический результат нового нанотехнологического промышленного способа изготовления НЦ - получение качественной мелкодисперсной тонины с измененным геометрическим размером частиц структурообразующих элементов микроуровня со средним размером частиц намного меньше 50 мкм, в таком случае при "затворении" между зернами структур такого размера будет получена соответствующая плотность энергии, которая обусловлена поверхностным натяжением, при этом предельная толщина слоя

жидкости будет составлять: диаметр молекулы воды $d \sim 3 \times 10^{-8}$ см, при этом, если максимальна прочность зерен материала шихты вяжущего велика, то прочность материала определяется по формуле:

$$\frac{\sigma}{d} \approx \frac{75 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = 2.5 \cdot 10^9 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3} \sim 2.5 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} \quad (1)$$

А также упрощается технологический цикл производства и линии производственного оборудования за счет постепенного перемалывания в Универсальных модулях промышленных дезинтеграторов/активаторов (патент РФ № 161751).

Указанный технический результат достигается за счёт того, что по предполагаемому способу исходный материал (портландит, гексагональные гидроалюминаты, гидромносульфоалюминаты кальция, эттрингит) со средним размером частиц до 500 нм размалывается элементами рабочего тела (ЭРТ) модуля (в виде цилиндров диаметром $\sim 1-2$ мм, длиной $\sim 8-12$ мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром $\sim 4-5$ мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный порошок, который домалывается до 10 нм ЭРТ (в виде игл диаметром $\sim 0,8-1$ мм при длине $\sim 8-12$ мм из той же стали); в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нанопорошок и вода с температурой в пределах $1-30^\circ\text{C}$, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают однородную наносuspension цемента в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь.

Кристаллогидратные частицы портландита и гексагональных гидроалюминатов и гидромносульфоалюминатов кальция имеют средние размеры до 500 нм. Основной формой эттрингита в обычном цементном камне является игольчатая форма. При $\text{pH}=11-12$ длина игл составляет $1-2$ мкм, ширина $0,1-0,2$ мкм (средний размер 500 нм). При $\text{pH}=12-12,5$ образуется лучеобразный эттрингит со значительно более тонкими и короткими волокнами кристаллов. В пропаренном бетоне и бетоне, приготовленном с применением добавок - суперпластификаторов, эттрингит обычно не образуется. Дополнительное увеличение при получении электронно-микроскопических снимков с помощью ПЭВМ показало, что первичными устойчивыми образованиями гидросиликатного геля являются сферические частицы размером около 10 нм, которые формируют глобулярные образования размером около 50 нм. Из этих частиц образуются наблюдаемые в микроскоп пластинчатые, игольчатые, волокнистые, трубчатые образования. Сферическая форма и размеры наименьших структурных элементов гидросиликатного геля подтверждаются строением реакционного слоя из первичных гидросиликатов кальция, возникающего в первые секунды после контакта зерен с водой. С учетом выше изложенного авторами разработана схематическая многоуровневая модель структуры бетона, дающая наглядное представление о взаимодействиях между этими элементами. Значительный вклад в эти взаимодействия вносят электроповерхностные свойства структурных элементов бетона и обусловленные ими электроповерхностные взаимодействия. Действительно, если между элементами на субмикронном уровне действуют вышеозначенные поля, то в таком случае они могут и нести ответственность за плотность энергии связи в цементном камне, она будет определяться величиной плотности энергии электромагнитного поля, E , которая дана ниже в выражении (2):

$$w = \frac{E^2}{8 \cdot \pi} \quad (2)$$

Пример осуществления способа

Создается линия из трех последовательно сочлененных идентичных Универсальных модулей промышленных дезинтеграторов/активаторов. В первый модуль подается исходный кварцевый песок, который размалывается элементами рабочего тела модуля (в виде цилиндров диаметром $\sim 1-2$ мм, длиной $\sim 8-12$ мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~ 5 мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм. После этого полученный порошок поступает во второй модуль, где домалывается до 10 нм элементами рабочего тела (в виде игл диаметром $\sim 0,8-1$ мм при длине $\sim 8-12$ мм из той же стали). После этого нанопорошок поступает в третий модуль с такими же элементами рабочего тела, как и в предыдущем модуле, полученный нанопорошок смешивается с водой при оптимальной температуре в пределах от $1-30^\circ\text{C}$, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, образуют сначала однородную наносuspension цемента, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь.

При составлении шихты щелочных вяжущих добавка щелочи, соды или поташа должна составлять порядка 10% по весу в пересчете на Na_2O .

Для получения не растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения щелочные гидросиликаты и щелочноземельные низкоосновные гидроалюмосиликаты. Для получения плохо растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения щелочного щелочноземельные гидросиликаты и щелочноземельные алюминаты. Для получения мало растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения: щелочного щелочноземельные гидроалюмосиликаты и щелочноземельные гидросиликаты. Для получения хорошо растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения: щелочные гидроалюминаты и щелочные гидросиликаты. Данные особенности позволяют получать цементные смеси с заданными характеристиками и эксплуатационными условиями, носящими определенным временной характер.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Новый нанотехнологичный промышленный способ получения наноцемента, представляющий собой технологичную цепочку из трех последовательно сочлененных идентичных Универсальных модулей промышленных дезинтеграторов/активаторов, в котором в первый модуль подается исходный материал, представляющий собой портландит, гексаксальные гидроалюминаты, гидромоносульфалюминаты кальция, эттрингит, щебень и кварцевый песок или металлургические шлаки со средним размером частиц до 500 нм, где материал размалывают элементами рабочего тела модуля в виде цилиндров диаметром 1-2 мм, длиной 8-12 мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром 4-5 мм от шарикоподшипников вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный порошок, который домальвается до 10 нм элементами рабочего тела в виде игл диаметром 0,8-1 мм при длине 8-12 мм из той же стали; в третий модуль с такими же элементами рабочего тела, как и в предыдущем модуле, поступает полученный во втором модуле нанопорошок и вода с температурой в пределах 1-30°C, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают однородную наносuspension цемента в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что: процесс получения наноцемента протекает (в третьем модуле, полностью идентичном второму) при температуре окружающей среды 1-30°C и атмосферном давлении.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что получаемый наноцемент представляет собой однородную мелкодисперсную смесь с размером частиц не более 50 мкм вне зависимости от размеров частиц исходных компонентов.

