



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111375** (13) **C2**  
(51) МПК**C04B 7/32** (2006.01)  
**C04B 7/345** (2006.01)  
**C04B 28/06** (2006.01)  
**C04B 7/13** (2006.01)  
**C04B 7/153** (2006.01)  
**C04B 7/24** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2014 02673</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Буллерян Франк (DE), Шмітт Дірк (DE), Бен Хаха Мохсен (TN/DE), Батог Барбара (PL), Заяц Мацей (PL/DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>16.07.2012</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>ГАЙДЕЛЬБЕРГЦЕМЕНТ АГ, Berliner Str. 6, 69120 Heidelberg, Germany (DE)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.04.2016</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>11006757.6, 11008570.1, 12001488.1, 12002111.8, 12002342.9, 12003718.9</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>EP 1171398 A1, 16.01.2002 FR 2901270 A1, 23.11.2007 SHERMAN N ET AL, "Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfoasilicate", CEMENT AND CONCRETE RESEARCH, PERGAMON PRESS, ELMSFORD, NY, US, 01.01.1995, vol. 25, no. 1, PAGE 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, 01.11.1996, vol. 26, no. 11, PAGE 1673 - 1681 MARROCCOLI M ET AL, "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rich By- products From Aluminium Manufacture", no. 2TH, 28.06.2010, PAGE 1 - 9, 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES 28TH-30TH JUNE 2010; UNIVERSIT GBP A POLITECNICA DELLE MARCHE, ANCONA, ITALY KURDOWSKI W ET AL, "Mineral Composition of Build-up in Cement Kiln Preheater", JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, 01.03.1999, vol. 55, no. 3, PAGE 1021 - 1029 E. IRRAN ET AL, "Ternesit, Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ein neues Mineral vom Ettringer Bellerberg, Eifel, Deutschland", MINERALOGY AND PETROLOGY, 01.01.1997, vol. 60, no. 1-2, PAGE 121 - 132</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>18.08.2011, 26.10.2011, 05.03.2012, 26.03.2012, 30.03.2012, 10.05.2012</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>EP, EP, EP, EP, EP</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>25.04.2014, Бюл.№ 8</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.04.2016, Бюл.№ 8</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/EP2012/002975, 16.07.2012</b>		

UA 111375 C2

**(54) КАЛЬЦІЙ-СУЛЬФОАЛЮМІНАТНИЙ ЦЕМЕНТ, ЩО МІСТИТЬ ТЕРНЕЗИТ**

---

**(57) Реферат:**

Винахід стосується тернезит-кальцій-сульфоалюмінатного клінкеру, а також тернезитного клінкеру, що містить від 20 до 100 мас. %  $C_5S_2$  і менше ніж 15 мас. %  $C_4A_3$ , а також застосування тернезиту як добавки до беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатного (CSA(F)(B)) клінкеру, цементу і зв'язувального засобу, що містить 10-90 мас. % CSA(F)(B) і від 90 до 10 мас. % тернезиту.

Винахід стосується клінкеру, цементу і зв'язувального засобу на основі тернезиту-беліту-сульфоалюмінату кальцію (тернезит-беліт-кальцій-сульфоалюмінатного клінкеру, цементу і зв'язувального засобу), а також застосування тернезиту як добавки до клінкеру, цементу і зв'язувальних засобів на основі беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатного клінкеру (CSA(F)(B)).

Значна частина загальної кількості утворюваного  $\text{CO}_2$  припадає на цементну промисловість. Зростання світового попиту на цемент насамперед у країнах, що розвиваються, а також витрат на сировину, енергію і сертифікати про компенсацію викидів  $\text{CO}_2$  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 (OPC), 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 (OPC-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 сировинних матеріалів у суміші перемелених сировинних матеріалів, намагалися також розробити інші зв'язувальні засоби гідралічного твердіння. До них належать кальцій-сульфоалюмінатні цементи і цементи, головним компонентом яких є беліт.

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  $\text{\$}=\text{SO}_3$ .

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.

Рівень техніки

Кальцій-сульфоалюмінатний цемент у промисловому масштабі зазвичай одержують шляхом спікання гомогенізованих тонкодисперсних природних сировинних матеріалів, таких як вапняк, боксит, гіпс/напівгідрат/ангідрит, збагачена алюмінієм глина та джерело  $\text{SiO}_2$ , в обертовій трубчатій печі при температурі від  $1100^\circ\text{C}$  до  $1350^\circ\text{C}$ ; він значно відрізняється від портландцементу хімізмом і вмістом фаз. В Таблиці 1 для порівняння наведені фази, наявні в портландцементі (OPC) та кальцій-сульфоалюмінатному цементі (BCSAF). У виробництві кальцій-сульфоалюмінатного цементу до перемеленої сировини можуть бути додані також різні промислові побічні продукти, такі як, наприклад, гранульований доменний шлак і легкі золи.

Таблица 1

Хімізм і мінералогія звичайного портландцементу (OPC)  
порівняно із кальцій-сульфоалюмінатним цементом BCSA(F)

	Температура [°C]	Хімічний склад [%]	Мінеральний склад [%]
OPC	~1450	CaO [55-75] SiO <sub>2</sub> [15-25] Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [2-6] Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [0-6] SO <sub>3</sub> [1.5-4.5]	C <sub>3</sub> S [50-70] C <sub>2</sub> S [10-40] C <sub>3</sub> A [0-15] C <sub>4</sub> AF [0-20] C\$ [2-10] C [0-3] Cc [0-5]
BCSAF	~1250	CaO [40-70] SiO <sub>2</sub> [2-40] Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [5-40] Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [0-15] SO <sub>3</sub> [5-25]	C <sub>2</sub> S [2-70] C <sub>3</sub> A\$ [10-75] C <sub>4</sub> AF [0-30] C\$ [5-30] побічні фази

Визначальним гідралічно активним компонентом кальцій-сульфоалюмінатного цементу є (змішаний) кристал сполук наведеного далі складу:  $3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 - 3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  -  $\text{C}_4\text{F}_3\text{S}$ ; сульфоалюмінат-сульфферит, ієліміт), який після змішування з водою і в присутності розчинних сульфатів та додаткових носіїв кальцію в результаті реакції утворює етрингіт, а також різні монофази. Утворювані (гідратні) фази (наприклад етрингіт  $[\text{AF}]$ , монофази  $[\text{AF}_m]$  тощо) можуть зв'язувати і на тривалий час фіксувати множину різних (шкідливих) речовин, за рахунок, наприклад, вбудовування в кристалічну структуру гідратної фази, відкладення на поверхні частинок, фіксації в цементному зв'язувальному засобі, випадання в осад у формі, наприклад, гідроксидів/карбонатів тощо. Двома іншими гідралічно активними фазами кальцій-сульфоалюмінатного цементу є дикальційсилікат ( $\text{C}_2\text{S}$ ) і алюмоферит тетракальцію ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), які, проте, насамперед впливають на кінцеву міцність.

У публікації EP 0 838 443 A1 описане одержання цементу на основі сульфоалюмінату кальцію, виходячи із залишкових матеріалів, що містять алюміній.

У публікації DE 196 44 654 A1 описане одержання цементу на основі сульфоалюмінату кальцію із оброблених сольових шлаків.

У публікації FR 2 928 643 описане одержання і склад беліт-сульфо(феро)алюмінатного клінкеру з суміші мінералів, що містять кальцій, алюміній, кремній, залізо і сірку, переважно в формі сульфату. Для спікання суміші перемелених сировинних матеріалів її направляють крізь випалювальну піч, час перебування в якій становить принаймні 15 хвилин.

У публікації FR 2 946 978 описане одержання і склад на основі беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатного клінкеру із суміші різних сировинних матеріалів.

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, що характеризуються високою концентрацією кристала  $X = \{(\text{C}, \text{K}, \text{N}, \text{M})_4(\text{A}, \text{F}, \text{Mn}, \text{P}, \text{T}, \text{S})_3(\text{Cl}, \$)\}$  та кристала  $Y = \{(\text{C}_2\text{S})_3(\text{CS})_3\text{Ca}(\text{f}, \text{cl})_2\}$  та/або кристала  $Z = \{\text{C}_5\text{S}_2\}$ . Ці клінкери змішують із гідралічним цементом або портландцементом з метою одержання готових цементних композицій.

Задачею винаходу було одержання поліпшених сульфо(феро)алюмінатного клінкеру, цементу та зв'язувального засобу, які справляють менш негативний вплив на довкілля, оскільки промислові побічні продукти складають велику частину суміші перемелених сировинних матеріалів та/або в процесі їх одержання вивільняється менше  $\text{CO}_2$ .

Неочікувано було винайдено, що фаза  $\text{C}_5\text{S}_2$  (тернезит, називаний також сульфоспуритом або сульфатспуритом) є значним реактивним компонентом у цементах на основі сульфоалюмінату. В літературі (див., наприклад, публікації "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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  $C_5S_2$  описана як малореактивна чи інертна і небажана. Крім цього, часто описують методи уникнення цієї "небажаної фази". Неочікувано в процесі досліджень

5 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.

Тому вищевказану задачу вирішено, з однієї сторони, у тернезит-кальцій-сульфоалюмінатному клінкері, цементі та зв'язувальному засобі. Задачу вирішено також шляхом додавання тернезиту до кальцій-сульфоалюмінатного цементу, причому тернезитний

10 клінкер одержують шляхом спікання суміші перемелених сировинних матеріалів, що містить принаймні джерела  $CaO$ ,  $SiO_2$  та  $SO_3$ , причому встановлюють таку температуру спікання, що тернезитний клінкер містить принаймні 20 мас. %  $C_5S_2$  відносно загальної маси клінкеру. Тернезитний клінкер до або після перемелювання змішують із кальцій-сульфоалюмінатним або беліт-кальцій-сульфоалюмінатним клінкером або цементом, одержуючи зв'язувальний засіб.

15 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

20 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,

25 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.

30 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  $C_5S_2$

35 вбудований, наприклад, фосфат, фторид, нітрат або хлорид, внаслідок чого забезпечується її стабілізація (наприклад, при вищих температурах понад 1200 °C). 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

40 збільшення фази. Позначення  $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ , так само як і в записі  $C_4(A_xF_{1-x})_3$  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.

45 Мінералізаторами називають 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.

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

50 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.

55

Зокрема, колір клінкеру змінюється від каштанового чи охристого кольору через зеленувато-коричневий до світлого сірого тону.

$C_5S_2$  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 метаколін), базальти, 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 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.

В одній із форм виконання винаходу тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер одержують спеціальним способом із сировинних матеріалів, що містять принаймні джерела  $CaO$ ,  $Al_2O_3(\pm Fe_2O_3)$ ,  $SiO_2$  та  $SO_3$ , шляхом випалювання і наступного відпалювання.

Спосіб одержання гідравлічно реактивного клінкеру шляхом спікання суміші перемелених сировинних матеріалів, що містить джерела  $CaO$ ,  $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ ,  $SiO_2$  та  $SO_3$ , що включає спочатку як першу стадію перетворення та спікання суміші перемелених сировинних матеріалів при температурі в діапазоні від понад  $1200^\circ C$  до  $1350^\circ C$ , переважно від  $1250$  до  $1300^\circ C$ , протягом часу, який є достатнім для одержання проміжного продукту для клінкеру. У типовому випадку цей час становить від 10 до 240 хвилин, переважно від 30 до 90 хвилин. Потім проміжний продукт для клінкеру відпалюють у діапазоні температур від  $1200^\circ C$  до нижнього порогу  $750^\circ C$ , переважно в діапазоні температур від  $1150$  до  $850^\circ C$ , протягом часу, достатнього для одержання бажаної кількості  $C_5S_2$ , а також перетворення певної кількості алюмінатної та феритної фаз і залишків кристалічних високотемпературних фаз сировинних матеріалів при наявності  $C$  з одержанням додаткового  $C_4(A_xF_{1-x})_3$  та  $C_5S_2$ . Клінкер має перебувати при температурі в діапазоні від  $1200^\circ C$  до  $1050^\circ C$  протягом часу від 10 до 180 хвилин, переважно від 25 до 120 хвилин і ще більш переважно від 30 до 60 хвилин. Клінкер в процесі охолодження має перебувати при температурі в діапазоні від  $1050^\circ C$  до  $750^\circ C$ , переважно від  $1050^\circ C$  до  $850^\circ C$  протягом часу від 5 до 120 хвилин, переважно від 10 до 60 хвилин. Потім клінкер швидко охолоджують відомим чином, що дозволяє уникнути наступних фазових перетворень. Спосіб докладно описаний у публікації EP11006757.6, на яку дається посилання в повному обсязі.

У результаті одержують відповідний винаходові тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер, основними компонентами якого є  $C_4(A_xF_{1-x})_3$ ,  $(\alpha; \beta) C_2S$ ,  $C_2(A_yF_{1-y})$  та  $C_5S_2$  у наведених далі кількості:

- $C_5S_2$  від 5 до 75 мас. %, переважно від 10 до 60 мас. % і ще більш переважно від 20 до 40 мас. %;
- $C_2S$  від 1 до 80 мас. %, переважно від 5 до 70, ще більш переважно від 10 до 65 мас. % і найбільш переважно від 20 до 50 мас. %;
- $C_4(A_xF_{1-x})_3$  від 5 до 70 мас. %, переважно від 10 до 60 мас. % і ще більш переважно від 20 до 45 мас. %;
- $C_2(A_yF_{1-y})$  від 5 до 30 мас. %, переважно від 8 до 25 мас. % і ще більш переважно від 10 до 20 мас. %
- побічні фази від 0 до 30 мас. %, переважно від 5 до 25 мас. % і ще більш переважно від 10 до 20 мас. %, причому  $x$  становить від 0,1 до 1, переважно від 0,8 до 0,95, а  $y$  становить від 0,2 до 0,8, переважно від 0,4 до 0,6.

Побічними фазами можуть бути, наприклад, силікати кальцію, сульфати, алюмінати кальцію, шпінель, представники групи меліліта, периклаз, вільне вапно, кварц, олівін, піроксен,

представники групи мервініту, апатит, елестадит, силікокарнотит, спурит та/або склофаза. Вміст вільного вапна в клінкері становить переважно менше ніж 5 мас. %, особливо переважно менше ніж 2 мас. % і цілком переважно менше ніж 1 мас. %. У переважній формі виконання винаходу клінкер, що містить тернезит, містить від 1 до 10 мас. %, переважно від 2 до 8 мас. % і ще більш

5 переважно від 3 до 5 мас. % рентгеноаморфної фази/склофази.

Переважні масові співвідношення між найважливішими фазами відповідного винаходові клінкеру ( $C_4(A_xF_{1-x})_3S$ ,  $(\alpha; \beta)C_2S$ ,  $C_5S_2$ ) наведені далі:

- між  $C_4(A_xF_{1-x})_3S$  та  $(\alpha; \beta)C_2S=1:16-70:1$ , переважно 1:8 – 8:1 і особливо переважно 1:5 – 5:1

- між  $C_4(A_xF_{1-x})_3S$  та  $C_5S_2=1:15-14:1$ , переважно 1:8-8:1 і особливо переважно 1:5– 5:1

10 - між  $C_5S_2$  та  $(\alpha; \beta)C_2S=1:15-70:1$ , переважно 1:8– 10:1 і особливо переважно 1:4– 5:1

-  $C_4(A_xF_{1-x})_3S$  zu  $((\alpha; \beta)C_2S+C_5S_2) = 1:16-10:1$  1, переважно 1:8 – 8:1 і особливо переважно 1:4– 4:1

Шляхом зміни складу суміші перемелених сировинних матеріалів, вмісту коригуючих добавок, умов випалювання та регулювання умов відпалювання/попереднього охолодження можна встановлювати такі параметри і склад відповідного винаходові тернезит-кальцій-сульфоалюмінатного клінкеру, щоб збільшити вміст  $C_5S_2$  і замість  $\beta-C_2S$  – реактивних модифікацій  $C_2S$ , наприклад  $\alpha$ -модифікацій. Суміш перемелених сировинних матеріалів має бути піддані дії температури понад 1200 °C для забезпечення перетворення можливо наявних

15 небажаних кристалічних високотемпературних фаз (наприклад  $C_2AS$ ) на бажані фази цільового клінкеру та утворення достатньої кількості  $C_4(A_xFe_{1-x})_3S$ . Проте, з цим пов'язаний суттєвий недолік. Бажана фаза  $C_5S_2$  втрачає стабільність, починаючи з температури понад  $\pm 1180$  °C, і розкладається на  $C_2S$  та  $C$ . Тому спікання при температурі понад 1200 °C комбінують з цілеспрямованим, уповільненим порівняно із звичайним часом охолодженням клінкеру в

20 діапазоні температур від 1200 °C до 750 °C, переважно від 1150 °C до 850 °C і ще більш переважно від 1150 °C до 1080 °C, щоб забезпечити цілеспрямоване утворення  $C_5S_2$  поряд із фазою  $C_4(A_xFe_{1-x})_3S$ . Неочікувано було виявлено додаткову перевагу цього способу випалювання. Якщо фазу  $C_4(A_xFe_{1-x})_3S$  (утворюваної при температурі принаймні понад 1200 °C) цілеспрямовано піддають дії температури в діапазоні від 1150 °C до 1050 °C, ця фаза внаслідок витрачання/перетворення, наприклад,  $C_4AF$ ,  $C_2F$ ,  $CF$ , збагачується залізом, що піддається

25 вимірюванню, і її кількість дещо збільшується.

Вміст головних оксидів у клінкері переважно відповідає наведеним далі діапазнам:

- CaO від 35 до 65 мас. %

-  $Al_2O_3(Fe_2O_3)$  від 7 до 45 мас. %

-  $SiO_2$  від 5 до 28 мас. %

35 -  $SO_3$  від 5 до 20 мас. %.

Переважним є вміст периклазу у відповідному винаходові клінкері, що становить менше ніж 2 мас. %. Крім цього, клінкер може містити один або кілька вторинних елементів та/або їх сполук, вибраних із групи, що включає лужні та лужноземельні метали та/або перехідні метали, та/або метали, та/або напівметали, та/або неметали, в кількості до 20 мас. %, переважно  $\leq 15$

40 мас. % і особливо переважно  $\leq 10$  мас. %.

Альтернативно може бути одержаний тернезитний клінкер, що містить  $C_5S_2$  в кількості від 20 до 100 мас. % та  $C_4(A_xFe_{1-x})_3S$  менше 20 мас. %. 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 в діапазоні від

45 900 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 основний компонент, є також те, що у відповідному винаходові клінкері цілеспрямовано може бути встановлений більший вміст магнеїю/периклазу (понад 2 мас. %). Внаслідок нижчої температури випалювання периклаз може перебувати в реактивній формі та впливати на процес формування міцності/гідратацію. Але залежно від суміші перемелених сировинних матеріалів випалювання може бути здійснене також при вищій температурі, якщо

50 кількість утворюваного тернезиту є великою, переважно в діапазоні від 20 до 100 % загальної маси клінкеру.

Якщо необхідно одержати якомога чистий  $C_5S_2$ , вибирають такі сировинні матеріали, які

55 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

60 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 FA2 (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 % метаксаоліну, 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. Залежно від складу сировинних матеріалів 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. 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.

Застосування клінкерів, що містять тернезит як основний компонент і не містять суттєвої кількості ієліміту, досі завжди уникали, і тому вони є новими і є предметом винаходу, так само як їх застосування як добавки у кальцій-сульфо(феро)алюмінатному цементі та зв'язувальному засобі.

Тернезитний 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. %;
- $(\alpha, \beta) C_2S$  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 мас.-%;
- 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 %.

Внаслідок додавання мінералізаторів до перемеленої сировини поряд зі стабілізацією тернезиту частина, навіть переважна частина дикальційсилікату може перебувати у формі легованого "α"  $C_2S$ , як, наприклад, у присутності  $P_2O_5$  в формі фосфосилікату кальцію  $[Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2]$ . Такі сполуки також входять до групи реактивних "α"  $C_2S$ -поліморфів і охоплені обсягом правової охорони.

Позначення  $(\alpha, \beta) C_2S$  означає, що може йтися про поліморфи  $C_2S$  та їх суміші, причому переважними є реактивні α-поліморфи (наприклад α, α<sub>L</sub>, α<sub>H</sub>). Переважним є вміст принаймні 5



мас. %  $\alpha$ -поліморфів  $C_2S$ , оскільки це позитивно впливає на формування високої міцності бетону на ранніх стадіях твердіння.

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.

5 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. %.

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

15 -  $CaO$  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 26 мас. % і ще більш переважно від 8 до 22 мас. %;

20 -  $\Sigma(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  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. %, переважно від 2 до 15 мас. % і ще більш переважно від 5 до 10 мас. %

25 відносно загальної кількості клінкеру/цементу, причому сумарний вміст всіх компонентів складає 100 %.

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.

35 Відповідний винаходів зв'язувальний засіб та/або відповідний винаходів цемент містить як основні фази принаймні  $C_5S_2$  та  $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$ , причому  $x$  становить від 0,1 до 1, переважно від 0,8 до 0,95, а також переважно також  $C_2(A_yF_{(1-y)})$ , причому  $y$  становить від 0,2 до 0,8, переважно від 0,4 до 0,6, та реактивні поліморфи  $C_2S$ . У типовому випадку зв'язувальний засіб містить, крім цього, ангідрит, і може містити ферит кальцію (наприклад  $C_2F$ ), та/або алюмосилікати  $C_2AS$ ,  $CAS_2$ , трикальційсилікат і вільне вапно. Переважно зв'язувальний засіб містить, крім цього, додаткові засоби та/або додаткові матеріали, а також залежно від конкретних обставин інші гідралічно активні компоненти. Додатковими матеріалами можуть бути латентно-гідралічні, пуцоланові та/або не гідралічно активні (наприклад перемелений вапняк/доломіт, осаджений  $CaCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ , гідроксиди алюмінію [наприклад аморфний  $Al(OH)_3$ ], розчинні алюмінати лужних металів [наприклад  $Na_2Al_2O_4$ ], мікрокремнезем (Silica Fume)).

45 Цемент і зв'язувальний засіб можуть бути одержані шляхом домішування тернезитного клінкеру до беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатного клінкеру, цементу або зв'язувального засобу або шляхом перемелювання тернезит-кальцій-сульфоалюмінатного клінкеру і в разі потреби додавання інших компонентів.

Відповідний винаходів зв'язувальний засіб із тернезитного клінкеру одержують шляхом комбінування беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатного клінкеру ( $CSA(F)(B)$ ) або цементу, що містить реактивну фазу  $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$  в кількості від 10 до 80 мас. % (причому  $x$  становить від 1 до 0,1) з клінкером та/або цементом, що містить від 20 до 100 мас. %  $C_5S_2$ , із одержанням цементу/зв'язувального засобу. Кількість принаймні двох компонентів при цьому наведена далі:

55 - клінкер або цемент, що містить  $CSA(F)(B)$  у кількості від 10 до 90 мас. %, переважно від 20 до 70 мас. % і ще більш переважно від 30 до 60 мас. %;

- клінкер або цемент, що містить  $C_5S_2$  у кількості від 10 до 90 мас. %, переважно від 30 до 80 мас. % і ще більш переважно від 40 до 70 мас. %.

Наведена кількість компонентів відносно загальної кількості зв'язувального засобу, причому сумарна кількість всіх компонентів складає 100 %.

Тернезитний 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 CSA(F)(B) клінкерами і цементами з одержанням зв'язувального засобу, що має оптимальний склад.

Тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер і тернезитний клінкер перемелюють для одержання цементу чи сумішей зв'язувальних засобів відомим чином із додаванням або без додавання носіїв сульфатів до одержання типової тонкості помелу цементу (за Блейном (Blaine)) від 2000 до 10000  $cm^2/g$ , переважно від 3000 до 6000  $cm^2/g$  і особливо переважно від 4000 до 5000  $cm^2/g$ . Особливо придатними до застосування носіями є сульфати лужних та/або лужноземельних металів, переважно в формі гіпсу та/або напівгідрату, та/або ангідриду.

Перемелений тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер чи тернезитний клінкер можна комбінувати з одним іншим матеріалом чи сумішами інших матеріалів, наприклад, але не виключно, з портландцементом, геополімерним зв'язувальним засобом, кальцій-алюмінатним цементом, штучними і природними пуцоланами/латентно-гідралічними матеріалами, вапняним борошном тощо, або кількома із них, для одержання суміші зв'язувальних засобів. Проте, на відміну від публікації EP 1 171 398 B1, не є необхідним для досягнення відповідної гідралічної реактивності; більш того, сам клінкер, перемелений на цемент, має бажану гідралічну реактивність.

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  $Al(OH)_4^-$  або аморфного гелю  $Al(OH)_3$ , такі як, наприклад, але не виключно, розчинні алюмінати лужних металів [наприклад  $Na_2Al_2O_4$ ,  $K_2Al_2O_4$  тощо], аморфний гідроксид алюмінію (наприклад  $Al(OH)_3$ ). 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 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. %.

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 нафталіну, 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, сульфанілової кислоти, амінокарбонових кислот, саліцилової кислоти і ацетилсаліцилової кислоти, діальдегідів.

Звичайний беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатний клінкер або цемент можна перемелювати разом із клінкером та/або цементом, що містить переважно  $C_5S_2$  у кількості від 20 до 100 мас. %, а також інші носії сульфатів, або окремо від них і потім комбінувати для одержання цементу/зв'язувального засобу.

Неочікувано було виявлено, що до зв'язувального засобу можуть бути додані штучні і 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 (такі матеріали далі об'єднані поняттям "цементуючі матеріали" (Cementitious Materials) [CM]). На відміну від цього, застосування таких матеріалів у типовому випадку для одержання зв'язувальних засобів на основі CSA(F)(B) внаслідок невеликого значення pH та/або низького вмісту чи відсутності портландиту є можливим лише з дуже великими обмеженнями (згідно з літературою макс. 15 мас. % [Živica V. (2000) Properties of blended sulfoaluminate belite cement. C. B. Mat., том 14, стор. 433-437; Živica V. (2001) Possibility of the modification of the properties of sulfoaluminate belite cement by its blending. Ceramics Silikaty, том 45 (1), стор. 24-30]). Внаслідок додавання клінкеру або цементу на основі тернезиту до беліт-кальцій-сульфо(феро)алюмінатного клінкеру/цементу/зв'язувального засобу чи у тернезит-кальцій-сульфоалюмінатного клінкері/цементі/зв'язувальному засобі вміст таких добавок та/або сумішей може становити:

- зв'язувальний засіб від 20 до 95 мас. %, переважно від 40 до 80 мас. % і ще більш переважно від 50 до 70 мас. %;
- цементуючі матеріали від 5 до 80 мас. %, переважно від 20 до 60 мас. % і ще більш переважно від 30 до 50 мас. %, причому значення віднесені до загальної маси зв'язувального засобу, а їх кількість разом із іншими компонентами зв'язувального засобу складає 100 %.

Особливо переважно додають штучні і природні пуцолани і латентно-гідралічні матеріали, які разом із тернезитом зі своєї сторони сприяють збільшенню міцності. Власне, було неочікувано виявлено, що при застосуванні насичених алюмінієм пуцоланів/латентно-гідралічних матеріалів алюміній, який вони містять, вивільняється в процесі гідратації (наприклад у формі  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  або аморфного гелю гідроксиду алюмінію, піддається перетворенню під дією тернезиту. При цьому особливо переважним є те, що тернезит може спричинити безперервне утворення сульфату, завдяки чому забезпечується можливість перетворення і утворюваного пізніше  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  або аморфного гідроксиду алюмінію, наприклад в результаті реакції з гранульованим доменним шлаком та/або легкою золою. Це принаймні значною мірою і, як правило повністю, перешкоджає збільшенню об'єму сульфату.

Відповідний винаходів зв'язувальний засіб утворюється в присутності води в результаті реакції, наприклад, із фазами  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ,  $\text{AF}_1$  та  $\text{AF}_m$ , а також  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Утворення/вивільнення  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  або аморфного гелю гідроксиду алюмінію спричиняє прогресуючу реакцію фази  $\text{C}_5\text{S}_2$  і, з однієї сторони, постачає додатковий сульфат, що, в свою чергу, стабілізує  $\text{AF}_1$  та запобігає можливому перетворенню на  $\text{AF}_m$  чи зменшує його обсяг, з іншої сторони – вивільняється реактивна форма  $\text{C}_2\text{S}$ ;  $\text{C}_5\text{S}_2$  або  $(\text{C}_2\text{S})_2 \bullet \text{C}_5\text{S}_2 \leftrightarrow 2 \text{C}_2\text{S} + 1 \text{C}_5\text{S}_2$ , що реагують із водою, а також наявним  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і можуть утворювати  $\text{C}_2\text{AS} \bullet 8 \text{H}_2\text{O}$  (стретлінгіт), а також C-(A)-S-H. Стабілізація  $\text{AF}_1$  і витрата  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а також зменшення пористості відповідного винаходів цементу внаслідок утворення  $\text{C}_2\text{AS} \bullet 8 \text{H}_2\text{O}$  та C-(A)-S-H спричиняє значне збільшення довговічності, наприклад, але не виключно, внаслідок зменшення загальної пористості та/або об'єму зв'язаних між собою пор і стійкості до можливої дії сульфатів.

Переважними пуцоланами/латентно-гідралічними матеріалами є відпалені глини (наприклад метакаолін) та сланці, леткі золи, гранульовані доменні шлаки, а також штучне (пуцоланове і латентно-гідралічне) скло.

Компоненти відповідного винаходів зв'язувального засобу можна відомим чином перемелювати окремо або разом, а також із додаванням або без додавання інших носіїв сульфатів, для одержання звичайної тонкості помелу цементу (за Блейном) від 2000 до 10000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , переважно від 3000 до 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$  і особливо переважно від 4000 до 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . 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.

Клінкер, який містить  $\text{C}_5\text{S}_2$ , 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)  $\text{C}_5\text{S}_2$ , можна досягати тонкішого помелу клінкера, що містить  $\text{C}_5\text{S}_2$ , 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 клінкера, що містить  $\text{C}_5\text{S}_2$ , може призвести до того, що фазовий склад клінкера, наприклад  $\text{C}_5\text{S}_2$ , 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.

Дуже тонко перемелений тернезитний клінкер сприяти збільшенню міцності вже протягом часу від перших 24 годин до 7 діб. Таке перемелювання клінкера, який містить значну кількість (наприклад 15 % і більше)  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ , є неможливим, оскільки  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  легше піддається перемелюванню, ніж  $\text{C}_5\text{S}_2$ , і тому виявляється надто дрібнодисперсним. Висока реактивність  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  і потреба у великій кількості води при відповідній тонкості помелу  $\text{C}_5\text{S}_2$  у тернезит-кальцій-сульфоалюмінатному клінкері не дозволили б одержати придатний до застосування зв'язувальний засіб.

При обробці відповідного винаходів цементу чи вміщуючого 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 клінкера.

Відомі і доступні різні склади кальцій-сульфоалюмінатних клінкерів і цементів, основним компонентом яких є  $C_4A_3\$$ . Всі вони придатні до використання у відповідному винаході зв'язувальному засобі. Наприклад, комерційно доступними є наведені далі кальцій-сульфоалюмінатні цементи:

5

Продукт марки Lafarge Aether®:

Беліт ( $\alpha$ ; $\pm\beta$ ) $C_2S$	40 – 75 %;	ієліміт $C_4A_3\$$	15 – 35 %;
ферит $C_2(A, F)$	5 – 25 %;	побічні фази	0,1 – 10 %

Продукт марки Lafarge Rockfast®:

Беліт ( $\alpha$ ; $\pm\beta$ ) $C_2S$	0 – 10 %;	ієліміт $C_4A_3\$$	50 – 65 %;
алюмінат $CA$	10 – 25 %;	геленіт $C_2AS$	10 – 25 %;
ферит $C_2(A, F)$	0 – 10 %;	побічні фази	0 – 10 %

Продукт марки Italcementi Alipre®:

Беліт ( $\alpha$ ; $\pm\beta$ ) $C_2S$	10 – 25 %;	ієліміт $C_4A_3\$$	50 – 65 %;
ангідрит $C\$$	0 – 25 %;	побічні фази	1 – 20 %

Продукт марки Cemex CSA:

Беліт ( $\alpha$ ; $\pm\beta$ ) $C_2S$	10 – 30 %;	ієліміт $C_4A_3\$$	20 – 40 %
ангідрит $C\$$	>1 %;	аліт $C_3S$	>1 – 30 %;
вільне вапно $CaO$	<0.5 – 6 %;	портландит $Ca(OH)_2$	0 – 7 %;
побічні фази	0 – 10 %		

Продукт марки Denka® CSA

Беліт ( $\alpha$ ; $\pm\beta$ ) $C_2S$	0 – 10 %;	ієліміт $C_4A_3\$$	15 – 25 %;
ангідрит $C_2(A, F)$	30 – 40 %;	портландит $Ca(OH)_2$	20 – 35 %;
вільне вапно $CaO$	1 – 10 %;	побічні фази	0 – 10 %

Продукт марки China Type II & III CSA

Беліт ( $\alpha$ ; $\pm\beta$ ) $C_2S$	10 – 25 %;	ієліміт $C_4A_3\$$	60 – 70 %;
ферит $C_2(A, F)$	1 – 15 %;	побічні фази	1 – 15 %

Продукт марки Barnstone CSA

Беліт ( $\alpha$ ; $\pm\beta$ ) $C_2S$	22 %;	ієліміт $C_4A_3\$$	60 %;
алюмінат $C_{12}A_7$	5 %;	аліт $C_3S$	8 %;
ферит $C_2(A, F)$	4 %;	побічні фази	1 %

Кальцій-сульфоалюмінатні клінкери і цементи почасти вже містять тернезит, проте в звичайному випадку лише надто малу його кількість. Тому використовують  $C_5S_2\$$  або насичену ним суміш. Крім цього, складається враження, що одержаний цілеспрямовано згідно з винаходом, тобто при оптимальній температурі,  $C_5S_2\$$  є більш реактивним, ніж тернезит, утворений при одержанні CSA(B) як побічний продукт (див. Приклади 4 та 5).

10

Також і відносно вмісту беліту не всі кальцій-сульфоалюмінатні клінкери відповідають вимогам відповідного винаходу зв'язувального засобу, тому додають також беліт або насичені белітом суміші, якщо вміст беліту в кальцій-сульфоалюмінатному та/або тернезитному компоненті є надто малим. Беліт може, по-перше, позитивно впливати на міцність бетону на

15

ранніх стадіях твердіння, але й в основному значно на кінцеву міцність відповідної системи зв'язувальних засобів, а по-друге – на активацію пуцоланових і латентно-гідралічних матеріалів.

Відповідний винаходів цемент чи відповідний винаходів зв'язувальний засіб є надзвичайно придатними для зміцнення ділянок звалищ, потенційно небезпечних місць

20

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 рН, що сприяє утворенню важкорозчинних гідроксидів.

25

Це може бути реалізовано, наприклад, але не виключно, шляхом змішування відповідного винаходів клінкеру з портландцементом у зв'язувальному засобі.

Іншою перевагою відповідного винаходів цементу чи суміші зв'язувальних засобів є утворення різних фаз в процесі гідратації (наприклад еtringіту  $[AF_i]$ , монофаз  $[AF_m]$ , гідроксосолей метал-метал  $[LDH]$  тощо), що вбудовують у свою структуру різні важкі метали, а

30

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 %.

5 Приклади

У Таблиці 2 для використаних 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 промислових побічних продуктів.

10

Таблиця 2

Елементарний склад використаних сировинних матеріалів (RFA)

Сировинний матеріал		Вапно	Шлаки			Золи			Носії сульфатів	Кориг. добавка Al	Мета-каолін
Зразок		K1	S1	S2	S3	FA1	FA2	FA 3	MicroA	Al(OH) <sub>3</sub>	МК
RFA	Одиниця виміру										
GV 1050 °C	%	43,09	0,00	0,00	1,15	3,48	0,82	2,79	4,64	34,64	1,91
SiO <sub>2</sub>	%	1,53	36,82	43,42	35,46	35,70	28,50	47,30	4,17	0,00	48,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,35	11,72	11,40	12,99	21,8	12,5	27,70	1,36	65,36	41,60
TiO <sub>2</sub>	%	0,03	0,88	0,64	0,70	1,21	1,05	1,38	0,04	0,00	
MnO	%	0,01	0,37	1,05	0,62	0,03	0,18	0,06	0,00	0,00	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,19	0,52	1,43	0,26	6,22	5,18	6,29	0,37	0,00	1,80
CaO	%	54,50	38,61	37,36	37,81	25,80	37,4	7,84	37,40	0,00	5,70
MgO	%	0,22	7,75	2,62	7,74	1,34	4,81	2,31	1,82	0,00	0,10
K <sub>2</sub> O	%	0,04	0,44	0,36	0,74	0,13	0,28	1,46	0,28	0,00	0,95
Na <sub>2</sub> O	%	0,00	0,18	0,38	0,75	0,07	0,07	0,59	0,06	0,00	
SO <sub>3</sub>	%	0,01	2,70	1,11	1,58	3,96	7,71	0,29	49,80	0,00	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,01	0,00	0,01	0,00	0,15	1,27	1,77	0,00	0,00	
Сума		99,98	100,00	99,78	99,80	99,89	99,77	99,78	99,94	100,00	100,06
Аморф	%	/	/	>95		48,0	38,0	58,9	/	/	
Густина	г/см <sup>3</sup>	2,64	2,82	2,82	2,81	2,59	2,82	2,30			2,54
Тонкість помелу за Блейном	см <sup>2</sup> /г	3350	4700	3710	3900	6380	4380	4270			

Таблиця 3

Мінералогічний фазовий склад використовуваних промислових побічних продуктів (QXRD за Рітвельдом (Rietveld))

Сировинний матеріал		Шлаки			Золи		
Зразок		S1	S2	S3	FA1	FA2	FA3
Мінерал	Одиниця виміру						
Кальцит	мас. %			1,2	1,6		
Кварц	мас. %	0,5	0,25		7,5	11,5	9,8
Кристобаліт	мас. %				1,2	0,4	
Вільне вапно	мас. %				2,4	9,3	0,9
Периклаз	мас. %					2,8	1,1
Ангідрит	мас. %				4,5	10,4	0,6
Польовий шпат	мас. %				8,0		
Акерманіт	мас. %	56,0		18,3			

Продовження таблиці 3

Геленіт	мас. %	26,8		8,9	8,9	6,3	
Мервініт	мас. %		0,4	3,1		4,9	
Аугіт	мас. %	14,6					
Муліт	мас. %	0,8			3,6		25,1
Магеміт	мас. %		0,14		1,8	1,2	1,4
Гематит	мас. %				2,4	0,9	0,8
Рутил	мас. %						0,3
Перовскіт	мас. %				2,4		
Ієліміт	мас. %				1,2	3,1	
C <sub>2</sub> S	мас. %				6,5	8,1	1,1
C <sub>4</sub> AF	мас. %					3,1	
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	мас. %	1,3					
Аморф	мас. %	0,00	99,21	68,5	48,0	38,0	58,9

Приклад 1 T<sub>pur</sub>

- 5 Стехіометричну суміш CaCO<sub>3</sub> [компанія Merck, ч.д.а.], CaSO<sub>4</sub> [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<sub>FA</sub>

- 10 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 °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<sub>AGS</sub>

- 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.

## Приклад 4

- 20 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 Micro A. 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 цементу згідно з  
25 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 <sub>pur</sub>	TK <sub>FA</sub>	TK <sub>AGS</sub>
SiO <sub>2</sub>	25,00 %	21,30 %	22,16 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	4,75 %	4,94 %
TiO <sub>2</sub>	--	0,38 %	0,04 %
MnO	--	0,07 %	0,01 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	1,96 %	0,45 %
CaO	58,34 %	53,20 %	55,34 %
MgO	--	2,23 %	0,77 %
K <sub>2</sub> O	--	0,19 %	0,22 %

Продовження таблиці 4

Na <sub>2</sub> O	--	0,04 %	0,02 %
SO <sub>3</sub>	16,66 %	15,44 %	16,06 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	0,44 %	0,01 %
Фази			
Ангідрит	0,4	0,3	0,2
C <sub>3</sub> A (куб.)	--	2,2	--
C <sub>3</sub> A (орт.)	--	1,2	0,4
C <sub>2</sub> S α`H	--	2,7	1,4
C <sub>2</sub> S бета	--	5,7	3,2
C <sub>2</sub> S гамма	--	1,1	0,4
ΣC <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	--	9,3	7,0
Аугіт	--	1,2	1,1
Кварц	0,4	--	--
Співвідношення			
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	11,21	11,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	2,42	10,92
SO <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	--	2,30	2,98
SO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,67	0,72	0,72
CaO/SO <sub>3</sub>	3,50	3,45	3,45
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,33	2,50	2,50
MgO/SiO <sub>2</sub>	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 <sub>pur</sub>	TK <sub>FA</sub>	TK <sub>AGS</sub>	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 <sub>2</sub>	%	6,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	36,48
TiO <sub>2</sub>	%	1,64
MnO	%	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2,24
CaO	%	40,61
MgO	%	2,94
K <sub>2</sub> O	%	0,18
Na <sub>2</sub> O	%	0,00
SO <sub>3</sub>	%	8,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,14
Сума	%	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 %	С <sub>3</sub> A куб.	0,9 %	0,4 %
С <sub>3</sub> A куб.	1,3 %	1,0 %	С <sub>4</sub> AF	0,9 %	0,6 %
С <sub>4</sub> AF	1,3 %	0,5 %	Тернезит (C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$)	23,5 %	20,3 %
Етрингіт	0,0 %	29,7 %	Етрингіт	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 %
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 %
С <sub>3</sub> A куб.	1,0 %	0,9 %	С <sub>3</sub> A куб.	1,4 %	1,3 %
С <sub>4</sub> AF	1,0 %	0,5 %	С <sub>4</sub> AF	1,0 %	0,8 %
Тернезит (C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$)	11,8 %	10,1 %	Тернезит (C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$)	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 %			
С <sub>3</sub> A куб.	1,0 %	0,8 %			
С <sub>4</sub> AF	1,0 %	0,4 %			
Тернезит (C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$)	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 Суміш сировинних матеріалів містила 44 мас. % K1+25 мас. % FA1 + носій сульфату і Al(OH)<sub>3</sub>. Зразок (M1) після спікання піддавали прямому охолодженню, другий зразок (M1a) після спікання для відпалювання піддавали охолодженню за програмою, згідно з якою температуру протягом близько 45 хвилин зменшували з 1200 °C до 850 °C, а потім клінкер швидко охолоджували на повітрі.

## Приклад 6

- 10 Суміш сировинних матеріалів містила 65 мас. % (80 % K1 / 20 % МК) + 5 мас. % FA3 + носій сульфату і Al(OH)<sub>3</sub>. Зразок (M2) після спікання піддавали охолодженню за такою самою програмою, яку застосовували для M1a, і потім охолоджували.

## Приклад 7

- 15 Суміш сировинних матеріалів містила 45 мас. % K1+35 мас. % S2 + носій сульфату і Al(OH)<sub>3</sub>. Зразок (L1) після спікання піддавали прямому охолодженню, другий зразок (L1a) після спікання піддавали охолодженню за такою самою програмою, яку застосовували для M1a, і потім охолоджували, третій зразок (L1b) після спікання піддавали охолодженню за програмою, згідно з якою температуру протягом близько 60 хвилин зменшували з 1150 °C до 1100 °C, після чого швидко охолоджували клінкер на повітрі.

## Приклад 8

- 20 Суміш сировинних матеріалів містила 37 мас. % K1+54 мас. % FA2 + носій сульфату і Al(OH)<sub>3</sub>. Зразок (L2) піддавали прямому охолодженню після відпалювання, другий зразок (L2a)



після спікання піддавали охолодженню за такою самою програмою, яку застосовували для L1b, і потім охолоджували.

#### Приклад 9

- Суміш сировинних матеріалів містила 41 мас. % K1+41 мас. % S1 + носій сульфату і  $Al(OH)_3$ . Зразок (L3) піддавали прямому охолодженню після спікання, другий зразок (L3a) після спікання піддавали охолодженню за такою самою програмою, яку застосовували для M1a, і потім охолоджували.

- Результати аналізів для клінкерів і цементних каменів, які були виготовлені із суміші 85 мас. % клінкеру і 15 мас. % ангідриту при водоцементному факторі 0,7, наведені в Таблиці 8. На фіг. 5-9 наведені виміряні значення теплових потоків для цементів.

#### Приклад 10

- Суміш сировинних матеріалів містила 52,5 мас. %  $CaCO_3$  (Merck, p.a.) + 32,6 мас. % FA2+MicroA і  $Al(OH)_3$ . Два зразки (CSAB1250\_a та b) після спікання при температурі 1250 °C піддавали швидкому прямому охолодженню на повітрі, два інших зразки (CSAB1100\_a та b) охолоджували в печі після відпалювання при температурі 1250 °C до 1100 °C і протягом однієї години витримували при цій температурі, після чого піддавали швидкому прямому охолодженню на повітрі. У кожному з двох інших зразків (CSAB1100-SO3\_a та b) збільшували вміст сульфатів у перемеленій сировині, після чого ці проби піддавали відпалюванню та охолодженню за такою самою програмою, яку застосовували для зразків CSAB1100\_a та b.

- У Таблиці 9 наведені параметри кристалічної решітки і склад, які були визначені для одержаних клінкерів. На фіг. 10 зображена залежність параметрів кристалічної решітки від температури синтезу та спеціальної програми охолодження, а також вмісту  $SO_3$ .

- Шляхом оптимізації співвідношення між  $SO_3$  та  $(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ , а також застосування спеціального способу одержання можна оптимізувати чи варіювати склад клінкерів (див. Таблицю 9). Збільшення вбудовування заліза в структуру ієліміту корелює зі зростанням параметрів кристалічної решітки. Також у процесі вбудовування заліза кубічна модифікація все більше заступає орторомбічну.

- На фіг. 11 зображений тепловий потік цементних каменів із сумішей, що містять 90 % клінкеру і 10 % MicroA, та чистого клінкеру CSAB1100-SO3\_b при водоцементному факторі W/Z=0,6. Клінкери, які одержують відповідним винаходом двостадійним способом, або мають оптимізований мінералогічний склад, вступають у реакцію/піддаються гідратації однозначно раніше. Досліди підтвердили, що це пов'язане зі значним підвищенням міцності бетону на ранніх стадіях твердіння.

Таблиця 8

Дані QXRD (за Рітвельдом) клінкерів, а також одержаних із них цементних каменів

Зразок	Клінкер			Цементний камінь							
	$C_2S$ [мас. %]	$C_4(A_xF_{(1-x)})_3S$ [мас. %]	$C_5S_2S$ [мас. %]	фізично зв'язана вода (40 °C) [мас. %]	Хімічно зв'язана вода [мас. %]	$C_2S$ [мас. %]	$C_4(A_xF_{(1-x)})_3S$ [мас. %]	$C_5S_2S$ [мас. %]	AFt [мас. %]	$C_2ASH_8$ [мас. %]	аморф. [мас. %]
M1	45	39	1	14	30,8	20	-	-	35	2	39
M1a	42	42	5	12,8	31,8	14	-	-	26	5	51
M2	23	44	26	18,6	25,8	30	-	12	22	-	32
L1	59	21	2	24	21,4	34	-	-	27	-	24
L1a	58	22	2	23,4	22,6	34	-	-	31	-	24
L1b	46	22	19	23,6	22,1	27	-	7	29	-	26
L2	30	23	31	25,9	18,8	24	-	17	29	-	19
L2a	20	24	42	26,2	19,2	15	-	26	28	-	19
L3	63	22	1	24,6	19,6	46	-	1	30	-	6
L3a	55	23	12	24,9	19,0	40	-	4	29	-	11

Таблиця 9

Дані QXRD (за Рітвельдом) клінкерів згідно з Прикладом 10

Фази	у клінкері [мас. %]					
	CSAB 1250_a	CSAB 1250_b	CSAB 1100_a	CSAB 1100_b	CSAB 1100-SO3_a	CSAB 1100-SO3_b
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ орто	12,8	12,6	10,3	10,5	9,2	2,4
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ куб.	13,8	13,8	15,7	16,5	20,1	21,4
ΣC <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$	26,5	26,4	26,0	27,0	29,3	23,8
α-C <sub>2</sub> S	0,8	1,0	1,6	2,1	1,9	1,3
β-C <sub>2</sub> S	54,2	51,5	50,2	50,6	53,2	15,8
γ-C <sub>2</sub> S	3,8	5,8	5,1	5,0	0,0	0,0
ΣC <sub>2</sub> S	58,8	58,2	56,8	57,6	55,2	17,1
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	0,0	0,0	0,8	0,8	5,2	49,7
C <sub>4</sub> AF	7,2	6,7	6,7	6,6	2,7	1,3
Побічні продукти	7,5	8,7	9,6	8,0	7,7	8,3
Сума	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
SO <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,25	0,25	0,25	0,25	0,40	0,91
α C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ куб.	9,198	9,199	9,199	9,200	9,205	9,207
с C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ орто	9,149	9,150	9,150	9,150	9,174	9,182

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер або цемент, одержуваний шляхом спікання суміші перемелених сировинних матеріалів, що містить джерела CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub> та SO<sub>3</sub>, який **відрізняється** тим, що суміш перемелених сировинних матеріалів піддають спіканню в діапазоні температур від понад 1200 °C до 1350 °C протягом часу, достатнього для перетворення суміші перемелених сировинних матеріалів на проміжний продукт для клінкеру,
- 10 проміжний продукт для клінкеру піддають відпалюванню в діапазоні температур від 1200 °C до нижнього порогу 750 °C протягом часу, достатнього для одержання бажаної кількості C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$, а також перетворення певної кількості алюмінатної і феритної фаз та залишків кристалічних високотемпературних фаз сировинних матеріалів з наявним C\$ із одержанням додаткових C<sub>4</sub>(A<sub>x</sub>F<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>\$ та C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$, і охолоджують клінкер, що містить основні компоненти C<sub>4</sub>(A<sub>x</sub>F<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>\$, (α, β)
- 15 C<sub>2</sub>S та C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$ у наведеній далі кількості, мас. %:  
C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$ від 5 до 75  
C<sub>2</sub>S від 1 до 80  
C<sub>4</sub>(A<sub>x</sub>F<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>\$ від 5 до 70  
побічні фази від 0 до 30,  
причому x становить від 0,1 до 1.
2. Тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер або цемент за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що суміш перемелених сировинних матеріалів піддають спіканню від 10 до 240 хвилин.
3. Тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер або цемент за пунктом 1 або 2, який **відрізняється** тим, що проміжний продукт клінкеру піддають відпалюванню від 15 до 300 хвилин.
- 20 4. Тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер або цемент за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що проміжний продукт клінкеру піддають відпалюванню в діапазоні температур від 1200 °C до нижнього порогу 750 °C протягом часу, достатнього для одержання 10 мас. % C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$.
5. Тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер або цемент за пунктом 4, який **відрізняється** тим, що проміжний продукт клінкеру піддають відпалюванню в діапазоні температур від 1200 °C до нижнього порогу 750 °C протягом часу, достатнього для одержання 20 мас. % C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$.
- 25 6. Тернезитний клінкер або цемент, одержуваний шляхом спікання суміші перемелених сировинних матеріалів, яка містить принаймні джерела CaO, SiO<sub>2</sub> та SO<sub>3</sub>, причому при спіканні встановлюють таку температуру в діапазоні від 900 до 1300 °C, що тернезитний клінкер містить
- 30 C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$ в кількості від 20 до 95 мас. % і C<sub>4</sub>(A<sub>x</sub>F<sub>(1-x)</sub>)<sub>3</sub>\$ в кількості менше ніж 15 мас. %, в кожному випадку відносно загальної маси клінкеру, що містить від 20 до 95 мас. % фази клінкеру C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>\$ та інших фаз клінкеру (α, β) C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>(A<sub>x</sub>F<sub>(1-x)</sub>)<sub>3</sub>\$, причому x становить від 0,1 до 1,0, C<sub>2</sub>(A<sub>y</sub>F<sub>(1-y)</sub>),

причому у становить від 0,2 до 0,8, реактивні алюмінати, периклаз (М) і побічні фази в наведеній далі кількості, мас. %:

$(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$	від 0 до 80
$\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3\text{S}$	від 0 до <15
$\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$	від 0 до 30
реактивні алюмінати	від 0 до 20
периклаз (М)	від 0 до 25
побічні фази	від 0 до 30,

причому сумарний вміст фаз клінкеру складає 100 %.

7. Зв'язувальний засіб, що містить перемелений тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер за одним із пунктів 1-5 або перемелений тернезитний клінкер за пунктом 6 і перемелений кальцій-сульфоалюмінатний клінкер.

8. Зв'язувальний засіб за пунктом 7, який **відрізняється** тим, що він містить кальцій-сульфоалюмінатний клінкер у кількості від 10 до 90 мас. %, переважно від 20 до 70 мас. %, і тернезитний клінкер у кількості від 10 до 90 мас. %, переважно від 30 до 80 мас. %, причому сумарний вміст всіх компонентів зв'язувального засобу складає 100 %.

9. Зв'язувальний засіб за пунктом 7 або 8, який **відрізняється** тим, що він містить латентно-гідралічні матеріали та/або пуцолани в кількості від 5 до 80 мас. %, переважно від 20 до 60 мас. %.

10. Зв'язувальний засіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що латентно-гідралічні матеріали та/або пуцолани вибрані з групи, що містить відпалені глини, наприклад метаколін, сланці, леткі золи, гранульовані доменні шлаки, а також штучне, наприклад пуцоланове і латентно-гідралічне скло.

11. Зв'язувальний засіб принаймні за одним із пунктів 7-10, який **відрізняється** тим, що він додатково містить інші гідралічно реактивні матеріали, такі як портландцемент та/або не гідралічно реактивні матеріали, такі як перемелене вапно/доломіт, осаджений  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ , мікрокремнезем у кількості від 1 до 30 мас. %, переважно від 5 до 20 мас. %.

12. Зв'язувальний засіб принаймні за одним із пунктів 7-11, який **відрізняється** тим, що він містить як добавку один або кілька прискорювачів тужавіння та/або твердіння, переважно вибраних з-поміж компонентів, що містять реакційноздатний алюміній, які в контакт з водою вивільняють алюміній, наприклад у формі  $\text{Al(OH)}_4^-$  або аморфного гелю  $\text{Al(OH)}_3$ , такі як розчинні алюмінати лужних металів, наприклад  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  тощо, гідроксид алюмінію, наприклад аморфний  $\text{Al(OH)}_3$ , кальцій-алюмінатний цемент та/або геополімерний зв'язувальний засіб у кількості від 0,1 до 15 мас. %, переважно від 1 до 8 мас. %.

13. Зв'язувальний засіб принаймні за одним із пунктів 7-12, який **відрізняється** тим, що він містить як добавку 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 лужних металів, які підвищують значення рН розчину і пов'язану з цим реактивність  $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ .

14. Зв'язувальний засіб принаймні за одним із пунктів 7-13, який **відрізняється** тим, що тернезитний клінкер і кальцій-сульфоалюмінатний клінкер перемелюють разом або окремо, із додаванням або без додавання носіїв сульфатів у формі сульфатів лужних та/або лужноземельних металів, переважно в формі гіпсу та/або напівгідрату, та/або ангідриду, та/або сульфату магнію, до одержання тонкості помелу за Блейном у діапазоні від 2000 до 10000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , переважно в діапазоні від 3000 до 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$  і особливо переважно від 4000 до 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

15. Зв'язувальний засіб принаймні за одним із пунктів 7-14, який **відрізняється** тим, що тернезит-кальцій-сульфоалюмінатний клінкер перемелюють із додаванням або без додавання носіїв сульфатів у формі сульфатів лужних та/або лужноземельних металів, переважно в формі гіпсу та/або напівгідрату, та/або ангідриду, та/або сульфату магнію, до одержання тонкості помелу за Блейном у діапазоні від 2000 до 10000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , переважно в діапазоні від 3000 до 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$  і особливо переважно від 4000 до 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

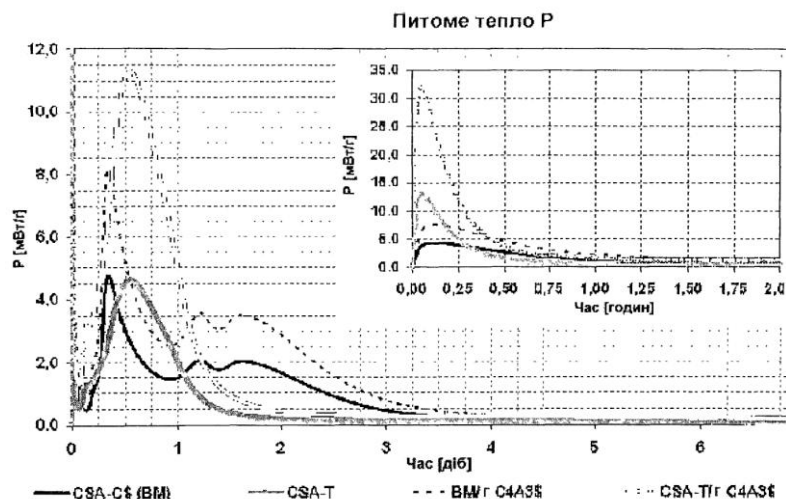
16. Зв'язувальний засіб за пунктом 14 або 15, який **відрізняється** тим, що гранулометричний склад тернезитного цементу характеризується наведеними далі параметрами:  $d_{50}$  менше ніж 20 мкм і  $d_{90}$  менше ніж 100 мкм або  $d_{50}$  менше ніж 5 мкм і  $d_{90}$  менше ніж 20 мкм, або  $d_{50}$  менше ніж 0,1 мкм і  $d_{90}$  менше ніж 2 мкм.

17. Застосування зв'язувального засобу за будь-яким із пунктів 7-16 у комбінації з подрібненими породами для одержання бетону і будівельного розчину, причому співвідношення вода/зв'язувальний засіб встановлюють у діапазоні від 0,2 до 2.

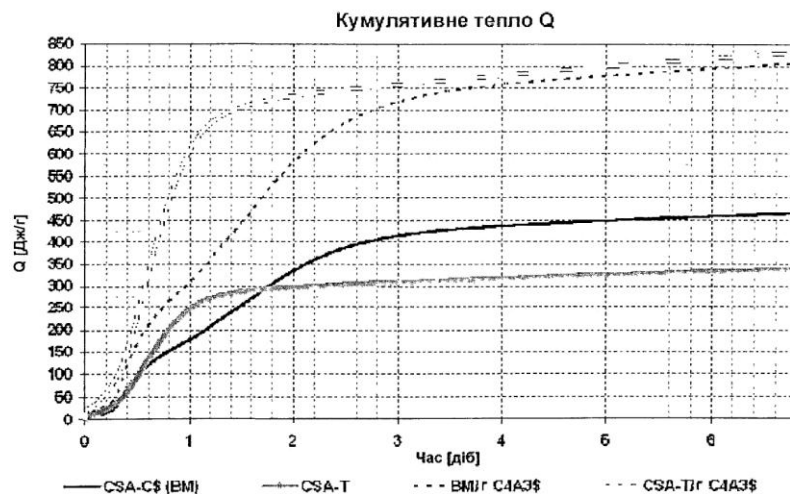
18. Застосування зв'язувального засобу за будь-яким із пунктів 7-16 як засобу для іммобілізації шкідливих речовин.

19. Застосування зв'язувального засобу за будь-яким із пунктів 7-16 як маси для ущільнювальних стін.
20. Застосування зв'язувального засобу за пунктом 17 або 18, причому додають адсорбційно активні добавки, такі як цеоліти та/або іонообмінні смоли.
- 5 21. Застосування тернезитного клінкеру за пунктом 6 як добавки до кальцій-сульфоалюмінатного зв'язувального засобу, який **відрізняється** тим, що тернезитний клінкер змішують із кальцій-сульфоалюмінатним клінкером і перемелюють обидва клінкери разом для одержання цементу, або перемелений тернезитний клінкер змішують із кальцій-сульфоалюмінатним цементом для одержання зв'язувального засобу.

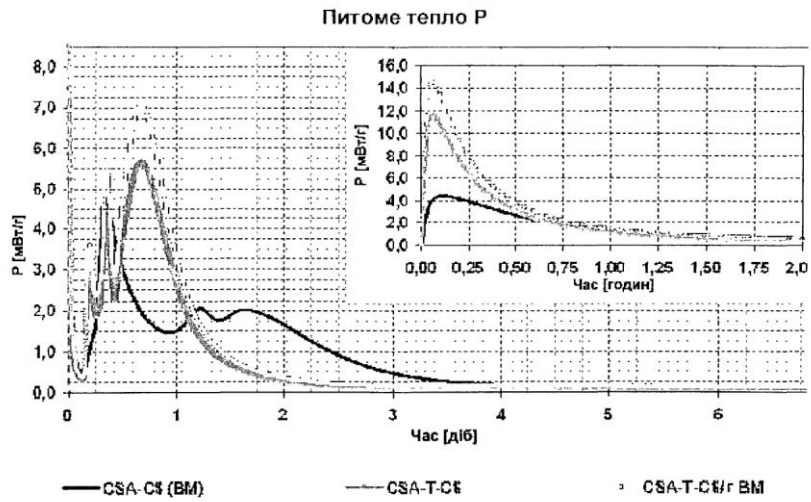
Фіг. 1a: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



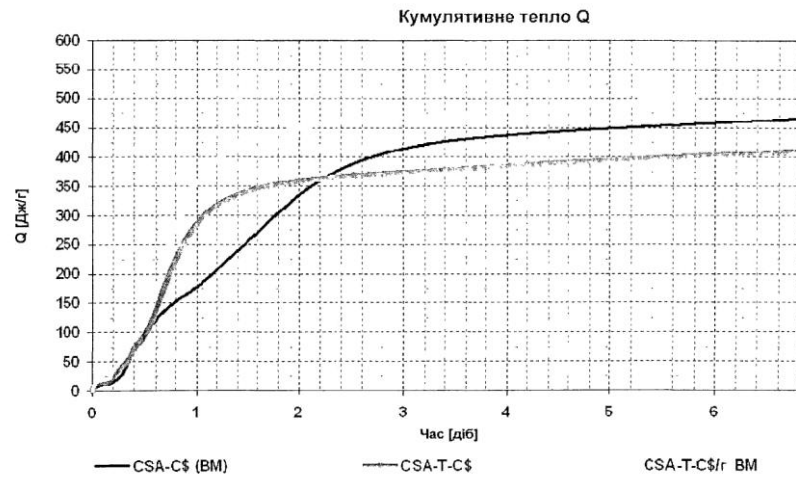
Фіг. 1b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



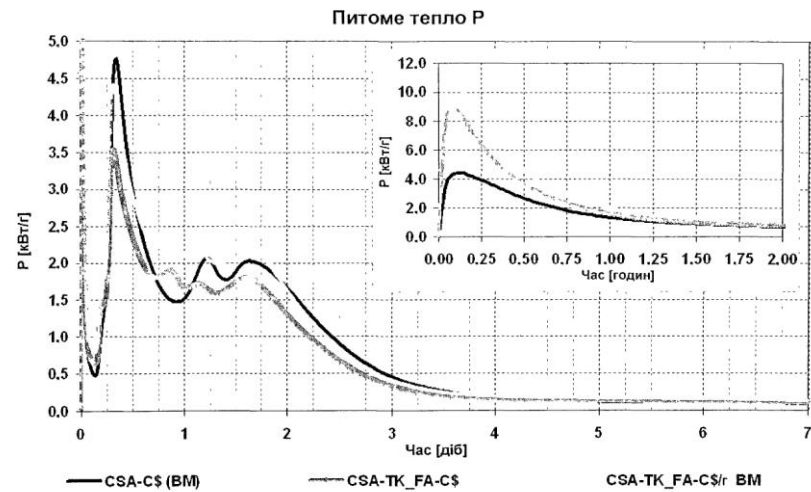
ФІГ. 2а: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



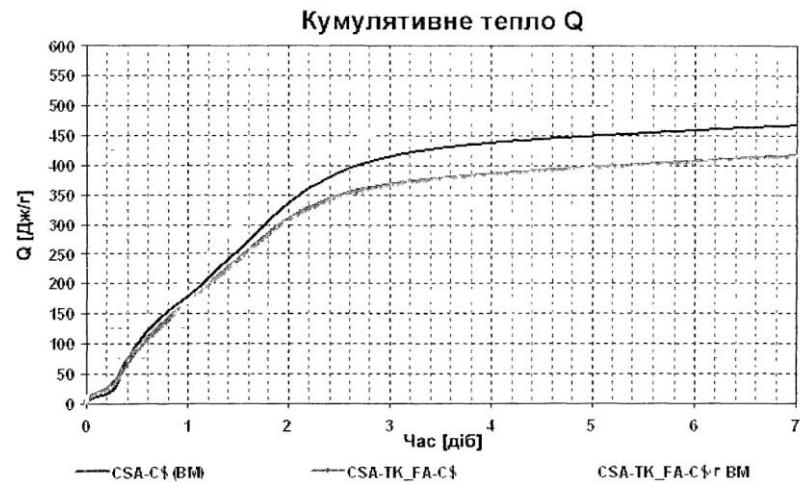
ФІГ. 2b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-T



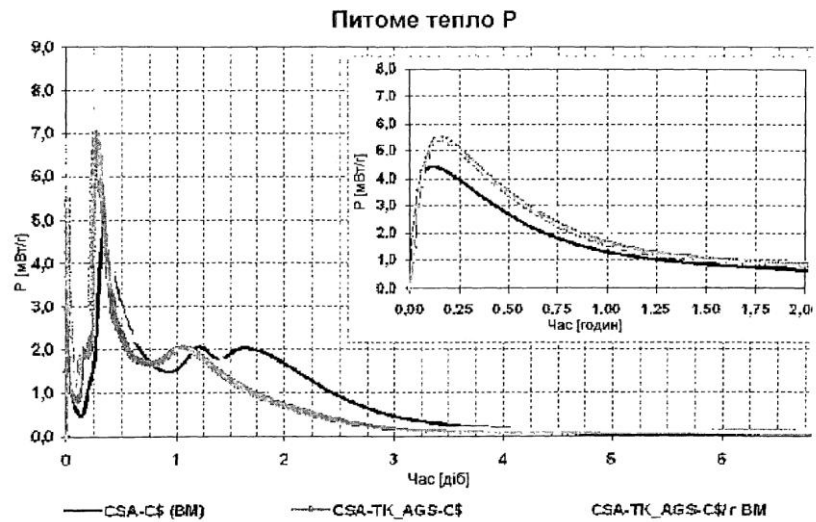
ФІГ. 3а: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK\_FA-C\$



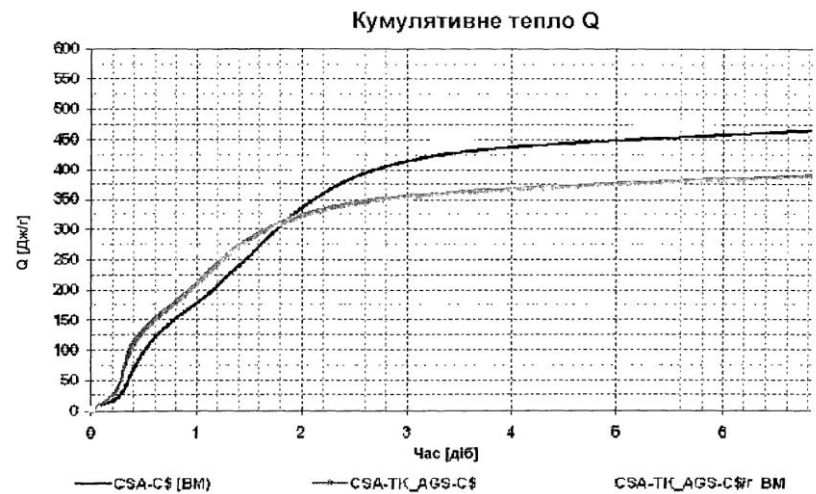
ФІГ. 3b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK\_FA-C\$



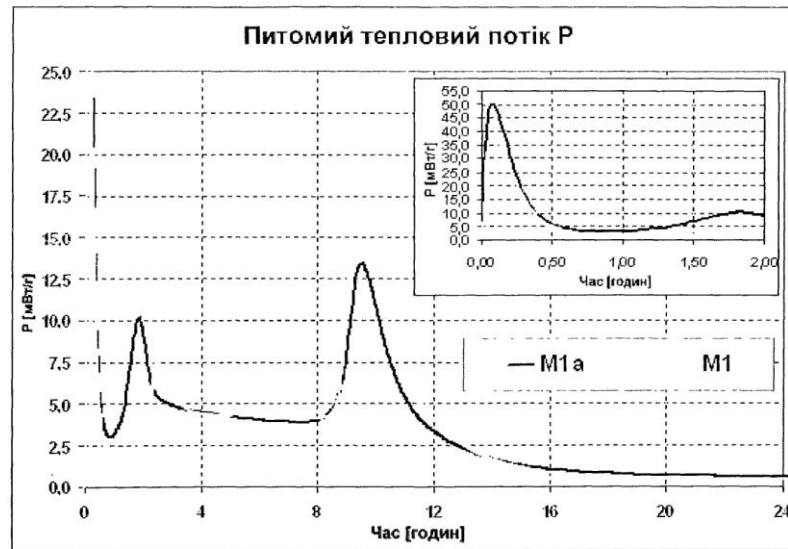
ФІГ. 4a: Тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK\_AGS-C\$



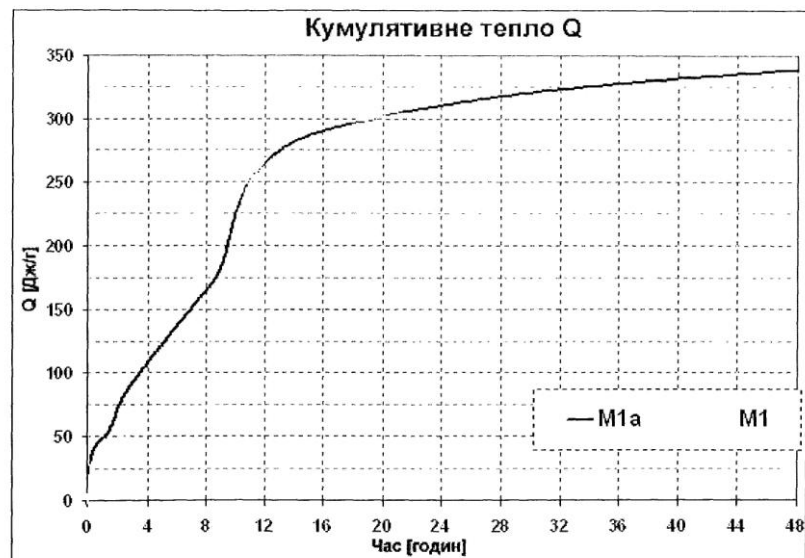
ФІГ. 4b: Сумарний тепловий потік цементних каменів CSA-C\$ та CSA-TK\_AGS-C\$



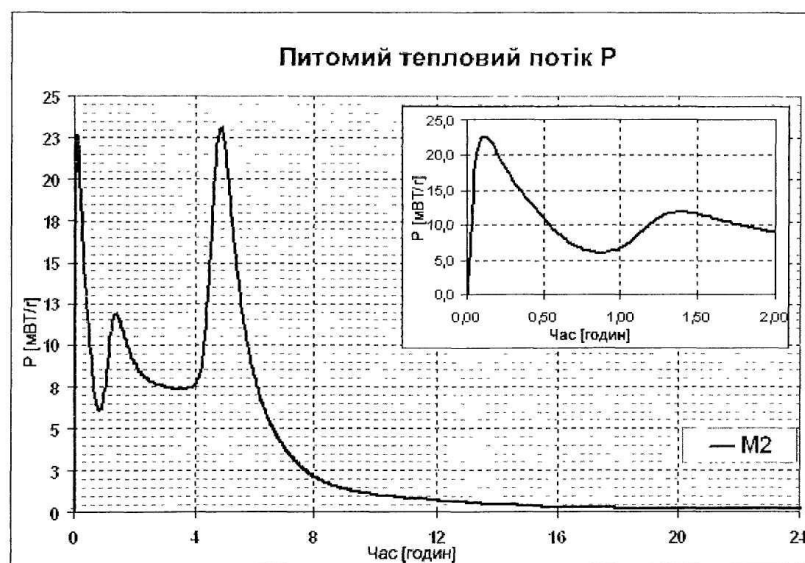
ФІГ. 5а: Тепловий потік цементних каменів M1 та M1a



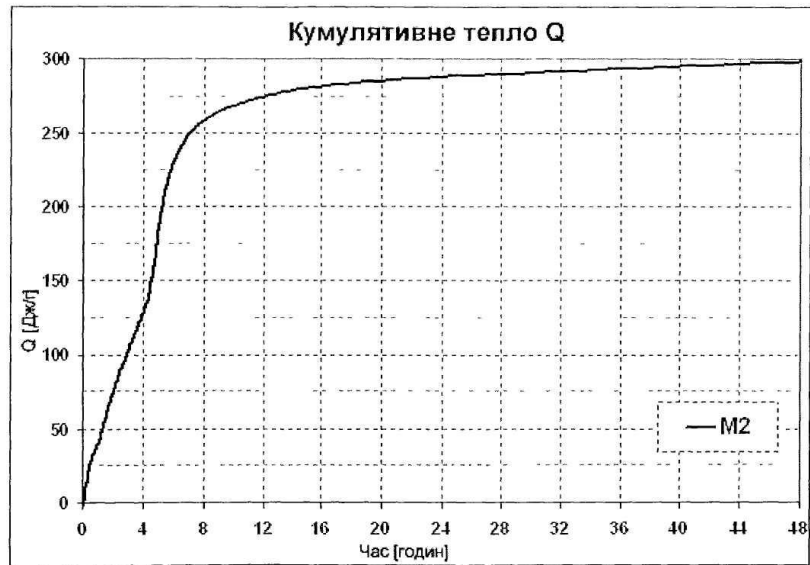
ФІГ. 5b: Сумарний тепловий потік цементних каменів M1 und M1a



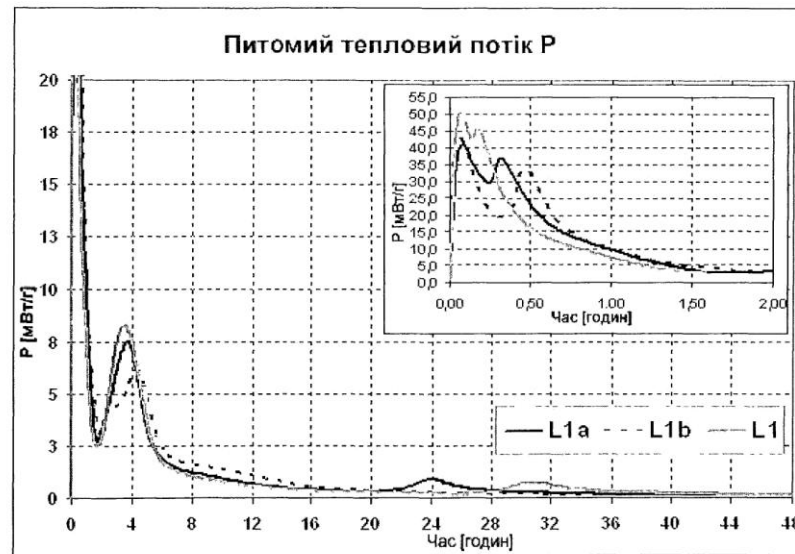
ФІГ. 6а: Тепловий потік цементного каменю M2



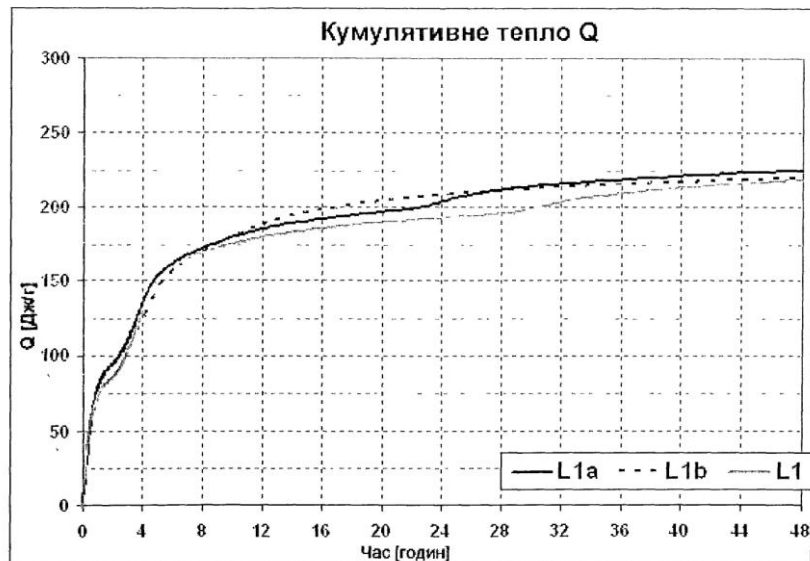
ФІГ. 6b: Сумарний тепловий потік цементного каменю M2



ФІГ. 7a: Тепловий потік цементних каменів L1, L1a, L1b

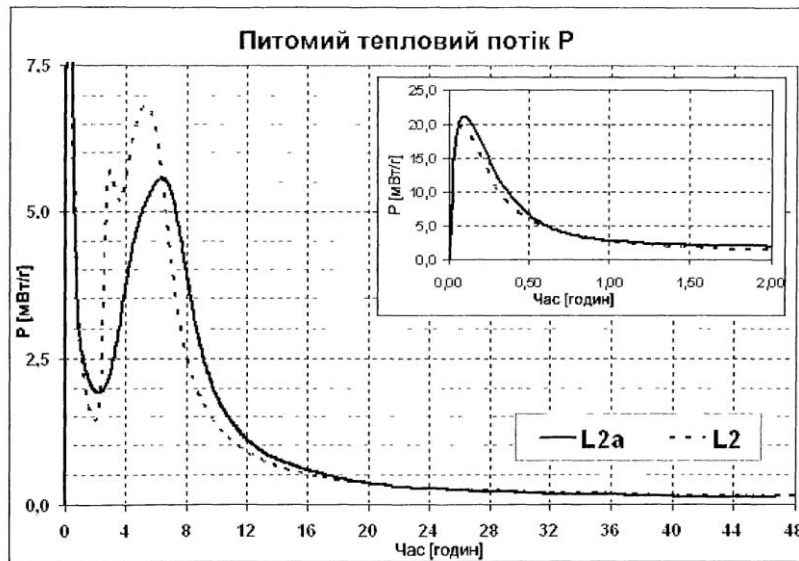


ФІГ. 7b: Сумарний тепловий потік цементних каменів L1, L1a, L1b

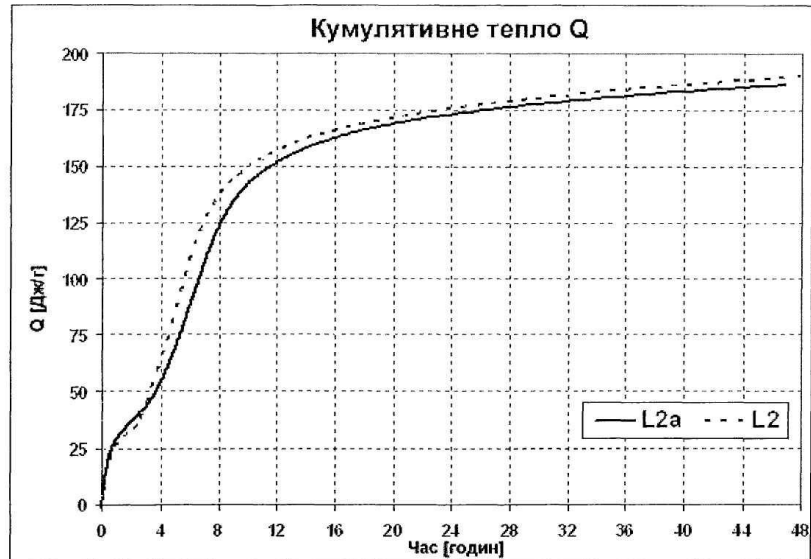




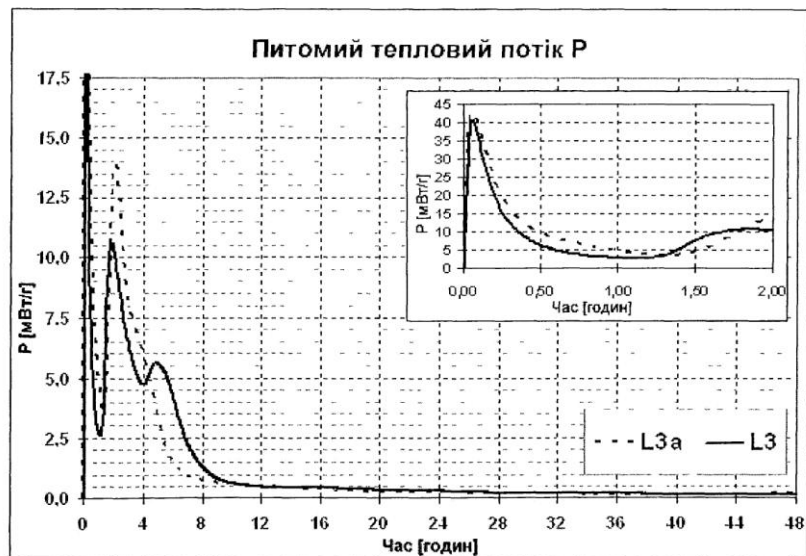
ФІГ. 8а. Тепловий потік цементних каменів L2 та L2a



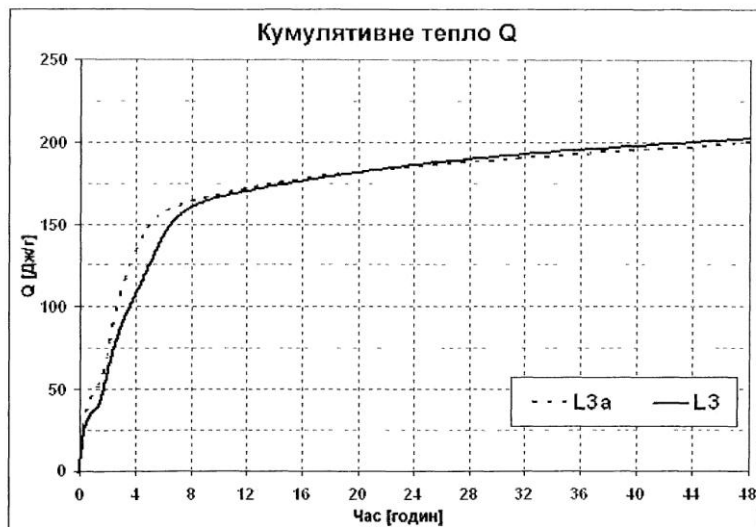
ФІГ. 8b: Сумарний тепловий потік цементних каменів L2 та L2a



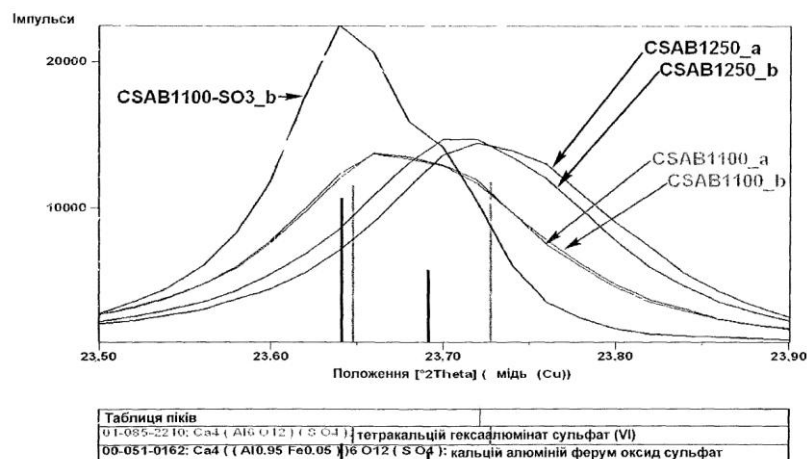
ФІГ. 9а. Тепловий потік цементних каменів L3 та L3a



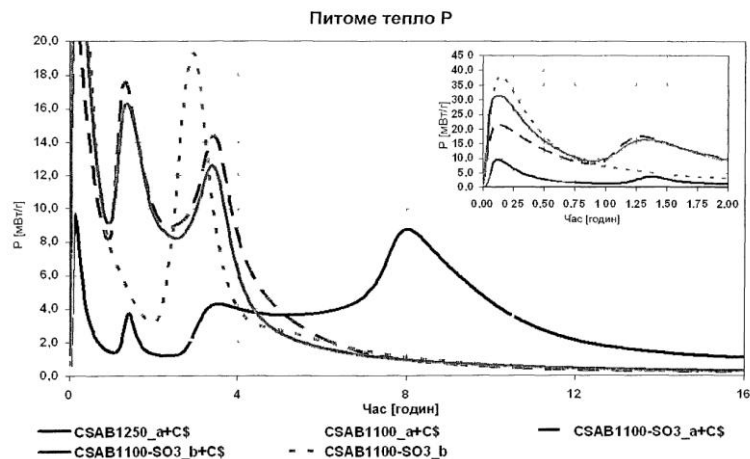
ФІГ. 9b Сумарний тепловий потік цементних каменів L3 та L3a



ФІГ. 10: Зсув піків залежно від температури синтезу та спеціальної програми охолодження, а також вмісту  $\text{SO}_3$



ФІГ. 11 Тепловий потік цементних каменів із сумішей клінкерів згідно з Прикладом 10



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