

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201692407 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.05.31

(22) Дата подачи заявки
2015.06.05

(51) Int. Cl. C04B 7/24 (2006.01)
C04B 12/00 (2006.01)
C04B 28/00 (2006.01)
C04B 7/153 (2006.01)

(54) ЦЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 2012959

(32) 2014.06.06

(33) NL

(86) PCT/NL2015/050410

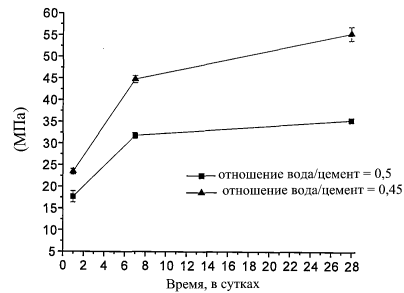
(87) WO 2015/187022 2015.12.10

(71) Заявитель:
АССЕМ Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Бухвальд Аня, Виркс Йоханнес
Альбертус Луис Мари, Ван Мелик
Барт Йоханнес Вилхелмус Мариа (NL)

(74) Представитель:
Ловцов С.В., Левчук Д.В., Саленко
А.М. (RU)

(57) Изобретение относится к цементному составу. Изобретение также относится к способу получения такого цементного состава. Более конкретно, настоящее изобретение относится к цементному составу, включающему, по меньшей мере, состав реактивного стекла, щелочной активатор и наполнитель и, по выбору, добавки, причем упомянутый состав реактивного стекла включает по меньшей мере 35 мас.% СаО, по меньшей мере 25 мас.% SiO₂ и по меньшей мере 10 мас.% Al₂O₃ и, по выбору, другие оксиды.



A1

201692407

201692407

A1

ЦЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к цементному составу. Изобретение также относится к способу получения такого цементного состава. Более конкретно, настоящее изобретение относится к цементному составу, включающему по меньшей мере состав реактивного стекла, щелочной активатор, наполнитель и, по выбору, добавки, причем упомянутый состав реактивного стекла включает по меньшей мере 35 мас.% CaO, по меньшей мере 25 мас.% SiO₂ и по меньшей мере 10 мас.% Al₂O₃, а также, по выбору, другие оксиды.

Такой цементный состав и способ его получения известны из документа NL1001242, который относится к приготовлению цементного сырья посредством расплавления отходов с неорганическим компонентом в условиях восстановления, чтобы цинк испарялся и содержание фракции оксида железа в шлаке поддерживалось в интервале 0,5 - 10% мас.% при температурах выше температуры плавления полученного шлака, причем шлаковый состав включает оксид кальция (CaO), оксид алюминия (Al₂O₃) и диоксид кремния (SiO₂) в качестве главных компонентов плюс максимум 25% мас.% других оксидов и сульфидов, по выбору, регулировки композиции путем добавления минеральных сырьевых материалов, резкое охлаждение полученного шлака, чтобы получить аморфную стекловидную массу, ее размол и использования в качестве цемента в смеси, содержащей активатор и/или гипс или штукатурку. В качестве активатора используется портландцемент или кальций, при этом гипс должен рассматриваться как сульфат кальция.

В выложенной заявке на патент Германии DE 26 11 889 описан способ получения вяжущих с использованием, например, доменного шлака, причем доменный шлак расплавляют в условиях окисления вместе с кальцием в массовом отношении 60-90% доменного шлака и 40-10% кальция, после чего расплав охлаждают, и в заключение гранулят размалывают вместе с 3-8 мас.% гипса от общего количества, при этом гипс должен рассматриваться как сульфат кальция.

Цемент является вяжущим материалом, который при взаимодействии с водой действует в качестве вяжущего для кладочного строительного раствора и бетона, армированных волокном продуктов и других применений, требующих длительного

связывания. Известные типы цемента состоят по большей части из силиката кальция и при смешивании с водой образуют пластичную массу, которую может быть легко нанесена на материалы. Цемент впоследствии затвердевает в ходе химической реакции, причем его прочность на сжатие увеличивается со временем до окончания затвердевания. При затвердевании материал становится менее пористым.

Разные типы цемента стандартизированы по EN 197; они обозначены как СЕМ I - СЕМ V, где концентрация портландцементного клинкера составляет от 95% (СЕМ I) до 5% (СЕМ III/C), остальным являются добавки доменного шлака, пуццолана и/или инертных наполнителей. Портландцементный клинкер изготавливают из известкового мергеля.

Цементы классифицируются по EN 197 на основании прочности на сжатие, измеренной после истечения 28 суток (32,5 МПа; 42,5 МПа и 52,5 МПа), причем классы изменяются от цемента с низкой начальной прочностью после 2 суток (медленно твердеющий цемент) до цемента с высокой начальной прочностью после 2 суток (быстротвердеющий цемент). Цементы с высокой начальной прочностью необходимы для производства, например, готовых элементов сборных бетонных конструкций.

Один аспект портландцемента заключается в выделении больших объемов CO_2 во время его производства, отчасти в результате нагрева до высоких температур, но по большей части из-за того, что сырье – известняк – должен быть обожжен, что означает, что добавление теплоты вызывает разделение исходного минерала CaCO_3 на CaO и CO_2 .

Портландцементы подходят для широкого использования, но меньше подходят для тех применений, где бетонное изделие вступает в контакт с кислотами. В таких применениях бетон имеет более короткий срок службы. Вторичным сырьем являются отходы, например, отходы промышленных процессов, такие как доменный шлак и колошниковая пыль, состав которых делает их подходящими для производства цемента. Первичные сырьевые материалы чище чем вторичные сырьевые материалы, в результате чего цементные составы на основе первичных сырьевых материалов более воспроизводимые.

Одной альтернативой портландцементу являются цементы, активируемые щелочами, также известные как геополимеры. Они основаны на реактивном твердом веществе, которое затвердевает под влиянием щелочного активатора.

5 Одним аспектом цементов, активируемых щелочами, или геополимеров является то, что трудно добиться постоянного качества из-за изменяющегося качества и состава сырьевых материалов. Это является проблемой, в частности, при использовании вторичных сырьевых материалов.

10 Еще один аспект настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить цементный состав, который проявляет быстрое увеличение прочности и, в частности, имеет высокую начальную прочность.

Настоящее изобретение, соответственно, предлагает цементный состав, включающий, по меньшей мере, смесь реактивного стекла, щелочной активатор и наполнитель, и, по выбору, добавки, причем упомянутый состав реактивного стекла включает, по меньшей мере, 35 мас.% CaO, по меньшей мере 25 мас.% SiO₂ и по меньшей мере 10 мас.% Al₂O₃, и, по выбору, другие оксиды, отличаясь тем, что состав реактивного стекла получают из одного или нескольких сырьевых материалов, причем цементный состав включает:

по меньшей мере 10 мас.% состава реактивного стекла;

по меньшей мере 10 мас.% наполнителя;

20 по меньшей мере 1 мас.% щелочного активатора и

по выбору, добавки, причем упомянутые мас.% взяты от совокупной массы упомянутого цементного состава, и щелочной активатор включает одну или несколько частей, выбираемых из группы, состоящей из натриевой или калиевой солей сульфата, карбоната, фосфата, силиката, оксалата, формиата, лактата, гидроксида натрия и гидроксида калия, СЕМ I, портландцементного клинкера, белитового клинкера и клинкера сульфоалюмината кальция.

30 Авторы настоящего изобретения обнаружили, что такой цементный состав имеет хорошую начальную прочность, в частности в сочетании с прочностью на сжатие после затвердевания в течение 28 суток по меньшей мере 30 МПа, измеренной по EN197.

Качество данного цементного состава является воспроизводимым несмотря на то, что для состава реактивного стекла используются вторичные сырьевые материалы. Цементный состав имеет относительно высокую начальную прочность, что делает его особенно подходящим для производства готовых бетонных элементов. Состав реактивного стекла получают отдельно для производства цементного состава. Состав стекла получают в большей степени или полностью из вторичных сырьевых материалов, но он может, по выбору, состоять из смеси, включающей относительно небольшие количества первичных сырьевых материалов или очищенного сырьевого материала. Состав реактивного стекла представляет собой состав, который после добавления щелочного активатора и воды претерпевает химическую реакцию, которая приводит к затвердеванию цемента. Наполнитель может влиять на химические, физические и механические свойства цемента до или после затвердевания, но не является существенно важным для процесса затвердевания.

Термин “щелочной активатор” понимается как означаящий вещества, которые активируют или инициируют процесс затвердевания состава реактивного стекла после смешивания его с водой. Если щелочной активатор не использовать, процесс затвердевания под влиянием воды будет протекать намного медленнее, приводя к пониженной прочности на сжатие, измеряемой через 28 суток.

Цементный состав согласно настоящей заявке включает по меньшей мере 10 мас.% состава реактивного стекла, по меньшей мере 10 мас.% наполнителя, по меньшей мере 1 мас.% щелочного активатора и, по выбору, добавки, причем упомянутые мас. % взяты от совокупной массы упомянутого цементного состава.

Данный цементный состав предпочтительно включает 30-70 мас.% состава реактивного стекла, 30-70 мас.% наполнителя, 3-20 мас.% щелочного активатора и, по выбору, 0,5-10 мас.% добавок, причем упомянутые мас. % взяты от совокупной массы упомянутого цементного состава.

После затвердевания в течение 28 суток цементный состав должен предпочтительно иметь прочность на сжатие по меньшей мере 32,5 МПа (по EN197). EN197 – это европейский стандарт для цемента, в котором для цемента определены, например, спецификации разных классов прочности, например, применяемые Институтом по стандартизации Нидерландов (NEN). Здесь используется версия NEN-EN 197-

1:2011 (Цемент - Часть 1: Состав, спецификации и критерии соответствия для обычных цементов).

5 Предпочтительно, чтобы состав реактивного стекла включал 35-50 мас.% CaO, 25-45 мас.% SiO₂ и 10-25 мас.% Al₂O₃ и, по выбору, другие оксиды, предпочтительно 40-45 мас.% CaO, 28-35 мас.% SiO₂ и 13-20 мас.% Al₂O₃, причем упомянутые мас. % взяты от совокупной массы упомянутого состава реактивного стекла.

10 Предпочтительно, чтобы масса одного или нескольких вторичных сырьевых материалов, используемых для получения состава реактивного стекла, составляла по меньшей мере половину от совокупной массы состава стекла. Таким образом можно эффективно использовать вторичные сырьевые материалы и получать экономию относительно дорогостоящих первичных сырьевых материалов. Один или несколько вторичных сырьевых материалов предпочтительно выбирают из группы, состоящей из:

- зол (колошниковая пыль и грунтовая пыль), высвобождающихся при сгорании угля (например, ископаемый уголь или бурый уголь), дерево, биомасса, рисовые отходы, отходы производства бумаги, другие отходы;
 - веществ, высвобождающихся при рециклинге бетона и бетонных изделий, цементно-волокнистых плит, стекловаты, минеральной ваты;
 - веществ с фильтров в обработке камня, производстве цемента или производстве извести;
 - 20 • остаточных веществ в металлургической промышленности, в частности шлака, более конкретно доменного шлака;
 - остаточных веществ в бумажной промышленности;
 - остаточных веществ после очистки воды (питьевой воды или сточных вод);
 - 25 • грунта или ила после тепловой обработки;
 - остаточных веществ после извлечения первичных сырьевых материалов, таких как бокситы, кирпичная глина и корунд;
- или их смесей.

30 Следовательно, щелочной активатор в данном цементном составе может быть выбран из группы, состоящей из натриевой или калиевой солей сульфата, карбоната, фосфата, силиката, оксалата, формиата, лактата, гидроксида натрия и гид-

роксида калия, СЕМ I, портландцементного клинкера, белитового клинкера и клинкера сульфоалюмината кальция или их сочетания. Эти активаторы могут быть успешно смешаны с цементом и обеспечивают его быстрое затвердевание после смешивания его с водой.

5 В одном предпочтительном варианте осуществления щелочной активатор используют в сочетании из по меньшей мере двух щелочных активаторов, причем такое сочетание выбирают из группы, состоящей из Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Na_2CO_3 и СЕМ I; Na_2CO_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; Na_2CO_3 и белитовый цемент; K_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K_2CO_3 и СЕМ I; K_2CO_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; K_2CO_3 и белитовый цемент; Na_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Na_2SO_4 и СЕМ I; 10 Na_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; Na_2SO_4 и белитовый цемент; K_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K_2SO_4 и СЕМ I; K_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; K_2SO_4 и белитовый цемент; NaOH и силикат натрия; KOH и силикат натрия; NaOH и силикат калия; KOH и силикат калия; Na_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Na_3PO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; K_3PO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; оксалат натрия и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; оксалат калия и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; оксалат натрия и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; оксалат калия и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

15 В частности, предпочтительно, чтобы щелочной активатор выбирали по меньшей мере из одного из Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 в сочетании с по меньшей мере одним из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, СЕМ I, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и белитового цемента или чтобы щелочной активатор выбирали по меньшей мере из одного из NaOH и KOH в сочетании с по меньшей мере одним из силиката натрия и силиката калия.

20 Добавку предпочтительно выбирают из группы, состоящей из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , полифосфата и тартрата, или их сочетаний.

Наполнитель предпочтительно выбирают из группы, состоящей из веществ с фильтров: колошниковой пыли, в частности распыленной угольной колошниковой пыли; микрочастиц диоксида кремния; отходов измельчения и каменной муки; 25 термически активированных глины или ила; остаточных веществ в металлургической промышленности, в частности шлака, более конкретно доменный шлак, и пуццолана или их сочетаний.

Наполнитель и один или несколько вторичных сырьевых материалов предпочтительно исходят из одного источника. Это облегчает логистику в производстве цемента и уменьшает число проверок качества и химических анализов используемых ингредиентов. 30

Настоящее изобретение также предлагает способ получения цементного состава, причем цементный состав включает по меньшей мере состав реактивного стекла, щелочной активатор и наполнитель и, по выбору, добавки, и причем состав реактивного стекла включает по меньшей мере 35 мас.% CaO, по меньшей мере 25 мас.% SiO₂ и по меньшей мере 10 мас.% Al₂O₃ и, по выбору, другие оксиды, и причем способ включает

i) получение состава реактивного стекла из одного или нескольких сырьевых материалов и

ii) смешивание состава реактивного стекла по меньшей мере с наполнителем и щелочным активатором, чтобы получить упомянутый цементный состав,

отличаясь тем, что этап i) включает ряд дополнительных этапов:

a) получение одного или нескольких сырьевых материалов, включающих главным образом вторичные сырьевые материалы;

b) термическая обработка этих одного или нескольких сырьевых материалов, чтобы получить состав реактивного стекла;

c) по выбору, обжиг сырьевых материалов;

при этом на этапе a), по выбору, одно или несколько корректирующих веществ добавляют к сырьевым материалам, щелочной активатор включает одно или больше из группы, состоящей из натриевой или калиевой солей сульфата, карбоната, фосфата, силиката, оксалата, формиата, лактата, гидроксида натрия и гидроксида калия, СЕМ I, портландцементного клинкера, белитового клинкера и клинкера сульфоалюмината кальция, после чего выполняют этап ii).

Данный способ дает возможность получать цементный состав воспроизводимого качества несмотря на использование вторичных сырьевых материалов.

Сырьевые материалы могут быть предоставлены в разных формах; может быть предпочтительным предварительно обработать их, например, посредством размалывания, гранулирования, уплотнения или брикетирования.

Для нагрева на дополнительных этапах a), b) или c) можно использовать разные известные расплавленные инертные материалы, по выбору в сочетании с подогревателем и/или кальцинатором. В производстве стекла природный газ или нефть

обычно используют в качестве топлива для средств нагрева в сочетании с воздухом или чистым кислородом. Может потребоваться грануляция сырьевых материалов в зависимости от типа используемой печи.

5 Во время необязательного обжига перед расплавлением топливо добавляют к сырьевым материалам, вызывая подъем температуры до 800 °С. После этого выделяется CO₂, в частности при химическом преобразовании карбоната кальция в оксид кальция. Этот этап требует относительно большого количества энергии, и необходимость обжига зависит от сырьевых материалов.

10 Термообработка на этапе b) включает предварительный нагрев до 600-800°С. За этим, по выбору, следует обжиг. Затем температуру поднимают выше точки плавления состава, например, до 1200-1500°С, после чего расплавленное стекло может быть удалено из печи в жидкой форме для дальнейшей обработки.

15 Расплавленное стекло сначала охлаждают до твердого состояния. Это может происходить на открытом воздухе или с помощью воды или других охлаждающих агентов. Скорость охлаждения оказывает влияние на свойства конечного стекла. Затвердевший состав реактивного стекла затем может быть обработан, например, размалыванием, чтобы получить размер гранул которые легче обрабатывать и дозировать. Состав реактивного стекла впоследствии может быть смешан с другими ингредиентами цементного состава.

20 Одно или несколько корректирующих веществ предпочтительно выбирают из группы, включающей оксиды кальция, карбонаты кальция, оксиды кремния и оксид алюминия. /Эти корректирующие вещества упрощают получение желательного состава.

25 В качестве топлива для выполнения этапа i) предпочтительно использовать твердое топливо, в частности органическое твердое топливо, более конкретно бурый уголь, ископаемый уголь или биомассу. Что неожиданно, такие топлива оказались удовлетворительными в качестве источника теплоты для данного способа.

30 В одном предпочтительном варианте осуществления термообработку на дополнительном этапе b) выполняют с закалкой состава реактивного стекла. Под "закалкой" понимается принудительное охлаждение состава стекла, выполняемое на дополнительном этапе b), например, путем введения состава стекла в более холодную

среду (вода, воздух). Быстрое охлаждение дает более высокий процент стекловидности. При закалке температура жидкого стекла с температурой выше 1000°C может быть снижена, например, менее чем до 100°C в течение нескольких минут. Предпочтительно, полученная стекловидность составляет 60 мас.% от совокупного состава реактивного
 5 го стекла, более предпочтительно больше чем 96 мас.%.

Изобретение также включает способ обработки цементного состава согласно изобретению, включая смешивание цементного состава с водой, когда щелочной активатор, по выбору, добавляют только после смешивания состава реактивного
 10 стекла, наполнителя и необязательных добавок. Это облегчает реализацию затвердевания в контролируемых условиях. Такой способ может быть облегчен путем упаковки щелочного активатора отдельно от других ингредиентов, например, в отдельный отсек упаковки или отдельную дополнительную упаковку. Отдельная упаковка также делает цементный состав менее уязвимым к ненамеренному попаданию воды во время транс-
 15 портировки или хранения. Упаковка всего состава в одну упаковку, наоборот, имеет то преимущество, что щелочной активатор в этом случае уже будет эффективно смешан с другими ингредиентами для равномерного затвердевания.

Теперь изобретение будет пояснено со ссылками на следующие неограничительные примеры.

20 Пример 1: получение стекла

Несколько составов стекла для использования в цементном составе были получены согласно способу, описанному выше.

Таблица 1. Составы сырьевых материалов для получения реактивного стекла

25	Партия	1	2
	Колошниковая пыль	47,5%	35,3%
	Известняк	52,5%	58,8%
	Оксид алюминия как корректирующая добавка	-	5,9%

Были получены две разных смеси колошниковой пыли и известняка, которые показаны в Таблице 1. На основании элементного анализа колошниковой пыли к второй партии добавили 5,9 мас.% оксида алюминия в качестве корректирующего вещества. Указанные проценты приведены от совокупного состава стекла.

Состав обработали для получения стекла согласно изобретению. Сырьевые материалов измельчили до гранул и смешали. На первом этапе смесь подогрели и обжигали при 800°C в подогревателе и кальцинаторе. На следующем этапе смесь нагрели до 1450°C, получив расплавленное стекло. Смесь расплавленного стекла быстро охладили в воде или воздухе (закалили). Рентгеновская дифракция показала, что полученное реактивное стекло имело приблизительно 98% стекловидности. В Таблице 2 показан состав полученного стекла на основании рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА). РФА является хорошо известным способом анализа твердых веществ и был использован согласно NEN-EN 15309:2007, "Получение характеристик отходов и грунта – Определение элементного состава с помощью рентгеновской флуоресценции". Способ определения содержания стекла описан, например, в статье "T. Westphal, T. Füllmann, H. Pöllmann, Rietveld quantification of amorphous portions an internal standard—mathematical consequences of the experimental approach, Powder Diffract. 24 (2009) 239–243". Измерения выполнили, используя рентгеновский дифрактометр Seifert XRD 3003 TT с ZnO в качестве внутреннего контрольного эталона.

Таблица 2. Составы реактивного стекла

Партия	g1	g2
SiO ₂	33,6%	26,4%
Al ₂ O ₃	14,4%	19,0%
CaO	40,0%	45,0%
Другие оксиды	12,0%	9,6%

Отношение массы вторичного сырьевого материала (в данном случае колошниковой пыли) и стекла составило 0,63 в случае партии g1 и 0,50 в случае партии g2.

5 Тот же способ использовали для приготовления нескольких других партий, результаты по которым представлены в Таблице 3. Химический состав определяли с помощью рентгеновской флуоресценции, средний размер частиц – с помощью лазерной гранулометрии, используя анализатор частиц HORIBA LA-300 в воде. Лазерная гранулометрия является хорошо известным способом определения средних размеров частиц.

10

Таблица 3. Состав (мас.%) и средний размер частиц стекла (мкм)

15

Партия	g3	g4	g5	g6	g7
CaO	42,0	39,8	41,1	48,0	43,0
SiO ₂	36,3	31,5	32,4	31,0	32,0
Al ₂ O ₃	14,5	18,1	18	18,9	14,3
Fe ₂ O ₃	1,4	3,7	1,5	0,35	1,72
MgO	1,5	2,1	2,3	0,48	2,43
K ₂ O	2,0	1,3	1,3	0,2	0,47
Na ₂ O	0,6	0,8	1,5	0,03	0,11
Другие оксиды	1,7	2,7	1,9	0,7	1,5
d50 [мкм]	8,5	8,0	7,6	9,0	7,5

20

Пример 2: Цементные составы

25

Следующие цементные составы были приготовлены на основе составов стекла, описанных выше.

Цементный состав c1 был приготовлен с использованием 44 мас.% состава стекла g5, 44 мас.% колошниковой пыли в качестве наполнителя и сочетания 7% Na₂CO₃ и 5% Ca(OH)₂ в качестве щелочного активатора. В этот состав можно было вве-

сти другие добавки, по выбору. В 3 проверках были приготовлены кладочные растворы с использованием цемента в разных отношениях цемент/вода. Отношения (мас.%) воды/цемента были равны 0,5, 0,45 и 0,4, соответственно, с 0,05 мас.% винной кислоты, от объема цемента, добавленной к воде для последней партии. Затем прочность цемента на сжатие измерили несколько раз в течение 28 суток согласно EN196, используя пресс, подходящий для этой цели. На Фиг. 1 показано развитие прочности на сжатие, измеренной по EN196. Спустя 28 суток цемент с отношением 0.45 показал наивысшую прочность на сжатие, 55 МПа. Это делает этот цемент особенно подходящим для применений, где требуется цемент, затвердевающий относительно быстро, например, для изготовления готовых бетонных изделий. Порядок проверки прочности на сжатие описан в стандарте NEN-EN 196-1:2005 (Способы испытаний цемента - Часть 1: Определение прочности). Прочность определили, используя образец кладочного раствора с известным отношением песка/цемента и отношением вода/цемент 0.5 для классификации в качестве стандартной прочности. Прочность на сжатие измерили, используя пресс (Form+Test Type 506/100/10 D-S).

Цементный состав с2 приготовили, используя 49 мас.% состава стекла g5, 49 мас.% колошниковой пыли и 3% NaOH в качестве активатора. В этот состав можно было ввести другие добавки в качестве наполнителя. Этот цементный состав смешали с водой в отношении 1:1. На Фиг. 2 показано развитие прочности на сжатие, измеренной по EN196.

Пример 3

В примере 3 приготовили несколько цементных составов согласно документу NL1001242 и сравнили их с цементными составами согласно настоящему изобретению.

В Таблице 4 показаны составы из Примеров 1-4 согласно документу NL1001242.

Таблица 4. Составы из Примеров 1-4 согласно NL1001242

		Пример 1	Пример 2	Пример 4	Пример 5	
5	Показатель шлака по Блейну	4000	4500	5000	4000	
10	Анализ по оксидам шлака/стекла (основ- ной оксид, мас. %)	CaO	43,2	38,1	47,8	44,6
		SiO ₂	41,6	36,7	29,1	28,5
		Al ₂ O ₃	9,4	11,7	14,7	13,3
		Fe _x O _y	3,4	4,2	5,9	5,8
		MgO	0,6	8,3	1,1	3,6
15	Состав вяжущего	Шлак	80%	89%	82%	84%
		СЕМ I	15%			
		Цементный клинкер	0%	8%	15%	12%
		Гипс	5%	3%	3%	4%
20	Прочность на сжатие, МПа	28 суток	30	35	40	30

20

Составы приготовили согласно примерам 2 и 4 из NL1001242, т.е., составы 728 и 730, чтобы определить начальную прочность, значения которой в NL1001242 не указаны в примерах 2 и 4 NL1001242. Результаты приведены в Таблице 5.

25

Таблица 5. Начальная прочность в примерах 2 и 4 из NL1001242 и составы 728 and 730.

		Пример 2	Пример 4	728	730	
5	Показатель шлака по Блейну	4500	5000			
				6000	5000	
10	Анализ по оксидам шлака/стекла (основ- ной оксид, мас. %)	CaO	38,1	47,8	44,2	39,2
		SiO ₂	36,7	29,1	33,1	32,5
		Al ₂ O ₃	11,7	14,7	20,5	17,4
		Fe _x O _y	4,2	5,9	0,3	3,8
		MgO	8,3	1,1	0,4	2,3
15	Состав вяжущего	Шлак/стекло	89%	82%	80%	89%
		Цементный клинкер	8%	15%	15%	8%
		Гипс	3%	3%	3%	3%
20	Прочность состава на сжатие, МПа	1 сутки			12,8	4,1
		7 суток			37,7	9,7
		28 суток	>35	>40	50,0	21,9

Неожиданно определили, что хорошая прочность на сжатие может быть достигнута даже при использовании 50% шлака и замены его менее реактивным или неактивным наполнителем (здесь - колошниковая пыль), как показано в Таблице 6.

Таблица 6: прочность на сжатие в примере 4 из NL1001242 и составы 728 и 725.

		Пример 4	728	725	
5	Анализ по оксидам шлака / стекла (основной оксид, мас. %)	Показатель шлака по Блейну	5000	6000	6000
		CaO	47,8	44,2	44,2
		SiO ₂	29,1	33,1	33,1
		Al ₂ O ₃	14,7	20,5	20,5
		Fe _x O _y	5,9	0,3	0,3
		MgO	1,1	0,4	0,4
10	Состав вяжущего	Шлак/стекло	82%	82%	41%
		Наполнитель: колошниковая пыль			41%
		Цементный клинкер	15%	15%	15%
		Гипс	3%	3%	3%
15	Прочность состава на сжатие, МПа	1 сутки	12,8	8,7	
		7 суток		37,7	29,2
		28 суток	>40		
				50,0	41,6

15

20 В Таблице 7 показано влияние замены шлака/стекла на смесь шлака/стекла и колошниковой пыли.

25

Таблица 7. Прочность на сжатие в примере 2 из NL1001242 и составы 730, 726 и 727.

		Пример 2	730	726	727	
5	Анализ по оксидам шлака/стекла (основной оксид, мас.%)	Показатель шлака по Блейну	4500	5000	6000	5000
		CaO	38,1	39,2	44,2	39,2
		SiO ₂	36,7	32,5	33,1	32,5
		Al ₂ O ₃	11,7	17,4	20,5	17,4
		Fe _x O _y	4,2	3,8	0,3	3,8
		MgO	8,3	2,3	0,4	2,3
10	Состав вяжущего	Шлак/стекло	89%	89%	44%	44%
		Наполнитель: колошниковая пыль			45%	45%
		Цементный клинкер	8%	8%	8%	8%
		Гипс	3%	3%	3%	3%
15	Прочность на сжатие, МПа	1 сутки		4,1	4,6	3,3
		7 суток		9,7	15,5	11,9
		28 суток	>35			
				21,9	27,7	18,7

В Таблице 8 авторы настоящего изобретения демонстрируют, что могут быть получены неожиданные результаты, если использовать сульфат натрия в качестве сульфатного компонента вместо сульфата кальция. Начальная прочность более чем удваивается.

Таблица 8: Прочность на сжатие в примере 4 из NL1001242 и составы 724 и 725.

		Пример 4	724	725	
5	Анализ по оксидам шлака / стекла (основной оксид, мас. %)	Показатель шлака по Блей-ну	5000	6000	6000
		CaO	47,8	44,2	44,2
		SiO ₂	29,1	33,1	33,1
		Al ₂ O ₃	14,7	20,5	20,5
		Fe _x O _y	5,9	0,3	0,3
		MgO	1,1	0,4	0,4
10	Состав вяжущего	Шлак/стекло	82%	41%	41%
		Наполнитель: колошниковая пыль		41%	41%
		Цементный клинкер	15%	15%	15%
		Сульфат (натрия)		3%	
		Сульфат (кальция)	3%		3%
15	Прочность состава на сжатие, МПа	1 сутки		22,7	8,7
		7 суток		35,4	29,2
		28 суток	>40		
				41,3	41,6

20

В Таблице 9 показано, что замена сульфата натрия сульфатом кальция снижает начальную прочность и конечную прочность. Значения составов в примерах 713 и 726 соответствуют друг другу в отношении анализа по оксидам. То же самое относится и к примерам 715 и 727.

25

Таблица 9. Прочность на сжатие в примере 2 из NL1001242 и составы 713, 726, 715 и 727.

		Пример					
		2	713	726	715	727	
5		Показатель шлака по Блей- ну	4500		6000	5000	
Анализ по ок- сидам шлака / стекла (основ- ной оксид, мас.%)		CaO	38,1		44,2	39,2	
		SiO ₂	36,7		33,1	32,5	
		Al ₂ O ₃	11,7		20,5	17,4	
		Fe _x O _y	4,2		0,3	3,8	
		MgO	8,3		0,4	2,3	
		Шлак/стекло	89%	44%	44%	44%	44%
10	Состав вяжущего со-	Наполнитель: колошниковая пыль		45%	45%	45%	45%
		Цементный клинкер	8%	8%	8%	8%	8%
		Сульфат (натрия)		3%		3%	
		Сульфат (каль- ция)	3%		3%		3%
		1 сутки		14,4	4,6	5,9	3,3
15	Прочность става на сжатие, МПа	7 суток		27,6	15,5	24,5	11,9
		28 суток	>35				
				31,6	27,7	34,4	18,7

20

Авторы настоящего изобретения также пришли к выводу (см. Таблицу 10), что развитие прочности может зависеть от развития прочности, требуемого в заявке, при использовании других отношений сульфата/клинкера.

25

Таблица 10. Прочность на сжатие составов 710, 712, 714, 711 и 715.

		710	712	714	711	715	
5	Анализ по оксидам шлака/стекла (основной оксид, мас.%)	Показатель шлака по Блейну		6000		5000	
		CaO		44,2		39,2	
		SiO ₂		33,1		32,5	
		Al ₂ O ₃		20,5		17,4	
		Fe _x O _y		0,3		3,8	
		MgO		0,4		2,3	
10	Состав вяжущего	Шлак/стекло	43%	46%	44%	43%	44%
		Наполнитель: колошниковая пыль	44%	46%	44%	44%	44%
		Цементный клинкер	5%	8%	8%	5%	8%
		Сульфат натрия	8%	0%	4%	8%	4%
15	Прочность состава на сжатие, МПа	1 сутки	18,3	3,6	19,0	2,7	5,9
		7 суток	43,8	18,0	33,9	18,8	24,5
		28 суток	54,1	32,3	37,9	37,9	34,4

20

25

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Цементный состав, включающий по меньшей мере состав реактивного стекла, щелочной активатор и наполнитель и, по выбору, добавки, причем упомянутый состав реактивного стекла включает по меньшей мере 35 мас.% CaO, по меньшей мере 25 мас.% SiO₂ и по меньшей мере 10 мас.% Al₂O₃ и, по выбору, другие оксиды, отличающийся тем, что состав реактивного стекла получают из одного или нескольких вторичных сырьевых материалов, причем цементный состав включает:

по меньшей мере 10 мас.% состава реактивного стекла,

по меньшей мере 10 мас.% наполнителя,

по меньшей мере 1 мас.% щелочного активатора и,

по выбору, добавки, и причем упомянутые мас. % взяты от совокупной массы упомянутого цементного состава, щелочной активатор включает одну или несколько ингредиентов, выбираемых из группы, состоящей из натриевой или калиевой солей сульфата, карбоната, фосфата, силиката, оксалата, формиата, лактата, гидроксида натрия и гидроксида калия, СЕМ I, портландцементного клинкера, белитового клинкера и клинкера сульфоалюмината кальция.

2. Цементный состав по п. 1, отличающийся тем, что щелочной активатор используют в сочетании из по меньшей мере двух щелочных активаторов, которые выбирают из группы, состоящей из Na₂CO₃ и Ca(OH)₂; Na₂CO₃ и СЕМ I; Na₂CO₃ и Ba(OH)₂; Na₂CO₃ и белитовый цемент; K₂CO₃ и Ca(OH)₂; K₂CO₃ и СЕМ I; K₂CO₃ и Ba(OH)₂; K₂CO₃ и белитовый цемент; Na₂SO₄ и Ca(OH)₂; Na₂SO₄ и СЕМ I; Na₂SO₄ и Ba(OH)₂; Na₂SO₄ и белитовый цемент; K₂SO₄ и Ca(OH)₂; K₂SO₄ и СЕМ I; K₂SO₄ и Ba(OH)₂; K₂SO₄ и белитовый цемент; NaOH и силикат натрия; КОН и силикат натрия; NaOH и силикат калия; КОН и силикат калия; Na₃PO₄ и Ca(OH)₂; K₃PO₄ и Ca(OH)₂; Na₃PO₄ и Ba(OH)₂; K₃PO₄ и Ba(OH)₂; оксалат натрия и Ca(OH)₂; оксалат калия и Ca(OH)₂; оксалат натрия и Ba(OH)₂; оксалат калия и Ba(OH)₂.

3. Цементный состав по п. 2, отличающийся тем, что щелочной активатор выбирают по меньшей мере как одно из Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄ и K₂SO₄ в сочетании по меньшей мере с одним из Ca(OH)₂, СЕМ I, Ba(OH)₂ и белитового цемента, или щелочной активатор выбирают по меньшей мере как одно из NaOH и КОН в сочетании по меньшей мере с одним из силиката натрия и силиката калия.

4. Цементный состав по одному или нескольким из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что цементный состав включает:

30-70 мас.% состава реактивного стекла,

30-70 мас.% наполнителя,

5 3-20 мас.% щелочного активатора и,

по выбору, 0,5-10 мас.% добавок, причем упомянутые мас. % взяты от совокупной массы упомянутого цементного состава.

5. Цементный состав по одному или нескольким из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что цементный состав имеет прочность на сжатие по меньшей мере 30 МПа, измеренную по EN197, спустя 28 суток.

10

6. Цементный состав по любому одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что состав реактивного стекла включает 35-50 мас.% CaO, 25-45 мас.% SiO₂ и 10-25 мас.% Al₂O₃ и, по выбору, другие оксиды, предпочтительно 40-45 мас.% CaO, 28-35 мас.% SiO₂ и 13-20 мас.% Al₂O₃, причем упомянутые мас. % взяты от совокупной массы упомянутого состава реактивного стекла.

15

7. Цементный состав по любому одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что масса одного или нескольких вторичных сырьевых материалов, из которых получен состав реактивного стекла, составляет по меньшей мере половину от совокупной массы состава стекла.

8. Цементный состав по любому одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что один или несколько вторичных сырьевых материалов выбирают из группы, состоящей из зол, включая колошниковую пыль и грунтовую пыль, высвобождающихся при сгорании угля, дерева, биомассы, рисовых отходов, отходов производства бумаги и других отходов, веществ, высвобождающихся при рециклинге бетона и бетонных изделий, цементно-волокнистых плит, стекловаты, минеральной ваты, веществ с фильтров при обработке камня, производстве цемента или производстве извести, остаточных веществ в металлургической промышленности, в частности шлака, более конкретно доменного шлака, остаточных веществ в производстве бумаги, остаточных веществ при очистке воды (питьевой воды или сточных вод), термически обработанных грунта или ила, остаточных веществ при извлечении первичных сырьевых материалов, таких как бокситы, кирпичная глина и корунд, или их смесей.

20

25

30

9. Цементный состав по одному или нескольким из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что добавку выбирают из группы, состоящей из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , полифосфата и тартрата или их сочетаний.

5 10. Цементный состав по любому одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что наполнитель выбирают из группы, состоящей из веществ с фильтров, колошниковой пыли, в частности распыленной колошниковой пыли после сгорания угля, микрочастиц диоксида кремния, отходов измельчения и каменной муки, термически активированных глины или ила, остаточных веществ в металлургической промышленности, в частности шлака, более конкретно доменного шлака, и пуццолана
10 или их сочетания.

11. Цементный состав по любому одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что наполнитель и один или несколько вторичных сырьевых материалов исходят из одного источника.

12. Способ изготовления цементного состава, причем цементный состав
15 включает по меньшей мере состав реактивного стекла, щелочной активатор и наполнитель и, по выбору, добавки, и причем состав реактивного стекла включает по меньшей мере 35 мас.% CaO , по меньшей мере 25 мас.% SiO_2 и по меньшей мере 10 мас.% Al_2O_3 и, по выбору, другие оксиды, и причем способ включает:

iii) получение состава реактивного стекла из одного или нескольких сырьевых материалов и
20

iv) смешивание состава реактивного стекла по меньшей мере с наполнителем и щелочным активатором, чтобы получить упомянутый цементный состав,

отличающийся тем, что этап i) включает несколько дополнительных этапов:

25 а) получение одного или нескольких сырьевых материалов, включая главным образом вторичные сырьевые материалы;

b) термическая обработка этих одного или нескольких сырьевых материалов, чтобы получить состав реактивного стекла;

с) по выбору, обжиг этих сырьевых материалов;

30 отличающийся тем, что на этапе а) одно или несколько корректирующих веществ могут быть добавлены к сырьевым материалам, щелочной активатор включает один или несколько ингредиентов, выбираемых из группы, состоящей из

натриевой или калиевой солей сульфата, карбоната, фосфата, силиката, оксалата, формиата, лактата, гидроксида натрия и гидроксида калия, СЕМ I, портландцементного клинкера, белитового клинкера и клинкера сульфоалюмината кальция, после чего выполняют этап ii).

5 13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что одно или несколько корректирующих веществ выбирают из группы, состоящей из оксидов кальция, карбонатов кальция, оксидов кремния и оксида алюминия.

14. Способ по п. 12 или 13, отличающийся тем, что в качестве топлива при выполнении этапа i) используют твердое топливо, в частности органическое твердое топливо, более конкретно бурый уголь, ископаемый уголь или древесный уголь.

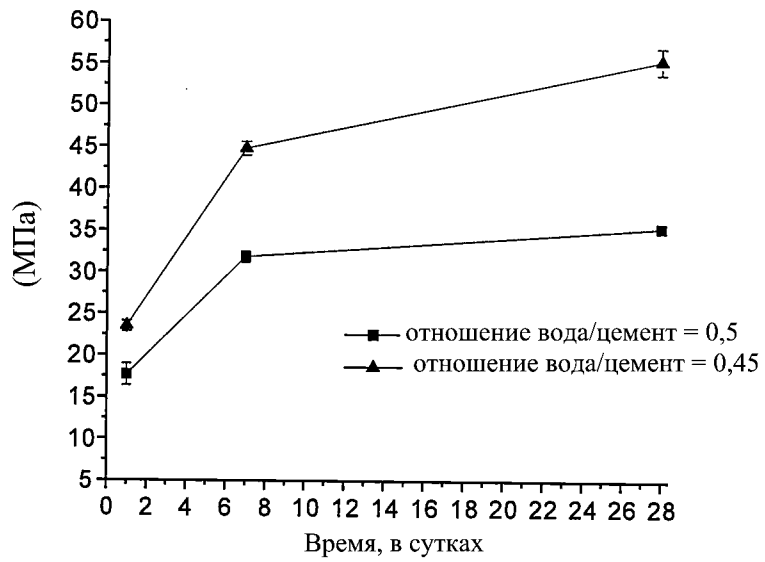
10 15. Способ по одному или нескольким из предшествующих пунктов 12-14, отличающийся тем, что термическую обработку на дополнительном этапе b) заканчивают закалкой состава реактивного стекла.

15 16. Способ по одному или нескольким из предшествующих пунктов 12-15, кроме того включающий смешивание цементного состава с водой, отличающийся тем, что щелочной активатор, по выбору, добавляют только после смешивания состава реактивного стекла, наполнителя и необязательных добавок.

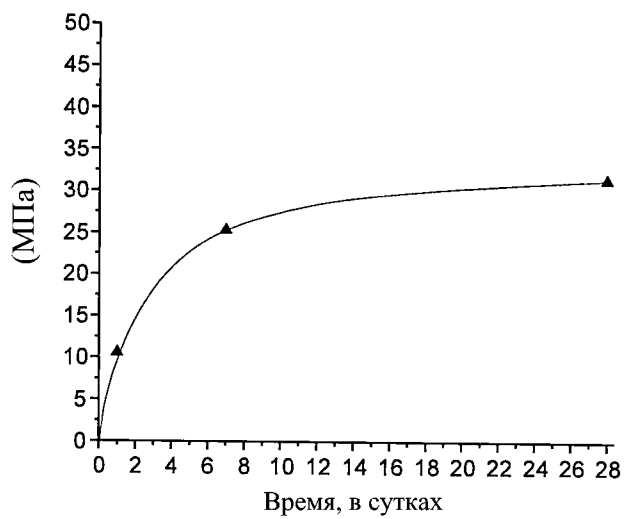
20 17. Способ по одному или нескольким из предшествующих пунктов 12-16, отличающийся тем, что щелочной активатор используют в сочетании из по меньшей мере двух щелочных активаторов, причем сочетания выбирают из группы, состоящей из Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Na_2CO_3 и СЕМ I; Na_2CO_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; Na_2CO_3 и белитовый цемент; K_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K_2CO_3 и СЕМ I; K_2CO_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; K_2CO_3 и белитовый цемент; Na_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Na_2SO_4 и СЕМ I; Na_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; Na_2SO_4 и белитовый цемент; K_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K_2SO_4 и СЕМ I; K_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; K_2SO_4 и белитовый цемент; NaOH и силикат натрия; KOH и силикат натрия; NaOH и силикат калия; KOH и силикат калия; Na_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Na_3PO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; K_3PO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; оксалат натрия и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; оксалат калия и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; оксалат натрия и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; оксалат калия и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

30 18. Способ по одному или нескольким из предшествующих пунктов 12-17, отличающийся тем, что щелочной активатор выбирают по меньшей мере из одного из Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 в сочетании по меньшей мере с одним из $\text{Ca}(\text{OH})_2$, СЕМ I, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и белитового цемента, или щелочной активатор выбирают по меньшей

мере из одного из NaOH и KOH в сочетании по меньшей мере с одним из силиката натрия и силиката калия.



ФИГ. 1



ФИГ. 2