

Развитие технологии целитемента*

РЕФЕРАТ. В статье описаны свойства и основы технологии новых вяжущих материалов, получивших общее название «целитемент» (Celitement), разработанных компанией Celitement GmbH (ее главный акционер — Schwenk Zement KG) в сотрудничестве с Техническим университетом в Карлсруэ (Karlsruhe Institute of Technology, KIT), Германия. Приведена информация об освоении производства целитемента. Многие из связанных с этим задач решены в ходе предварительных лабораторных исследований и последующей эксплуатации опытно-промышленной установки по выпуску целитемента производительностью 100–200 кг/сут.

Ключевые слова: целитемент, гидросиликаты кальция, автоклавная обработка, активационный помол.

Keywords: Celitement, calcium hydrosilicates, the autoclave process, the activation grinding.

1. Целитемент

Целитемент — семейство новых гидравлических вяжущих материалов, которые разработаны основанной в 2009 году компанией Celitement GmbH в сотрудничестве с Техническим университетом в Карлсруэ (Karlsruhe Institute of Technology, KIT), Германия.*

В основе состава целитемента — гидросиликаты кальция, относящиеся к новой группе этого класса соединений. Проведенные исследования показывают, что свойства разновидностей целитемента можно регулировать в широких пределах, в частности, путем изменения состава исходной сырьевой смеси, например соотношения C/S. Использование в качестве сырьевых материалов широкого спектра различных природных силикатов либо, в качестве альтернативы, чистого кварцевого песка позволило производить разнообразные продукты. На их свойства влияют также режим помола, заданный тип распределения частиц по размерам и общая тонаина помола.

Для исследованных материалов характеристики гидратации, нарастание прочности и ее конечное значение изменялись в тех же пределах, что и для обычных цементов (проч-

ность на сжатие испытывавшихся растворов в 28-суточном возрасте достигала 80 Н/мм²). Первые испытания показали еще более высокую устойчивость целитемента к циклическому замораживанию-оттаиванию по сравнению с традиционными портландцементами. Показатели, характеризующие ползучесть (крип) и способность к усадке, для новых материалов также оказались лучше. Некоторые свойства растворов, изготовленных с использованием целитемента, указывают на значительно более высокий потенциал в отношении их долговечности. Это показано, например, в ходе первоначальных испытаний растворов на устойчивость к химическому воздействию.

Долговечность затвердевшего теста на основе целитемента значительна благодаря низким значениям капиллярной пористости и общего содержания кальция. Распределение диаметров пор в области их сужения для расстворной смеси с целитементом в возрасте всего 2 сут, определенное методом ртутной порометрии, имело максимум менее 10 нм. Для сравнения, аналогичный показатель в случае раствора с портландцементом CEM I 52,5 R в возрасте 28 сут (при стандартном хранении) превышал 10 нм. Эти результаты подтверждены данными на микрорентгенограммах, сделанных при анализе материала методом сканирующей электронной микроскопии.

То, что при гидратации целитемента образуется только фаза C—S—H, важно с точки зрения других факторов, которые определяют долговечность строительных изделий, изготовленных с использованием целитемента. Классические механизмы сульфатной коррозии не действуют, так как в материалах нет ни алюминатов, ни алюмоферритов, ни избытка CaO или Ca(OH)₂.

В целитемент не нужно добавлять сульфаты для регулирования гидратации и, следовательно, он практически не содержит SO₃. Это может быть преимуществом при его использовании в некоторых областях. Тепловыделение при гидратации целитемента низкое или очень низкое благодаря отсутствию фаз, которые в иных случаях (например, в обычном портландцементе — ordinary Portland cement, OPC) отвечают за высокое тепловыделение на ранних стадиях гидратации. Эта особенность целитемента может быть полезной при его использовании не только в массивных бетонных сооружениях, но и в составе сверхвысококачественных бетонов (ultra-high-performance concrete, UHPC) с очень высоким содержанием вяжущего.

Существует возможность варьирования цвета целитемента вплоть до белого, в зависимости от выбора исходных материалов. Если используется очень чистое сырье, можно получить целитемент с такой же белизной, как у классического белого цемента (более 90 %).

Поскольку прочность продуктов гидратации целитемента определяется той же составляющей, как и в случае OPC, т. е. фазой C—S—H, его потенциальное использование должно быть универсальным, как для обычных цементов. При выходе на рынок он может применяться при производстве разнообразной продукции — от специальных цементов и строительных растворов до железобетона и сборных строительных конструкций (на более поздних этапах). Буферная емкость поровой жидкости затвердевшего целитемента ниже, чем в случае OPC, из-за пониженного содержания Ca(OH)₂. Из-за этого существовали опасения по поводу возможности ускоренной коррозии железобетонных стальных

* Статья подготовлена автором на основе доклада, сделанного на 7-м международном конгрессе VDZ.

конструкций. Однако на практике высокая устойчивость к химическому воздействию определяется не только буферной емкостью, но и структурной плотностью бетона. Так, в УНРС буферная емкость сильно снижается из-за добавления реакционноспособного кремнезема, однако при этом бетон не теряет устойчивости, например, к карбонизации. Для других его свойств относительно низкое значение показателя pH поровой жидкости (около 11) может быть даже полезным. В тех областях применения бетона, где существует риск высолообразования, его устранению может благоприятствовать низкое соотношение C/S, поскольку малое количество CaO исключает возможность формирования карбонатов в ходе гидратации.

Использование стекловолокна или некоторых органических упрочняющих материалов в случае целитемента может быть менее проблематичным, чем в случае ОРС, для которого типичны высокие значения pH поровой жидкости. Так же как клинкер ОРС, целитемент можно смешивать с различными другими материалами. Например, добавление известняка к конечному продукту может в дальнейшем уменьшить выбросы CO₂ (по аналогии с тем, что в случае введения в портландцемент добавки известняка эти выбросы меньше, чем при использовании ОРС).

Готовность выйти с новым продуктом на рынок появляется только тогда, когда есть возможность предложить полноценный заменитель традиционного цемента. Однако необходимо также предложить существенные дополнительные преимущества, связанные с применением новинки в реальных жизненных условиях, так как очень хорошее соотношение цены и качества традиционного цемента представляет собой мощный рыночный барьер для любой альтернативной цементной системы.

Требуется, чтобы любой новый вяжущий материал можно было использовать таким же образом и в тех же областях, как это делается в строительной индустрии сейчас, на протяжении десятилетий. Для любой новой разработки в области «зеленых цементов» решающее значение имеет возможность ее использования потребителями в своем производстве с сохранением традиционных технологий и оборудования.

Это особенно верно для всех технологических операций, при выполнении которых важны реологические свойства целитемента и свойства, имеющие значение при его транспортировке, погрузке, хранении и разгрузке.

Поскольку теоретическая водопотребность целитемента значительно ниже, чем гидратирующихся клинкерных фаз, удобоукладываемость целитемента невозможно регулировать только путем добавления воды. Использование с этой целью поликарбоксилатных эфиров (polycarboxylic ethers, PCE) показало очень хорошие результаты. Оно обеспечивает очень высокую гибкость при корректировке реологических свойств цели-

темента, позволяющую достичь их значений, необходимых для применения во многих случаях в составе строительных, тампонажных растворов, бетонов и специальных строительных продуктов. Целитемент содержит только одну гидравлически активную фазу и, следовательно, регулировать его свойства при помощи добавок должно быть легче, чем свойства многофазных цементов.

2. Опытно-промышленное производство

В октябре 2011 года в Карлсруэ была запущена опытно-промышленная установка (ОПУ) по выпуску целитемента производительностью 100–200 кг/сут (рис.1). Это событие ознаменовало переход от лабораторных исследований к промышленному производству в большем объеме, требуемом для будущей оптимизации продукта и его апробации.

Производство целитемента осуществляется в два основных этапа:

- 1) гидротермальная обработка в автоклаве,
- 2) механоактивация.

После запуска ОПУ внимание было сосредоточено в первую очередь на разработке автоклавного процесса. На этом этапе производится промежуточный продукт, который в дальнейшем будет подвержен активационному измельчению. Именно во время активационного измельчения образуются гидросиликаты кальция, составляющие целитемент. Результаты, полученные в ходе лабораторных исследований, в значительной мере способствовали быстрому запуску и оптимизации автоклавного процесса на ОПУ. Этот этап был сразу же оптимизирован и доведен до выпуска полупродукта с требуемым составом и активностью в полностью автоматическом режиме.

Что касается этапа активационного помола, то поиск подходящего оборудования и получение необходимых сведений по его эксплуатации оказались значительно более трудоемкими. «Идеальное» оборудование, позволяющее осуществить активационный помол данного материала, пока отсутствует

на рынке. Потребовались сложные эксперименты с различными типами мельниц, чтобы определить наиболее подходящий вариант для использования на ОПУ. В конце концов был найден компромисс между доступностью, производительностью и эксплуатационной гибкостью в виде выбора вибрирующей трубной мельницы. В июле 2013 года на пилотном заводе заработала установка активационного измельчения требуемой производительности.

Далее обсуждаются проблемы и результаты, имеющие значение для перевода технологии на промышленный уровень.

3. Технологический процесс

С точки зрения управления процессом производство целитемента можно разбить на четыре основных производственных этапа:

- подготовка сырья и производство подходящей для автоклава «сырьевой муки»;
- автоклавный процесс, в результате которого образуются неактивные промежуточные гидросиликаты;
- активационный помол этих автоклавных полупродуктов совместно с силикатами;
- контроль конечного продукта (целитемента) и его выгрузка после активационного помола.

В принципе эти этапы можно сравнить с процессом производства обычного цемента. Однако есть принципиальные различия, которые рассмотрены ниже.

4. Переработка сырья и подготовка сырьевой муки

Одним из преимуществ целитемента является то, что для его производства используется то же самое вполне доступное сырье, что и для производства обычного цемента. Так как целитемент представляет собой гидросиликат кальция, для его производства требуется сырье, содержащее кальций и кремний, как и для обычного производства клинкера и цемента. В рамках ОПУ в основном использовались коммерчески доступная гашеная известь



Рис.1. Здание опытно-промышленной установки по производству целитемента



Рис. 2. Лабораторный автоклав



Рис. 3. Автоклавное отделение ОПУ



Рис. 4. Автоклав ОПУ

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, негашеная известь CaO и кварцевый песок SiO_2 . Из этих материалов изготавливалась сырьевая мука с требуемым соотношением C/S и определенной химической активностью путем автоклавной обработки в определенном режиме. Однако для любого крупномасштабного производства нужно использовать местное сырье, поэтому требуется оценить пригодность сырья из карьеров различных цементных заводов. Хотя обычное производство клинкера имеет ряд недостатков по сравнению с производством целитемента, особенно в отношении общих затрат энергии и требуемых значений температуры, высокие температуры во вращающихся печах являются преимуществом в другом отношении. Практически при любом минералогическом составе сырья высокотемпературный процесс разрушает сырьевые компоненты и перестраивает их в известные клинкерные фазы. По этой причине применение химического анализа (рентгенофлуоресцентного анализа) обычно является достаточным для контроля качества сырья и сырьевой муки для производства клинкера.

Однако в случае автоклавной технологии целитемента этого недостаточно.

При температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении около $10\text{--}15$ атм кварцевый песок и известь с количественным выходом превращаются в требуемые промежуточные гидросиликаты кальция, такие как $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Однако эти условия не обеспечивают необходимые превращения большинства примесных минеральных фаз, которые присутствуют в сырьевых материалах, используемых в цементной промышленности. Чтобы обеспечить требуемое соотношение C/S в полупродукте автоклавного синтеза, недостаточно выполнить только рентгенофлуоресцентный химический анализ сырьевых компонентов. В дополнение к этому необходимо установить их минералогический состав и иметь представление о превращениях всех минералов в условиях автоклавного процесса.

Таким образом, подбор и расчет состава сырьевой муки для автоклавной технологии сложнее, чем в случае производства клинкера. Необходимо разработать новый принцип расчета сырьевой смеси, учитывающий минеральный состав и активность всех компонентов, участвующих в автоклавном процессе. Кроме того, как и в случае с сырьевой мукой для клинкерного производства, активность и скорость превращения компонентов сырьевой муки для автоклавной технологии также зависят от размера их частиц. Поэтому определение подходящей для автоклава тонины помола сырьевой муки и влияния тонины на ее общую химическую активность — один из ключевых моментов в производстве целитемента.

4.1. Современное состояние. Различные источники потенциального сырья (содержащие основные компоненты CaO и SiO_2) были проверены с помощью разнообразных экспериментов — сначала в автоклаве среднего размера КНУРА (рис. 2), а затем в автоклаве ОПУ (рис. 3, 4). Получены представления об активности и роли многих основных и побочных фаз, различных микропримесей, присутствующих в сырье, пригодном для производства целитемента, спроектированы различные сырьевые смеси. Установлены фазовые превращения, не приводящие к образованию требуемых силикатов кальция. С учетом этих поправок можно рассчитать состав сырьевой муки.

5. Автоклавный процесс

По сравнению с очень маленькими лабораторными автоклавами, используемыми вначале, применение автоклава ОПУ увеличивает масштаб производства на 2 порядка. Тем не менее удалось настроить необходимые параметры процесса в большом автоклаве таким образом, чтобы получить материал с теми же свойствами, что и в лабораторных экспериментах. Таким образом, уже вскоре после запуска ОПУ были получены качественные продукты автоклавной технологии, произведенные как «мокрым» (в растворе), так и «сухим» (в условиях воздействия пара) способами.

Тем не менее были необходимы еще некоторые эксперименты и оптимизация для решения следующих задач:

- оптимизация выхода продукта для обоих типов автоклавной обработки (влажной/сухой);
- сокращение времени синтеза в условиях автоклава (времени пребывания в нем) для различных типов автоклавной сырьевой муки;
- оптимизация химической активности автоклавных продуктов с целью получить хорошие результаты после активационного измельчения;
- определение наиболее важных свойств, подлежащих контролю во время автоклавного процесса для обеспечения качества конечного продукта;

- максимизация и контроль соотношения кристаллических и аморфных фаз в автоклавном продукте;
- разработка соответствующих механизмов контроля за процессом и определение подходящих параметров (температуры, давления и т. д.) для полной автоматизации автоклавного процесса.

5.1. Современное состояние. С момента запуска ОПУ все эти ключевые моменты успешно преодолены. Синтез «сухим» и «влажным» способами к настоящему времени полностью автоматизирован.

Успешно апробированы различные виды сырьевой муки.

Найдены параметры контроля работы автоклава, подходящие для различных видов сырья.

Автоклавный процесс доказал свою надежность и стабильность, при этом имеется еще некоторый дополнительный потенциал для оптимизации таких характеристик, как время пребывания в автоклаве, выход автоклавного продукта и соотношение между содержанием в нем кристаллических и аморфных фаз.

Некоторые новые возможности аналитической техники, такие как анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при помощи прибора, встроенного непосредственно в технологическую линию, для контроля за автоклавным процессом или определения характеристик промежуточного и конечного продуктов, пока находятся в стадии освоения. Результаты позволяют предположить, что соответствующие технологии контроля будут доступны к моменту полномасштабного запуска.

6. Активационное измельчение

Активационный помол является самой важной стадией в производстве целитемента. Именно на этом этапе разрушаются водородные связи, которые стабилизировали автоклавный полупродукт и были причиной его гидравлической неактивности. Это происходит в результате так называемой «трибохимической» реакции на поверхности частиц в ходе измельчения совместно с другими силикатами. Именно так образуются новые гидросиликаты кальция, собственно и представляющие собой целитемент. Таким образом, важной задачей при проектировании ОПУ был выбор наиболее подходящего оборудования для измельчения особого типа. Основной принцип здесь — возможность растереть очень мелкий порошок на зернах несколько более грубого порошка. Традиционное оборудование не очень подходит для этих целей. Доступное помольное оборудование обычно предназначено для уменьшения размера частиц, что не является необходимым для активационного помола.

Существуют по крайней мере четыре основных вида воздействий на частицы при истирании на обычном помольном оборудо-

вании: давление, сдвиг, удар и срез. Кроме того, можно определить по крайней мере шесть различных факторов успешного активационного помола. Среди них важнейшие — время контакта, общая химическая активность и свободная реакционная поверхность. Также нужно учитывать общую механическую нагрузку, тепловой баланс и давление пара в мельнице. Кроме того, нужно определить виды силикатов, обладающие структурой поверхности, наиболее подходящей для активационного помола. Проверка различных сочетаний автоклавных продуктов с разнообразными силикатами на большом числе доступных помольных систем оказалась весьма трудоемкой. Так как силикатные фазы в ходе активационного помола выполняют несколько функций, выбор нужного сочетания был предметом специального исследования. Далее следовало проработать следующие вопросы:

- достижение подходящего распределения частиц по размерам для этого нового типа помола и его контроль (при этом принципы формирования распределения частиц по размерам при обычном и активационном помоле различны);
- определение оптимального соотношения между количеством автоклавного продукта и силиката, используемого для активационного помола. Наилучшие результаты были достигнуты при соотношении 50 : 50. Однако в зависимости от активности и изначального распределения частиц по размерам обоих материалов возможны и другие соотношения;
- постоянный контроль и управление условиями протекания процесса в мельнице (среда, температура, давление);
- адаптация или развитие подходящих технологий разделения и классификации конечного продукта;

- установление оптимальной продолжительности активационного помола.

6.1. Современное состояние. Найти оптимальное трибохимическое оборудование для активационного помола на рынке не удалось. Были испытаны различные, в большей или меньшей степени перспективные, способы помола. Некоторые совсем не подошли для активационного помола, у других были определенные преимущества, но от них пришлось отказаться по различным причинам. Работа пока продолжается.

Активационный помол представляет собой во многих отношениях гораздо более сложный процесс, чем простое истирание. Так как конечный продукт (целитемент) содержит структурную воду, которую можно потерять при неблагоприятных условиях протекания процесса, например в условиях высоких температур, любой фактор, влияющий на содержание воды, является ключевым и подлежит постоянному мониторингу и контролю.

Из всех коммерчески доступных помольных систем в конечном итоге была выбрана вибрирующая трубная мельница (рис. 5) как компромиссный вариант с точки зрения наилучшей истирающей способности, пригодности для активации, варибельности параметров помола и возможности контролировать эксперимент.

Можно было избрать альтернативный способ действий — заняться разработкой специального оборудования для активации целитемента. Однако принимая во внимание результаты, уже полученные при использовании вибрирующей трубной мельницы, разработку специального активационного оборудования отложили. Было решено, что на данном этапе важнее быстро получить целитемент в больших количествах и работать над оптимизацией продукта, чем сконцентрироваться на разработке специального оборудования.



Рис. 5. Вибрирующая трубная мельница ОПУ



Рис. 6. Отделение активационного помола ОПУ

Большой потенциал для оптимизации все еще остается, поскольку принципы активационного помола в вибрирующей трубной мельнице сильно отличаются от принципов работы других мельниц, например шаровой или вертикальной. Нужно определить самые важные параметры и оптимизировать множество факторов для производства целитемента в мельнице этого типа. Об этом особом процессе пока еще мало известно.

Производство различных типов целитемента с заданной производительностью (около 100–200 кг/сут) стало возможным с июля 2013 года (рис. 6).

7. Производство и контроль продукции – проблемы анализа

В то время как фазы, составляющие обычный портландцемент, по большей части кристаллические и хорошо идентифицируемые, сама природа целитемента, когда аморфный продукт взаимодействия в виде тонкого слоя распределяется на кристаллических или некристаллических силикатах, создает проблему для контроля качества. Методы анализа, применяемые в обычном цементном производстве, такие как рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый, имеют в данном случае лишь ограниченное значение. Заключение о том, обладает ли автоклавный полупродукт или конечный активированный продукт требуемыми свойствами, должно приниматься на месте — во время получения продукта или сразу после этого.

Для достижения этой цели применили комбинацию аналитических методов — от ИК и КР спектроскопии до термографического и рентгенофазового анализов. Чтобы получить необходимые калибровочные кривые, нужно корректно охарактеризовать большое число образцов, иногда с помощью наиболее передовых технических приемов, доступных лишь в КИТ.

7.1. Современное состояние. Большинство фаз, присутствующих в полупродуктах или конечных продуктах, уже определены, классифицированы и могут использоваться для отладки новой технологии. Помимо предварительных работ по определению аналитических особенностей процесса были применены базовые аналитические методы для лучшего понимания и подтверждения основ производства целитемента. Кроме криомикроскопических снимков гидратированного целитемента, которые демонстрируют фазу C—S—H, образовавшуюся из гидросиликатов кальция на поверхности силикатного зерна, впервые получены снимки целитемента с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Они прекрасно демонстрируют строение частиц целитемента по типу «оболочка-ядро». С помощью дифракции электронов впервые получены снимки индивидуальных частиц кварца, покрытых слоем аморфных гидросиликатов кальция.

8. Свойства продукта

Количество продукта, полученного за время лабораторных экспериментов до стадии активационного помола, было недостаточным для полноценной оптимизации основных параметров продукта, таких как распределение частиц по размерам. Довольно много материала потеряно при апробации оборудования для его классификации. Только с переходом стадии активационного помола на уровень ОПУ выполнена первая оптимизация по размерам частиц конечного продукта и полупродукта. Несмотря на многочисленные просьбы заинтересованных третьих сторон, образцы материалов никому предоставлены не были по юридическим соображениям и из-за ограниченного количества продукта.

9. Первый промышленный завод

Следующим шагом к освоению производства целитемента является сооружение первого промышленного завода. Параллельно с апробацией на уровне ОПУ компания SCHWENK Zement начала собирать сведения о процессах, оборудовании и материалах, необходимых в данной технологии, выбирать возможных поставщиков и начала переговоры о первом промышленном предприятии. Это требует некоторого времени, так как нет никаких данных о процессе такого рода. Инжиниринговые компании, известные в цементной промышленности, не имеют опыта работы с этой новой технологией. Можно сказать, что запуск промышленного производства целитемента является проблемой. Хотя знание и опыт в использовании большей части видов оборудования и отдельных узлов уже накоплены, их перевод на промышленные рельсы достаточно сложен. Изначально планировалось подготовить производство на заводе промышленного масштаба ориентировочно в 2015–2016 годах, сейчас ввод в эксплуатацию перенесен на 2016–2017 годы. Проблема активационного помола в промышленном масштабе требует большего времени для решения, чем ожидалось.

10. Заключение

За время, прошедшее с момента запуска ОПУ, достигнут значительный прогресс. Три из четырех основных стадий технологического процесса производства целитемента уже полностью поддаются контролю. Увеличение масштаба стадии активационного измельчения оказалось и с технической, и научной точки зрения более сложным, чем ожидалось. Выбор вибрационной трубной мельницы стал компромиссом между возможностями существующих технологий и требованиями к трибохимическому реактору для получения целитемента в условиях пилотного производства. Первые партии конечного продукта сейчас проходят испытания.