



УКРАЇНА

(19) UA (11) 86424 (13) C2
(51) МПК
C04B 7/32 (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СУЛЬФОАЛЮМІНАТНИЙ КЛІНКЕР З ВИСОКИМ ВМІСТОМ БЕЛІТУ, СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ ТА ГІДРАВЛІЧНЕ В'ЯЖУЧЕ, ЯКЕ ЙОГО МІСТИТЬ

1

(21) a200700572
(22) 19.07.2005
(24) 27.04.2009
(86) PCT/FR2005/050595, 19.07.2005
(31) 0451586
(32) 20.07.2004
(33) FR
(46) 27.04.2009, Бюл.№ 8, 2009 р.
(72) ГАРТНЕР ЕЛЛІС, ЛІ ГУАНЬШУ
(73) ЛАФАРЖ
(56) US 4286992 A, 01.09.1981
KR 9708685 B1, 28.05.1997
SU 1456385 A1, 07.02.1989
SU 1039913 A, 07.09.1983
GLASSER F P ET AL: "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions" CEM CONCR RES; CEMENT AND CONCRETE RESEARCH DECEMBER 2001, vol. 31, no. 12, decembre 2001 (2001-12), pages 1881-1886, XP002320779
BERETKA J ET AL: "Influence of C4A3S~ content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements" CEM CONCR RES; CEMENT AND CONCRETE RESEARCH NOV 1996 PERGAMON PRESS INC, TARRYTOWN, NY, USA, vol. 26, no. 11, novembre 1996 (1996-11), pages 1673-1681, XP002320780
ARJUNAN P ET AL: "Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products" CEM CONCR RES; CEMENT AND CONCRETE RESEARCH 1999 ELSEVIER SCIENCE LTD, EXETER, ENGL, vol. 29, no. 8, 5 juillet 1998 (1998-07-05), pages 1305-1311, XP002320781
(57) 1. Сульфоалюмінатний клінкер з високим вмістом беліту, який **відрізняється** тим, що він має такий фазовий склад, у відсотках від загальної маси клінкеру:
- від 5 до 25 мас.%, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 10 до 20 мас.%, фази алюмофериту кальцію, склад якої відповідає загальній формулі $C_2A_xF_{(1-x)}$, де X знаходиться у межах від 0,2 до 0,8,

2

- від 15 до 35 мас.%, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 20 до 30 мас.%, фази сульфоалюмінату кальцію загальної формули C_4A_3S ,
- від 40 до 75 мас.%, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 45 до 65 мас.%, беліту загальної формули C_2S ,
- від 0,01 до 10 мас.% однієї або кількох неосновних фаз, вибраних з групи, яку складають: сульфати кальцію, сульфати лужних металів, перовскіт, алюмінати кальцію, геленіт, вільний вапняк та периклаз та/або склоподібна фаза,
- один або кілька вторинних елементів, вибраних з групи, до якої входять сірка, магній, натрій, калій, бор, фосфор, цинк, марганець, титан, фтор, хлор, присутні у таких кількостях, мас. %:
- від 3 до 10 мас.% сірки в розрахунку на сірчаний ангідрид,
- до 5 мас.% магнію в розрахунку на оксид магнію,
- до 5 мас.% натрію в розрахунку на оксид натрію,
- до 5 мас.% калію в розрахунку на оксид калію,
- до 3 мас.% бору в розрахунку на оксид бору,
- до 7 мас.% фосфору в розрахунку на фосфорний ангідрид,
- до 5 мас.% цинку, марганцю, титану або їх сумішей в розрахунку на оксиди цих елементів,
- до 3 мас.% фтору, хлору або їх сумішей в розрахунку на фторид кальцію та хлорид кальцію, причому загальний вміст згаданих вторинних елементів становить щонайбільше 15 мас.%.
2. Сульфоалюмінатний клінкер за п. 1, який **відрізняється** тим, що він містить один або кілька вторинних елементів, склад яких визначений у відсотках від загальної маси клінкеру, у таких кількостях:
- від 4 до 8 мас.% сірки в розрахунку на сірчаний ангідрид,
- від 1 до 4 мас.% магнію в розрахунку на оксид магнію,
- від 0,1 до 2 мас.% натрію в розрахунку на оксид натрію,
- від 0,1 до 2 мас.% калію в розрахунку на оксид калію,
- до 2 мас.% бору в розрахунку на оксид бору,
- до 4 мас.% фосфору в розрахунку на фосфорний ангідрид,
- до 3 мас.% цинку, марганцю, титану або їх сумішей в розрахунку на оксиди цих елементів,

(13) C2
(11) 86424
(19) UA

- до 1 мас.% фтору, хлору або їх сумішей в розрахунку на фторид кальцію та хлорид кальцію.

3. Сульфоалюмінатний клінкер за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що він містить наступні вторинні елементи, вміст яких визначений у відсотках від загальної маси клінкеру, у таких кількостях:

- від 0,2 до 1 мас.% натрію в розрахунку на оксид натрію,
- від 0,2 до 1 мас.% калію в розрахунку на оксид калію,
- від 0,2 до 2 мас.% бору в розрахунку на оксид бору,
- сумарну кількість фтору та хлору щонайбільше 1 мас.% в розрахунку на фторид та хлорид кальцію.

4. Сульфоалюмінатний клінкер за будь-яким з пп.1-3, який **відрізняється** тим, що він містить принаймні такі основні оксиди, вміст яких визначений у відсотках від загальної маси клінкеру, у таких кількостях:

- CaO від 50 до 61 мас.%,
- Al_2O_3 від 9 до 22 мас.%,
- SiO_2 від 15 до 25 мас.%,
- Fe_2O_3 від 3 до 11 мас.%,

5. Сульфоалюмінатний клінкер за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що белітна фаза клінкеру частково або повністю кристалізована в α' -формі.

6. Сульфоалюмінатний клінкер за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що белітна фаза клінкеру в α' -формі складає щонайменше 50 мас.% клінкеру.

7. Сульфоалюмінатний клінкер за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він містить прискорювач або уповільнювач тужавлення та/або твердіння.

8. Спосіб виготовлення сульфоалюмінатного клінкеру за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що він включає:

а) приготування вихідної суміші, яка містить щонайменше один вихідний матеріал або суміш вихідних матеріалів, здатну в процесі випалювання клінкеру утворювати фазу $C_2A_xF_{(1-x)}$, де X знаходиться у межах від 0,2 до 0,8, фазу C_4A_3S та C_2S у потрібних пропорціях,

б) додання до вихідної суміші та змішування з нею щонайменше однієї домішки, яка є джерелом вторинного елемента, вибраного з групи, до якої входять сірка, магній, натрій, калій, бор, фосфор, цинк, марганець, титан, фтор, хлор або суміші цих елементів, у таких кількостях, що забезпечують утворення клінкеру за будь-яким з пп. 1-4,

с) прожарювання згаданої суміші при температурі від 1150°C до 1350°C, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 1220°C до 1320°C, протягом щонайменше 15 хв. в атмосфері, яка має окиснювальну здатність, достатню для запобігання відновленню сульфату кальцію до діоксиду сірки.

9. Спосіб виготовлення сульфоалюмінатного клінкеру за п. 8, який **відрізняється** тим, що вихідні матеріали, які застосовують при виготовленні клінкеру, вибрані з групи, до якої входять фосфатний вапняк, магнезальний вапняк, глини, летка зола, подова зола, зола із псевдозрізженого шару, латерит, боксит, червоний шлам, шлак, клінкер, гіпс, десульфогіпс, фосфогіпс, шлам від знесірчення, промисловий шлак та суміші цих речовин.

10. Спосіб виготовлення клінкеру за п. 8 або п. 9, який **відрізняється** тим, що одержаний клінкер потім подрібнюють з сульфатом кальцію у формі гіпсу, напівгідрату або ангідриду, або без сульфату кальцію, до досягнення питомої поверхні за Блейном понад 3000 cm^2/g , відповідно до варіанта, якому віддається перевага, понад 3500 cm^2/g .

11. Гідравлічне в'язуче, яке містить суміш клінкеру за будь-яким з пп. 1-7 з матеріалами, які є джерелом сульфату кальцію та/або оксиду кальцію.

12. В'язуче за п. 11, яке **відрізняється** тим, що воно містить щонайменше один матеріал, вибраний з групи, яку складають вапняк, пуцолан, летка зола та доменний шлак, у кількості до 30 мас.% від загальної маси в'язучого.

13. В'язуче за п. 11 або п. 12, яке **відрізняється** тим, що воно містить матеріал, вибраний з групи, яку складають гіпс, ангідрити та напівгідрати, в кількості до 15 мас.% від загальної маси в'язучого.

14. В'язуче за будь-яким з пп. 11-13, яке **відрізняється** тим, що воно додатково містить щонайменше один сповільнювач тужавлення, вибраний з групи, яку складають глюконати, сахариди, сповільнювачі типу фосфорних кислот або карбонових кислот, або їх суміші.

15. В'язуче за будь-яким з пп. 11-14, яке **відрізняється** тим, що воно додатково містить щонайменше один диспергатор, вибраний з групи, яку складають полінафталінсульфонати, полімеламінсульфонати, оксикарбонові кислоти, поліакрилові кислоти, їх похідні та відповідні солі, похідні фосфонової кислоти та їх суміші.

16. В'язуче за будь-яким з пп. 11-15, яке **відрізняється** тим, що придатне для використання для виготовлення суспензії, будівельного розчину або бетону.

Цей винахід стосується сульфоалюмінатного клінкеру з високим вмістом беліту, способу одержання такого клінкеру та його застосування для виготовлення гідравлічних в'язучих.

Більшість сучасних бетонів виготовляється із застосуванням гідравлічних цементів, які одержують, як правило, з портланд-цементних клінкерів.

Портланд-цемент одержують шляхом нагрівання дрібнозернистої однорідної суміші вапняку, глини, кремнезему та залізної руди до температури понад 1400°C в обортовій печі. Прожарена суміш - набуває форми твердих агломератів, які після охолодження подрібнюють з сульфатами кальцію та іншими мінеральними домішками, одержуючи портланд-цемент.

Суміш вихідних матеріалів, яка надходить у піч, повинна мати дуже високий вміст вапняку для одержання клінкеру, в якому основною мінеральною фазою є аліт.

Алітом зветься нечиста форма трисилікату кальцію Ca_3SiO_5 , який звичайно позначають аббревіатурою C3S.

Високий вміст аліту, як правило, понад 50%, є обов'язковим у мінералогічному складі сучасних цементів, оскільки саме цей компонент забезпечує швидкий розвиток міцнісних характеристик одразу після тужавлення та розвиток міцнісних характеристик через 28 діб та пізніше, достатній для задоволення технічних вимог більшості стандартів на цементі до цих характеристик.

У поданому нижче описі винаходу для позначення мінеральних компонентів цементу будуть вживатися такі аббревіатури (якщо явно не вказано інше):

- C означає CaO ,
- A означає Al_2O_3 ,
- F означає Fe_2O_3 ,
- S означає SiO_2 ,
- \$ означає SO_3 .

За останні десятиліття вміст діоксиду вуглецю CO_2 в атмосфері значно збільшився і продовжує зростати з дедалі більшою швидкістю. Цей факт пов'язаний з людською діяльністю, і науковці одногласно визнають, що це зростання у майбутньому значно впливатиме на кліматичні умови.

На сьогодні багато урядів вживають заходів для зміни цієї тенденції та вивчають можливості зменшення об'ємів викидів CO_2 , зокрема, промислових викидів. Цементна промисловість вносить значний внесок у згадані викиди, будучи відповідальною за 5% загальної кількості промислових викидів CO_2 .

Кількість викидів CO_2 при виробництві клінкеру портланд-цементу можна зменшити приблизно на 10% за умов майже повного видалення аліту. Це може бути досягнуто шляхом зменшення на 10% кількості вапняку, що подається у піч; при цьому зменшується кількість CO_2 , пов'язана з декарбонізацією вапняку в процесі прожарювання, а також кількість палива, потрібна для постачання енергії, необхідної для декарбонізації вапняку.

Це супроводжується зниженням температури в печі, яке має певні переваги, як описано в роботі Гартнера «Промислово доцільні підходи до виробництва цементів з низькою кількістю CO_2 » [E. Gartner, Cement and Concrete Research, "Industrially interesting approaches to low CO_2 cements", 2004, article in press CEMCON-02838].

Портланд-цементні клінкери з низьким вмістом аліту завжди збагачені белітом - нечистою формою дисилікату кальцію Ca_2SiO_4 , який звичайно позначають аббревіатурою C2S. Однак отримані портланд-цементи з високим вмістом беліту не забезпечують ані досягнення за короткий час характеристик механічної міцності, достатніх для задоволення вимог стандартів, ні одержання робочих характеристик, необхідних зараз при застосуванні сучасних бетонів.

З цих причин виробництво портланд-цементних клінкерів із високим вмістом беліту не є

задовільним вирішенням завдання зменшення промислових викидів CO_2 на 10% або менше.

Для розроблення промислово придатних цементів, виробництво яких пов'язане з низьким рівнем промислових викидів CO_2 , необхідно дослідити інші типи клінкерів для гідравлічних цементів, у тому числі системи на основі алюмінатів кальцію та/або сульфатів кальцію.

Цементи з високим вмістом оксиду алюмінію, наприклад, «Фондю-цемент» [Fondu Cement] фірми LAFARGE], відомі своєю здатністю набувати високої міцності за короткий час; проте при їх застосуванні іноді виникає добре відома проблема «перетворення», яке супроводжується зниженням характеристик механічної міцності, і, крім того, їх виробництво потребує дуже специфічного обладнання та значних витрат палива, незважаючи на низький вміст вапняку у вихідних матеріалах, а також на відносно дорогі вихідні матеріали, наприклад, боксит.

Крім того, цементі на основі сульфатів, наприклад, гіпс та ангідрид, мають невисоку вартість, і при їх виробництві вивільнюється незначна кількість CO_2 , однак у більшості випадків вони непридатні для застосування у складі бетонів внаслідок низьких характеристик механічної міцності та низької водостійкості.

Однак деякі типи цементів на основі сульфоалюмінатів кальцію (що позначаються CSA) мають велике значення, оскільки вони поєднують сприятливі ефекти алюмінатів кальцію та сульфатів кальцію з точки зору незначної кількості промислових викидів CO_2 при їх виробництві без необхідності застосування дорогих вихідних матеріалів внаслідок можливості зведення до мінімуму потрібної кількості високоякісних бокситів або заміни їх іншими матеріалами.

На протязі останніх 30 років цементна промисловість Китаю розробила технологію та впровадила серію національних стандартів, що стосуються сульфоалюмінатних цементів, відомих як «серія TCS» та описаних Цзаном, Су та Воном [Zang L., Su M.Z., and Wong Y.M., "Advances in Cement Research", Volume 11, n°1, 1999].

Однак ці цементі не розроблялися з наміром зменшити кількість промислових викидів CO_2 ; головною метою їх розроблення було забезпечення можливості застосування у випадках, коли необхідним є досягнення високої міцності за короткий час, наприклад, для індустріального будівництва.

Ці сульфоалюмінатні цементі "серії TCS" характеризуються дуже високим вмістом фази сульфоалюмінату кальцію C4A3\$, відомої під назвами «солі Кляйна» ("Klein salt") або "yee' limit", що уможливорює досягнення високої міцності за короткий час; однак для утворення цієї фази в процесі виробництва необхідно вводити у піч значні кількості високоякісного бокситу як вихідного матеріалу. Вартість цих цементів є надто високою для їх застосування у багатьох випадках. Проте їх можна одержувати у звичайних обортових печах.

Типові склади алюмінатних цементів CSA подано нижче у Таблиці 1.

Таблиця 1

| Фази | C4A3\$ (%) | C2S (%) | C4AF (%) |
|----------------------------|------------|---------|----------|
| CSA (низький вміст фериту) | 55-75 | 15-30 | 3-6 |
| CSA (високий вміст фериту) | 35-55 | 15-35 | 15-30 |

CSA - сульфоалюмінатний цемент

У той же час Мехта (Р.К. Mehta) у США розробляв інші клінкери, склад яких оснований на фазі сульфоалюмінату кальцію C4A3\$ "yee' limit", [описані в журналі "World Cement Technology" за травень 1980р., стор.166-177, та в журналі "World Cement Technology" за липень-серпень 1978р., стор.144-160].

Клінкери, описані Мехта, відрізняються від клінкерів "серії TCS", головним чином, дуже високим вмістом сульфату кальцію у формі ангідриду.

Хоча клінкери, описані Мехта, ніколи не надходили на ринок, клінкер, позначений №5, згідно з описом, відповідає вимозі низького рівня промислових викидів CO₂ та має властивості, які приблизно відповідають характеристикам сучасних портланд-цементів.

Цей клінкер містить 20% C4A3\$ "yee' limit", 20% ангідриду C\$, 45% біліту C2S та 15% тетракальційалюмофериту C4AF.

Проте, незважаючи на сприятливі характеристики, одержані в лабораторних умовах, цей клінкер, як і інші клінкери, на які посиляється Мехта у своїх публікаціях, має ваду, пов'язану з високим вмістом сульфату кальцію; дійсно, добре відомо, що сульфат кальцію є нестійким при високих температурах, при яких він розкладається з вивільненням газу, а саме діоксиду сірки SO₂, особливо у відновлювальній атмосфері або при низькому тиску кисню, що має місце в обертових печах. Тому клінкери, запропоновані Мехта, було б складно виробляти у звичайних обертових печах без виникнення серйозних ускладнень для навколишнього середовища, пов'язаних з викидами діоксиду сірки SO₂.

Клінкер №5, описаний Мехта у журналі "World Cement Technology" за травень 1980р., стор.166-177, має такий мінералогічний склад (у відсотках від загальної маси клінкеру):

C2S: 45% C4A3\$: C4AF: C\$: 20%
20% 15%

де C\$ означає сульфат кальцію (ангідрит).

Однак бажано було б запропонувати клінкери, які забезпечували б зменшення кількості викидів CO₂ при їх виробництві, а також вимагали б зменшених витрат енергії, котрі уможливили б надання додаткової цінності побічним промисловим продуктам, які звичайно не використовуються як вихідні матеріали, що входять до складу клінкерів, та які в той же час уможливлювали б одержання гідралічних в'язучих з реологічними та механічними міцнісними характеристиками, принаймні еквівалентними властивостям звичайних портланд-цементів, особливо стосовно механічних характеристик у «ранньому віці» та розвитку міцності за середній та тривалий час.

Досягнення вищезгаданих цілей, згідно з цим винаходом, забезпечується білітно-сульфоалюмінатним клінкером, який має такий

мінералогічний склад (у відсотках від загальної маси клінкеру):

- від 5% до 25%, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 10% до 20%, фази алюмофериту кальцію, склад якої відповідає загальній формулі C2AXF(1-X), де X лежить у межах від 0,2 до 0,8;

- від 15% до 35%, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 20% до 30%, фази сульфоалюмінату кальцію "yee' limit" (C4A3\$),

- від 40% до 75%, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 45% до 65%, біліту (C2S),

- від 0,01% до 10% однієї або кількох неосновних фаз, вибраних з групи, яку складають сульфати кальцію, сульфати лужних металів, перовскіт, алюмінати кальцію, геленіт, вільний вапняк та периклаз, та/або склоподібна фаза, наприклад, домений шлак або гідралічне скло.

Відповідно до цього винаходу, згаданий клінкер містить один або кілька вторинних елементів, вибраних з групи, до якої входять сірка, магній, натрій, калій, бор, фосфор, цинк, марганець, титан, фтор, хлор, присутні у таких кількостях:

- від 3% до 10% сірки в розрахунку на сірчаний ангідрид,

- до 5% магнію в розрахунку на оксид магнію,

- до 5% натрію в розрахунку на оксид натрію,

- до 5% калію в розрахунку на оксид калію,

- до 3% бору в розрахунку на оксид бору,

- до 7% фосфору в розрахунку на фосфорний ангідрид,

- до 5% цинку, марганцю, титану або їх сумішей в розрахунку на оксиди цих елементів,

- до 3% фтору, хлору або їх сумішей в розрахунку на фторид кальцію та хлорид кальцію, причому загальний вміст згаданих домішок становить щонайбільше 15%.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, клінкер за цим винаходом має у хімічному складі як вторинні елементи:

- від 4% до 8% сірки в розрахунку на сірчаний ангідрид,

- від 1% до 4% магнію в розрахунку на оксид магнію,

- від 0,1% до 2% натрію в розрахунку на оксид натрію,

- від 0,1% до 2% калію в розрахунку на оксид калію,

- до 2% бору в розрахунку на оксид бору,

- до 4% фосфору в розрахунку на фосфорний ангідрид,

- до 3% цинку, марганцю, титану або їх сумішей в розрахунку на оксиди цих елементів,

- до 1% фтору, хлору або їх сумішей в розрахунку на фторид кальцію та хлорид кальцію.

Відповідно до варіанта, якому віддається більша перевага, клінкер за цим винаходом має у хімічному складі як вторинні елементи:

- від 0,2% до 1% натрію в розрахунку на оксид натрію,
- від 0,2% до 1% калію в розрахунку на оксид калію,
- від 0,2% до 2% бору в розрахунку на оксид бору,
- сумарну кількість фтору та хлору щонайбільше 1% в розрахунку на фторид та хлорид кальцію.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, у вищезгаданому клінкері присутні як натрій, так і калій.

Елементом відповідно до цього винаходу, якому віддається перевага, є бор, який, будучи введеним до складу сировинної суміші у формі бури, сприяє утворенню під час випалювання клінкеру α' -фази беліту.

Таким чином, белітна фаза клінкеру у варіантах, яким віддається перевага, частково або повністю кристалізована в α' -формі.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, щонайменше 50% (мас.) белітної фази клінкеру перебуває в α' -формі.

Клінкер містить принаймні такі основні оксиди, присутні у вказаних нижче відносних кількостях (у відсотках від загальної маси клінкеру):

| | |
|----------------------------------|----------------|
| CaO: | від 50% до 61% |
| Al ₂ O ₃ : | від 9% до 22% |
| SiO ₂ : | від 15% до 25% |
| Fe ₂ O ₃ : | від 3% до 11% |

У порівнянні з фазою аліту (C3S) - основним компонентом портланд-цементів - в цілому сприятливою є підвищена кількість фази беліту (C2S) у клінкері. Це забезпечує зниження кількості викидів CO₂ та енерговитрат. Крім того, беліт сприяє розвитку довготривалої міцності белітного сульфатоалюмінатного цементу.

Цемент можна одержати шляхом спільного подрібнення клінкера з відповідною кількістю гіпсу або інших форм сульфату кальцію, яка визначається експериментально або шляхом теоретичних розрахунків. У випадку, коли у сировинну суміш введено надлишок сульфату кальцію з метою одержання ангідриду у клінкері, цемент можна одержати безпосередньо шляхом подрібнення клінкеру без додавання до нього додаткової кількості гіпсу.

Ці белітні сульфатоалюмінатні цементи можна застосовувати у комбінації з одним або кількома диспергаторами, вибраними з групи, до якої входять полінафталінсульфонати, полімеламінсульфонати, оксикарбонові кислоти, (полі) акрилові кислоти, їхні похідні та відповідні солі, похідні фосфонові кислоти та суміші цих речовин.

Ці домішки є наявними на ринку продуктами. Як приклад можна згадати продукти OPTIMA 100® та OPTIMA 175®, що постачаються фірмою CHRYSO®.

Доцільно, якщо сульфатоалюмінатний клінкер відповідно до цього винаходу містить прискорювач або уповільнювач для тужавлення та/або твердіння.

Іншою метою цього винаходу є запропонувати спосіб виготовлення сульфатоалюмінатного клінкеру, який включає:

a) виготовлення вихідної суміші, яка містить вихідний матеріал або суміш вихідних матеріалів, здатну в процесі випалювання клінкеру утворювати фази C2AXF(1-X), де X лежить у межах від 0,2 до 0,8, C4A3\$ та C2S у потрібних співвідношеннях;

b) додання до вихідної суміші та змішування з нею щонайменше однієї домішки, яка є джерелом вторинного елементу, вибраного з групи, до якої входять сірка, магній, натрій, калій, бор, фосфор, цинк, марганець, титан, фтор, хлор або суміші цих елементів, у кількостях, розрахованих таким чином, щоб після випалювання кількість вторинних елементів, виражена, як вказано вище, становила щонайбільше 15% (мас.) від загальної маси клінкера; та

c) прожарювання згаданої суміші при температурі від 1150°C до 1350°C, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, від 1220°C до 1320°C, протягом щонайменше 15хв в атмосфері, яка має окиснювальну здатність, достатню для запобігання відновленню сульфату кальцію до діоксиду сірки.

Таким чином, кількість викидів CO₂ зменшується більше ніж на 25% у порівнянні з кількістю викидів, що утворюються при випалюванні клінкеру типового портланд-цементу.

Вихідні матеріали, що застосовуються при виготовленні клінкеру відповідно до цього винаходу, вибирають з групи, до якої входять фосфатний вапняк, магнісвий вапняк, глини, летка зола, подова зола, зола із псевдозрідженного шару, латерит, боксит, червоний шлам, шлак, клінкер, гіпс, десульфогіпс, фосфогіпс, шлам від знесірчення, промисловий шлак та суміші цих речовин.

Домішками - джерелами вторинних елементів можуть бути самі вихідні матеріали за умови, що вони містять необхідні вторинні елементи у відповідних відносних кількостях, або конкретні сполуки вторинних елементів, наприклад, оксиди, такі як оксиди натрію, калію, магнію, бору (зокрема, бура), цинку, марганцю, титану, галогеніди, наприклад, фторид та хлорид кальцію, та сульфати, зокрема, сульфат кальцію.

Термін «домішки - джерела вторинних елементів» у значенні, вживаному в цьому описі, означає сполуки, які покращують здатність суміші вихідних матеріалів до утворення клінкеру та стабілізують потрібну кристалічну форму фази з метою підвищення її реакційної здатності.

Виготовлення в'язучого, зокрема, з клінкеру відповідно до цього винаходу, полягає у подрібненні клінкеру з гіпсом доти, доки він не стане достатньо дрібнозернистим для активації його гідративних властивостей. Що більшою є питома поверхня клінкеру, то кращою є його реакційна здатність з точки зору гідративних властивостей.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, клінкер подрібнюють до досягнення питомої поверхні за Бленом (Blaine) понад 3000см²/г, відповідно до варіанта, якому віддається перевага, понад 3500см²/г.

В'язуче може включати матеріали, що є джерелами сульфату кальцію та/або оксиду кальцію.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, в'язуче за цим винаходом включає матеріал, вибраний з групи, яку складають гіпс, ангід-

рити та напівгидрати, в кількості до 15% (мас.) від загальної маси в'язучого.

Відповідно до іншого варіанта, якому віддається перевага, в'язуче за цим винаходом включає щонайменше один матеріал, вибраний з групи, яку складають вапняк, пуцолан, летка зола та доменний шлак, у кількості до 30% (мас.) від загальної маси в'язучого.

В'язуче відповідно до цього винаходу може включати також щонайменше один сповільнювач тужавлення.

Такі сповільнювачі тужавлення можуть бути вибрані з групи, до якої входять глюконати, сахариди, сповільнювачі типу фосфорних кислот або карбонових кислот або їх суміші.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, в'язуче за цим винаходом включає щонайменше один диспергатор, вибраний з групи, до якої входять полінафталінсульфонати, полімеламінсульфонати, оксикарбонові кислоти, (полі)акрилові кислоти та їх відповідні солі, похідні фосфонові кислоти та їх суміші.

Цей винахід охоплює також виготовлення суспензії, бетону або будівельного розчину із застосуванням в'язучого за цим винаходом.

Винахід ілюстровано поданими нижче прикладами.

У цих прикладах усі абсолютні та відносні кількості подано у масових одиницях, якщо не вказано інше.

На Фіг.1 показано розвиток у часі механічних міцнісних характеристик різних будівельних розчинів за цим винаходом у порівнянні зі стандартним будівельним розчином.

Приклад 1: Виготовлення суміші вихідних матеріалів для сульфоалюмінатного клінкера

Для виготовлення сульфоалюмінатного клінкера відповідно до цього винаходу застосовувалися вихідні матеріали, вибрані з групи, до якої входять оргонський вапняк, що постачається фірмою MEAC, глина сорту BS4® з високим вмістом глинозему та/або глина сорту BS5® з меншим вмістом глинозему, які постачаються фірмою AGS-BMP, та подрібнений природний гіпс Villiers. Застосовувалися також невеликі кількості оксиду заліза або залізної руди, показані в Таблиці 3, для регулювання вмісту феритної фази у клінкері.

Хімічний склад застосованих вихідних матеріалів подано в Таблиці 2.

Таблиця 2

| % | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | MgO | TiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | Втрати при прожарюванні |
|--------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|------------------|------------------|-------------------|-------------------------|
| Вапняковий дрібняк | 55,71 | 0,01 | 0,08 | 0,03 | 0,05 | 0,19 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 43,67 |
| Глина BS4 | 0,14 | 41,88 | 40,26 | 0,66 | 0,34 | 0,08 | 0,87 | 0,16 | 0,12 | 16,03 |
| Глина BS5 | 0,38 | 51,04 | 32,78 | 1,30 | 0,20 | 0,18 | 1,33 | 1,02 | 0,08 | 11,92 |
| Гіпс | 32,68 | 1,05 | 0,15 | 0,08 | 44,64 | 0,11 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 21,43 |

Вихідні матеріали сушили при 100°C протягом 4 год (за винятком гіпсу), після чого подрібнювали так, щоб їх частинки проходили через сито з розміром отворів 80мкм.

Подрібнений та розмелений гіпс та глину BS4 попередньо пропускали через сито з розміром отворів 100мкм, після чого додавали до суміші вихідних матеріалів.

Однак усі частинки розміром понад 80мкм складали менше 5% суміші вихідних матеріалів.

Таким чином було одержано базові суміші вихідних матеріалів шляхом змішування вапняку, гіпсу, оксиду заліза та глини, наприклад, глини BS4, у пропорціях, вказаних у Таблиці 3.

Таблиця 3

| % (мас.) | Оргонський вапняк | Глина "BS4" | Гіпс Villiers | Fe ₂ O ₃ |
|-----------------------|-------------------|-------------|---------------|--------------------------------|
| Клінкер без ангідриду | 60,1 | 28,34 | 6,58 | 5,07 |

З цих базових сумішей вихідних матеріалів виготовляли різні вихідні суміші шляхом додавання домішок або суміші домішок, вибраних з групи, до

якої входять бура, оксид цинку, оксид магнію та гіпс (SO₃). Пропорції домішок вказані у Таблиці 4.

Таблиця 4

| Одержувана вихідна суміш | Домішка | | Базова сировинна суміш, % (мас.) |
|--------------------------------|---------|----------|----------------------------------|
| | Тип | % (мас.) | |
| Базова суміш | - | - | 100 |
| Базова суміш + бура | Бура | 4,03 | 95,97 |
| Базова суміш + ZnO | ZnO | 2,17 | 97,83 |
| Базова суміш + MgO | MgO | 2,40 | 97,60 |
| Базова суміш + SO ₄ | Гіпс | 6,98 | 93,02 |

Одержані вихідні суміші змішували та гомогенізували шляхом послідовних розведень.

Потім одержані вихідні суміші піддавали гранулюванню, застосовуючи обертовий гранулятор, і одержували гранули діаметром 5-10мм.

Одержані таким чином гранули вмішували у сушильну шафу з температурою 100°C на 12год.

Приклад 2. Виготовлення сульфоалюмінатного клінкера

250г вихідної суміші за Таблицею 4 завантажували у тиглі діаметром 7см та висотою 10см.

Тиглі спочатку нагрівали до температури попереднього випалювання в межах від 950°C до 975°C при швидкості зростання температури приблизно 15°C/хв. Вихідну суміш піддавали попередньому випалюванню протягом 30хв.

Потім тиглі швидко переносили у високотемпературну піч, попередньо нагріту до температури в межах від 950°C до 975°C.

Перенесені тиглі доводили до теплової рівноваги при температурі від 950°C до 975°C, після чого підвищували температуру зі швидкістю 5°C/хв до досягнення температури в межах від 1150°C до 1350°C протягом періоду часу від 30хв до 60хв.

Після закінчення випалювання одержані клінкери охолоджували на відкритому повітрі до температури навколишнього середовища.

Зменшення кількості викидів CO₂ у процесі виготовлення клінкера становило понад 25% у порівнянні з виробництвом звичайних портландцементів, як вказано в Таблиці 5.

Таблиця 5

| | Кількість потрібного вапняку (кг/т клінкера) | Кількість CO ₂ , вивільненого з вихідних матеріалів (кг/т клінкера) | Відсоток зменшення кількості CO ₂ |
|--|--|--|--|
| Сульфоалюмінатний клінкер за цим винаходом | 880 | 387 | 26% |
| Клінкер для типового портландцементу | 1200 | 528 | - |

Крім того, низька температура випалювання та застосування значних кількостей гіпсу у цих сульфоалюмінатних клінкерах також сприяли зменшенню кількості викидів CO₂ та зменшенню кількості енергії, необхідної для виготовлення клінкера, більше ніж на 20%.

Приклад 3. Виготовлення сульфоалюмінатного цементу

Цементи, що відповідають різним клінкерам, одержували шляхом розмелювання клінкерів у лабораторному млині місткістю 1кг спільно з 8% гіпсу як регулятора тужавлення, за винятком клінкера, що відповідає вихідній суміші +SO₄ за Таблицею 4, який вже містить потрібну кількість гіпсу.

Приклад 4. Визначення консистенції, часу тужавлення та характеристик механічної міцності будівельних розчинів

Із застосуванням різних цементів, виготовлених із клінкерів за Прикладом 2, виготовляли будівельні розчини вказаного нижче складу:

| | |
|--|------|
| цементу | 500г |
| піщанистого вапняку гранулометричного складу 0/0,315мм | 500г |
| води | 250г |

Після послідовного завантаження трьох вищезазначених компонентів у змішувач Кенвуда (Kenwood) суміш перемішували протягом 30с з низькою швидкістю, а потім 30с на високій швидкості.

Ці дві швидкості відповідають швидкостям стандартного змішувача, який застосовується при випробуваннях будівельних розчинів за стандартом EN 196-1.

Визначали консистенцію та час тужавлення одержаних будівельних розчинів при 20°C.

Випробування на тужавлення виконували із застосуванням пристрою Віка (Vicat) за стандартом EN 196-3.

Консистенцію оцінювали за методикою визначення осідання у малому масштабі (mini-slump), описаною у публікації Айтсена, Жолікера та МакГрегора «Суперпластифікатори: як вони діють та чому інколи не діють» [Aitcin P.C, Jolicoeur C, and MacGregor J.G., "Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't", Concrete International, vol.16, n° 15, 1994, pp.32-45].

Характеристики механічної міцності вимірювали на випробувальних зразках будівельних розчинів призматичної форми розміром 2х2х10см³, виготовлених при 20°C із застосуванням металевих форм та вийнятих з форм через 6год або 24год, залежно від конкретного випадку. Потім зразки витримували у воді при 20°C до завершення вимірювань.

Міцність одержаних зразків випробовували за стандартом EN 196-1.

Приклад 5. Порівняльні випробування зразків будівельних розчинів за цим винаходом

Виготовляли будівельний розчин, що містить портландцемент «Сен-П'єр-Лакур» ("Saint Pierre la Cour") (SPLC), CPA CEM I, 52,5 за стандартом EN 197-1, за методикою Прикладу 4, який застосовували як порівняльний зразок для різних випробувань.

Результати цих випробувань подано нижче в Таблиці 6.

Таблиця 6

| Цемент | Консистенція | Час тужавлення (год) | Міцність на стиск у віці 6 год (МПа) | Міцність на стиск у віці 24 год (МПа) | Міцність на стиск у віці 28 діб (МПа) |
|---------------------|--------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| CPA SPLC | Твердий | ~5,0 | 0 | 20,2 | 62,7 |
| Базовий CSA | Пластичний | Не визначали | 14,5 | 15,0 | 27,0 |
| Боратний CSA | Плинний | ~4,0 | 3,2 | 20,0 | 53,5 |
| CSA SO ₃ | Пластичний | ~3,5 | 3,8 | 18,0 | 34,0 |
| CSA ZnO | Твердий | ~2,0 | 9,6 | 18,2 | 28,0 |

CPA SPLC: Портланд-цемент «Сен-Пьер-Лакур».

CSA: Сульфоалюмінатний цемент.

Базовий CSA: Сульфоалюмінатний цемент без домішок.

Одержані результати свідчать, що боратний CSA за цим винаходом, якому віддається перевага, має робочі характеристики, порівнянні з характеристиками портланд-цементу SPLC.

Ці результати ілюструють також вплив домішок на час тужавлення та набуття механічних міцнісних характеристик, зокрема, у випадку боратного CSA.

Приклад 6. Порівняльні випробування

Виготовляли нову суміш вихідних матеріалів для базового сульфоалюмінатного клінкеру, як описано у Прикладі 1, із застосуванням таких са-

мих вихідних матеріалів. На основі цієї базової суміші вихідних матеріалів виготовляли п'ять модифікованих вихідних сумішей, як описано у Прикладі 1, шляхом додавання тонкоподрібненої домішки або суміші домішок. Як домішки використовували хімічно чисті сполуки.

З базової вихідної суміші та п'яти модифікованих вихідних сумішей було виготовлено шість сульфоалюмінатних клінкерів з використанням робочих параметрів, вказаних у Прикладі 2, та максимальної температури прожарювання 1300°C протягом 30хв.

Хімічний склад шести клінкерів CSA визначали, застосовуючи прямі методи повного аналізу в комбінації з розрахунками. Одержані результати подано в Таблиці 7.

Таблиця 7

Оцінкові показники складу клінкерів (у масових відсотках вмісту оксидів)

| Застосований цемент | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | MgO | TiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | B ₂ O ₃ |
|---|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|-----|------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 Базовий CSA | 52,5 | 16,9 | 17,6 | 7,8 | 4,5 | 0,2 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 |
| 2 2% бури | 51,5 | 16,6 | 17,2 | 7,6 | 4,4 | 0,2 | 0,4 | 0,1 | 0,7 | 0,0 | 1,4 |
| 3 1%P ₂ O ₅ +2% бури | 51,3 | 16,5 | 17,2 | 7,2 | 4,3 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,6 | 1,0 | 1,4 |
| 4 2%K ₂ SO ₄ +2% бури | 50,8 | 16,3 | 16,8 | 7,4 | 5,1 | 0,2 | 0,3 | 1,1 | 0,6 | 0,0 | 1,4 |
| 5 2%K ₂ SO ₄ +2% бури + 2%CaSO ₄ | 50,9 | 16,0 | 16,5 | 7,3 | 5,8 | 0,2 | 0,3 | 1,1 | 0,6 | 0,0 | 1,4 |
| 6 1%P ₂ O ₅ +2% бури + 2%K ₂ SO ₄ + 2%CaSO ₄ | 50,1 | 15,8 | 16,5 | 6,9 | 6,1 | 0,2 | 0,3 | 1,1 | 0,6 | 1,0 | 1,3 |

Рядки 2-6 - базовий CSA + домішки.

Одержані клінкери потім подрібнювали для одержання цементів з питомою поверхнею за Бленом 3800±100см²/г за методикою, описаною у Прикладі 3, з тією відмінністю, що кількість гіпсу у всіх випадках становила 12% від маси клінкеру.

З цих шести цементів були виготовлені шість будівельних розчинів, властивості яких (консистенція, час тужавлення, характеристики механічної

міцності) були випробувані, як описано у Прикладі 4.

Для порівняння була використана нова партія портланд-цементу, ідентичного використаному у Прикладі 5 (Сен-Пьер-Лакур СЕМ І 52,5), з якого був виготовлений будівельний розчин, охарактеризований у рядку 7.

Результати випробувань будівельних розчинів подано в Таблиці 8 та на Фіг.1.

Таблиця 8

Механічні властивості виготовлених будівельних розчинів

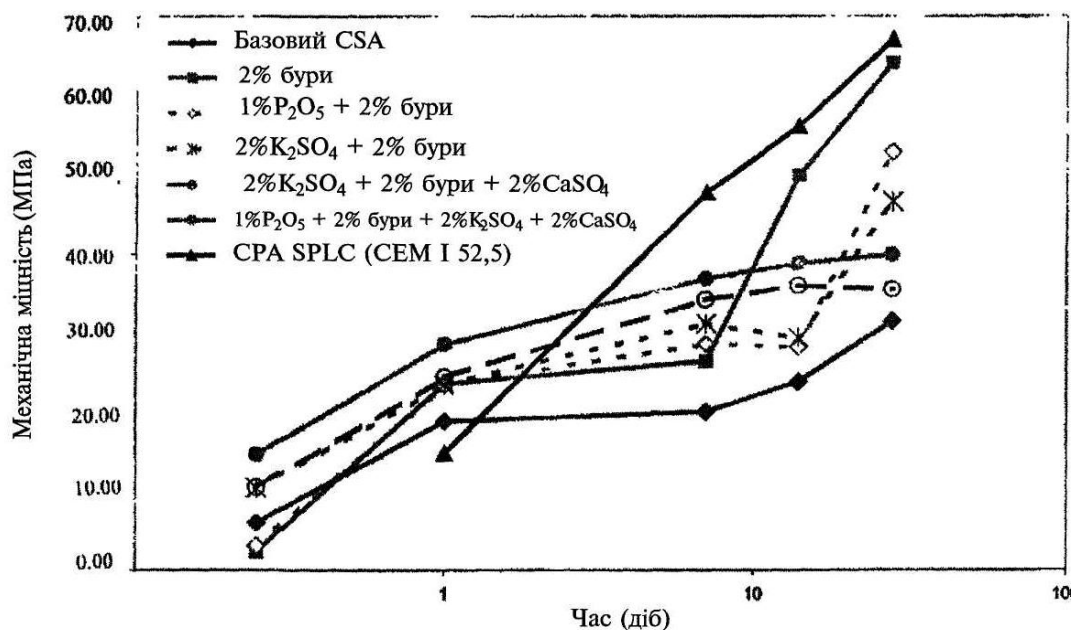
| | Застосований цемент | Плинність через 15хв | Механічна міцність (МПа) | | | | |
|---|---|----------------------|--------------------------|----|----|----|----|
| | | | Час, діб | | | | |
| | | | 0,25 | 1 | 7 | 14 | 28 |
| 1 | Базовий CSA | нормальна | 6 | 19 | 20 | 24 | 32 |
| 2 | 2% бури | нормальна | 2 | 24 | 26 | 50 | 64 |
| 3 | 1% P ₂ O ₅ +2% бури | висока | 3 | 23 | 29 | 28 | 53 |
| 4 | 2%K ₂ SO ₄ +2% бури | досить висока | 10 | 23 | 31 | 29 | 47 |
| 5 | 2%K ₂ SO ₄ +2%бури+2%CaSO ₄ | досить висока | 10 | 24 | 34 | 36 | 36 |
| 6 | 1%P ₂ O ₅ +2% бури+2%K ₂ SO ₄ +2% CaSO ₄ | нормальна | 15 | 29 | 37 | 39 | 40 |
| 7 | CPA SPLC (CEM I 52,5) | нормальна | 0 | 15 | 48 | 56 | 67 |

Рядки 2-6: базовий CSA + домішки

Таблиця 8 та Фіг.1 ясно свідчать, що усі цементи на основі CSA забезпечують кращі характеристики механічної міцності протягом короткого часу, ніж контрольний портланд-цемент (№7). Однак у віці 28 діб контрольний портланд-цемент має дещо вищу механічну міцність (67МПа), ніж кращий з модифікованих цементів CSA (64МПа). Проте усі цементи CSA, модифіковані домішками, забезпе-

чують значення механічної міцності, які лежать у межах прийнятного діапазону для портланд-цементів згідно з європейським стандартом на цемент (>35МПа).

Усі виготовлені суміші, за винятком однієї, виготовленої із застосуванням лугів, мають прийнятні характеристики початкової плинності та часу тужавлення.



ФІГ. 1