



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107770** (13) **C2**
(51) МПК**C04B 7/32** (2006.01)**C04B 7/345** (2006.01)**C04B 28/06** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2014 02666	(74) Представник:	Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141
(22) Дата подання заявки:	16.07.2012	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	Sherman N. Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate / N. Sherman, J. Beretka, L. Santoro, G. L. Valenti // Cement and Concrete Research. - 1995. - Vol. 25. - № 1. - P. 113-126
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.02.2015		Marroccoli M. Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al ₂ O ₃ -Rich By-products from Aluminium Manufacture / M. Marroccoli, M. L. Pace, A. Telesca, G. L. Valenti // Second International Conference on sustainable Construction Materials and Technologies 28-30 June 2010 / Universita Politecnica Delle Marche, Ancona, Italy. - №2. - 28.06.2010. - P. 1-9
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11006757.6, 11008570.1, 12001488.1, 12002111.8, 12002342.9, 12003718.9		Kurdowski W. et al. Mineral Composition of Build-up in Cement Kiln Preheater/ W. Kurdowski, M. Sobon // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL. Vol. 55, № 3. - 1 March 1999. - PP. 1021-1029
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	18.08.2011, 26.10.2011, 05.03.2012, 26.03.2012, 30.03.2012, 10.05.2012		Irran E. Ternesit, Ca ₅ (SiO ₄) ₂ SO ₄ , ein neues Mineral vom Ettringer Bellerberg, Eifel / E. Irran, E. Tillmanns, G. Hentschel // Mineralogy and Petrology. - Vol. 60, № 1-2. - 1 Januar 1997. - PP. 121-132
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заяву:	EP, EP, EP, EP, EP, EP		EP 1171398 A1, 16.01.2002 FR 2901270 A1, 23.11.2007 Beretka J. Marroccoli M. The influence of C ₄ A ₃ S-content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements / J. Beretka J., M. Marroccoli, N. Sherman, G. L. Valenti // Cement and Concrete Research. - Vol. 26, №11. - 1 November 1996. - PP.1673-1681
(41) Публікація відомостей про заяву:	25.04.2014, Бюл.№ 8		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.02.2015, Бюл.№ 3		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2012/002976, 16.07.2012		
(72) Винахідник(и): Буллерян Франк (DE), Шмітт Дірк (DE), Бен Хаха Мохсен (TN/DE)			
(73) Власник(и): ГАЙДЕЛЬБЕРГЦЕМЕНТ АГ, Berliner Str. 6, 69120 Heidelberg, Germany (DE)			

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТЕРНЕЗИТУ**(57)** Реферат:

UA 107770 C2

Винахід стосується одержання тернезитного клінкеру, що містить від 20 до 95 мас. % C_5S_2 і менше ніж 15 мас. % C_4A_3 , а також застосування тернезиту як добавки до гідравлічних та/або латентно-гідравлічних, та/або пуцоланових матеріалів.

Винахід стосується способу одержання тернезиту, який є придатним до застосування як добавка, наприклад, для беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатного (CSA(F)(B)) клінкеру, цементу і зв'язувального засобу.

Значна частина загальної кількості утворюваного CO₂ припадає на виробництво цементу. Зростання світового попиту на цемент насамперед у країнах, що розвиваються, а також витрат на сировину, енергію і сертифікати про компенсацію викидів CO₂ протягом останніх років зумовило інтенсивне зменшення вмісту клінкеру, наприклад шляхом додавання вапняного борошна, легкої золи та гранульованих доменних шлаків як замісників клінкеру. Політичні, наукові та економічні інтереси все більше фокусуються на застосуванні побічних продуктів і відходів інших галузей промисловості, а також на розробці альтернативних зв'язувальних засобів.

В усьому світі в процесі термічної ліквідації відходів/одержання енергії, виробництва сталі та благородних металів тощо, утворюється непомірна велика кількість матеріалів, далі називаних промисловими побічними продуктами. Залежно від якості/складу/галузі застосування їх можна частково або повністю повторно використовувати в різних процесах і продуктах, наприклад як коригуючі добавки для одержання клінкеру звичайного портландцементу (ОПС), як добавки для бетону і домішки для асфальту і бетону тощо.

Проте, внаслідок впливу різних факторів, таких як, наприклад, відсутність однорідності (хімізм і мінералогія) і вміст шкідливих речовин (органіка, важкі метали тощо), використання промислових побічних продуктів не є безпроблемним. Зокрема, зменшення реактивності/якості клінкеру для звичайного портландцементу (ОПС-клінкеру) чи недостатня сталість об'єму цементів може призвести до того, що щороку велику кількість інших матеріалів доводиться за рахунок великих витрат відправляти в сховища чи відвали для відходів. Проблеми можуть виникати також при зберіганні таких матеріалів у сховищах; наприклад, процеси вилугування можуть спричинити забруднення оточуючих територій і водойм та ґрунтових вод. Тому використання/обробка побічних промислових продуктів є великою проблемою, що потребує вирішення. Якнайефективніше і послідовне використання ресурсів у майбутньому буде обов'язковим і має глобальне значення.

Окрім заміщення клінкеру в цементі і сировини в суміші перемелених сировинних матеріалів, намагалися також винайти інші зв'язувальні засоби гідралічного твердіння. До них належать цементи на основі сульфоалюмінату кальцію і цементи із белітом як головним компонентом.

Застосовують наведені далі традиційні для цементної промисловості скорочення:

H = H₂O, C = CaO, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, M = MgO, S = SiO₂ та \$ = SO₃.

Для спрощення наведеного далі опису сполуки наведені переважно в їх чистій формі без точного зазначення рядів сумішей/заміщення сторонніми іонами тощо, які традиційно використовують у технічних та промислових матеріалах. Для кожного фахівця є самозрозумілим, що склад фаз, які вказані в цьому винаході, залежно від хімізму перемеленої сировини і способу одержання можна варіювати шляхом заміщення різними сторонніми іонами, причому такі сполуки також охоплені обсягом правової охорони і мають бути включені до переліку чистих фаз/сполук.

У публікації EP 1 171 398 B1 (DE 600 29 779 T2) описане спікання специфічних сировинних матеріалів при температурі від 900 до 1200 °C для одержання в печі спеціальних клінкерів, які відрізняються високою концентрацією кристала X = {(C, K, N, M)₄(A, F, Mn, P, T, S)₃(Cl, \$)} і кристала Y = {(C₂S)₃(CS)₃Ca(f, cl)₂} та/або кристала Z = {C₅S₂\$}. Ці клінкери змішують із гідралічним цементом або цементом типу портланд для виробництва готових цементних сумішей.

Неочікувано було виявлено, що фаза C₅S₂\$ (тернезит, називаний також сульфоспуритом або сульфатспуритом) є важливою реактивною фазою в системах із алюмінієвими компонентами. В літературі (див., наприклад, публікації "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al₂O₃-Rich By-products from Aluminium Manufacture", Milena Marroccoli et al., The second international conference on sustainable construction materials and technologies 2010, "Synthesis of Special Cements from Mixtures Containing Fluidized Bed Combustion Waste, Calcium Carbonate and Various Sources of Alumina", Belz et al., 28th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute 2005, "Fluidized Bed Combustion Waste as a Raw Mix Component for the Manufacture of Calcium Sulphoaluminate Cements", Belz G et al., 29th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute, 2006 та "The Fabrication of Value Added Cement Products from Circulating Fluidized Bed Combustion Ash", Jewell R.B et al., World of Coal Ash (WOCA) Covington, Kentucky, USA, 2007) фаза C₅S₂\$ описана як малореактивна чи інертна і небажана. Крім цього, часто описують методи уникнення цієї "небажаної фази". Неочікувано в процесі досліджень

було виявлено, що значна кількість цієї фази C_5S_2 вже протягом перших діб гідратації вступає в реакцію і впливає на фазовий склад гідратованих зразків.

Тернезит є придатним до застосування зокрема як добавка до гідралічних зв'язувальних засобів, причому необхідний для твердіння алюмінію може походити або із зв'язувального засобу, або частково чи повністю із доданих алюмінієвих компонентів. Тернезит може також ініціювати перетворення латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів.

Алюмінієвими компонентами є речовини, що характеризуються високою розчинністю та/або реактивністю, такі як, наприклад, розчинні алюмінати лужних/лужноземельних металів і солі алюмінію (наприклад $Na_2Al_2O_4$, $K_2Al_2O_4$, нітрат, ацетат, хлорид, формиат, сульфат алюмінію тощо), реактивний та/або аморфний гідроксид алюмінію, оксид-гідроксиди алюмінію, штучні та природні пуцолани (наприклад метакаолін), портландцемент з великим вмістом C_3A та/або C_4AF , глиноземний цемент, кальцій-сульфоалюмінатний цемент тощо або їх комбінації. Проте, алюмінієвий компонент окремо не обов'язково проявляє гідралічні або латентно-гідралічні, або пуцоланові властивості.

Одержання зв'язувальних засобів із тернезиту і латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів відкриває повністю нові ринки, можливості застосування і дозволяє значно зменшити утворення CO_2 .

Тому існує потреба у ефективному, економічному та екологічно безпечному способі одержання тернезиту, і, таким чином, задача розроблення такого способу.

Цю задачу вирішено в способі одержання клінкеру на основі тернезиту, в якому клінкер на основі тернезиту одержують шляхом спікання суміші перемеленого сировинного матеріалу, що містить принаймні джерела CaO , SiO_2 та SO_3 , причому встановлюють таку температуру спікання, що клінкер на основі тернезиту містить принаймні 20 мас. % C_5S_2 відносно загальної маси клінкеру. Перемелений клінкер на основі тернезиту може бути використаний як самостійний зв'язувальний засіб. Переважно клінкер на основі тернезиту застосовують в комбінації з іншими гідралічними та/або латентно-гідралічними, та/або пуцолановими матеріалами, такими як, наприклад, портландцемент, летка зола, гранульований доменний шлак, термооброблена глина, штучне скло тощо. Відповідно до цього клінкер на основі тернезиту для одержання зв'язувального засобу можна змішувати з іншими матеріалами до або після перемелювання.

У рамках винаходу клінкер означає спечений продукт, який одержують шляхом випалювання суміші сировинних матеріалів при підвищеній температурі, що містить принаймні одну гідралічно реактивну фазу. Цементом називають клінкер, перемелений із додаванням або без додавання інших компонентів. Зв'язувальним засобом або сумішшю зв'язувальних засобів називають вміщуючу цемент і в типовому випадку, але не обов'язково, додаткові тонко перемелені компоненти, гідралічно твердіючу суміш, яку використовують після додавання води, в разі потреби добавок і подрібнених гірничих порід.

Клінкер може вже містити всі необхідні чи бажані фази і після перемелювання на цемент може бути безпосередньо використаний як зв'язувальний засіб. Згідно з винаходом композицію зв'язувального засобу одержують шляхом змішування двох чи кількох клінкерів та/або цементів, причому змішування здійснюють вже до (або під час) перемелювання та/або в перемеленому стані, та/або в процесі одержання зв'язувального засобу. Якщо момент змішування однозначно не вказаний, наведений далі опис стосується зв'язувальних засобів (і цементів), які в цьому зв'язку не обмежені.

Якщо не зазначено інше, "реактивний" стосується гідралічної реактивності.

Фази, такі як, наприклад, C_5S_2 , вказують переважно у стехіометричному співвідношенні, проте, точний склад може відхилятися/змінюватися. Крім цього, в кристалічну структуру фази можуть бути вбудовані різні сторонні іони із групи, що включає галогени, неметали, лужні та лужноземельні метали, а також представників перехідних і напівметалів та металів. Усі вони є придатними до застосування у відповідному винаході клінкері. Переважно в структуру C_5S_2 вбудований, наприклад, фосфат, фторид, бор, нітрат або хлорид, а також натрій і калій, внаслідок чого забезпечується її стабілізація (наприклад, при вищих температурах понад $1200^\circ C$) та/або прискорюється процес її утворення. Переважно в фазу C_4A_3 може бути вбудований фосфат та/або залізо. Вбудовування сторонніх іонів може спричинити підвищення швидкості утворення фази в гарячій зоні, що, в свою чергу, потенційно може зменшити необхідну тривалість перебування матеріалу в цій зоні та/або зумовити кількісне збільшення фази. Такі речовини, які діють як флюси та/або знижують температуру, необхідну для утворення розплаву, та/або такі, що сприяють утворенню клінкерного зв'язку, наприклад, внаслідок утворення змішаних кристалів та/або стабілізації фаз, далі узагальнено називають мінералізаторами.

Позначення $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, так само як і в записі $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$ для фази клінкеру, означає, що алюміній частково може бути заміщений залізом, тобто x означає число від 0,1 до 1,0. В типовому випадку алюміній містить в основному невеликі домішки заліза, проте, в рамках винаходу можливим є застосування матеріалів зі значним вмістом заліза навіть до переважного вмісту заліза.

Підтвердженням вбудовування заліза є кількісне зменшення збагачених залізом фаз (наприклад Fe_3O_4 , C_2F та C_4AF), збільшення фази C_4A_3 чи $\text{C}_4(\text{A}_x\text{Fe}_{(1-x)})_3$, а також збільшення інтенсивності піків та параметру решітки c (Å) [сингонія: ромбічна] від 9,1610 [номер PDF: 01-085-2210, Tetracalcium hexaaluminate sulfate (VI) - $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$, ICSD Collection Kode: 080361, calculated from ICSD using POWD-12++, (1997), структура: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)] через 9,1784 [номер PDF: 00-051-0162, Calcium Aluminum Iron Oxide Sulfate - $\text{Ca}_4((\text{Al}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}))_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$, код ICSD: -, первинне посилання: Schmidt, R., Pöllmann, H., Університет ім. Мартіна Лютера, Галле, Німеччина, ICDD Grant-in-Aid, (1999)] до значень понад 9,2000. Перевірку на можливе утворення кристалів також можна здійснювати шляхом визначення факторів заповнення при уточненні структури методом Рітвельда (Rietveld) на підставі часткового або змішаного заповнення окремих позицій в атомних шарах. Іншим виключно якісним індикатором є почасти чітка зміна кольору клінкеру. Зокрема, колір клінкеру змінюється від каштанового чи охристого кольору через зеленувато-коричневий до світлого сірого тону.

Цілеспрямоване одержання тернезиту або клінкеру чи цементу, які містять тернезит як принаймні один із основних компонентів, має ту перевагу, що тернезит чи цей клінкер можуть бути одержані на одній стадії при температурі в типовому випадку в діапазоні від 900 до 1200 °C, переважно від 1050 до 1150 °C. Перевагою цих температур випалювання, які є нижчими порівняно із температурами, застосовуваними при одержанні клінкерів, вміщуючих ієліміт як основну фазу, є також те, що у клінкері цілеспрямовано може бути встановлений більший вміст магнею/периклазу (понад 2 мас. %). Внаслідок нижчої температури випалювання периклаз може перебувати в реактивній формі та впливати на збільшення міцності/гідратацію. Але залежно від суміші перемелених сировинних матеріалів можуть бути застосовані також вищі температури випалювання, якщо кількість утворюваного тернезиту є великою, переважно від 20 до 100 % маси клінкеру.

C_5S_2 може бути одержаний шляхом спікання сировинних матеріалів, що забезпечують достатню кількість CaO , SiO_2 та SO_3 . Придатними до цього є, з однієї сторони, чисті чи в основному чисті сировинні матеріали, такі як карбонат або оксид кальцію, кварцове борошно або мікрокремнезем, та сульфат кальцію. З іншої сторони, як сировинні матеріали у відповідних комбінаціях можуть бути використані численні природні, а також промислові матеріали, такі як, наприклад, але не виключно, вапняк, боксит, глина/аргіліт, кальцинована глина (наприклад метакаолін), базальти, перидотит, дуніт, ігнімбрит, карбонатит, золи/шлаки/гранульовані домєнні шлаки вищої та низької якості (мінералогія/вміст скла, реактивність тощо), різні відвальні матеріали, червоні та коричневі шлами, природні носії сульфатів, шлами із процесів десульфурізації, фосфогіпс, гіпс, одержаний в процесі десульфурізації димових газів, титаногіпс, фторогіпс тощо. Обсяг правової охорони охоплює також речовини/групи речовин, найменування яких окремо не вказані, що відповідають мінімальним хімічним вимогам як потенційні сировинні матеріали. Сировинні матеріали можуть, але не обов'язково мають бути піддані попередній обробці.

Тернезит перебуває також у формі мінералу, проте, родовища, з яких його можна було б видобувати у достатній кількості та достатньої чистоти, невідомі, тому використання "природного" тернезиту, хоча і є можливим, але на практиці виявляється неекономічним. Згідно з винаходом перевагу слід надавати одержанню тернезиту шляхом спікання придатних до цього сировинних матеріалів.

Сировинні матеріали для одержання відповідного винаходів тернезитного клінкеру перемелюють відомим чином до одержання звичайної тонкості помелу. Особливо придатними до застосування є сировинні матеріали, тонкість помелу яких становить від 2000 до 10000 cm^2/g , переважно в діапазоні від 3000 до 6000 cm^2/g і особливо переважно від 4000 до 5000 cm^2/g . Тонкість помелу залежить насамперед від виду і складу використовуваної сировини, процесу випалювання (температури, тривалості перебування в зоні спікання тощо), а також бажаних параметрів зв'язувального засобу і наявних у розпорядженні технічних можливостей.

Якщо необхідно одержати якомога чистий C_5S_2 , вибирають такі сировинні матеріали, які поряд із джерелами CaO , SiO_2 та SO_3 не містять або містять дуже малу кількість інших компонентів. У результаті перетворення карбонату кальцію із застосуванням кварцового

борошна і сульфату кальцію в діапазоні температур від 900 до 1200 °C, переважно від 1050 до 1150 °C, одержують C_5S_2 чистотою понад 99 %.

Проте, переважним для одержання C_5S_2 є те, щоб вміст економічних і екологічно безпечних сировинних матеріалів був якомога вищим. "Екологічно безпечний" при цьому означає якомога менші енерговитрати та/або заощадження природної сировини і високоцінних відходів та побічних продуктів.

У результаті перетворення близько 25 % легкої золи FA1 (див. Приклади) із застосуванням близько 45 % вапняку K1, близько 8 % кварцу (продукт фірми Merck, ч.д.а.) і близько 20 % MicroA (природного ангідриду) одержували клінкер, що містив C_5S_2 у кількості понад 70 %, а при перетворенні близько 8 % метаклаону, близько 58 % K1, близько 23 % Micro A та близько 10 % SiO_2 одержували продукт чистотою понад 80 %.

Перетворення цих сировинних матеріалів здійснюють переважно також при температурі в діапазоні від 900 до 1200 °C, переважно від 1050 до 1150 °C. При цьому, на відміну від відомого способу спікання тих самих сировинних матеріалів з метою утворення C_4A_3 при температурі принаймні 1200 °C, в основному утворюється тернезит.

Можливим джерелом сировини є вихідні матеріали, які попередньо були піддані обробці в автоклавах та/або вихідні матеріали з (дуже) малим розміром частинок і кристалів. Дуже малими розмірами частинок і кристалів є розміри від 0,01 до 0,1 мкм, а малими розмірами частинок - розміри від 0,1 до 2 мкм. Вихідні матеріали з (дуже) малим розміром частинок і кристалів та/або суміші сировинних матеріалів можуть бути одержані, наприклад, але не виключно, методом розпилення, золь-гелевої технології, методами із застосуванням нітрату гліцерину та/або попередників полімерів. Перевагою цієї технології є те, що перемелена сировина вже при низькій температурі (наприклад від 900 до 1000 °C) дуже швидко перетворюється на бажаний клінкер, а також те, що залежно від встановленої швидкості нагрівання і внаслідок невеликого розміру частинок і кристалів одержують фази клінкеру з високою гідравлічною реактивністю.

Залежно від складу сировинних матеріалів, зокрема завдяки присутності мінералізаторів, можуть бути застосовані також вищі температури, наприклад до 1300 °C, наприклад, якщо одержують релевантну кількість фосфору, як це відбувається при застосуванні фосфогіпсу. Проте, на відміну від відомих способів/клінкерів, згідно з винаходом метою є одержання тернезиту, тому температуру спікання оптимізують для його утворення. При такій температурі, поряд із тернезитом, може відбуватися посилене утворення реактивних поліморфів дикальційсилікату. Навпаки, у рівні техніки температуру спікання оптимізують для утворення C_4A_3 , а утворенню тернезиту слід запобігати в разі можливості.

На відміну від цього згідно з винаходом вибирають таку температуру, щоб утворювалося якнайбільша кількість тернезиту, а також, якщо сировинні матеріали містять джерела Al_2O_3 чи Fe_2O_3 , вміст $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ був обмежений до значення менше ніж 15 %. Хоча придатними до застосування є також клінкери з більшим вмістом $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$, але його вміст збільшують за рахунок тернезиту, а відповідно вища температура спікання може також погіршити реактивність тернезиту.

Тривалість перебування клінкеру при температурі в діапазоні від 900 °C до 1300 °C, переважно від 1050 °C до 1150 °C, має становити від 10 до 180 хвилин, переважно від 25 до 120 хвилин і ще більш переважно від 30 до 60 хвилин. Для подальшого утворення бажаних фаз в процесі охолодження тривалість перебування клінкеру при температурі в діапазоні від 900 °C до 750 °C може становити від 5 до 120 хвилин, переважно від 10 до 60 хвилин. Після цього, або без уповільненого охолодження при температурі в діапазоні від 900 °C до 750 °C, клінкер відомим чином швидко охолоджують, що дозволяє запобігти подальшим фазовим перетворенням.

Реактивність клінкеру можна цілеспрямовано встановлювати чи оптимізувати, наприклад, шляхом збільшення тонкості помелу та/або вмісту α C_2S відповідно до конкретних вимог до зв'язувального засобу. Це може бути досягнуто також шляхом додавання мінералізаторів до перемеленої сировини, причому частина, навіть переважна частина дикальційсилікату може перебувати у формі α -поліморфу C_2S та/або в формі змішаних кристалів чи легованого " α " C_2S , як, наприклад, у присутності P_2O_5 в формі фосфосилікату кальцію $[Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2]$. Сприяють утворенню або ініціюють утворення принаймні однієї рідкої фази розплаву (наприклад рідкої фази розплаву силікату кальцію в системі $CaO - SiO_2 - CaSO_4 - \pm$ мінералізатор, а також у системі $CaO - Al_2O_3(Fe_2O_3) - SiO_2 - CaSO_4 - \pm$ мінералізатор).

Окрім цього, неочікувано було виявлено, що швидкість нагрівання, а також застосування мінералізаторів (наприклад $Ca_3P_2O_8$, CaF_2 , K_2PO_4 , Na_2PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $FeCl_3$, $MgCl_2$, $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$, $BaSO_4$ тощо) значною мірою впливають на склад клінкеру і кількість та

вміст реактивних фаз. Висока швидкість нагрівання, наприклад понад 1000 °C/хв., переважно понад 2000 °C/хв., зокрема понад 3500 °C/хв., стабілізує C_5S_2 також ще при вищих температурах, так само як застосування мінералізаторів. Високої швидкості нагрівання досягають шляхом встановлення бажаної цільової температури печі, тобто перемелену сировину піддають спіканню безпосередньо при відповідній температурі. При невеликій швидкості спікання поряд із тернезитом відбувається посилене утворення поліморфів α C_2S , а також змішаних кристалів α C_2S і мінералізатора.

Утворенням рідкої фази розплаву можна цілеспрямовано керувати шляхом вибору швидкості нагрівання, максимальної температури випалювання, швидкості охолодження та/або додавання мінералізаторів.

Клінкер, вміщуючий C_5S_2 як основний компонент чи одержаний із нього шляхом перемелювання без добавок цемент, згідно з винаходом містить наведені далі компоненти у зазначеній кількості:

- C_5S_2 від 20 до 100 мас. %, переважно від 30 до 95 мас. % і ще більш переважно від 40 до 90 мас. %;
- (α , β) C_2S від 0 до 80 мас. %, переважно від 5 до 70 мас. % і ще більш переважно від 10 до 60 мас. %;
- $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ від 0 до < 15 мас. %, переважно від 3 до 12 мас. % і ще більш переважно від 5 до 10 мас. %;
- $C_2(A_yF_{(1-y)})$ від 0 до 30 мас. %, переважно від 5 до 20 мас. % і ще більш переважно від 8 до 15 мас. %;
- реактивні алюмінати від 0 до 20 мас. %, переважно від 1 до 15 мас. % і ще більш переважно від 3 до 10 gew.-%;
- периклаз (M) від 0 до 25 мас. %, переважно від 1 до 15 мас. % і ще більш переважно від 2 до 10 мас. %;
- побічні фази від 0 до 30 мас. %, переважно від 3 до 20 мас. % і ще більш переважно від 5 до 10 мас. %

відносно загальної кількості клінкеру/цементу, причому сумарний вміст фаз складає 100 %.

Позначення (α , β) C_2S означає, що може йтися про поліморфи C_2S та їх суміші, причому переважними є реактивні α -поліморфи (наприклад α , α'_L , α'_H). Переважним є вміст принаймні 5 мас. % α -поліморфів C_2S , оскільки це позитивно впливає на формування високої міцності бетону на ранніх стадіях твердіння.

Внаслідок додавання мінералізаторів до перемеленої сировини поряд зі стабілізацією тернезиту частина, навіть переважна частина дикальційсилікату може перебувати в формі змішаних кристалів як легований " α " C_2S , як, наприклад, у присутності P_2O_5 в формі фосфосилікату кальцію $[Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2]$. Такі сполуки також входять до групи реактивних " α " C_2S -поліморфів і охоплені обсягом правової охорони. Відповідний мінералізатор залежно від доданої кількості, швидкості нагрівання тощо також може бути вбудований в структуру, наприклад, C_5S_2 .

У фазі $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ x становить від 0,1 до 1, переважно від 0,8 до 0,95. У фазі $C_2(A_yF_{(1-y)})$ y становить від 0,2 до 0,8 і переважно від 0,4 до 0,6.

Реактивними алюмінатами є, наприклад, але не виключно, C_3A , CA та $C_{12}A_7$.

Побічними фазами можуть бути, наприклад але не виключно, сульфати лужних/лужноземельних металів, кварци, шпінель, олівін, піроксен, представники груп меліліту і мервініту, апатит, елестадит, силікокарнотит, вільне вапно, спурит, кварц та/або рентгеноаморфний фазовий склад/склофаза, у кількості від 0 мас. % до 30 мас. %, переважно від 2 мас. % до 20 мас. % і особливо переважно від 5 мас. % до 15 мас. %. Вміст вільного вапна у клінкері становить менше ніж 5 мас. %, переважно менше ніж 2 мас. % і особливо переважно менше ніж 1 мас. %. У переважній формі виконання тернезитний клінкер містить від 1 до 10 мас. %, переважно від 2 до 8 мас. % і ще більш переважно від 3 до 5 мас. % принаймні однієї рентгеноаморфної фази/склофази.

Тернезитний клінкер, що має зокрема рентгеноаморфний фазовий склад/містить склофазу досі не описаний, також у патенті EP 1 171 398 B1 нема відповідного опису.

Вміст основних оксидів у вміщуючому C_5S_2 як основну фазу, окремо одержаному тернезитному клінкері наведений далі:

- CaO від 40 до 70 мас. %, переважно від 45 до 60 мас. % і ще більш переважно від 50 до 55 мас. %;
- SiO_2 від 5 до 30 мас. %, переважно від 10 до 25 мас. % і ще більш переважно від 15 до 23 мас. %;
- SO_3 від 3 до 30 мас. %, переважно від 5 до 15 мас. % і ще більш переважно від 10 до 20 мас. %;

переважно від 5 до 26 мас. % і ще більш переважно від 8 до 22 мас. %;
 - $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ від 0 до 40 мас. %, переважно від 5 до 30 мас. % і ще більш переважно від 8 до 20 мас. %;
 - MgO від 0 до 25 мас. %,

5 переважно від 2 до 15 мас. % і ще більш переважно від 5 до 10 мас. %
 відносно загальної кількості клінкеру/цементу, причому сумарний вміст всіх компонентів складає 100 %.

Цілеспрямоване одержання вміщуючого C_5S_2 клінкеру, стабілізація C_5S_2 при вищих температурах, можлива підвищена швидкість утворення $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, змішаних кристалів
 10 дикальційсилікату, а також утворення принаймні однієї рідкої фази розплаву в клінкері та застосування тернезитного клінкеру як добавки в комбінації з реактивними, насиченими алюмінієм системами для підвищення міцності зв'язувальних засобів на ранніх стадіях твердіння досі не було описане. Це повністю новий підхід до збільшення міцності на ранніх
 15 стадіях твердіння та/або довговічності гідравлічних і латентно-гідравлічних систем зв'язувальних засобів.

Для одержання цементу чи сумішей зв'язувальних засобів одержаний чи одержуваний згідно з винаходом тернезит чи насичений тернезитом клінкер відомим чином перемелюють або разом із одним чи кількома, або з усіма, або окремо від інших зв'язувальних засобів, які мають бути перемелені, із додаванням або без додавання додаткових носіїв сульфатів для одержання
 20 звичайної тонкості помелу цементу (за Блейном) від 2000 до 10000 $\text{см}^2/\text{г}$, переважно від 3000 до 6000 $\text{см}^2/\text{г}$ і особливо переважно від 4000 до 5000 $\text{см}^2/\text{г}$.

Особливо придатними до застосування носіями сульфатів є сульфати лужних та/або лужноземельних металів, переважно в формі гіпсу та/або напівгідрату, та/або ангідриду, та/або сульфату магнію, натрію і калію. Оскільки тернезит у процесі реакції також утворює сульфат,
 25 добре придатний до обробки зв'язувальний засіб може бути одержаний із застосуванням меншої кількості інших носіїв сульфатів або взагалі без їх застосування.

Клінкер, основною фазою якого є C_5S_2 , при відповідному складі, наприклад, але не виключно, завдяки високому вмісту реактивних алюмініатів і фератів може бути застосований як самостійний зв'язувальний засіб. Проте, більш переважним є його комбінування з
 30 портландцементним, беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмініатним, кальцій-алюмініатним клінкером, цементом і зв'язувальними засобами з одержанням зв'язувального засобу, що має оптимальний склад.

До зв'язувального засобу можна додавати гідравлічно реактивні матеріали, такі як алюмініат кальцію, кальційалюмініатний цемент, сульфоалюмініат кальцію, сульфоалюмініатний цемент, геополімерний цемент та/або латентно-гідравлічні матеріали, такі як випалений горючий
 35 сланець, геленіт або їх комбінації. Потреби в змішуванні з гідравлічними або латентно-гідравлічними компонентами для досягнення відповідної гідравлічної реактивності немає; навпаки, перемелений на цемент тернезит при комбінуванні з не гідравлічно реактивним джерелом алюмінію проявляє бажану гідравлічну реактивність.

40 Переважно зв'язувальний засіб містить, крім цього, додаткові засоби та/або додаткові матеріали, а також залежно від конкретних обставин інші гідравлічно активні компоненти. Додатковими матеріалами можуть бути латентно-гідравлічні, пуцоланові та/або не гідравлічно активні (наприклад перемелений вапняк/доломіт, осаджений CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гідроксиди алюмінію [наприклад аморфний $\text{Al}(\text{OH})_3$], розчинні алюмінати лужних металів
 45 [наприклад $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$], мікрокремнезем (Silica Fume)).

Переважно цемент чи суміш зв'язувальних засобів містить крім цього як добавки один або кілька прискорювачів тужавіння та/або твердіння, переважно вибрані з-поміж компонентів, які містять реакційноздатний алюміній, чи такі, із яких в результаті їх контакту з водою вивільняється алюміній, наприклад у формі $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ або аморфного гелю $\text{Al}(\text{OH})_3$, такі як,
 50 наприклад, але не виключно, розчинні алюмінати лужних металів [наприклад $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ тощо], аморфний гідроксид алюмінію (наприклад $\text{Al}(\text{OH})_3$). Крім цього, цемент чи суміш зв'язувальних засобів може містити як добавку один або кілька прискорювачів тужавіння та/або твердіння, також у комбінації з вищевказаними компонентами, які містять реакційноздатний алюміній, переважно вибрані з-поміж солей і гідроксидів літію, інших солей і гідроксидів лужних
 55 металів, силікатів лужних металів.

Добавки, такі як, наприклад, алюмінати і солі, силікати та гідроксиди лужних металів, які додатково підвищують значення рН розчину і разом із цим реактивність C_5S_2 , є особливо переважними і можуть бути застосовані в кількості від 0,1 до 10 мас. %, переважно від 0,5 до 5 мас. % і ще більш переважно від 1 до 2 мас. %.

Також переважним є, якщо використовують такі добавки, як пластифікатори бетону та/або засоби для поліпшення плинності, та/або уповільнювачі твердіння, переважно на основі лігносульфонатів, конденсату сульфованого нафталін-, меламін- або фенолформальдегіду, або на основі етерів акрилової кислоти, акриламідних сумішей або полікарбонатів, або на основі фосфатованих поліконденсатів, алкілкарбонової кислоти та її солей, (гідро)-карбонових кислот і карбонатів, бури, борної кислоти і боратів, оксалатів, сульфанилової кислоти, амінокарбонових кислот, саліцилової кислоти і ацетилсаліцилової кислоти, діальдегідів.

Клінкер, який містить C_5S_2 , особливо якщо він містить мало інших фаз, можна перемелювати із дуже низькою витратою енергії, завдяки чому, якщо, наприклад, бажаним є досягнення вищої реактивності (прискорене перетворення/витрата) C_5S_2 , можна досягати тонкішого помелу клінкеру, що містить C_5S_2 , шляхом окремого або попереднього перемелювання. Перемелений продукт залежно від специфіки використання може мати різний гранулометричний склад, а саме d_{50} може бути менше 20 мкм і d_{90} менше 100 мкм, або d_{50} менше 5 мкм і d_{90} менше 20 мкм, а також d_{50} менше 0,1 мкм і d_{90} менше 2 мкм.

Інтенсивне перемелювання клінкеру, що містить C_5S_2 , може призвести до того, що фазовий склад клінкеру, наприклад C_5S_2 , може бути частково (часто від 3 до 20 %) до майже повністю (> 90 %) рентгеноаморфним. Це пов'язане зі значним підвищенням реактивності і дозволяє одержувати високореактивні системи зв'язувальних засобів нового типу.

При обробці відповідного винаходів цементу чи вмішуючого його зв'язувального засобу придатним до застосування є співвідношення вода/зв'язувальний засіб від 0,2 до 2, переважно від 0,3 до 0,8 і особливо переважно від 0,45 до 0,72.

Для одержання зв'язувального засобу можуть бути використані окремі компоненти або суміші компонентів залежно від якості і складу наявного в розпорядженні сировинного матеріалу та клінкеру.

Іншою перевагою відповідного винаходів цементу чи суміші зв'язувальних засобів є утворення різних фаз в процесі гідратації (наприклад еtringіту $[AF_t]$, монофаз $[AF_m]$, гідроксолей метал-метал $[LDH]$ тощо), що вбудовують у свою структуру різні важкі метали, а також інші шкідливі речовини (наприклад хлориди тощо) і можуть таким чином фіксувати їх протягом тривалого періоду.

Далі винахід пояснюється на прикладах, проте, він не обмежений окремо описаними формами виконання. Якщо не зазначено інше, або із контексту примусово не впливає інше, дані у відсотках стосуються маси, у разі сумніву загальної маси суміші.

Винахід стосується також усіх комбінацій переважних форм виконання, якщо вони не виключають одна іншу. Примітки "приблизно" або "близько" в поєднанні з наведеними числовими даними означають, що вони охоплюють значення, вищі або нижчі ніж наведені принаймні на 10 % або на 5 %, і в кожному випадку вищі або нижчі ніж наведені на 1 %.

Приклади

У Таблиці 2 для використаних сировинних матеріалів, які випробовували в описаних далі прикладах, наведені їх оксидні основні компоненти і тонкість їх помелу. Втрати маси після відпалювання при температурі 1050 °C також наведена. У Таблиці 3 наведений мінералогічний фазовий склад використовуваних промислових побічних продуктів.

Таблиця 2

Елементарний склад використовуваних сировинних матеріалів (RFA)

Сировинний матеріал		Вапно	Летка зола	Носій сульфатів	Кориг. добавка Al	Метакаолін
Зразок		K1	FA1	MicroA	Al(OH) ₃	МК
RFA	Одиниця виміру					
GV 1050 °C	%	43,09	0,82	4,64	34,64	1,91
SiO ₂	%	1,53	28,50	4,17	0,00	48,00
Al ₂ O ₃	%	0,35	12,50	1,36	65,36	41,60
TiO ₂	%	0,03	1,05	0,04	0,00	
MnO	%	0,01	0,18	0,00	0,00	
Fe ₂ O ₃	%	0,19	5,18	0,37	0,00	1,80
CaO	%	54,50	37,40	37,40	0,00	5,70
MgO	%	0,22	4,81	1,82	0,00	0,10
K ₂ O	%	0,04	0,28	0,28	0,00	0,95
Na ₂ O	%	0,00	0,07	0,06	0,00	
SO ₃	%	0,01	7,71	49,80	0,00	
P ₂ O ₅	%	0,01	1,27	0,00	0,00	
Сума		99,98	99,77	99,94	100,00	100,06
Аморф	%	/	38,0	/	/	>95
Густина	г/см ³	2,64	2,82			2,54
Тонкість помелу за Блейном	см ² /г	3350	4380			

Таблиця 3

Мінералогічний фазовий склад використовуваної леткої золи FA1 (QXRD за Рітвельдом)

Мінерал	Одиниця виміру	
Кварц	мас. %	11,5
Кристобаліт	мас. %	0,4
Вільне вапно	мас. %	9,3
Периклаз	мас. %	2,8
Ангідрит	мас. %	10,4
Геленіт	мас. %	6,3
Мервініт	мас. %	4,9
Магеміт	мас. %	1,2
Гематит	мас. %	0,9
Ієліміт	мас. %	3,1
C ₂ S	мас. %	8,1
C ₄ AF	мас. %	3,1
Аморф	мас. %	38,0

- 5 Приклад 1 T_{pur}
 Стехіометричну суміш CaCO₃ [компанія Merck, ч.д.а.], CaSO₄ [компанія Merck, ч.д.а.] і кварцового борошна [компанія Merck, ч.д.а.] відпалювали протягом однієї години при температурі 1100 °C, потім швидко охолоджували, перемелювали і ще раз протягом однієї години відпалювали при температурі 1100 °C та швидко охолоджували.

Приклад 2 TK_{FA}

Суміш сировинних матеріалів містила 45 мас. % вапна (K1) + 27 мас. % FA2, 20 мас. % MicroA та 8 мас. % кварцового борошна (компанія Merck, ч.д.а.). Перемелену сировину піддавали спіканню при температурі 1100 °C і після спікання для відпалювання охолоджували за програмою, згідно з якою температуру протягом близько 35 хвилин зменшували з 1100 °C до 850 °C. Потім клінкер швидко охолоджували на повітрі.

Приклад 3 TK_{AGS}

Суміш сировинних матеріалів містила 58 мас. % K1 + 8 мас. % МК, 24 мас. % MicroA та 10 мас. % кварцового борошна (компанія Merck, ч.д.а.). Перемелену сировину піддавали обробці за програмою, описаною в Прикладі 2.

Приклад 4

Різні зв'язувальні засоби виготовляли шляхом змішування комерційно доступного кальцій-сульфоалюмінатного (CSA) цементу (склад наведений у Таблиці 6) і трьох варіантів тернезиту із Прикладів 1-3, а також Місго А. У Таблиці 4 наведений склад тернезитів а в Таблиці 5 - співвідношення між компонентами суміші з цементом, на фіг. 1-4 зображений тепловий потік і сумарний тепловий потік сумішей при розмішуванні з водою при співвідношенні вода/зв'язувальний засіб W/B = 0,7. У Таблиці 7 наведена мінералогія цементів згідно з Прикладом 4 (визначена методом кількісної рентгенівської дифрактометрії (QXRD) за Рітвельдом) і дані TG (хім. зв'язана вода) цементів, а також одержаних із них цементних каменів, приведених до 100 % цементного тіста; водоцементний фактор W/Z = 0,7.

Таблиця 4

Хімічний (розрахунок) і мінералогічний склад клінкеру із Прикладів 1-3

Оксиди	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
SiO ₂	25,00 %	21,30 %	22,16 %
Al ₂ O ₃	--	4,75 %	4,94 %
TiO ₂	--	0,38 %	0,04 %
MnO	--	0,07 %	0,01 %
Fe ₂ O ₃	--	1,96 %	0,45 %
CaO	58,34 %	53,20 %	55,34 %
MgO	--	2,23 %	0,77 %
K ₂ O	--	0,19 %	0,22 %
Na ₂ O	--	0,04 %	0,02 %
SO ₃	16,66 %	15,44 %	16,06 %
P ₂ O ₅	--	0,44 %	0,01 %
Фази			
Ангідрит	0,4	0,3	0,2
C ₃ A (куб.)	--	2,2	--
C ₃ A (орт.)	--	1,2	0,4
C ₂ S а'Н	--	2,7	1,4
C ₂ S бета	--	5,7	3,2
C ₂ S гамма	--	1,1	0,4
ΣC ₂ S	--	9,5	5,0
Тернезит	99,2	74,9	85,5
Вільне вапно	< 0,1	0,3	0,3
Периклаз	--	1,2	0,5
C ₄ A ₃ S	--	9,3	7,0
Аугіт	--	1,2	1,1
Кварц	0,4	--	--
Співвідношення			
CaO/Al ₂ O ₃	--	11,21	11,21
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	--	2,42	10,92
SO ₃ / (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	--	2,30	2,98
SO ₃ /SiO ₂	0,67	0,72	0,72
CaO/SO ₃	3,50	3,45	3,45
CaO/SiO ₂	2,33	2,50	2,50
MgO/SiO ₂	0,00	0,10	0,03

Таблиця 5

Суміші комерційно доступного
кальцій-сульфоалюмінатного (CSA) цементу з клінкерами згідно з Прикладами 1-3

Суміш	CSA	T _{dur}	TK _{FA}	TK _{AGS}	Micro A
CSA-C\$	85 %				15 %
CSA-T	60 %	40%			
CSA-T-C\$	68 %	20 %			12 %
CSA-TK_FA-C\$	68 %		20 %		12 %
CSA-TK_AGS-C\$	68 %			20 %	12 %

Таблиця 6

Хімічний склад використовуваного
комерційно доступного кальцій-сульфоалюмінатного цементу (CSA)

		Продукт China CSA
GV 1050 °C	%	0,18
SiO ₂	%	6,93
Al ₂ O ₃	%	36,48
TiO ₂	%	1,64
MnO	%	0,00
Fe ₂ O ₃	%	2,24
CaO	%	40,61
MgO	%	2,94
K ₂ O	%	0,18
Na ₂ O	%	0,00
SO ₃	%	8,61
P ₂ O ₅	%	0,14
Sum.	%	99,94

Таблиця 7

Мінералогія цементів і цементних каменів із Прикладу 4

CSA-C\$	0 діб	7 діб	CSA-T	0 діб	7 діб
Ієліміт	33,8 %	0,8 %	Ієліміт	23,8 %	0,0 %
Ангідрит	8,8 %	2,0 %	Беліт (сумарна кількість)	5,7 %	5,6 %
Беліт (сумарна кількість)	8,1 %	8,0 %	C ₃ A куб.	0,9 %	0,4 %
C ₃ A куб.	1,3 %	1,0 %	C ₄ AF	0,9 %	0,6 %
C ₄ AF	1,3 %	0,5 %	Тернезит (C ₅ S ₂ \$)	23,5 %	20,3 %
Еtringіт	0,0 %	29,7 %	Еtringіт	0,0 %	10,8 %
Стретлінгіт	0,0 %	2,2 %	Стретлінгіт	0,0 %	2,4 %
Сліди	5,6 %	7,0 %	Сліди	4,0 %	10,4 %
Аморф	0,0 %	41,6 %	Аморф	0,0 %	33,7 %
Вода	41,2 %	7,1 %	Вода	41,2 %	15,8 %

Продовження Таблиці 7

CSA-T-C\$	0 діб	7 діб	CSA-TK_FA-C\$	0 діб	7 діб
Ієліміт	27,0%	0,8%	Ієліміт	28,1%	0,4%
Ангідрит	7,1%	1,8%	Ангідрит	7,1%	1,0%
Беліт (сумарна кількість)	6,4%	6,4%	Беліт (сумарна кількість)	7,6%	7,7%
C ₃ A куб.	1,0%	0,9%	C ₃ A куб.	1,4%	1,3%
C ₄ AF	1,0%	0,5%	C ₄ AF	1,0%	0,8%
Тернезит (C ₅ S ₂ \$)	11,8%	10,1%	Тернезит (C ₅ S ₂ \$)	8,8%	5,5%
Етрингіт	0,0%	25,8%	Етрингіт	0,0%	25,1%
Стретлінгіт	0,0%	2,1%	Стретлінгіт	0,0%	2,4%
Сліди	4,5%	6,4%	Сліди	4,8%	6,5%
Аморф	0,0%	35,0%	Аморф	0,0%	39,1%
Вода	41,2%	10,2%	Вода	41,2%	10,3%

CSA-TK_AGS-C\$	0 діб	7 діб
Ієліміт	27,8%	0,4%
Ангідрит	7,1%	1,5%
Беліт (сумарна кількість)	7,0%	7,2%
C ₃ A куб.	1,0%	0,8%
C ₄ AF	1,0%	0,4%
Тернезит (C ₅ S ₂ \$)	10,1%	8,1%
Етрингіт	0,0%	23,5%
Стретлінгіт	0,0%	2,2%
Сліди	4,7%	5,3%
Аморф	0,0%	39,5%
Вода	41,2%	11,2%

Приклад 5

- 5 Стехіометричну суміш CaCO₃ [компанія Merck, ч.д.а.], CaSO₄ [компанія Merck, ч.д.а.], кварцове борошно [компанія Merck, ч.д.а.] із додаванням і без додавання 0,1 мол. % Ca₃P₂O₈, при сталому співвідношенні CaO-SiO₂, протягом однієї години при різних температурах і швидкостях нагрівання (нагрівання протягом 30 хвилин від температури 20 °C до цільової температури або прямого введення перемеленої сировини при цільовій температурі)
- 10 випалювали, після чого швидко охолоджували, перемелювали і ще раз протягом однієї години випалювали при цільовій температурі та швидко охолоджували. В результаті одержали тернезитний клінкер різної якості. На фіг. 5 та 6 зображена залежність кількості C₅S₂\$ (■), α C₂S (◇), β C₂S (▲) та вільного вапна (•) від максимальної температури при спіканні. Характеристики, зображені лініями чорного кольору, були одержані при нормальній швидкості нагрівання
- 15 близько 40 °C/хв., а характеристики, зображені лініями сірого кольору - при вищій швидкості нагрівання близько 4000 °C/хв.

Було виявлено, що додавання мінералізаторів, так само як висока швидкість нагрівання прискорює утворення/сприяє утворенню фаз клінкеру (нижчий вміст вільного вапна), спричиняє утворення реактивних поліморфів α C₂S, стабілізацію C₅S₂\$ при вищих температурах (> 1200 °C, див. фіг. 5 та 6) та утворення рентгеноаморфної фази.

Приклад 6

Тернезитний клінкер згідно з Прикладом 1 перемелювали для двох варіантів тонкості помелу. На фіг. 7 зображений тепловий потік, а також сумарний тепловий потік перемеленого тернезиту при розмішуванні з водою і співвідношенні вода/зв'язувальний засіб W/B = 0,5.

25 Було виявлено, що при збільшенні тонкості помелу значно зростає реактивність фази C₅S₂\$ (див. фіг. 7).

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 30 1. Спосіб одержання тернезитного клінкеру, який **відрізняється** тим, що суміш перемелених сировинних матеріалів, яка містить принаймні джерела CaO, SiO₂ та SO₃, піддають спіканню, причому температуру при спіканні в діапазоні від 900 до 1300 °C встановлюють таким чином, що тернезитний клінкер містить C₅S₂\$ у кількості від 20 до 95 мас. %, C₂S в кількості від 5 до 80

мас. % та $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ при x від 0,1 до 1 у кількості від 0 до менше ніж 15 мас. %, в кожному випадку відносно загальної маси клінкеру.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що суміш перемелених сировинних матеріалів додатково містить джерела Al_2O_3 , а також Fe_2O_3 .

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що C_5S_2 стабілізують шляхом вбудовування в кристалічну структуру одного або кількох сторонніх іонів, вибраних із групи, що включає галогени, неметали, лужні та лужноземельні метали, а також представників перехідних металів, напівметалів і металів.

4. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що до перемеленої сировини додають матеріали, які містять мінералізатори, переважно фосфат, фторид, луѓи, нітрат та/або хлорид.

5. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що швидкість нагрівання встановлюють в діапазоні від 10 до 6000 °C/хв.

6. Спосіб принаймні за одним із пп. 3-5, який **відрізняється** тим, що температуру при спіканні встановлюють в діапазоні від 1100 до 1300 °C.

7. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що температуру при спіканні встановлюють в діапазоні від 900 до 1200 °C, переважно від 1050 до 1150 °C.

8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що клінкер додатково до C_5S_2 та $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ містить від 0 до 30 мас. % $C_2(A_yF_{(1-y)})$, причому у становить від 0,2 до 0,8, від 0 до 20 мас. % реактивних алюмініатів, від 0 до 25 мас. % периклазу (М) і від 0 до 30 мас. % побічних фаз відносно загальної кількості клінкеру, причому сумарний вміст фаз складає 100 %.

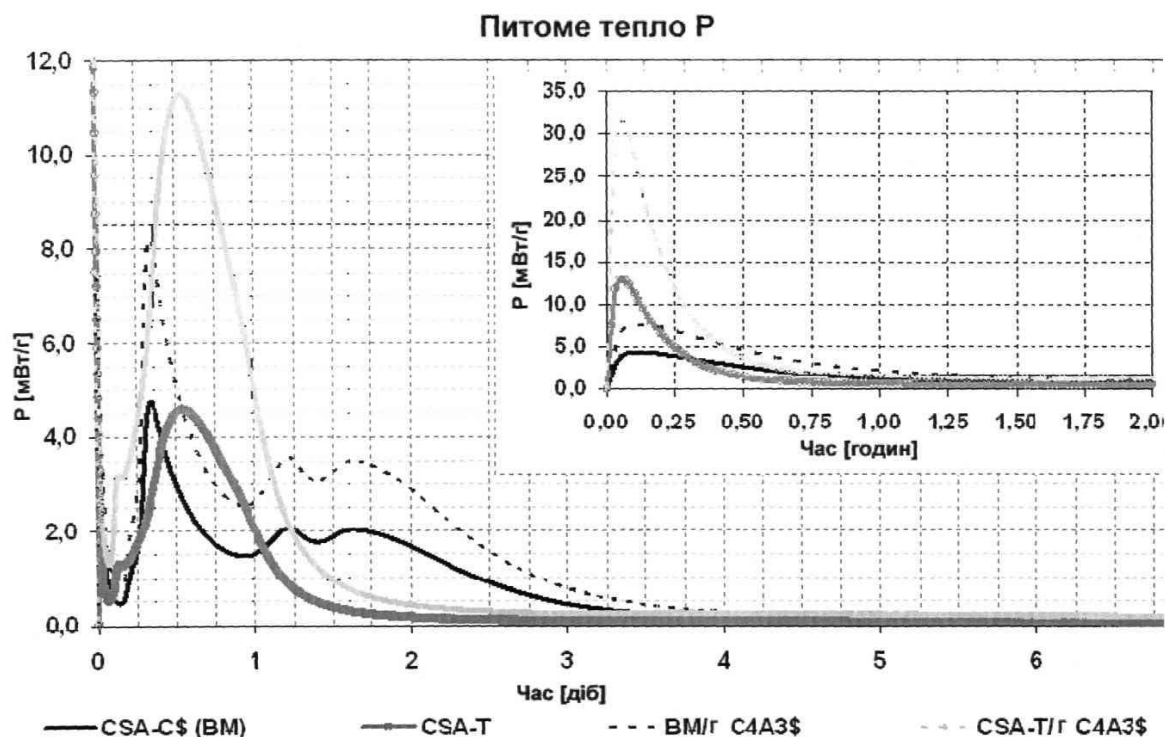
9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що кількість принаймні однієї рентгеноаморфної фази/склофази як побічної фази становить від 1 до 10 мас. %, переважно від 2 до 8 мас. % і ще більш переважно від 3 до 5 мас. %.

10. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що тернезитний клінкер перемелюють до одержання тонкості помелу (за Блейном) від 2000 $см^2/г$ до 6000 $см^2/г$, переважно від 3000 $см^2/г$ до 5000 $см^2/г$.

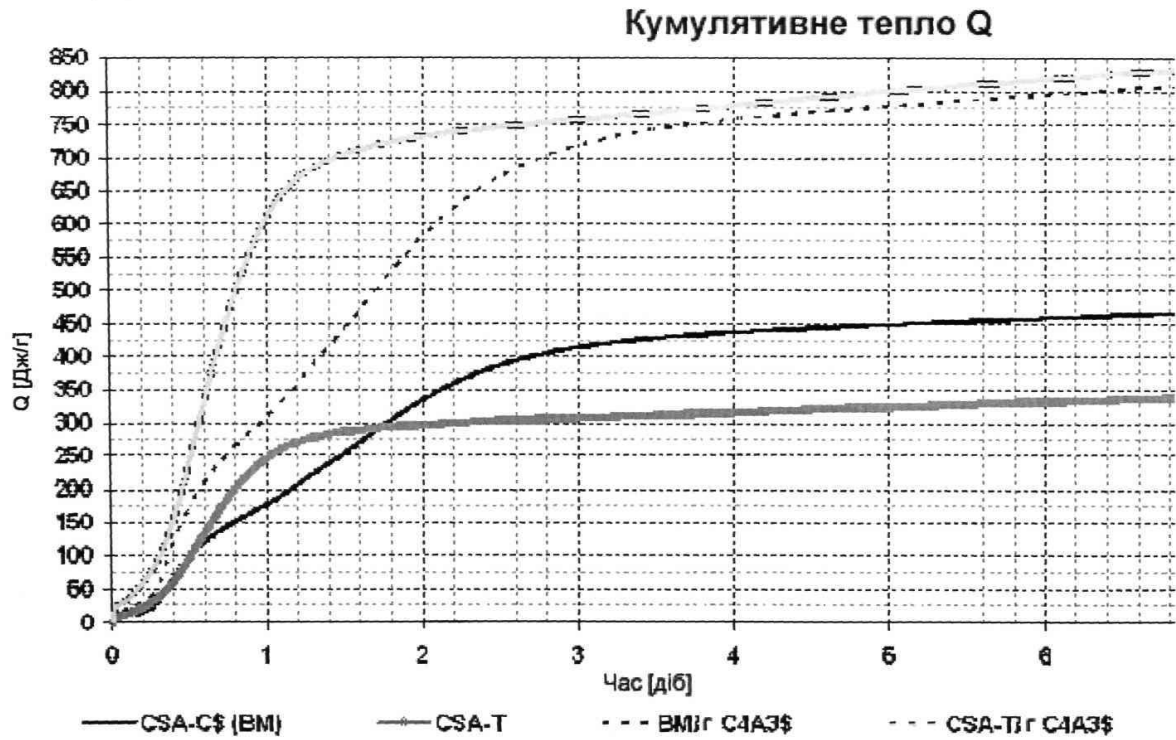
11. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що тернезитний клінкер перемелюють до одержання тонкості помелу (за Блейном) від 5000 до 10000 $см^2/г$, переважно від 7000 $см^2/г$ до 9000 $см^2/г$.

12. Спосіб принаймні за одним із пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що тернезитний клінкер перемелюють до одержання тонкості помелу (за Блейном) понад 10000 $см^2/г$, і від 3 до 99 %, переважно від 5 до 50 % фазового складу клінкеру перебуває в рентгеноаморфній формі.

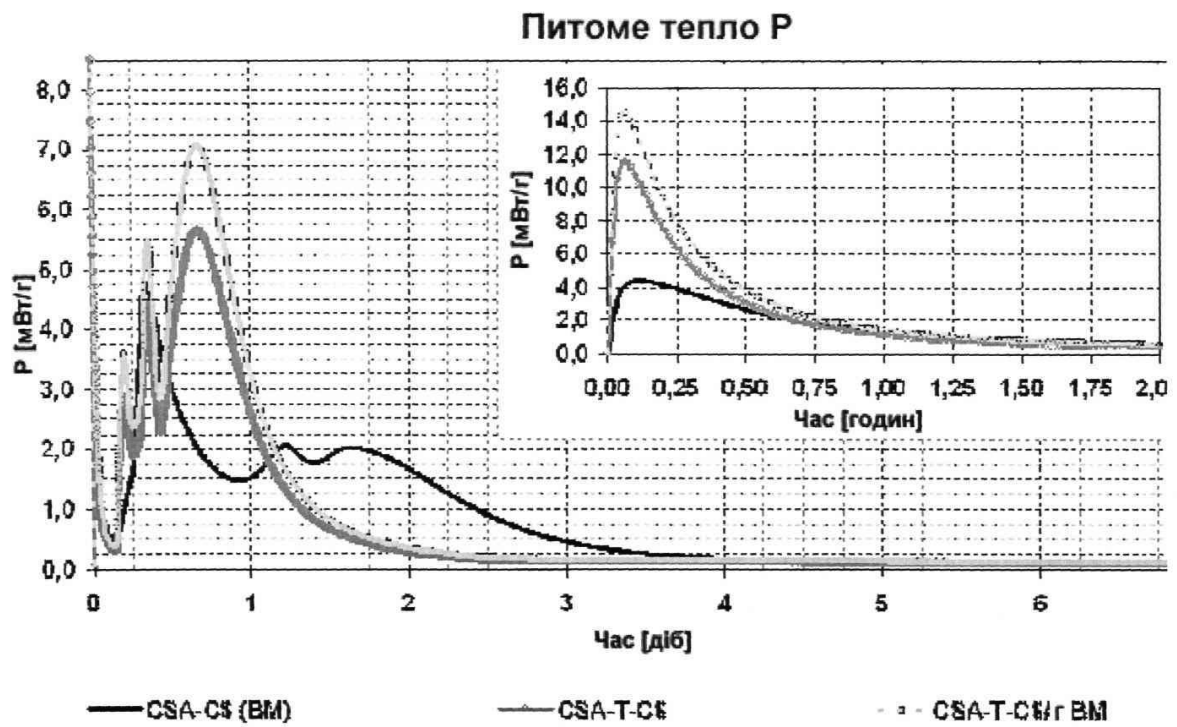
ФІГ. 1а: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



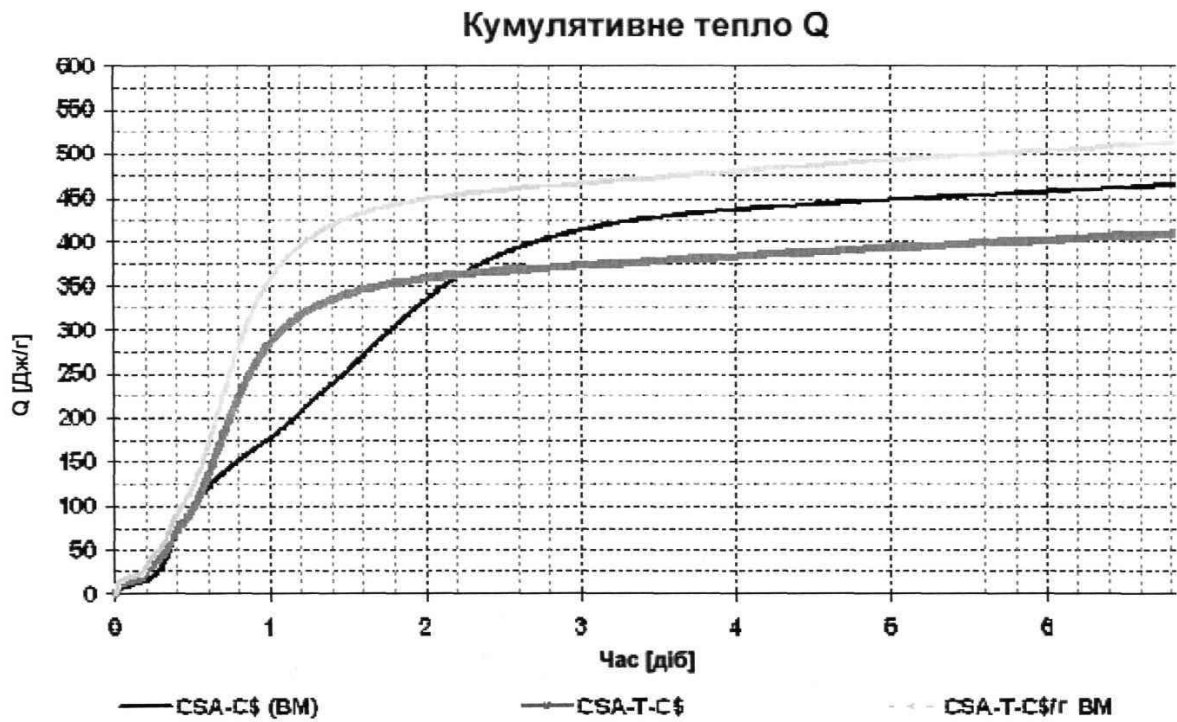
ФІГ. 1b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



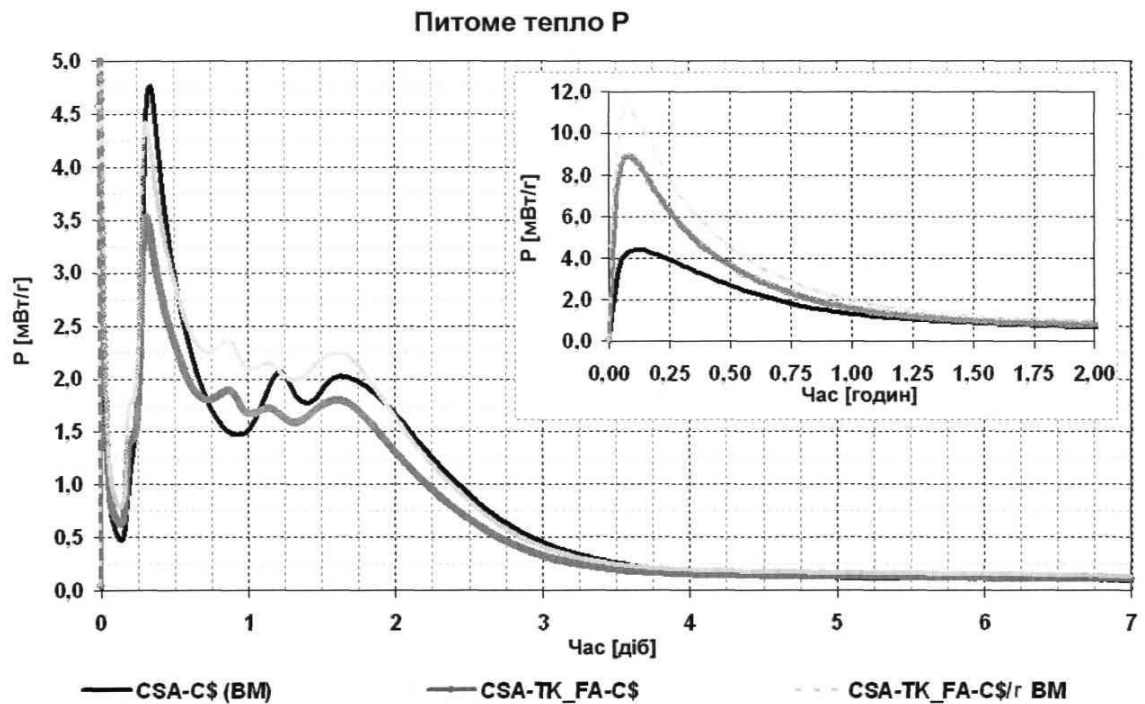
ФІГ. 2a: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



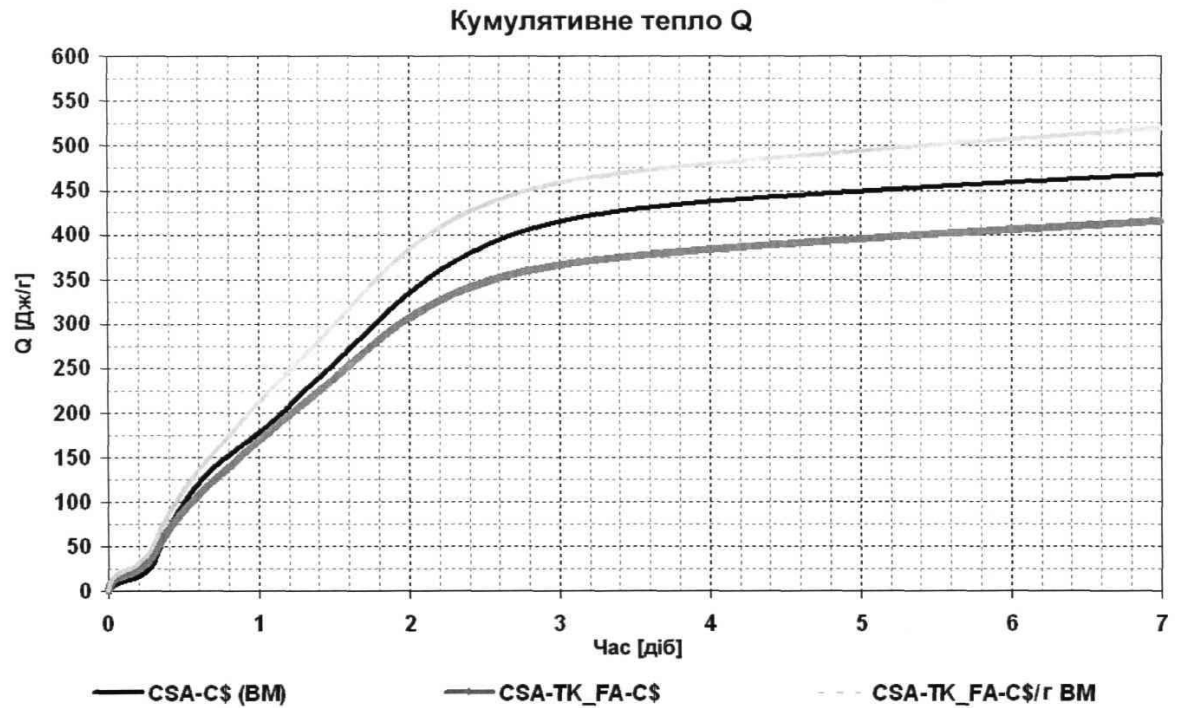
ФІГ. 2b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



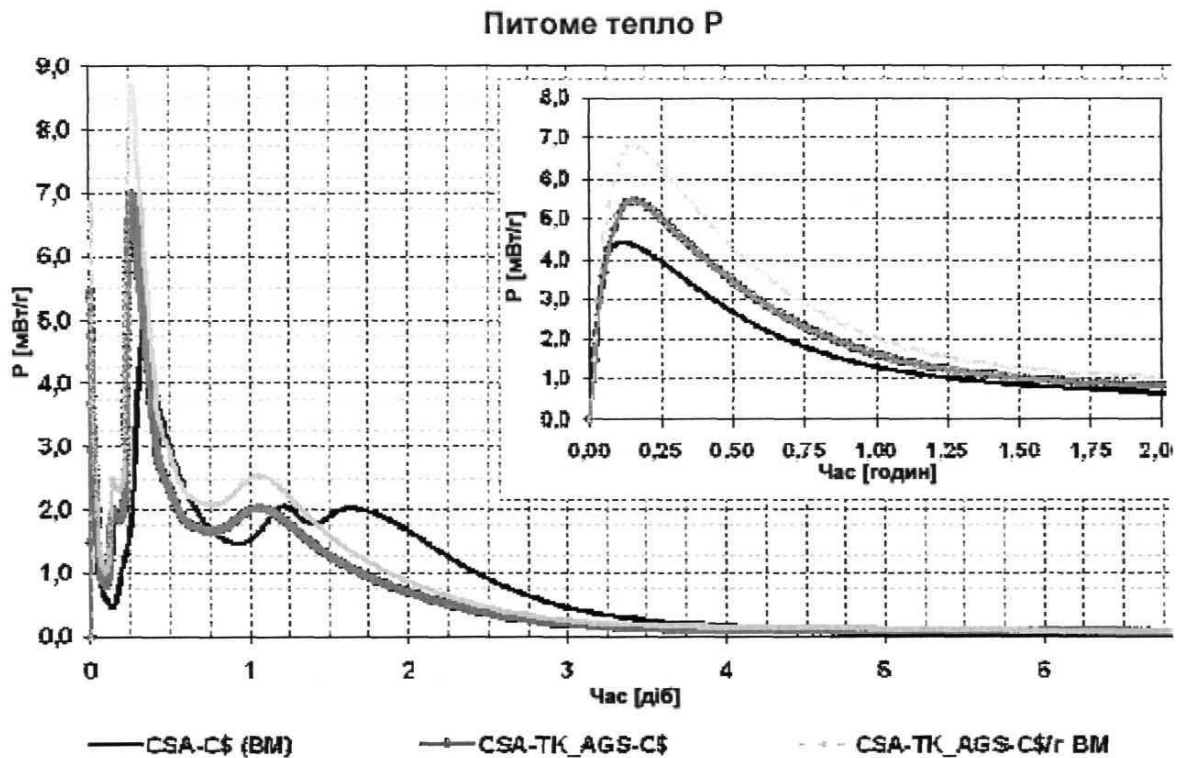
ФІГ. 3a: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK_FA-C\$



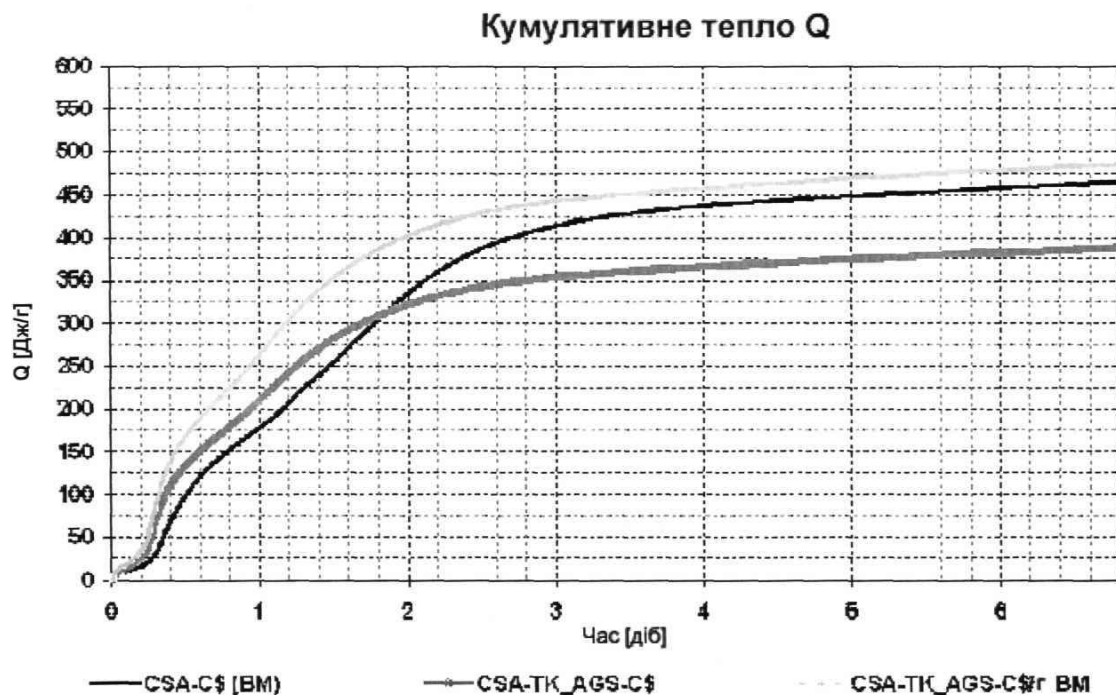
ФІГ. 3b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK_FA-C\$



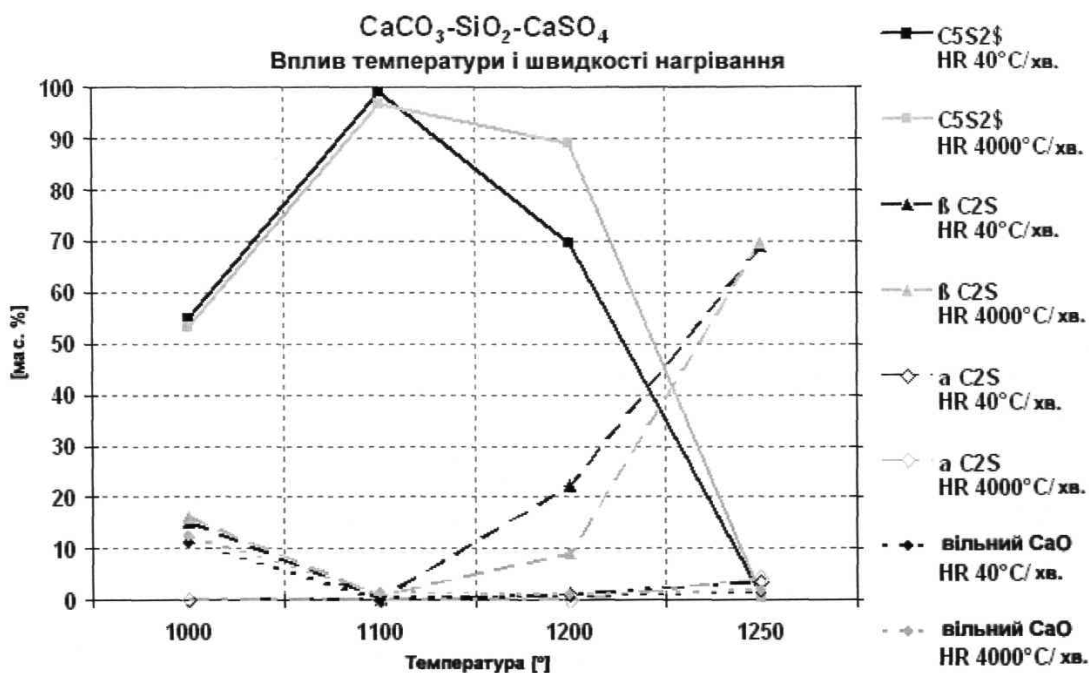
ФІГ. 4a: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK_AGS-C\$



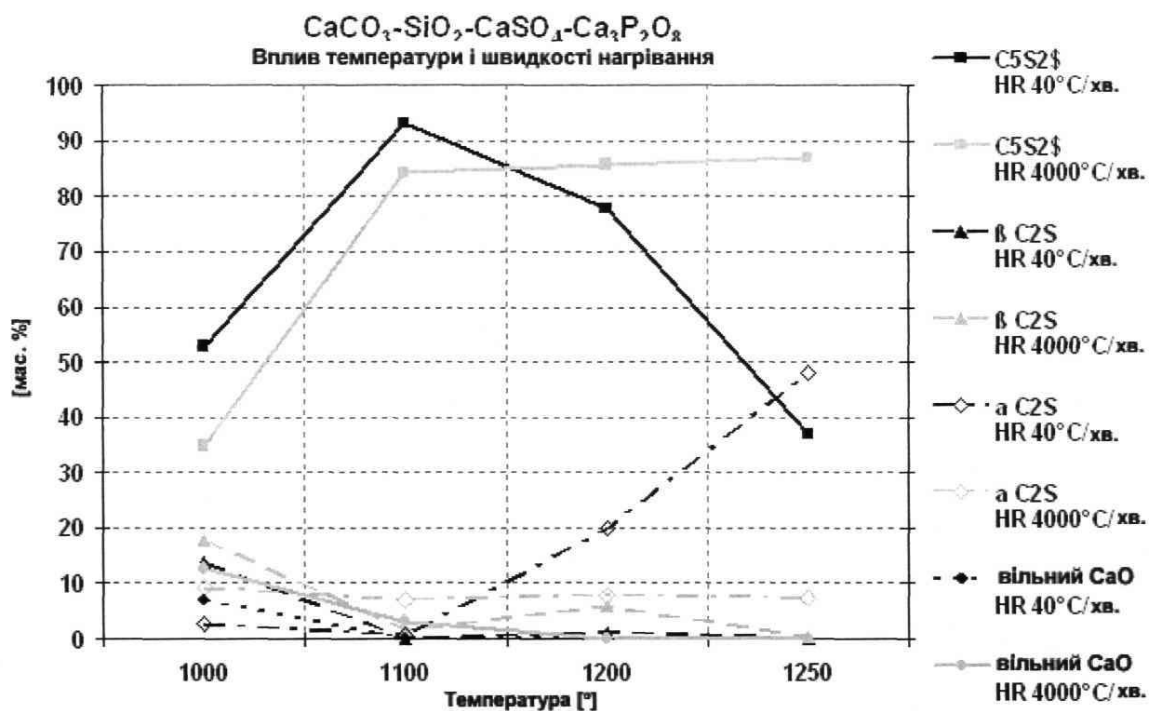
ФІГ. 4b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK_AGS-C\$



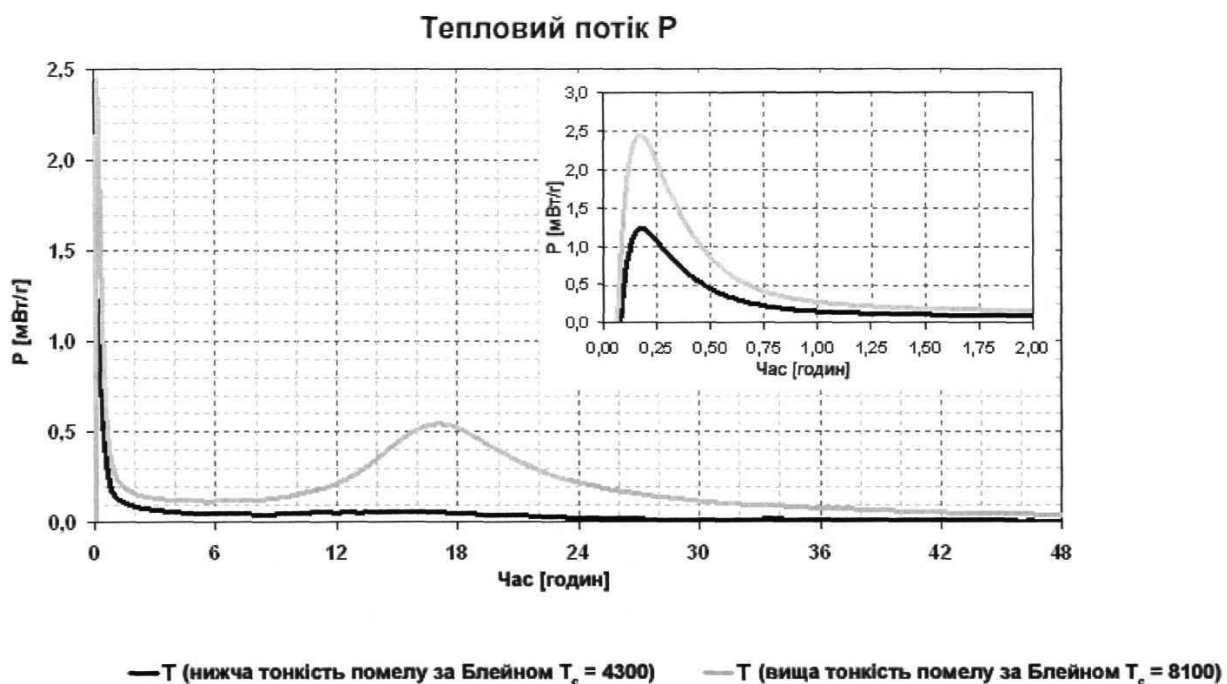
ФІГ. 5: Кількість фази C_5S_2 у системі $CaO-SiO_2-CaSO_4$



ФІГ. 6: Кількість фази C_5S_2 у системі $CaO-SiO_2-CaSO_4-Ca_3P_2O_8$



ФІГ. 7: Тепловий потік перемеленого тернезитного клінкеру



Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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