



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111374** (13) **C2**
(51) МПК**C04B 7/13** (2006.01)
C04B 7/153 (2006.01)
C04B 7/24 (2006.01)
C04B 7/345 (2006.01)
C04B 28/08 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2014 02665	(72) Винахідник(и):	Буллерян Франк (DE), Шмітт Дірк (DE), Бен Хаха Мохсен (TN/DE), Батог Барбара (PL), Ірбе Лінда (LV/DE)
(22) Дата подання заявки:	16.07.2012	(73) Власник(и):	ГАЙДЕЛЬБЕРГЦЕМЕНТ АГ, Berliner Str. 6, 69120 Heidelberg, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.04.2016	(74) Представник:	Пахаренко Олександр Володимирович, реєстр. №136
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11006757.6, 11008570.1, 12001488.1, 12002111.8, 12002342.9, 12003718.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 1171398 A1, 16.01.2002 DE 3701717 C1, 07.04.1988 WO 2005097700 A2, 20.10.2005 EP 0959053 A1, 24.11.1999 AT 393381 B, 10.10.1991 UA 83570 C2, 25.07.2008 UA 64565 U, 10.11.2011 SHERMAN N ET AL: "Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate", CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 25, no. 1, 01.01.1995, pages 113-126 BERETKA J ET AL: "Influence of C4A3S content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements", CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, vol. 26, no. 11, 01.11.1996, pages 1673-1681 BELZ G ET AL: "USE OF FLY ASH, BLAST FURNACE SLAG, AND CHEMICAL GYPSUM FOR THE SYNTHESIS OF CALCIUM SULFOALUMINATE-BASED CEMENTS", FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. PROCEEDINGS INTERNATIONAL CONFERENCE. XX. XX, vol. 1, no. SP-153, 01.01.1995, pages 513-530 E. IRRAN ET AL: "Ternesit. Ca5(SiO4)2SO4, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany", MINERALOGY AND PETROLOGY, vol. 60, no. 1-2, 01.01.1997, pages 121-132
(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		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP, EP, EP, EP, EP, EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.04.2014, Бюл.№ 8		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.04.2016, Бюл.№ 8		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2012/002979, 16.07.2012		

(54) ТЕРНЕЗИТ ЯК АКТИВАТОР ДЛЯ ЛАТЕНТНО-ГІДРАВЛІЧНИХ І ПУЦОЛАНОВИХ МАТЕРІАЛІВ

UA 111374 C2

(57) Реферат:

Винахід стосується зв'язувальних засобів на основі латентно-гідролічних та/або пуцоланових матеріалів, які активують шляхом додавання тернезиту (C_5S_2).

Винахід стосується гідравлічних зв'язувальних засобів на основі латентно-гідравлічних та/або пуцоланових матеріалів, таких як гранульований доменний шлак та/або відпалені глини/сланці, леткі золи, і способу активації латентно-гідравлічних та/або пуцоланових матеріалів.

Гранульованим доменним шлаком є склоподібний, затверділий, гранульований доменний шлак. Доменний шлак утворюється при виробництві чавуну в доменній печі в результаті того, що насичені Al_2O_3 та SiO_2 компоненти неметалевих супровідних рудних фаз і коксова зола в процесі плавлення з'єднується з вапняною добавкою з утворенням вапняних алюмосилікатів. Таким чином, він виконує важливі задачі в металургії. Він звільняє чавун від сірки коксу, піч – від лугів і захищає чавун від повторного окиснення. Внаслідок своєї низької густини доменний шлак спливає на поверхню розплавленого заліза. Шляхом оптимізації його складу точку плавлення мінімізують, і завдяки його рідкоплинності забезпечують можливість легкого відокремлення від рідкого заліза. В процесі повільного охолодження доменного шлаку на повітрі відбувається майже повна його кристалізація і утворення грудкового, твердого, гідравлічно не активного матеріалу. Цей матеріал, називаний грудковим доменним шлаком, в тонко перемеленій формі є практично інертним до води. Внаслідок таких властивостей і твердості його застосовують, наприклад, у дорожньому будівництві.

Із 1862 року відомо, що шляхом швидкого охолодження доменного шлаку водою можна одержувати дрібнозернистий, склоподібний гранулят із латентно-гідравлічними властивостями. При такому "гранулюванні" розплав піддають дуже швидкому охолодженню водою у кількості, що більше ніж у 10 разів перевищує кількість розплаву, від температури близько 1500°C до температури нижче так званої температури перетворення, яка становить 840°C , і подрібненню. Для таких подрібнених доменних шлаків з початку 20-го сторіччя все частіше застосовують поняття "гранульований доменний шлак", яке в 1954 році було встановлено Союзом німецьких металургів як найменування. Гідравлічні зв'язувальні засоби в тонко перемеленій формі після змішування з водою можуть твердіти як на повітрі, так і під водою. Гідравлічними називають матеріали, для яких таке твердіння є характерним у чистому вигляді, наприклад портландцементні клінкери. Латентно-гідравлічними матеріали називають тоді, коли вони в принципі здатні до гідравлічного твердіння, проте, потребують для цього одного чи кількох активаторів, таких як, наприклад, гранульований доменний шлак і штучне скло (хімічний склад яких є порівняним з хімічним складом гранульованого доменного шлаку). Характеристику "латентно-гідравлічний" застосовують для опису особливих властивостей гранульованих доменних шлаків і порівнянних зв'язувальних засобів. Вона означає, що певний зв'язувальний засіб наближений до портландцементу як за своєю здатністю до гідравлічного твердіння, так і за своїм хімізмом. Відповідно до цього латентно-гідравлічний зв'язувальний засіб містить як реактивний SiO_2 , так і реактивний CaO у достатній кількості, яка забезпечує можливість його гідравлічного твердіння із водою з утворенням гідрату силікату кальцію під дією зовнішнього засобу (активатора).

На відміну від цього пуцоланами або пуцолановими матеріалами є природні або виготовлені промисловим способом матеріали, такі як, наприклад, відпалені глини і сланці, трас, цегляне борошно, леткі золи, що містять невелику кількість вапна (наприклад згідно з DIN EN 450-1) [V], але почасти також леткі золи, багаті вапном (> 10 мас. % CaO , наприклад згідно з DIN EN 197-1) [W], реактивний SiO_2 , поодиночі або разом із Al_2O_3 та/або Fe_2O_3 , але не здатні до самостійного твердіння з водою. У принципі, за деякими винятками, наприклад, такими як багаті вапном леткі золи (W), пуцолани або не містять взагалі, або містять дуже малу кількість CaO . Тому вони, на відміну від латентно-гідравлічних зв'язувальних засобів, потребують для гідравлічного твердіння, що ґрунтується на утворенні гідратів силікату кальцію, обов'язкового додавання CaO або $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Багаті вапном леткі золи, трас, цегляне борошно і відпалені глини та сланці залежно від їх хімічного і мінералогічного складу, насамперед стосовно їх вмісту і розподілу реакційноздатних CaO , SiO_2 та Al_2O_3 (реактивна фаза, вміст скла тощо), можуть проявляти латентно-гідравлічні або пуцоланові властивості.

Летку золу одержують шляхом електростатичного або механічного осадження пилоподібних частинок із димових газів теплоелектростанцій. Зазвичай частинки леткої золи мають форму склоподібних кульок.

За даними Інституту досліджень будівельних матеріалів (FEhS Institutes für Baustoff-Forschung e.V.) 2006 року 142 досліджуваних із 1995 по 2006 рік європейських грудкових доменних шлаків у середньому мали склад, наведений у Таблиці 1 (вміст основних компонентів у відсотках (%), обчислений без урахування втрат при прожарюванні:

Таблиця 1

	Середнє значення	мін.	макс.
CaO	39,4	30,7	45,6
MgO	8,8	3,5	17,3
SiO ₂	36,8	30,7	44,0
Al ₂ O ₃	11,2	5,4	16,4
FeO	0,6	0,1	2,2

Середній вміст скла у цих гранульованих доменних шлаках становив 95 %.

Результати великого обсягу наукових досліджень дозволили ідентифікувати певні групи речовин як придатних до застосування активаторів латентно-гідралічних властивостей
5 грудкових доменних шлаків. У принципі відносно гідралічної активності грудкових доменних шлаків сьогодні можна вважати підтвердженими такі висновки:

- Збільшення основності CaO/SiO₂ (співвідношення C/S) спричиняє зростання реактивності.
- Здатність до гідралічного твердіння зростає зі збільшенням вмісту CaO та MgO.

- Вищий вміст оксиду алюмінію збільшує початкову міцність за таких умов:

10 - це стосується склоподібного компонента грудкового доменного шлаку;
- зв'язувальні засоби містять носії сульфату для зв'язування алюмінію внаслідок утворення етрингіту.

В основному сьогодні говорять про дві принципові форми активації: лужній та сульфатній активації. Активуюча дія гідроокису кальцію як основи на латентно-гідралічні та/або пуцоланові
15 матеріали, яка в даному випадку пояснюється на прикладі грудкового доменного шлаку, була виявлена раніше і ще з 1865 року комерційно використовується для одержання шлакової цегли. У 1879 році вперше були виготовлені портландцементи, що містять грудковий доменний шлак, і, таким чином, було використано активуючу дію гідроокису кальцію, утворюваного в процесі гідратації силікатів кальцію, разом із наявними додатково в портландцементі гідроксидами
20 лужних металів. Гідроокис кальцію, що вивільняється з портландцементу, в даному випадку діє як активатор латентно-гідралічних властивостей грудкового доменного шлаку, і, на відміну від своєї ролі в пуцоланах, не лише виконує задачу утворення нової кількості гідратів силікату кальцію шляхом здійснення реакції з реактивним SiO₂, що впливають на міцність.

Латентно-гідралічні властивості гранульованих доменних шлаків зумовили постійне
25 зростання обсягу їх застосування протягом десятиріч як компонента цементів. Згідно з EN 197-1 вміст гранульованого доменного шлаку в шлакопортландцементних бетонах CEM III/A та CEM III/B – від 36 до 80 % і заміщати відповідні частки клінкеру. Оскільки вміст CaO у гранульованих доменних шлаках у середньому становить близько 40 % і таким чином складає лише приблизно 2/3
30 середнього вмісту CaO у портландцементі CEM I, виробництво цементів, які містять грудковий доменний шлак, в принципі пов'язане зі зменшенням обсягу викидів CO₂, що прямо залежить від кількості грудкового доменного шлаку, який вони містять.

Також з огляду на довговічність і стійкість проти дії агресивної, наприклад вміщуючої сульфати або слабокислої води, збільшення вмісту латентно-гідралічних та/або пуцоланових
35 матеріалів в портландцементі є перевагою.

Проте, суттєвим обмежувальним критерієм кількості застосовуваних у цементі латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів є той факт, що збільшення кількості заміщеного
40 тонко перемеленого портландцементного клінкеру, наприклад, грудковим доменним шлаком порівняної дисперсності протягом перших діб після замішування з водою призводить до систематичного зменшення міцності на стиснення будівельного розчину і бетону. В той час як цей феномен в минулому інтерпретували як "меншу реактивність", сьогодні підхід до поняття реактивності є все більш диференційованим. Було виявлено, що застосування класифікованих за своєю здатністю реагувати з водою як "менш реактивні", тобто більш стійкі до корозії грудкові доменні шлаки, в сумішах з портландцементами регулярно дозволяють досягати більшої
45 міцності на ранніх стадіях твердіння, ніж аналогічні суміші з "реактивними" грудковими доменними шлаками. В цьому сенсі все частіше намагаються шляхом додавання відповідних домішок запобігти утворенню несприятливих продуктів реакції, які призводять до нижчої міцності на стиснення, при застосуванні "реактивних" грудкових доменних шлаків.

На відміну від лужної активації, яка є ефективною головним чином для портландцементів,
50 що містять грудковий доменний шлак, відкрита Г. Кюлем (H. Kühn) сульфатна активація на першій стадії ґрунтується на утворенні етрингіту, тобто прямій хімічній реакції між наявним у грудковому доменному шлаку Al₂O₃, невеликою кількістю доданого гідроокису кальцію та від 15

до 20 % доданого сульфату кальцію.

Також у галузі виробництва так званих сульфатних шлакопортландцементів останнім часом різні виробники будівельних матеріалів знову проявляють значну активність із метою подолання відомих недоліків цієї системи зв'язувальних засобів. Зменшення міцності на ранній стадії

твердіння внаслідок безперервного зменшення вмісту Al_2O_3 в грудкових доменних шлаках протягом 70-х років 20-го сторіччя насамкінець призвело до скасування існуючого з 1937 року стандарту DIN 4210.

Досі поряд із лужною та сульфатною активацією грудкового доменного шлаку, не враховуючи принципову можливість нагрівання, відомий лише один інший механізм активації.

У неопублікованому документі РСТ/ЕР 2011/005314 описано, що слаболужний і майже водонерозчинний гідроксикарбонат магнію як добавка до грудкового доменного шлаку звичайної для цементів тонкості помелу після розмішування з водою з утворенням цементного тіста або будівельного розчину є здатним протягом короткого часу практично повністю реагувати з грудковим доменним шлаком і при цьому сприяти процесу твердіння.

Задачею винаходу є розроблення додаткового механізму активації, спроможного ініціювати реакцію зростання міцності латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів, таких як тонко перемелені грудкові доменні шлаки, промислові та природні (леткі) золи, штучне скло і відпалені глини/сланці, також без застосування відомих, високолужних або сульфатних механізмів активації (із застосуванням ангідриду, базаніту та/або гіпсу), після розмішування з водою протягом кількох годин.

Неочікувано було виявлено, що тернезит, який досі вважали переважно інертною фазою складу $\text{C}_5\text{S}_2\text{F}$, є спроможним активізувати гідралічну реакцію латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів.

Тому задачу винаходу вирішено у гідралічних зв'язувальних засобах на основі латентно-гідралічного та/або пуцоланового матеріалу і тернезиту, а також у способі активації латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів шляхом додавання тернезиту/вміщуючих тернезит клінкерів/цементів.

Переважним є також, якщо тернезит на відміну від застосовуваних досі джерел сульфатів в процесі гідратації постачає сульфат і на пізніших стадіях. Завдяки цьому забезпечується можливість зв'язування цим сульфатом вивільненого реактивного алюмінію, наприклад у формі аморфного гідроксиду алюмінію (гелю) та/або $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Таким чином, тернезит може бути особливо ефективно використаний також у шлакопортландцементі, шлакоцементі та інших композитних цементах, які містять додаткові цементуючі матеріали (англ. Supplementary Cementitious Materials, SCM).

Окрім цього, безперервне утворення/вивільнення $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ чи аморфного гідроксиду алюмінію (гелю) спричиняє прогресуючу реакцію фази $\text{C}_5\text{S}_2\text{F}$. З однієї сторони, таким чином постачається додатковий сульфат, що, в свою чергу, стабілізує AF_t і дозволяє уникнути/зменшити перетворення на AF_m . З іншої сторони, відбувається вивільнення реактивної форми C_2S , $\text{C}_5\text{S}_2\text{F}$ або $(\text{C}_2\text{S})_2 \bullet \text{C}\$ \leftrightarrow 2 \text{C}_2\text{S} + 1 \text{C}\$, яка реагує з водою та із наявним $\text{Al}(\text{OH})_3$ і може утворювати $\text{C}_2\text{AS} \bullet 8 \text{H}_2\text{O}$ (стретлінгіт) а також C-(A)-S-H. Стабілізація AF_t та витрата $\text{Al}(\text{OH})_3$ а також зменшення пористості внаслідок утворення $\text{C}_2\text{AS} \bullet 8 \text{H}_2\text{O}$ та C-(A)-S-H відповідного винаходу зв'язувального засобу спричиняє значне поліпшення довговічності, наприклад, але не виключно, внаслідок зменшення загальної пористості та/або об'єму зв'язаних між собою пор і стійкості до можливої дії сульфатів.$

Застосовують наведені далі традиційні для цементної промисловості скорочення: $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{M}=\text{MgO}$, $\text{S}=\text{SiO}_2$ та $\$ = \text{SO}_3$.

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.

Тернезит ($\text{C}_5\text{S}_2\text{F}$, називаний також сульфоспуритом, сульфатспуритом або сульфосилікатом кальцію) є фазою, яку одержують при спіканні сумішей перемелених речовин, що містять джерела CaO , SiO_2 та SO_3 , при температурі від 900°C до 1200°C та, залежно від конкретних обставин, до 1300°C . Тому зазвичай тернезит не утворюється в процесі одержання портландцементного клінкеру, оскільки його піддають спіканню при значно вищій температурі. Навпаки, тернезит найчастіше утворюється як (переважно небажаний, оскільки неактивний) побічний продукт в процесі одержання кальцій-сульфоалюмінатних цементів. Дослідження

кальцій-сульфоалюмінатних цементів свідчать про те, що тернезит гідравлічно не реагує або, якщо реагує, то дуже повільно, див., наприклад, публікації Belz et al., "Use of Fly Ash, Blast Furnace Slag, and Chemical Gypsum for the synthesis of calcium sulfoaluminate-based cements", Proc. 5th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and natural Pozzolanes in Concrete, Milwaukee, Ed.: V.M. Malhotra, ACI SP-153, том 1, стор. 513-530 (1995), Beretka et al., "Energy-Saving Cements obtained from Chemical Gypsum and other industrial Wastes", Waste Management, том 1, стор. 231-235 (1996), Shermann et al., "Long-Term Behaviour of Hydraulic Binders based on Calciumsulfoaluminate and Calciumsulfoasilicate", Cement and Concrete Research, том 1, стор. 113-126 (1995), Beretka et al., "Synthesis and Properties of low energy cements based on $C_4A_3\$$ ", Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi, том 3, стор. 195-200 (1992), Beretka et al., "Utilisation of industrial wastes and by-products for the synthesis of special cements", Resources, Conserv. and Recycling, том 9, стор. 179-190 (1993).

Із публікації EP 1 171 398 відомі спеціальні клінкери, що характеризуються високою концентрацією кристала $X = \{(C, K, N, M)_4(A, F, Mn, P, T, S)_3(Cl, \$)\}$ та кристала $Y = \{(C_2S)_3(CS)_3Ca(f, cl)_2\}$ та/або кристала $Z = \{C_5S_2\$$. Ці клінкери змішують із гідравлічним цементом або портландцементом з метою одержання готових цементних композицій.

Придатність тернезиту до застосування як активатора для латентно-гідравлічних та/або пуцоланових матеріалів, таких як, наприклад, грудковий доменний шлак або метакаолін, чи збільшення міцності зв'язувальних засобів, що містять тернезит і латентно-гідравлічні та/або пуцоланові матеріали, в цих публікаціях не описане. Таким чином, неочікуваним є те, що тернезит у комбінації з латентно-гідравлічними та/або пуцолановими матеріалами забезпечує достатню і навіть дуже високу міцність на ранніх стадіях твердіння.

$C_5S_2\$$ 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), базальт, періодит, дуніт, ігнімбрит, карбонатит, золи/шлаки/гранульовані доменні шлаки вищої та низької якості (мінералогія/вміст скла, реактивність тощо), різні відвальні матеріали, червоні та коричневі шлами, природні носії сульфатів, шлами із процесів десульфуризації, фосфогіпс, гіпс, одержаний в процесі десульфуризації димових газів, титаногіпс, фторогіпс тощо. Обсяг охорони винаходу 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.

Застосування кількох чистих сировинних матеріалів призводить до збільшення утворення насичених Al_2O_3 та Fe_2O_3 фаз клінкеру, таких як, наприклад, $C_4A_3\$$ та C_4AF . Проте, переважно залізо може бути вбудоване також у фазу $C_4A_3\$$. Вбудовування сторонніх іонів може спричинити підвищення швидкості утворення фази в гарячій зоні, що, в свою чергу, потенційно може зменшити необхідну тривалість перебування та/або зумовити кількісне збільшення фази. Позначення $Al_2O_3(Fe_2O_3)$, так само як і в записі $C_4(A_xFe_{1-x})_3\$$ 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 невелику кількість домішок 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 $C_4(A_xFe_{1-x})_3\$$, а також збільшення інтенсивності піків та параметру решітки c (Å) [сингонія: ромбічна] від 9,1610 [номер PDF: 01-085-2210, Tetracalcium hexaaluminate sulfate (VI) - $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$, 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- $Ca_4(Al_{0.95}Fe_{0.05})_6O_{12}(SO_4)$, 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/охристого кольору через зеленувато-коричневий до світлого сірого тону.

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 тернезиту або 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 $\text{см}^2/\text{г}$, переважно в діапазоні від 3000 до 6000 $\text{см}^2/\text{г}$ і особливо переважно від 4000 до 5000 $\text{см}^2/\text{г}$. 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.

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.

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 цьому випадку одержують не чистий C_5S_2 , а тернезитний клінкер, який поряд із C_5S_2 містить інші компоненти. Вид і вміст компонентів можна регулювати шляхом зміни складу перемеленої сировини, температури спікання та швидкості нагрівання, причому в кожному випадку бажаний вміст C_5S_2 становить принаймні 10 мас. %, переважно принаймні 30 мас. % та особливо переважно принаймні 40 мас. %. Було виявлено, що C_5S_2 утворюється чи стабілізується також при вищих температурах спікання, якщо суміш перемелених сировинних матеріалів містить мінералізатори, такі як, наприклад, фосфат, фторид, бор, нітрат, хлорид, натрій та калій, та/або якщо вибирають вищу швидкість нагрівання. Насамкінець, збільшення вмісту C_5S_2 можна досягти також шляхом відпалювання, здійснюваного після спікання, в процесі якого утворення фази C_5S_2 відбувається за рахунок інших фаз, як описано в публікації EP11006757.6, на зміст якої для цього надається посилання.

Мінералізаторами є такі матеріали, що 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.

Тривалість перебування перемеленої сировини в діапазоні температур спікання від 900 °C до 1300 °C, переважно від 1000 °C до 1200 °C та ще більш переважно від 1050 до 1150 °C має становити від 10 до 180 хвилин, переважно від 25 до 120 хвилин та ще більш переважно від 30 до 60 хвилин. Для подальшого утворення бажаних фаз в процесі охолодження клінкер має перебувати при температурі в діапазоні від 900 °C до 750 °C протягом часу від 5 до 120 хвилин, переважно від 10 до 60 хвилин. Після або без уповільненого охолодження в діапазоні від 900° до 750 °C клінкер швидко охолоджують відомим методом для запобігання подальшому фазовому перетворенню.

Тернезитний клінкер, що містить 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 10 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 90 мас. %, переважно від 5 до 70 мас. % і ще більш переважно від 10 до 60 мас. %

- $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ від 0 до 30 мас. %, переважно від 3 до 25 мас. % і ще більш переважно від 5 до 20 мас. %

- $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$ 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 мас. %

- периклаз (М) від 0 до 25 мас. %, переважно від 1 до 15 мас. % і ще більш переважно від 2 до 10 мас. %

5 - 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 %.

10 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 частина, до переважної частини дикальційсилікату може перебувати в формі змішаних кристалів чи легованого "а" C_2S , як, наприклад, у присутності P_2O_5 в формі фосфосилікату кальцію $[Ca_2SiO_4 \cdot 0,05Ca_3(PO_4)_2]$. Крім цього, було виявлено, що додавання

15 мінералізаторів сприяє утворенню рідкої фази розплаву.
У фазі $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ х становить від 0,1 до 1, переважно від 0,8 до 0,95. У фазі $C_2(A_yF_{(1-y)})$ у 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 $C_{12}A_7$.

20 Побічними фазами можуть бути, наприклад, але не виключно, сульфати лужних/лужноземельних металів, кварци, шпінелі, олівіни, піроксени, представники груп меліліту та мервініту, вільне вапно, спурит, кварц та/або рентгеноаморфний фазовий склад/склофаза, в кількості від 0 мас. % до 30 мас. %, переважно від 2 мас. % до 20 мас. % та особливо переважно від 5 мас. % до 15 мас. %. Вміст вільного вапна у клінкері становить менше ніж 5 мас. %, переважно менше ніж 2 мас. % та особливо переважно менше ніж 1

25 мас. %.
Вміст основних оксидів у вміщуючому C_5S_2 як основну фазу, окремо одержаного клінкері наведений далі:

- CaO від 35 до 70 мас. %, переважно 40 до 60 мас. % і ще більш переважно від 50 до 55 мас. %

30 - SiO_2 від 5 до 35 мас. %, переважно 10 до 25 мас. % і ще більш переважно від 15 до 23 мас. %

- SO_3 від 3 до 30 мас. %, переважно 5 до 26 мас. % і ще більш переважно від 8 до 22 мас. %

- $\sum (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ від 0 до 40 мас. %, переважно 5 до 30 мас. % і ще більш переважно від 8 до 20 мас. %

35 - MgO від 0 до 25 мас. %, переважно 2 до 15 мас. % і ще більш переважно від 5 до 10 мас. %
відносно загальної кількості клінкеру/цементу, причому сумарний вміст компонентів складає 100 %.

Окреме 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 зазвичай у діапазоні від 900 до 1300 °C, переважно від 1000 до 1200 °C та ще більш переважно від 1050 до 1150 °C. Перевагою цих нижчих температур випалювання (< 1100 °C), є також те, що у клінкері цілеспрямовано може бути встановлений більший вміст магнію/периклазу (понад 2 мас. %). Внаслідок нижчої температури випалювання периклаз може перебувати в реактивній формі та впливати на процес формування

45 міцності/гідратацію. Але залежно від суміші перемелених сировинних матеріалів випалювання може бути здійснене також при вищій температурі, якщо кількість утворюваного тернезиту є великою, переважно в діапазоні від 20 до 100 % загальної маси клінкеру.
Неочікувано було виявлено, що до тернезиту/тернезитного клінкеру можуть бути додані синтетичні та природні (відпалені) пуцолани (такі як, наприклад, але не виключно, цегляне борошно, леткі золи, туф, трас, відкладення з великим вмістом розчинної кремнієвої кислоти, відпалена глина і сланець, штучне скло тощо), латентно-гідралічні матеріали (такі як, наприклад, але не виключно, гранульований доменний шлак, штучне скло тощо), та їх комбінації з відносно великим вмістом і активізувати їх для здійснення гідралічної реакції з пов'язаним із цим твердінням.

55 Тернезит або тернезитний клінкер згідно з винаходом до або після перемелювання змішують принаймні з одним латентно-гідралічним та/або пуцолановим матеріалом, одержуючи зв'язувальний засіб.

60 У рамках винаходу клінкер означає спечений продукт, який одержують шляхом випалювання суміші перемелених 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, гідравлічно 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 для одержання цементу 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 гідравлічної реактивності. Реактивними сполуками алюмінію є, зокрема, речовини, які вивільняють алюміній після додавання води для здійснення реакції.

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 тернезитному клінкері. Переважно в структуру C_5S_2 вбудований, наприклад, фосфат, фторид, нітрат або хлорид, внаслідок чого забезпечується її стабілізація (наприклад, при вищих температурах понад 1200 °C).

У відповідному винаході зв'язувальному засобі принаймні один латентно-гідравлічний та/або пуцолановий матеріал змішують із тернезитом чи тернезитним клінкером. Вміст компонентів варіює в широких межах, переважно застосовують від 5 до 95 мас. % латентно-гідравлічного та/або пуцоланового матеріалу та від 5 до 95 мас. % тернезитного клінкеру. Переважним є застосування від 30 до 85 мас. % латентно-гідравлічного та/або пуцоланового матеріалу та від 15 до 70 мас. % тернезиту, особливо переважно від 40 до 80 мас. % латентно-гідравлічного матеріалу та від 20 до 60 мас. % тернезиту, причому наведені значення віднесені до загальної кількості зв'язувального засобу, а їх сумарний вміст разом із іншими компонентами зв'язувального засобу складає 100 %.

Переважними пуцоланами/латентно-гідравлічними матеріалами є відпалені глини (наприклад метаколін) та сланці, висококрем'янисті (V) та багаті вапном (W) леткі золи з високим вмістом скла та/або реактивних фаз, грудкові доменні шлаки, а також штучне (пуцоланове та латентно-гідравлічне) скло.

Переважно зв'язувальний засіб із тернезиту/тернезитного клінкеру і латентно-гідравлічного та/або пуцоланового матеріалу містить, крім цього, добавки та/або додаткові матеріали, а також в разі потреби інші гідравлічно активні компоненти та/або носії сульфатів. Додатковими матеріалами є гідравлічно не активні компоненти, такі як, наприклад, але не виключно, перемелене вапно/доломіт, осаджений $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, CaO , мікрокремнезем (Silica Fume) та скляний порошок. Сумарна кількість доданих додаткових матеріалів може становити від 1 до 25 мас. %, переважно від 3 до 20 мас. % та ще більш переважно від 6 до 15 мас. %.

Особливо придатними до застосування сульфатами є сульфати лужних і лужноземельних металів, переважно в формі гіпсу та/або напівгідрату, та/або ангідриду, та/або сульфат магнію, та/або сульфат натрію, та/або сульфат калію.

У переважній формі виконання винаходу зв'язувальний засіб містить принаймні один гідравлічний матеріал, переважно портландцемент. При цьому портландцемент може бути аналогічно шлакопортландцементу застосований у переважній кількості або аналогічно шлакопортландцементам і композитним цементам містити від порівнянної кількості портландцементного клінкеру і суміші латентно-гідравлічного матеріалу з тернезитом до переважної кількості суміші латентно-гідравлічного матеріалу з тернезитом. Переважно зв'язувальний засіб може містити від 1 до 70 мас. %, зокрема від 5 до 40 мас. % та особливо переважно від 10 до 25 мас. %, портландцементу.

Тернезитний клінкер, латентно-гідравлічний та/або пуцолановий матеріал, а також наявні залежно від конкретних обставин добавки, такі як, наприклад, вапняк та/або портландцементний клінкер, та/або інші клінкери, та/або носії сульфатів, у відповідному винаході зв'язувальному засобі перемелюють до одержання тонкості помелу (за Блейном) від 2000 до 10000 cm^2/g , переважно від 3000 до 6000 cm^2/g та особливо переважно від 4000 до 5000 cm^2/g . Перемелювати компоненти можна відомим методом роздільно або разом.

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, наприклад, але не виключно, розчинні алюмінати лужних металів і солі алюмінію (наприклад $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, нітрат, ацетат, хлорид, форміат, сульфат тощо), реактивний та/або аморфний гідроксид алюмінію (наприклад $\text{Al}(\text{OH})_3$), кальцій-алюмінатний, кальцій-сульфоалюмінатний цемент та/або геополімерні зв'язувальні засоби. Крім цього, цемент чи суміш зв'язувальних засобів може містити як добавки один або кілька прискорювачів тужавіння та/або твердіння, також у комбінації з вищевказаними компонентами, які містять реакційноздатний алюміній, переважно вибраних з-поміж солей і гідроксидів літію, інших солей і гідроксидів лужних металів, силікатів лужних металів. Добавки, такі як, наприклад, алюмінати і солі, силікати та гідроксиди лужних металів, які додатково підвищують значення pH 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. %. Сумарна кількість доданих прискорювачів тужавіння та/або твердіння може становити від 0,01 до 15 мас. %, переважно від 0,5 до 8 мас. % і ще більш переважно від 1 до 5 мас. %.

Добавки, що прискорюють процес твердіння, такі як, наприклад, алюмінати лужних/лужноземельних металів, солі алюмінію, солі, силікати та гідроксиди лужних металів, які додатково підвищують значення pH розчину і пов'язану з цим реактивність C_5S_2 , є особливо переважними.

Також переважним є використання пластифікаторів бетону та/або засобів для поліпшення плинності, та/або уповільнювачів твердіння, переважно на основі лігносульфонатів, конденсату сульфованого нафталін-, меламін- або фенолформальдегіду, або на основі етерів акрилової кислоти, акриламідних сумішей або полікарбоксилатів, або на основі фосфатованих поліконденсатів, фосфатованої алкілкарбонової кислоти та її солей, (гідро)карбонових кислот і карбоксилатів, бури, борної кислоти і боратів, оксалатів, сульфанілової кислоти, амінокарбонових кислот, саліцилової кислоти і ацетилсаліцилової кислоти, діальдегідів.

Відповідний винаходів зв'язувальний засіб може бути застосований відомим чином в усіх випадках, в яких зазвичай застосовують портландцемент, шлакопортландцемент, композитний цемент тощо. Як правило, зв'язувальний засіб для застосування змішують із подрібненими гірничими породами та в разі потреби з іншими добавками і додають воду для одержання бетону, будівельного розчину, штукатурки, монолітних підлогових покриттів тощо.

Придатним для використання відповідного винаходів зв'язувального засобу є співвідношення між водою і зв'язувальним засобом, що становить від 0,2 до 2, переважно від 0,3 до 0,8 та особливо переважно від 0,35 до 0,5.

Відповідний винаходів цемент чи відповідний винаходів зв'язувальний засіб може бути дуже ефективно застосований для зміцнення ділянок звалищ, потенційно небезпечних місць складування/переробки/знешкодження шкідливих відходів, забруднених ґрунтів тощо. При цьому переважним є вміст адсорбційно активних добавок, наприклад цеолітів та/або іонообмінних смол. При іммобілізації важких металів в неорганічних зв'язувальних засобах переважним може бути вище значення pH, що сприяє утворенню важкорозчинних гідроксидів. Це може бути реалізовано, наприклад, але не виключно, шляхом змішування відповідного винаходів зв'язувального засобу з портландцементом та/або солями і гідроксидами лужних металів.

Іншою перевагою відповідного винаходів цементу чи суміші зв'язувальних засобів є утворення різних фаз в процесі гідратації (наприклад еtringіту $[\text{AF}_t]$, монофаз $[\text{AF}_m]$, гідроксолей метал-метал $[\text{LDH}]$ 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 латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів та сировинних матеріалів, які випробовували в описаних далі прикладах, наведені їх оксидні основні компоненти і тонкість їх помелу. Втрата маси після відпалювання при температурі 1050 °C також наведена. У Таблиці 3 наведений мінералогічний фазовий склад

використовуваних латентно-гідралічних та/або пуцоланових матеріалів.

Таблиця 2

Елементарний склад використаних сировинних матеріалів (RFA)

Матеріал		Вапняк	Грудковий доменний шлак	Летка зола			Носій сульфату	Кориг. добавка Al	Мета- каолін
Зразок		K1	BFS	FA1	FA2	FA3	MicroA	Al(OH) ₃	МК
RFA	Одиниця виміру								
GV 1050 °C	%	43,09	1,80	0,82	0,10	2,79	4,64	34,64	1,91
SiO ₂		1,53	36,48	28,50	45,60	47,44	4,17	-	48,00
Al ₂ O ₃		0,35	11,58	12,50	20,60	27,88	1,36	65,36	41,60
TiO ₂		0,03	0,88	1,05	0,68	1,38	0,04	-	0,00
MnO		0,01	0,37	0,18	0,05	0,06	0,00	-	0,00
Fe ₂ O ₃		0,19	0,52	5,18	8,17	5,89	0,37	-	1,80
CaO		54,50	38,46	37,40	19,3	7,54	37,40	-	5,70
MgO		0,22	7,52	4,81	2,17	2,48	1,82	-	0,10
K ₂ O		0,04	0,44	0,28	1,63	1,46	0,28	-	0,95
Na ₂ O		0,00	0,18	0,07	0,30	0,59	0,06	-	0,00
SO ₃		0,01	2,19	7,71	1,13	0,29	49,80	-	0,00
P ₂ O ₅		0,01	0,00	1,27	0,22	1,77	0,00	-	0,00
Сума		99,98	100,42	99,77	99,95	99,67	99,94	100,00	100,06
Аморф	%	/	>99	38,0	88,0	58,9	-	-	>95
Густина	г/см ³	2,64	2,81	2,82	2,66	2,30	-	-	2,54
Тонкість помелу за Блейном	см ² /г	3350	4370	4380	5500	4270	-	-	--

Таблиця 3

Мінералогічний фазовий склад використовуваних промислових побічних продуктів (за даними кількісної рентгенівської дифрактометрії (QXRD) за Рітвельдом (Rietveld))

Мінерал	Одиниця виміру	FA1	FA2	FA3
Кварц	мас. %	11,5	1,3	9,8
Кристобаліт		0,4	-	-
Вільне вапно		9,3	2,8	1,1
Периклаз		2,8	-	0,9
Ангідрит		10,4	1,3	0,6
Муліт		-	1,9	25,1
Геленіт		6,3	-	-
Мервініт		4,9	-	-
Магеміт		1,2	1,6	1,4

Продовження таблиці 3

Мінерал	Одиниця виміру	FA1	FA2	FA3
Гематит	мас. %	0,9	-	0,8
Рутил		-	-	0,3
Ієліміт		3,1	-	-
C ₃ S		-	1,0	-
C ₂ S		8,1	1,4	1,1
C ₄ AF		3,1	0,7	-
Аморф		38,0	88,0	58,9

Приклад 1 T_{pur}

- 5 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 °С, потім швидко охолоджували, перемелювали і ще раз протягом однієї години відпалювали при температурі 1100 °С та швидко охолоджували.

Приклад 2 TK_{FA}

- 10 Суміш сировинних матеріалів містила 45 мас. % вапняку (K1) + 27 мас. % FA1, 20 мас. % MicroA та 8 мас. % кварцового борошна (компанія Merck, ч.д.а.). Перемелену сировину піддавали спіканню при температурі 1100 °С і після спікання для відпалювання охолоджували за програмою, згідно з якою температуру протягом близько 35 хвилин зменшували з 1100 °С до 850 °С. Потім клінкер швидко охолоджували на повітрі.

Приклад 3 TK_{AGS}

- 15 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.

- 20 Розрахований хімічний та вимірний (методом кількісної рентгенівської дифрактометрії (QXRD) за Рітвельдом) мінералогічний склад різних тернезитних клінкерів із Прикладів 1-3 наведені в Таблиці 4.

- 25 Результати вимірювання параметрів процесу гідратації цементного тіста при співвідношенні вода/зв'язувальний засіб (W/B) = 0,50, виготовленого з різних тернезитних клінкерів згідно з Прикладами 1-3, за допомогою ізотермічного диференційного калориметра (TAM air) наведені в окремому віконці (лише протягом однієї доби, оскільки потім для всіх зразків зростання вже не спостерігали) на фіг. 1. Для цементного тіста з T_{pur} протягом 24 годин суттєвого теплоутворення не спостерігали. Для цементного тіста з TK_{FA} та TK_{AGS} вже протягом близько 4 годин та 12 годин спостерігали суттєве теплоутворення, яке свідчить про гідралічну реакцію.

Таблиця 4

Хімічний і мінералогічний склад клінкерів

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

Продовження таблиці 4

Фази	мас. %		
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
Авгіт	-	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

Приклад 4

- 5 Виготовляли суміші з грудкового доменного шлаку (BFS), тернезиту (T_{pur}) із Прикладу 1, з додаванням та без додавання 0,5 частки NaOH на 100 часток суміші, як наведено в Таблиці 5. Вимірювана характеристика процесу гідратації цементного тіста при співвідношенні вода/зв'язувальний засіб = 0,50 за допомогою ізотермічного диференційного калориметра (TAM air) протягом 7 діб зображена на фіг. 2 і 3. У зразків цементного тіста, що містили T_{pur}, порівняно з чистим BFS було виявлено помітне зміщення початку виділення тепла на більш ранній момент.
- 10

Таблиця 5

Суміші BFS, T_{pur} та NaOH

Суміш	BFS	T _{pur}	Часток NaOH/100 часток суміші
	[%]		
BFS	100		
BFS 0.5NaOH	100		0,5
BFS T _{pur}	90	10	
BFS T _{pur} 0,5 NaOH	90	10	0,5

Приклад 5

- 15 T_{pur} змішували з метакеоліном (МК), леткою золою (FA2 або FA3) та аморфним Al(OH)₃ (продукт Geloxal компанії Sika). Як порівняльні зразки були використані суміші чистого T_{pur}, метакеоліну (МК) та леткої золи, а також суміші портландиту (компанія Мерск, ч.д.а.) з метакеоліном (МК) або леткою золою. Із цих сумішей із застосуванням дистильованої води виготовляли зразки цементного тіста зі співвідношенням вода/зв'язувальний засіб W/B=0,5 і витримували у герметичних пластикових пакетах при температурі 20 °С. Склад сумішей наведений у Таблиці 6. Вибрані результати термогравиметричних вимірювань наведені на фіг. 4-7.
- 20

Було виявлено, що при застосуванні чистих вихідних матеріалів протягом усього періоду

випробувань після розмішування з водою не було виявлено суттєвого тужавіння зразків цементного тіста. Було виявлено твердіння від легкого до суттєвого для деяких зразків цементного тіста, які були виготовлені із застосуванням портландиту, протягом періоду з 7 до 28 доби. На відміну від цього, зразки тіста, які згідно з винаходом були виготовлені із застосуванням T_{pur} , почасти вже протягом 2-6 годин помітно тужавіли і потім тверділи. Уже через одну добу було встановлено значне зростання міцності цементного тіста, виготовленого з сумішей, виготовлених із МК та T_{pur} . У Таблиці 7 наведені результати цих випробувань. Одна або кілька позначок "+" при цьому відповідає тужавінню та зростанню ступеня твердості цементного тіста, причому позначка "+++" відповідає дуже високій міцності. У порівняльних випробуваннях для визначення параметрів будівельного розчину та міцності на стиснення позначка "+++" відповідає міцності від 2 до 10 МПа. Позначка "-" свідчить про те, що відчутного тужавіння не відбувалося.

Таблиця 6

Суміш	Tpur	FA2	FA3	MK	Geloxal	Ca(OH) ₂	Часток NaOH / 100 часток суміші
	%						
T	100						
FA2		100					0,5
FA3			100				0,5
MK				100			
G					100		
T-P	70					30	
FA2-P		70				30	
FA3-P			70			30	
MK-P				70		30	
G-P					70	30	
T-FA2	70	30					
T-FA2-N	70	30					0,5
T-FA3	70		30				0,5
T-MK	70			30			
T-G2	80				20		
T-G3	70				30		

Таблиця 7

Суміш	Час							
	1 год.	2 год.	4 год.	6 год.	1 доба	2 доби	7 діб	28 діб
T	-	-	-	-	-	-	-	-
FA2	-	-	-	-	- / +	- / +	- / +	+
FA3	-	-	-	-	-	-	- / +	- / +
МК	-	-	-	-	-	-	-	-
G	-	-	-	-	-	-	-	-
T-P	-	-	-	-	-	-	-	-
FA2-P	-	-	-	- / +	- / +	- / +	+	++
FA3-P	-	-	-	- / +	- / +	- / +	- / +	- / +
МК-P	-	-	-	-	- / +	+	++	+++
G-P	-	-	-	-	- / +	- / +	+	+
T-FA2	-	- / +	- / +	- / +	+	+	++	+++
T-FA2-N	- / +	- / +	+	+	+	++	++	+++
T-FA3	-	-	-	- / +	- / +	+	+	++
T-МК	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++
T-G2	+	+	++	++	++	+++	+++	+++
T-G3	+	++	++	++	+++	+++	+++	+++

Приклад 6

Т_{pur} змішували з грудковим доменним шлаком (BFS), +/- портландцементом (OPC) (CEMI 42.5, Werk Leimen, HeidelbergCement AG, DE) у різних співвідношеннях для одержання зв'язувального засобу (див. Таблицю 8). Після додавання до суміші зв'язувальних засобів кварцового піску (ISS1 [Industrie-Strahl-Sand], фракції від 0,5 та 1 мм) у співвідношенні 1: 2, співвідношення вода/зв'язувальний засіб W/B=0,4 одержували випробуваний будівельний розчин, з якого виготовляли невеликі призматичні зразки (2 × 2 × 2 см). У Таблиці 8 наведені також значення міцності на стиснення через 2, 7 та 28 діб (в кожному випадку середнє значення трьох вимірювань). Додаткові призматичні зразки, які були виготовлені виключно з OPC та кварцового піску (W/B=0,5), використовували як порівняльні для забезпечення можливості оцінки результатів випробувань із застосуванням стандартних будівельних розчинів згідно з EN 197-1.

Таблиця 8

Суміш	Т _{pur}	BFS	OPC	Зв'язувальний засіб: ISS1	W/B	Міцність при стисненні [МПа]		
						2d	7d	28d
1		100		1: 2	0,4	0	1	9
2	10	90				2	5	17
3	20	80				4	8	21
4	40	60				6	7	15
5	15	80	5			4	17	35
6	35	60	5			4	15	28
7		95	5			1	15	
8			100	1: 1	0,5	19	--	45
9			100			21	--	70

Було виявлено, що тернезит є спроможним активізувати для реакції латентно-гідралічний матеріал, такий як грудковий доменний шлак. Було виявлено суттєве зростання міцності сумішей із грудкового доменного шлаку і тернезиту протягом усього часу випробувань.

Окрім цього, було виявлено, що додавання OPC до зв'язувальних засобів із грудкового доменного шлаку і тернезиту у позитивно впливає на зростання міцності. Зростання міцності зв'язувальних засобів із OPC та грудкового доменного шлаку порівняно зі зразками, що містили тернезит, було уповільненим.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Гідралічний зв'язувальний засіб, що містить принаймні один латентно-гідралічний та/або принаймні один пуцолановий матеріал, який **відрізняється** тим, що він містить тернезит як активатор.
- Зв'язувальний засіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що він містить від 5 до 95 мас. %, переважно від 15 до 70 мас. %, зокрема від 20 до 60 мас. % тернезиту та від 95 до 5 мас. %, переважно від 30 до 85 мас. %, зокрема від 80 до 40 мас. % латентно-гідралічного та/або пуцоланового матеріалу відносно загальної маси зв'язувального засобу.
- Зв'язувальний засіб за пунктом 1 або 2, який **відрізняється** тим, що він містить принаймні один латентно-гідралічний матеріал, вибраний із гранульованого доменного шлаку, багатих вапном летких зол, латентно-гідралічного трасу, латентно-гідралічного цегляного борошна, латентно-гідралічних відпалених глин, латентно-гідралічного штучного скла та їх суміші.
- Зв'язувальний засіб за будь-яким із пунктів 1-3, який **відрізняється** тим, що принаймні один пуцолановий матеріал вибраний із пуцоланового трасу, пуцоланового цегляного борошна, легкої золи з низьким вмістом вапна, сланцю, пуцоланового штучного скла та їх суміші.
- Зв'язувальний засіб за будь-яким із пунктів 1-4, який **відрізняється** тим, що він містить гідралічний матеріал, переважно вибраний із портландцементу та перемеленого портландцементного клінкеру або кальційалюмінатного цементу, геополімерного цементу, кальцій-сульфоалюмінатного цементу та їх суміші.
- Зв'язувальний засіб за пунктом 5, який **відрізняється** тим, що він містить від 1 до 70 мас. % гідралічного матеріалу, від 5 до 90 мас. % тернезиту і від 9 до 94 мас. % латентно-гідралічного та/або пуцоланового матеріалу.
- Зв'язувальний засіб за будь-яким із пунктів 1-6, який **відрізняється** тим, що він додатково містить добавки.
- Зв'язувальний засіб за пунктом 7, який **відрізняється** тим, що він містить як добавки

негідровлічно реактивні матеріали, такі як перемелений вапняк/доломіт, осаджений CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, мікрокремнезем та/або скляний порошок, у кількості від 1 до 30 мас. %, переважно від 5 до 20 мас. %.

5 9. Зв'язувальний засіб за пунктом 7 або 8, який **відрізняється** тим, що він містить додатково як добавки один або кілька прискорювачів тужавіння та/або твердіння, які переважно вибрані з-поміж компонентів, що містять реакційноздатний алюміній, які в контакті з водою вивільняють алюміній, наприклад у формі $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ або аморфного гідроксиду алюмінію, такі як, наприклад, розчинні алюмінати лужних/лужноземельних металів і солі алюмінію, наприклад $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, нітрат, ацетат, хлорид, формиат, сульфат алюмінію тощо, реактивний та/або аморфний гідроксид алюмінію, наприклад $\text{Al}(\text{OH})_3$, у кількості від 0,01 до 15 мас. %, переважно від 0,5 до 8 мас. %.

10 10. Зв'язувальний засіб за будь-яким із пунктів 7-9, який **відрізняється** тим, що він додатково містить як добавки солі та гідроксиди літію та/або солі та гідроксиди інших лужних металів і силікати лужних металів, причому особливо переважними є добавки, такі як, наприклад, солі, силікати і гідроксиди алюмінію, які збільшують значення рН розчину і пов'язану з цим реактивність C_5S_2 .

15 11. Зв'язувальний засіб за будь-яким із пунктів 1-10, який **відрізняється** тим, що як тернезит він містить тернезитний клінкер, одержаний шляхом спікання при температурі від 900 до 1300 °C суміші перемелених сировинних матеріалів, яка містить принаймні джерела CaO , SiO_2 та SO_3 , та наведені далі компоненти в зазначеній кількості відносно загальної кількості тернезитного клінкеру, мас. %:

C_5S_2	від 10 до 100, переважно від 30 до 95 та ще більш переважно від 40 до 90
$(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$	від 0 до 90, переважно від 5 до 70 та ще більш переважно від 10 до 60
$\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$	від 0 до 30, переважно від 3 до 25 та ще більш переважно від 5 до 20
$\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$	від 0 до 30, переважно від 5 до 20 та ще більш переважно від 8 до 15
реактивні алюмінати	від 0 до 20, переважно від 1 до 15 та ще більш переважно від 3 до 10
периклаз (М)	від 0 до 25, переважно від 1 до 15 та ще більш переважно від 2 до 10
побічні фази	від 0 до 30, переважно від 3 до 20 та ще більш переважно від 5 до 10,

причому сумарний вміст компонентів складає 100 %.

12. Застосування зв'язувального засобу за будь-яким із пунктів 1-11 у комбінації з подрібненими гірничими породами для одержання бетону, будівельного розчину або штукатурки, причому встановлюють співвідношення вода/зв'язувальний засіб від 0,2 до 2.

25 13. Застосування зв'язувального засобу за будь-яким із пунктів 1-11 як засобу для іммобілізації шкідливих речовин, причому додають адсорбційно активні добавки.

14. Застосування зв'язувального засобу за будь-яким із пунктів 1-11 як маси для ущільнювальних стін, причому додають адсорбційно активні добавки.

30 15. Застосування тернезиту як добавки для активізації латентно-гідровлічних та/або пуцоланових матеріалів, яке **відрізняється** тим, що тернезит змішують із латентно-гідровлічними та/або пуцолановими матеріалами і перемелюють їх разом з одержанням цементу, або перемелений тернезит змішують із перемеленими латентно-гідровлічними та/або пуцолановими матеріалами з одержанням зв'язувального засобу.

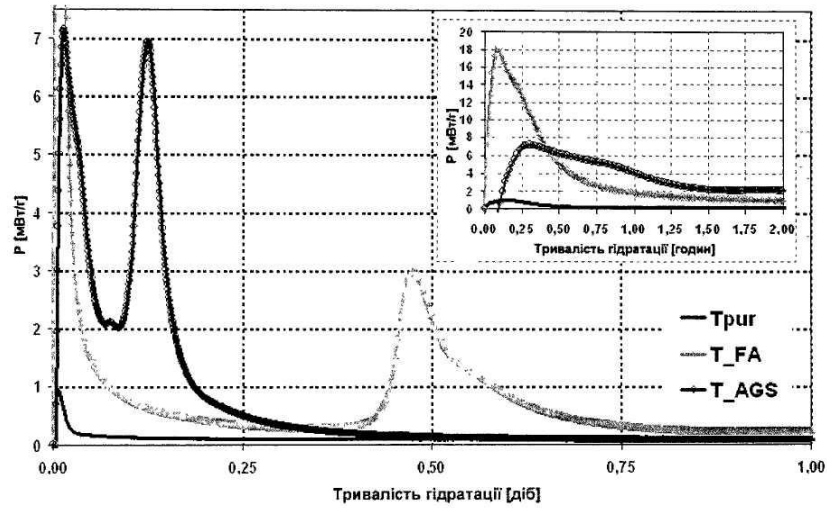
35 16. Застосування за пунктом 15, яке **відрізняється** тим, що відносно загальної кількості зв'язувального засобу вміст тернезиту становить від 5 до 95 мас. %, переважно від 15 до 70 мас. %, зокрема від 20 до 60 мас. %, а вміст латентно-гідровлічного та/або пуцоланового матеріалу становить від 95 до 5 мас. %, переважно від 30 до 85 мас. %, зокрема від 80 до 40 мас. %.

40 17. Застосування за пунктом 15 або 16, яке **відрізняється** тим, що як додатковий активатор застосовують принаймні один гідроксид лужного та/або лужноземельного металу.

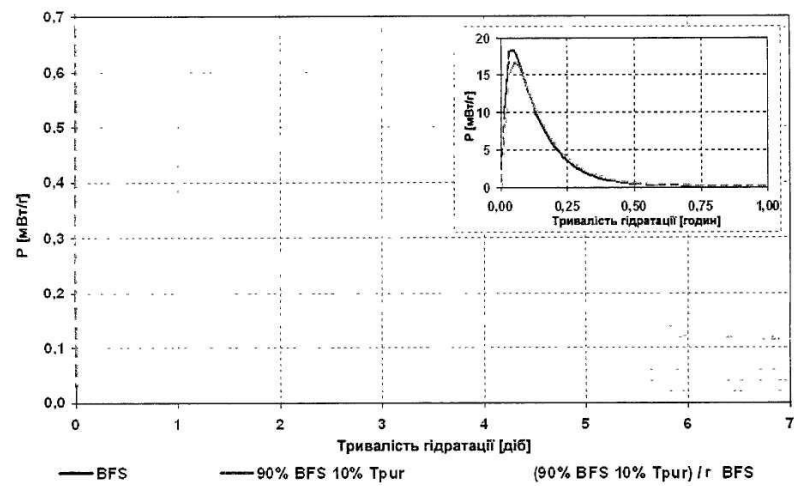
18. Застосування за будь-яким із пунктів 15-17, яке **відрізняється** тим, що зв'язувальний засіб містить від 1 до 70 мас. % гідровлічного матеріалу, переважно портландцементу, від 5 до 90 мас. % тернезиту і від 9 до 94 мас. % латентно-гідровлічного та/або пуцоланового матеріалу.

45 19. Спосіб активації латентно-гідровлічного та/або пуцоланового матеріалу в гідровлічному зв'язувальному засобі, який **відрізняється** тим, що до зв'язувального засобу додають тернезит.

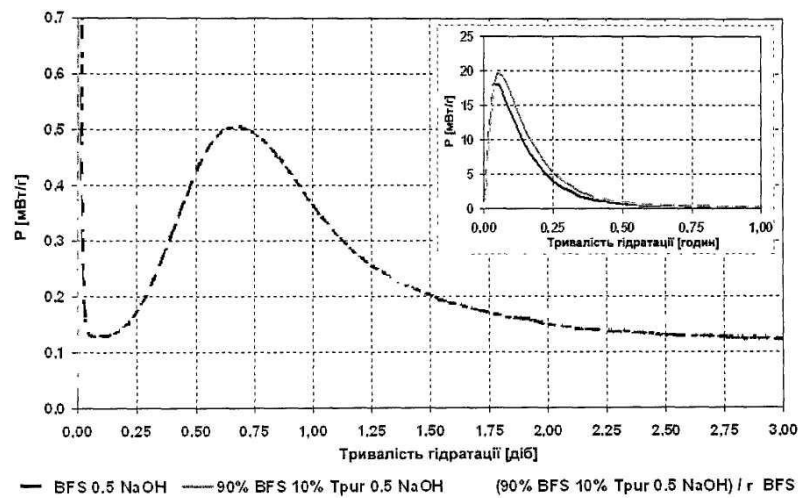
20. Спосіб за пунктом 19, який **відрізняється** тим, що додають від 5 до 95 мас. %, переважно від 15 до 70 мас. %, зокрема від 20 до 60 мас. % тернезиту відносно загальної кількості зв'язувального засобу.



ФІГ. 1

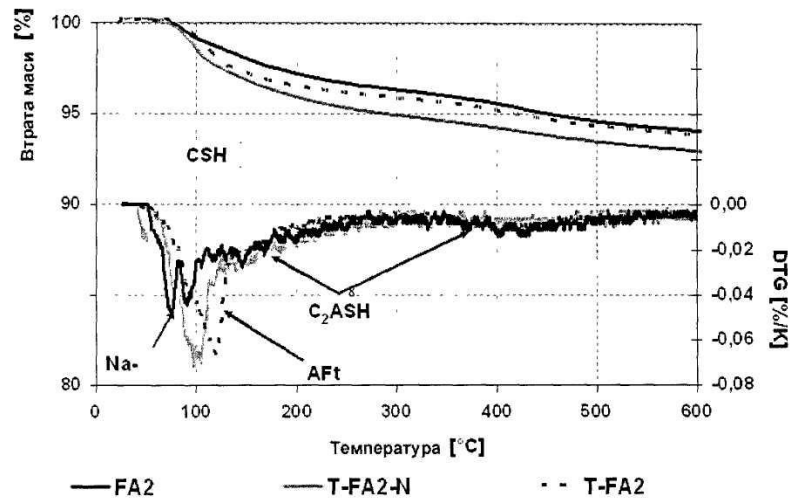


ФІГ. 2

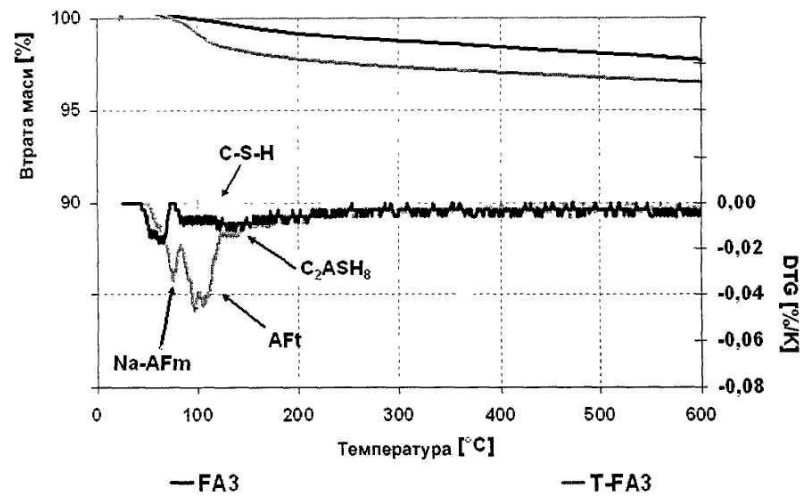


ФІГ. 3

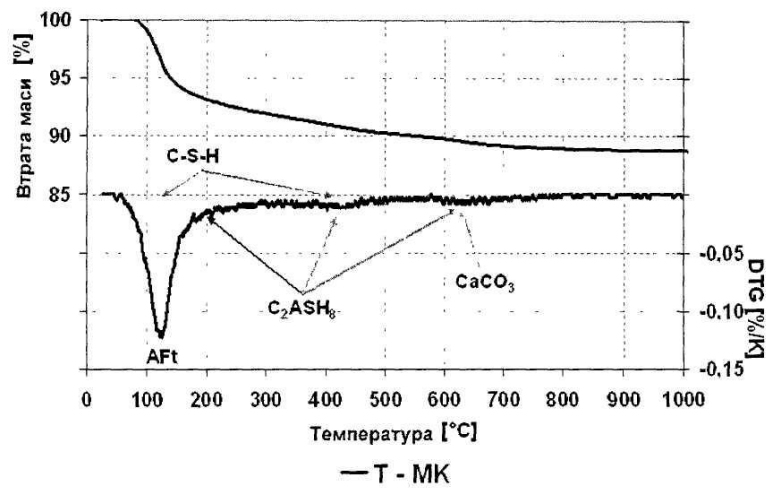
ФІГ. 4 Втрата маси (хімічно зв'язана вода) через 28 діб



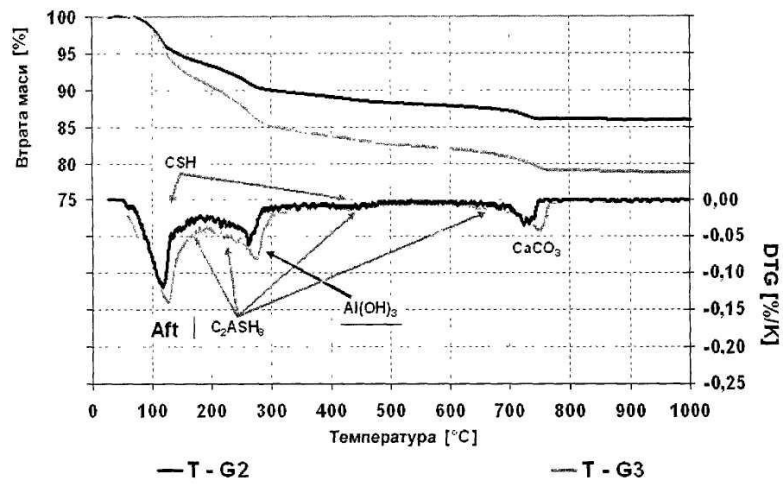
ФІГ. 5 Втрата маси (хімічно зв'язана вода) через 28 діб



ФІГ. 6 Втрата маси (хімічно зв'язана вода) через 7 діб



ФІГ. 7 Втрати маси (хімічно зв'язана вода) через 7 діб



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