



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112149** (13) **C2**

(51) МПК (2016.01)

C04B 7/345 (2006.01)**C04B 28/04** (2006.01)**C04B 40/00**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2015 12261	(72) Винахідник(и):	Буллерян Франк (DE), Бен Хаха Мохсен (DE), Шпенцер Ніколас (DE), Ітул Анка (DE), Шмітт Дірк (DE)
(22) Дата подання заявки:	07.05.2014	(73) Власник(и):	ГАЙДЕЛЬБЕРГЦЕМЕНТ АГ, Berliner Str. 6, 69120 Heidelberg, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.07.2016	(74) Представник:	Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	13002496.1, 13005291.3, 13005528.8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2007017142 A2, 15.02.2007 EP 2243754 A1, 27.10.2010 EP 1719741 A1, 08.11.2006
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11.05.2013, 11.11.2013, 28.11.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP, EP, EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.02.2016, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.07.2016, Бюл.№ 14		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2014/001214, 07.05.2014		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МАГНІЙСИЛІКАТ-БЕЛІТ-КАЛЬЦІЙАЛЮМІНАТНОГО ЦЕМЕНТУ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу одержання зв'язувального засобу, що включає наведені далі стадії:

а) виготовлення вихідного матеріалу, в якому молярне співвідношення $(Ca+Mg)/(Si+Al+Fe)$ становить від 1,0 до 3,5, молярне співвідношення Ca/Mg становить від 0,1 до 100 і молярне співвідношення Al/Si становить від 100 до 0,1, причому при визначенні цих співвідношень не враховують ті компоненти, які є інертними при гідротермальній обробці в автоклаві, із сировинних матеріалів,

б) змішування сировинних матеріалів,

с) обробка одержаної на стадії б) суміші вихідних матеріалів в автоклаві при температурі від 100 до 300 °C і тривалості обробки від 0,1 до 24 годин, причому співвідношення вода/тверда речовина становить від 0,1 до 100,

д) термообробка одержаного на стадії с) проміжного продукту при температурі від 350 до 600 °C, причому швидкість нагрівання становить 10-6000 °C/хв., а тривалість обробки становить 0,01-600 хвилин.

Винахід стосується також одержаного таким способом зв'язувального засобу, а також його застосування.

UA 112149 C2

Винахід стосується способу одержання зв'язувального засобу для будівельних матеріалів, таких як бетон, будівельний розчин або штукатурка, та одержаного цим способом зв'язувального засобу, а також його застосування.

Цемент як гідралічний зв'язувальний засіб є важливим промисловим продуктом, суттєвим компонентом якого є портландцементний клінкер. Цей клінкер одержують шляхом спікання суміші вапна, піску, глини і коригуючих добавок при температурі близько 1450 °C. Після завершення високотемпературної реакції суміш складається з наведених далі фаз, що містять сторонні оксиди: аліт (Ca_3SiO_5 , умовне позначення C_3S), беліт (Ca_2SiO_4 , умовне позначення C_2S), алюмінат ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, умовне позначення C_2A) і ферит ($\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, умовне позначення C_4AF). При цьому беліт в основному перебуває в формі β -поліморфу. Цю фазу вважають відносно інертною, яка мало впливає на міцність на ранніх стадіях твердіння.

Гідралічна реактивність характеризує реакцію зв'язувального засобу з водою із утворенням твердого матеріалу. На відміну від аліту, гідратація беліту триває повільно протягом багатьох місяців і років.

Відомо, що здатність беліту реагувати з водою можна поліпшити шляхом механічно-хімічної активації (DD 138197 A1), швидкого охолодження після завершення процесу випалювання (DD 138197 A1 та DE 3414196 A1), а також вбудовування сторонніх оксидів (US 5509962 A та DE 3414196 A1). Крім цього, поряд із β -варіантом беліту відомі інші поліморфи, які мають кращу (α , $\alpha'\text{H}$, $\alpha'\text{L}$ та χ) або гіршу (γ) реактивність.

Із публікації Н. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda, [alpha]-Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration, J. Am. Ceram. Soc. 76, стор. 1707-1712, 1993 відомий спосіб одержання α -гідрату дикальційсилікату ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) при температурі 200 °C шляхом двогодинної гідротермальної обробки паленого вапна (CaO) і кремнієвої кислоти для лабораторного синтезу (ступінь чистоти ч.д.а.). У діапазоні температур 390-490 °C відбувається перетворення $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ на різні модифікації C_2S , які в процесі подальшого нагрівання до температури 920-960 °C переходять у фазу $\alpha'\text{L}$ і при охолодженні утворюють $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Недоліком цього є високий вміст реакційно інертного $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

У публікації DE 10 2009 018 632 описаний спосіб одержання белітовмісного зв'язувального засобу, в якому проміжний продукт, який був одержаний при температурі 120-250 °C шляхом гідротермальної обробки вихідного матеріалу із молярним співвідношенням $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ від 1,5 до 2,5, піддавали реакційному перемелюванню при температурі 100-200 °C протягом часу від 5 до 30 хвилин. Недоліком цього є те, що стадія реакційного перемелювання є енергетично неефективною. Крім цього, досягти достатньої міцності при стисненні після затвердіння можна лише при додаванні флюсів.

У публікації DE 10 2005 037 771 описаний спосіб одержання белітового цементу, в якому α -гідрат дикальційсилікату ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) при температурі 100-300 °C одержують шляхом гідротермальної обробки вихідного матеріалу, що містить CaO та SiO_2 у молярному співвідношенні Ca/Si , що становить 1,5-2,5. У діапазоні температур від 500 до 1000 °C $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ перетворюють на гідралічно реактивні модифікації C_2S (белітовий цемент). Недоліком цього є те, що процес випалювання необхідно здійснювати при порівняно високій температурі (понад 500 °C). Ці високі температури спричиняють зниження реактивності зв'язувального засобу.

У публікації Jiang et al., "Hydrothermal Processing of New Fly Ash Cement", Ceramic Bulletin, 71, 1992, стор. 642-647 описане перетворення леткої золи і CaO на C_2S і C_{12}A_7 шляхом гідротермальної обробки (протягом 4 годин при температурі 200 °C) і кальцинації при температурі від 500 до 900 °C. Висока температура при кальцинації негативно впливає на реактивність продукту. Окрім цього, необхідно здійснювати попередню десятигодинну обробку при температурі 80 °C.

У не опублікованій попередньо європейській заявці EP 12004620.6 описаний спосіб одержання зв'язувального засобу, який включає наведені далі стадії:

а) виготовлення вихідного матеріалу, що має молярне співвідношення Ca/Si від 1,5 до 2,5, при визначенні якого не враховують ті компоненти, які є інертними при гідротермальній обробці в автоклаві, з сировинних матеріалів,

б) змішування сировинних матеріалів,

с) гідротермальна обробка одержаної на стадії б) суміші вихідних матеріалів в автоклаві при температурі від 100 до 300 °C і тривалості обробки від 0,1 до 24 годин, причому співвідношення вода/тверда речовина становить від 0,1 до 100,

д) термообробка одержаного на стадії с) проміжного продукту при температурі від 350 до 495 °C, причому швидкість нагрівання становить 10-6000 °C/хв., а тривалість обробки становить 0,01-600 хв.,

причому в процесі змішування і/або на наступних стадіях додають від 0,1 до 30 мас. % додаткових елементів та/або оксидів.

Згідно з публікацією Pimraksa et al., "Synthesis of belite cement from lignite fly ash", Ceram. Int. 35 (2009), стор. 2415-2425 летка зола є придатною до застосування як едукт для одержання белітового цементу шляхом гідротермальної обробки і кальцинації. Гідротермальну обробку здійснюють при температурі 130 °C переважно в присутності NaOH для утворення лужних умов. Продукти гідротермальної обробки потім кальцинують при температурі від 750 до 950 °C протягом 30 хвилин, причому швидкість нагрівання становить 8 °C/хв. до температури 600 °C, а потім 4 °C/хв. Як продукт вказано C_2S (β і α) та $C_{12}A_7$.

У більшості вищеописаних пропозицій використовують високоякісні сировинні матеріали. Крім цього, переважно необхідним є здійснення кальцинації при все ще дуже високій температурі і/або активізація сировинних матеріалів/проміжних продуктів шляхом реакційного перемелювання, яке потребує великих витрат енергії.

Тому задачею винаходу було розроблення способу одержання зв'язувальних засобів, який дозволяє досягти підвищення реактивності зв'язувального засобу для виробництва активних цементів. Завдяки цьому має бути також досягнуто значне зменшення емісії діоксиду вуглецю порівняно з традиційними портландцементами з високим вмістом аліту. Крім цього, метою є також економія високоцінних природних сировинних матеріалів, тобто необхідно забезпечити можливість їх принаймні часткової, переважно повної заміни вторинними сировинними матеріалами.

Неочікувано було виявлено, що при використанні сировинних матеріалів, які поряд із Ca і Si містять також Mg і Al, а також можуть містити Fe, після гідротермальної обробки і наступної термообробки при температурі в діапазоні від 350 до максимум 600 °C, ідеально при температурі нижче 500 °C, можна одержувати зв'язувальні засоби з дуже високою реактивністю.

Тому задачу винаходу вирішено в способі одержання зв'язувального засобу, який включає наведені далі стадії:

а) виготовлення вихідного матеріалу з сировинних матеріалів, що містять CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 або інші сполуки цих елементів і мають молярне співвідношення $(Ca+Mg)/(Si+Al+Fe)$ від 1 до 3,5, молярне співвідношення $Ca:Mg$ від 0,1 до 100 і молярне співвідношення $(Al+Fe)/Si$ від 100 до 0,1, причому при визначенні співвідношень не враховують ті компоненти, які залишаються інертними при гідротермальній обробці в автоклаві,

б) змішування сировинних матеріалів,

с) гідротермальна обробка одержаної на стадії б) суміші вихідних матеріалів в автоклаві при температурі від 100 до 300 °C і тривалості обробки від 0,1 до 24 годин, причому співвідношення вода/тверда речовина становить від 0,1 до 100,

д) термообробка одержаного на стадії с) проміжного продукту при температурі від 350 до 600 °C, причому швидкість нагрівання становить 10-6000 °C/хв., а тривалість обробки становить 0,01-600 хв.

Переважно в процесі змішування на стадії б) і/або на наступних стадіях можна додавати від 0,1 до 30 мас. % додаткових елементів і/або оксидів.

Згідно з відповідним винаходом молярне співвідношення між сумарною кількістю кальцію і магнію та сумарною кількістю кремнію, алюмінію і заліза має становити від 1,0 до 3,5, переважно від 1,5 до 2,5, особливо переважно близько 2. Співвідношення між кальцієм і магнієм становить від 0,1 до 100, переважно від 0,2 до 20, переважно від 0,5 до 5. Співвідношення між сумарною кількістю алюмінію і заліза та кремнію становить від 0,01 до 100. Для забезпечення високого вмісту алюмінію переважним є співвідношення між сумарною кількістю алюмінію і залізо та кремнію від 100 до 10, для забезпечення середнього вмісту алюмінію – від 1 до 20 і для забезпечення низького вмісту алюмінію – від 0,01 до 2. При визначенні цих співвідношень не враховують ті сполуки, які є інертними в даному способі одержання.

Як вихідний матеріал можуть бути використані первинні і/або вторинні сировинні матеріали. У переважній формі виконання винаходу як сировину для вихідних матеріалів використовують кварц, пісок або щебінь, старий бетон і летку золу. Бажане співвідношення $(Ca+Mg)/(Si+Al+Fe)$ -, Ca/Mg - чи Al/Si може бути вже забезпечене залежно від використовуваної сировини; якщо бажане співвідношення Ca/Si не забезпечується, перед подальшою обробкою шляхом зміни хімічного складу матеріалів за рахунок додавання інших реагентів, таких як тверді матеріали, що містять Ca, Mg, Al, Fe або Si, для встановлення необхідного співвідношення $(Ca+Mg):(Si+Al+Fe)$ від 1 до 3,5, бажаного співвідношення $Ca:Mg$ від 0,1 до 100 чи бажаного співвідношення $Al+Fe:Si$ від 100 до 0,1. Для підвищення вмісту Ca придатними є, наприклад але не виключно, портландит $Ca(OH)_2$ або випалене вапно, золи з високим хімічним вмістом CaO і/або вільного вапна, цементний клінкер, а також гранульований доменний шлак. Для

підвищення вмісту Mg придатним є, наприклад, випалений (при температурі понад 500 °C) доломіт. Для підвищення вмісту Al добре придатні насичені алюмінієм леткі золи, а також глина, наприклад кальцинована глина, боксит, вміщуючі алюміній відходи/побічні продукти і залишки.

Як правило оптимізують, розмір частинок і гранулометричний склад сировинних матеріалів.

5 Придатними для цього є різні методи механічної або термічної обробки, причому термічна обробка може також сприяти поліпшенню/оптимізації (хімічного) мінералогічного складу. Прикладами такої обробки є випалювання вуглецю (наприклад із золи) або перетворення нереактивних фаз на більш реактивні сполуки, наприклад SiO_2 або C_2AS на C_2S , що також може сприяти поліпшенню перетворення в процесі автоклавування.

10 У переважній формі виконання винаходу вибирають або шляхом переробки одержують вихідний матеріал, розмір найбільших частинок якого не перевищує 0,1 мм. Для цього використовують зокрема дрібніші гранулометричні фракції цементовмісних зв'язувальних засобів у таких будівельних матеріалах, як старі бетони і цементи. Дрібніший вихідний матеріал є переважним із урахуванням як швидкості перетворення, так і витрат на перемелювання готового цементу. При використанні відповідно дрібного вихідного матеріалу перемелювання після гідротермальної і термообробки може виявитися зайвим. Перемелювання одержаного цементу у більшості випадків є непотрібним чи обмежується досягненням звичайної тонкості помелу. "Активізує" інтенсивне перемелювання не є потрібним і переважно не здійснюється.

На стадії b) змішування сировинних матеріалів або на наступних стадіях технологічного процесу переважно додають додаткові елементи або оксиди в кількості від 0,1 до 30 мас. %. Натрій, калій, бор, сірка, фосфор або їх комбінації є такими переважними додатковими елементами/оксидами, які також в цілому називають сторонніми оксидами. Придатними для цього є солі і/або гідроксиди лужних та/або лужноземельних металів, наприклад, але не виключно, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , MgSO_4 , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$, $\text{Al}(\text{HCOO})_3$, і суміші двох, трьох або більше цих сполук. У переважній формі виконання винаходу суміш вихідних матеріалів має молярне співвідношення P/Si близько 0,05 і/або S/Si близько 0,05, і/або Ca/K близько 0,05.

30 Суміш сировинних матеріалів, необов'язково піддану описаній вище попередній обробці, в разі необхідності можна змішувати із зародками кристалізації, які містять, наприклад, гідрати силікату кальцію, портландцементний клінкер, гранульований доменний шлак, силікати магнію, кальцій-сульфаталюмінат(білітовий) цемент, рідке (розчинне) скло, скляний порошок тощо. тобто вводити в неї затравку. При цьому реакцію можна прискорювати шляхом введення затравки в формі 0,01-30 мас. % зародків кристалізації, зокрема різних сполук, що містять різні силікати кальцію і гідрати силікату кальцію, зокрема $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, авфіліту, кальцієвого хондриту, $\alpha\text{-}$ і $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, та інших сполук.

Одержану суміш сировинних матеріалів, в яку, як описано вище, необов'язково може бути введена затравка, потім на стадії c) піддають гідротермальній обробці в автоклаві при температурі від 100 до 300 °C, переважно від 150 °C до 250 °C. При цьому переважно вибирають співвідношення вода/тверда речовина від 0,1 до 100, переважно від 2 до 20. Тривалість обробки становить від 0,1 до 24 годин, переважно від 1 до 16 годин.

45 Суміш сировинних матеріалів можна піддавати випалюванню на додатковій попередній стадії. Ця стадія є особливо переважною при використанні як сировини побічних продуктів промислового виробництва або відносно мало реактивних чи грубих матеріалів. Придатною для здійснення цього є температура в діапазоні від 350 до 1400 °C, переважно від 750 до 1100 °C. Тривалість випалювання становить 0,1-6 годин, переважно близько однієї години. Перевагою випалювання сировини є те, що це дозволяє цілеспрямовано робити корисними речовини, які в іншому випадку майже чи взагалі не є придатними для використання (наприклад кристалічні золи, вапняк, доломіт і шлаки тощо). При цьому можна оптимізувати хімічний склад перемеленої сировини перед випалюванням клінкеру, що забезпечує можливість поліпшення/збільшення оброблюваності в автоклаві. Крім цього, іншою перевагою є також те, що можна цілеспрямовано одержувати реактивні фази (наприклад алюмінати кальцію і/або магнію, силікати кальцію і/або магнію, ферити і оксиди кальцію і/або магнію), які містять продукти після стадій c) і d) із особливо високим вмістом $x\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, C_{12}A_7 , силікати Mg, MgO і/або принаймні одну реактивну, рентгеноаморфну фазу, і/або низькокристалічної фази. Перевага використання біліту як сировини для процесу автоклавування полягає в поліпшенні фазового складу кінцевого зв'язувального засобу порівняно з невипаленою сировиною.

60 Як принаймні один із компонентів сировини для попередньої стадії випалювання клінкеру або переважно безпосередньо для стадії автоклавування можна використовувати "пічне" або

"гаряче борошно". Перевага полягає в тому, що цей матеріал більшою мірою вже знекислений, завдяки чому можна економити витрати на енергію та додаткове оснащення. Додатково це дозволяє реалізувати внутрішньозаводські технологічні рішення, оскільки потоки і кількість відведеного тепла можна цілеспрямовано використовувати для процесів автоклавування і термообробки.

Продукт, одержаний шляхом змішування і в разі необхідності випалювання сировинних матеріалів, згідно зі стадією с) перетворюють шляхом гідротермальної обробки на проміжний продукт, що містить принаймні гідрат силікату кальцію або гідрат алюмінату кальцію, або гідрат алюмосилікату кальцію, або гідрат силікату магнію, або гідрат силікату кальцію і магнію, або гідрат силікату магнію (алюмінію, заліза), або силікат магнію (кальцію, алюмінію, заліза) і необов'язково додаткові сполуки. Це здійснюють в автоклаві при температурі від 100 до 300 °C протягом часу від 0,1 до 24 годин, причому співвідношення вода/тверда речовина становить від 0,1 до 100.

Проміжний продукт, одержаний на стадії с), містить принаймні один, зазвичай кілька вказаних гідратів чи алюмінатів силікату кальцію і/або магнію, в типовому випадку:

- від 0,01 до 80 мас. % α -C₂SH, різні форми C-S-H, включаючи делаїт і частково карбонатизовані фази C-S-H, а також їх аморфні та низькокристалічні фази,

- від 0,01 до 80 мас. % катойту, Si-катойту, Fe-катойту, також у формі моно- і гемікарбонатів, а також аморфних і низькокристалічних фаз,

- 0,01 до 80 мас. % силікатів, гідратів силікатів магнію (кальцію, алюмінію, заліза), а також їх аморфних і низькокристалічних фаз,

- від 0,01 до 80 мас. % силікатів і гідратів силікатів алюмінію і/або заліза, а також їх аморфних і низькокристалічних фаз,

- мікрокомпоненти і побічні компоненти, такі як оксиди і гідроксиди алюмінію/заліза, C₂AS, CH, MgCO₃, Mg(OH)₂, кварц і кальцит.

Стосовно аморфних і низькокристалічних фаз в загальному випадку йдеться про попередники кристалічних фаз, наприклад силікати кальцію (беліт), алюмінати кальцію (моноалюмінат кальцію, масеніт), силікати магнію (алюмінію, заліза) (серпентиніт, тальк) тощо, які характеризуються відсутністю або лише незначним упорядкуванням (ближній порядок) атомів у кристалах. Наслідком цього є відсутність чи дуже сильне розсіювання відбитих променів низької інтенсивності. Характерним прикладом є гранульований доменний шлак із високим вмістом аморфної складової (> 95 %). Типовим є явно виражений так званий "скляний купол" у кутовому діапазоні 2 тета, в якому залежно від хімічного складу розміщений головний пік (піки), що відповідають кристалічним фазам, наприклад акерманіту або геленіту. Ступінь кристалізації залежить від різних параметрів, наприклад виду вихідного матеріалу, температури, тиску і вбудовування сторонніх іонів.

На наступній стадії d) проміжний продукт піддають термообробці при температурі від 350 °C до 600 °C. При цьому швидкість нагрівання становить 10-6000 °C/хв., переважно 20-100 °C/хв. і особливо переважно близько 40 °C/хв., а тривалість обробки становить 0,01-600 хв., переважно 1-120 хв. і особливо переважно 5-60 хв. Для зменшення вмісту реакційно інертного γ -C₂S ефективним є збільшення часу витримування в процесі нагрівання при температурі 400-440 °C в діапазоні 1-120 хв., переважно 10-60 хв. Реакційне перемелювання не здійснюють. Температура становить переважно від 400 до 550 °C, зокрема від 400 до 495 °C. Чим вищою є температура при термообробці, тим меншою є переважно тривалість термообробки. При температурі термообробки нижче 500 °C одержують особливо реактивний матеріал, проте, можна застосовувати вищу температуру, що може виявитися доцільним залежно від вихідного матеріалу. Температуру і тривалість термообробки слід вибирати таким чином, щоб забезпечити можливість перетворення усього вихідного матеріалу. З іншого боку, температура має бути низькою, наскільки це можливо, оскільки реактивність продукту є вищою, і до того ж це обмежує потрібну енергію, а разом із цим і витрати, а також негативний вплив на довкілля.

Після охолодження одержують продукт, який містить принаймні силікат кальцію C₂S, принаймні алюмінат кальцію і принаймні одну рентгеноаморфну фазу. Як правило, продукт містить наведені далі компоненти:

- 1-95 мас. % реактивних алюмінатів кальцію, переважно в формі кристалічного C₁₂A₇, або низькокристалічних, або аморфних алюмінатних фаз,

- 1-80 мас. % силікату магнію (кальцію, алюмінію, заліза) в формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз, які можуть містити сторонні іони, такі як Fe, Al, Ca,

- 1-80 мас. % поліморфів C₂S у формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз,

- 1-80 мас. % алюмосилікатів кальцію в формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз,

- 1-80 мас. % алюмосилікатів кальцію-магнію в формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз,

- до 30 мас. % мікрокомпонентів і побічних компонентів, зокрема C_5A_3 , CA , оксид кальцію, γ -оксид алюмінію та інші оксиди алюмінію, кварц і/або вапняк, CaO , сульфат кальцію, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, Fe_3O_4 , силікати заліза, такі як Fe_2SiO_4 , аморфні залізовмісні фази, і

- 0-30 мас. % гідратів зі стадії гідротермальної обробки, причому сумарна кількість усіх компонентів продукту складає 100 %, а сумарна кількість силікатів кальцію, алюмінію кальцію, алюмосилікатів кальцію, силікатів магнію і силікатів кальцію-магнію складає принаймні 30 мас. %, переважно принаймні 50 мас. %, найбільш переважно принаймні 70 мас. %.

Якщо тонкість помелу продукту вже є достатньою (використання тонко перемелених сировинних матеріалів із відповідним гранулометричним складом), продукт вже є бажаним, гідралічно реактивним зв'язувальним засобом чи одним із його компонентів. Якщо тонкість помелу є недостатньою, або бажано одержати зв'язувальний засіб із особливо високою тонкістю помелу, продукт може бути підданий перемелюванню відомим чином, із добавками чи без добавок, до одержання бажаної тонкості помелу чи гранулометричного складу. Відповідна тонкість помелу становить, наприклад, від 2 000 до 10 000 cm^2/g (питома поверхня за Блейном (Blaine)).

Поряд із відповідним винаходів продуктом зв'язувальний засіб може містити також один або кілька додаткових компонентів, вибраних із групи, що включає портландцемент, летку золу, метаколін, гранульований доменний шлак і вапняк. Ці компоненти можна додавати після їх перемелювання до досягнення бажаної тонкості помелу або перемелювати разом із відповідним винаходів продуктом.

Питома площа поверхні зв'язувального засобу, визначена методом Брунауера, Еммета і Теллера (Brunauer, Emmett, Teller) (BET-поверхня), має становити від 1 до 30 m^2/g . Вміст води у зв'язувальному засобі становить як правило максимум 20 мас. %, переважно менше ніж 15 мас. % і зокрема менше ніж 10 мас. %.

За допомогою відповідного винаходів способу можна одержувати гідралічно високореактивні зв'язувальні засоби на основі C_2S , $C_{12}A_7$, силікатів магнію і аморфних фаз. Вони відрізняються тим, що містять дуже реактивні поліморфи C_2S , високореактивні силікати магнію (кальцію, алюмінію, заліза), $C_{12}A_7$ і рентгеноаморфні, а також низькокристалічні фази.

Зв'язувальний засіб може також містити γ - Ca_2SiO_4 . Утворення цього поліморфу в процесі одержання портландцементу уникають шляхом швидкого охолодження клінкеру, оскільки досі вважали, що цей поліморф не впливає на зростання міцності. Неочікувано було виявлено, що, на відміну від застосовуваних досі способів одержання, ця фаза, одержана відповідним винаходів способом, при температурі нижче 500 °C проявляє високу реактивність.

На відміну від публікацій DE 10 2009 018 632, DE 10 2007 035 257, DE 10 2007 035 258 і DE 10 2007 035 259 суміш не піддають реакційному перемелюванню, оскільки ця стадія є енергомісткою, а виготовлені подібним способом продукти мають нижчу реактивність, ніж продукти, одержані описаним в цій заявці способом із сировинних матеріалів іншого складу.

На відміну від попередніх запропонованих рішень із застосуванням алюмовмісних сировинних матеріалів температуру термообробки обмежують до значення нижче 600 °C, переважно нижче 550 °C і зокрема нижче 500 °C, що дозволяє одержувати дуже реактивні поліморфи фаз, що містять Mg , C_2S , та інших фаз і рентгеноаморфну фазу. При цьому досягають дуже високої реактивності і особливо швидкої гідратації та зростання міцності завдяки утвореним гідратам силікатів кальцію і магнію.

Далі винахід пояснюється на прикладах, але не обмежується спеціально описаними формами виконання. Якщо не зазначено інше, або якщо з контексту примусово не впливає інше, наведені у відсотках дані стосуються маси, в разі сумнівів – загальної маси суміші.

Винахід стосується також усіх комбінацій переважних форм виконання, якщо вони не виключають одна одну. Примітки "близько" або "приблизно" у поєднанні з числовими даними означають, що охоплені принаймні на 10 % вищі або нижчі значення, або на 5 % вищі або нижчі значення, і в будь-якому випадку на 1 % вищі або нижчі значення.

Приклад 1

Із наведених у Таблиці 1 сировинних матеріалів виготовляли суміші вихідних матеріалів: одну суміш, що містила 37,8 % портландиту, 29 % бруциту і 32,6 % силікатного пилу, а також для порівняння другу суміш, що містила 63,7 % CaO і 36,3 % силікатного пилу.

Таблиця 1

Сировина	Портландит	CaO	Бруцит	Силікатний пил
Втрати при випалюванні при температурі 1050 °C	24,33		31,04	2,73 %
SiO ₂				94,05 %
Al ₂ O ₃				0,61 %
TiO ₂				0
MnO				0
Fe ₂ O ₃				0,40 %
CaO	75,67 %	100 %		0,31 %
MgO			68,96 %	0,59 %
K ₂ O				1,12 %
Na ₂ O				0,21 %
SO ₃				0
P ₂ O ₅				0,04 %

Кожну з обох сумішей вихідних матеріалів змішували з водою, причому співвідношення вода/тверда речовина дорівнювало 10, і обробляли в автоклавах протягом 16 годин при температурі 185 °C. Проміжні продукти піддавали термообробці протягом однієї години при температурі 500 °C. Одержані продукти, в яких співвідношення вода/тверда речовина дорівнювало 0,5, для перевірки гідралічної реактивності вводили в реакцію у калориметрі. Одержані теплові потоки і кумульовані теплові потоки відображені на фіг. 1 і 2. Видно, що відповідний винаходові продукт, що містить магній, має більш реактивні компоненти.

Приклад 2

Із наведених у Таблиці 2 сировинних матеріалів виготовляли суміш вихідних матеріалів, що містила 27,75 % портландиту і 72,24 % гранульованого доменного шлаку, і згідно з Прикладом 1 перетворювали її на зв'язувальний засіб. Продукт, в якому співвідношення вода/тверда речовина дорівнювало 0,5, для перевірки гідралічної реактивності вводили в реакцію у калориметрі. Окрім цього, ті самі матеріали, в яких співвідношення вода/тверда речовина дорівнювало 0,5, для порівняння без гідротермальної обробки і термообробки для перевірки гідралічної реактивності вводили в реакцію у калориметрі. Виміряні теплові потоки і кумульовані теплові потоки відображені на фіг. 3 і 4.

Таблиця 2

Сировина	Портландит	Гранульований доменний шлак
Втрати при випалюванні при температурі 1050 °C	24,33	1,37 %
SiO ₂		35,84 %
Al ₂ O ₃		11,06 %
TiO ₂		0,99 %
MnO		0,34 %
Fe ₂ O ₃		0,44 %
CaO	75,67 %	38,99 %
MgO		8,19 %
K ₂ O		0,49 %
Na ₂ O		0,15 %
SO ₃		3,18 %
P ₂ O ₅		0,00 %
Аморфні фази		92,6 %

Приклади свідчать про те, що відповідний винаходові спосіб дозволяє одержати продукти з високою реактивністю, які можуть бути застосовані окремо або в формі суміші з додатковими речовинами як зв'язувальний засіб. Порівняно з одержанням портландцементу енерговитрати зменшуються, почасти дуже значно зменшуються. Крім цього, в набагато більшому обсязі можуть бути застосовані побічні продукти і відходи.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання зв'язувального засобу, що включає наведені далі стадії:

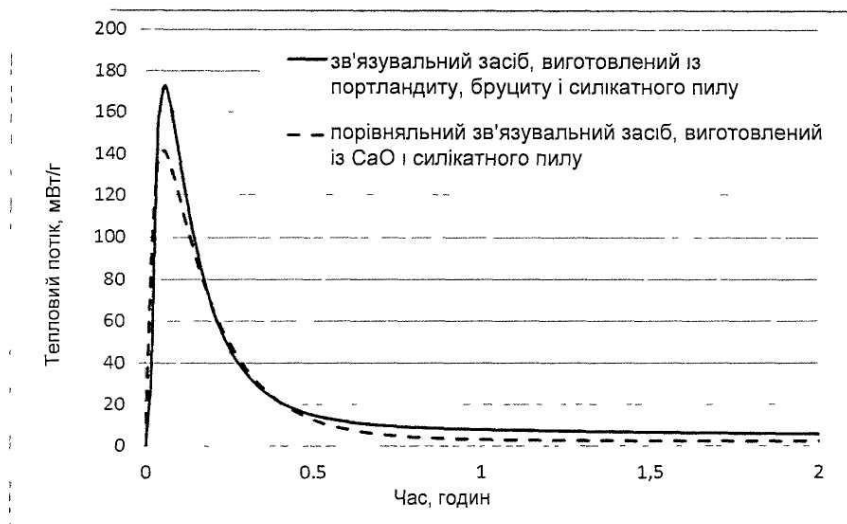
- а) виготовлення вихідного матеріалу з одного або кількох сировинних матеріалів, що містять CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 або інші сполуки цих елементів, причому у вихідному матеріалі молярне співвідношення $(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})$ становить від 1,0 до 3,5, молярне співвідношення Ca/Mg становить від 0,1 до 100 і молярне співвідношення Al/Si становить від 100 до 0,1, і причому при визначенні цих співвідношень не враховують ті компоненти, які є інертними при гідротермальній обробці в автоклаві,
 - б) змішування сировинних матеріалів із одержанням суміші вихідних матеріалів,
 - с) гідротермальна обробка одержаної на стадії б) суміші вихідних матеріалів в автоклаві при температурі від 100 до 300 °C і тривалості обробки від 0,1 до 24 годин, причому співвідношення вода/тверда речовина становить від 0,1 до 100, і
 - д) термообробка одержаного на стадії с) проміжного продукту при температурі від 350 до 600 °C, причому швидкість нагрівання становить 10-6000 °C/хв., а тривалість обробки становить 0,01-600 хвилин.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на стадії б) змішування і/або на наступних стадіях додають від 0,1 до 30 мас. % додаткових елементів і/або оксидів.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що сировинні матеріали вибирають із групи, що включає CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (гідроксид)карбонати(гідрати) кальцію, а також магнезію, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, шлаки/гранульовані доменні шлаки, золи, портландцементні клінкери, портландцемент, попередньо оброблений цементний камінь, CSAB, CAC, скляний порошок, розчинне рідке скло і перемелені природні гірські породи, наприклад базальт, граніт тощо, у відповідній суміші.
4. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що між змішуванням вихідних матеріалів на стадії б) і гідротермальною обробкою на стадії с) здійснюють додаткову стадію випалювання при температурі від 350 до 1400°, переважно від 750 до 1100 °C.
5. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що для дегідратації на стадії д) в процесі нагрівання при температурі 350-600 °C встановлюють тривалість витримування 1-120 хвилин.
6. Спосіб принаймні за одним із пп. 2-5, який **відрізняється** тим, що натрій, калій, бор, сірку, хлор, азот, вуглець або фосфор, або їх комбінації використовують як додаткові елементи.
7. Спосіб принаймні за одним із пп. 2-6, який **відрізняється** тим, що солі і/або гідроксиди лужних і/або лужноземельних елементів використовують як джерело додаткових елементів і/або оксидів.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що солі і/або гідроксиди лужних і/або лужноземельних елементів вибирають із групи, що включає $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , MgSO_4 , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$, $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ або їх суміші.
9. Спосіб за будь-яким із пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що перед гідротермальною обробкою на стадії с) до суміші додають від 0,01 до 30 мас. % зародків кристалізації, що містять гідрати силікату кальцію, портландцементний клінкер, гранульований доменний шлак, силікати магнезію, кальцій-сульфаталюмінатний (білітовий) цемент, рідке скло і/або скляний порошок.
10. Зв'язувальний засіб, одержаний способом за принаймні одним із пп. 1-9.
11. Зв'язувальний засіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що зв'язувальний засіб містить принаймні силікат кальцію, алюмінат кальцію, алюмосилікат кальцію, силікат магнезію (кальцію, алюмінію, заліза) або силікат кальцію-магнезію і принаймні одну рентгеноаморфну фазу, причому сумарна кількість силікатів кальцію, алюмінатів кальцію, алюмосилікатів кальцію, силікатів магнезію (кальцію, алюмінію, заліза) і силікатів кальцію-магнезію складає принаймні 30 мас. %.
12. Зв'язувальний засіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що містить наведені далі компоненти: 1-95 мас. % реактивних алюмінатів кальцію, переважно в формі кристалічного C_{12}A_7 , або низькокристалічних, або аморфних алюмінатних фаз, 1-80 мас. % силікатів магнезію (кальцію, алюмінію, заліза) у формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз, які можуть містити сторонні іони, такі як Ca, Fe, Al, 1-80 мас. % поліморфу C_2S у формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз, 1-80 мас. % алюмосилікатів кальцію в формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз, 1-80 мас. % силікатів кальцію-магнезію в формі кристалічних, низькокристалічних або аморфних фаз, і до 30 мас. % мікрокомпонентів і побічних компонентів, зокрема C_5A_3 , CA, оксид кальцію, γ -

оксид алюмінію та інші оксиди алюмінію, кварц і/або вапняк, CaO , сульфат кальцію, MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , силікати заліза, такі як Fe_2SiO_4 , аморфні залізовмісні фази, і 0-30 мас. % гідратів зі стадії гідротермальної обробки.

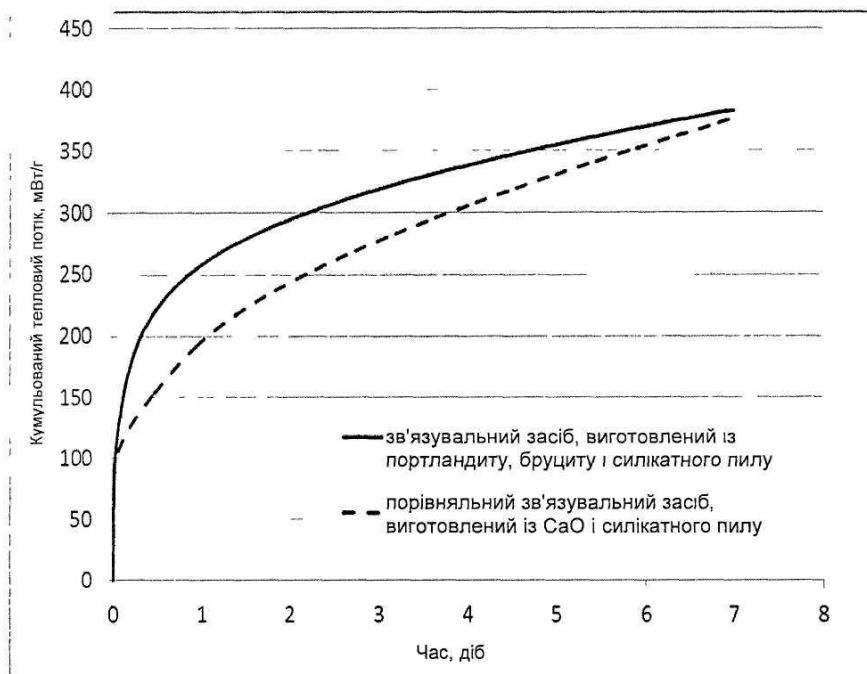
13. Зв'язувальний засіб за будь-яким із пп. 10-12, який **відрізняється** тим, що питома площа поверхні зв'язувального засобу, визначена методом Брунауера, Еммета і Теллера, становить від 1 до 30 $\text{м}^2/\text{г}$.

14. Зв'язувальний засіб за будь-яким із пп. 10-13, який **відрізняється** тим, що вміст хімічно зв'язаної води становить максимум 20 мас. %, переважно менше ніж 15 мас. %, особливо переважно менше ніж 10 мас. %.

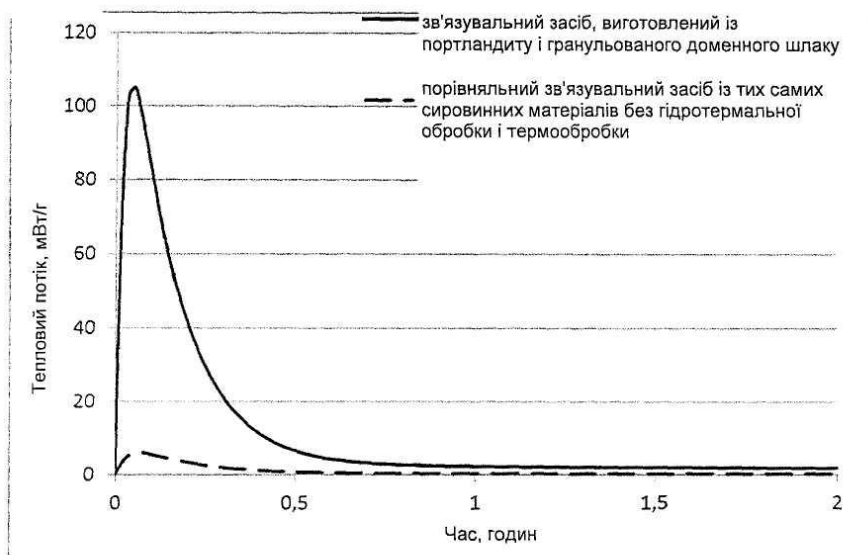
15. Застосування зв'язувального засобу за будь-яким із пп. 10-14 для одержання будівельних матеріалів, зокрема бетону, будівельного розчину або штукатурки.



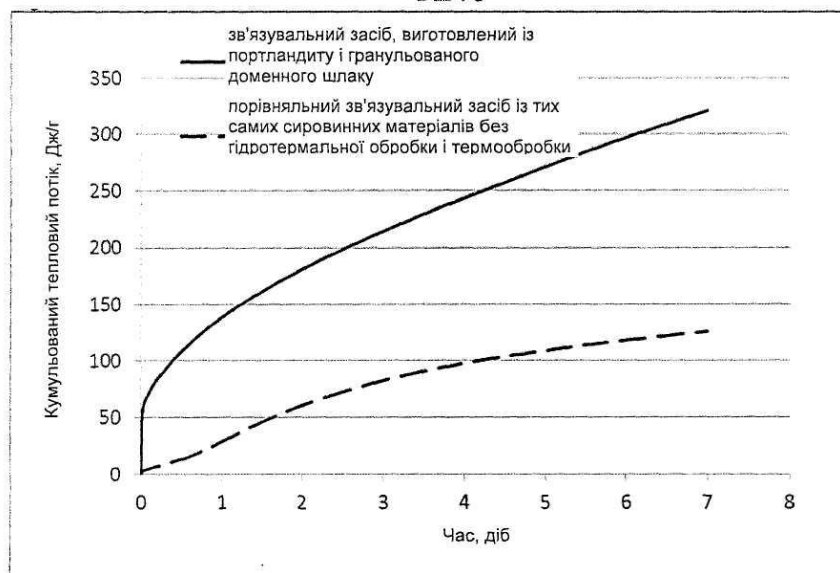
ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601