

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800299** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30

(22) Дата подачи заявки
2018.06.04

(51) Int. Cl. **C04B 7/52** (2006.01)
C04B 7/04 (2006.01)
C04B 7/147 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)
B02C 19/18 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОЦЕМЕНТА

(96) **2018000073 (RU) 2018.06.04**

(71)(72) Заявитель и изобретатель:
**КУЛАКОВ АНАТОЛИЙ
ВАСИЛЬЕВИЧ; РАНЦЕВ-
КАРТИНОВ ВАЛЕНТИН
АНДРЕЕВИЧ (RU)**

(57) Изобретение относится к новому нанотехнологичному промышленному способу изготовления наноцемента (НЦ), имеющего структуру валентных связей кремния как у углерода в алмазе с использованием нанотехнологической (НТ) цепочки из трех идентичных блоков с отличающимися размерами элементов рабочего тела (ЭРТ), основанной на применении разработанного авторами универсального модуля промышленных дезинтеграторов/активаторов (патент РФ № 161751), позволяющей получить микродисперсную смесь вплоть до тонины в 50 мкм. В первый модуль подается исходный материал (портландит, гексанальные гидроралюминаты, гидромоносульфалюминаты кальция, эттрингит, щебень и кварцевый песок или металлургические шлаки) со средним размером частиц до 500 нм, размалывается элементами рабочего тела (ЭРТ) модуля (в виде цилиндров диаметром ~ (1-2) мм, длиной ~ (8-42) мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~ (4-5) мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный порошок, который домалывается до 10 нм ЭРТ (в виде игл диаметром ~ (0,8-1) мм при длине ~ (8-12) мм из той же стали); в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нанопорошок и вода с температурой в пределах 1-30°C, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают однородную наносуспензию цемента в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь. Помол исходного материала осуществляется двумя идентичными блоками модулей с отличающимися диаметрами цилиндров рабочих тел вплоть до 10 нм; процесс получения НЦ протекает (в третьем модуле полностью идентичном второму) при температуре окружающей среды 1-30°C и атмосферном давлении. Получаемый НЦ представляет собой однородную мелкодисперсную смесь с размером частиц не более 50 мкм, вне зависимости от размеров частиц исходных компонентов.

201800299
A1

201800299
A1

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОЦЕМЕНТА

МПК: C04B 7/52, C04B 7/14 (2006.01)

Изобретение относится к новому нано-технологичному промышленному способу изготовления наноцемента (НЦ), имеющего структуру валентных связей кремния как у углерода в алмазе с использованием нано-технологической (НТ) цепочки из трех идентичных блоков с отличающимися размерами элементов рабочего тела (ЭРТ), основанной на применении разработанного авторами Универсального Модуля Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов (Патент РФ № 161751) позволяющей: предварительно размолоть исходный материал (портландит, гексанальные гидро-алюминаты, гидро-моно-сульфо-алюминаты кальция, этtringит, щебень и кварцевый песок или металлургические шлаки) до микро-дисперсного смеси вплоть до тонины в 50 мкм; далее домолоть данную смесь до тонины ~ 10 нм; приготовить из смеси нано-суспензию; за счет уменьшения геометрического размера частиц структурообразующих элементов, при «затворении», между зернами структур такого размера образуется плотность энергии, которая обусловлена поверхностным натяжением.

Нано-цемент согласно изобретению относится к цементам нового поколения по сравнению с портландцементом, что является международно признанным фактом под прежним его наименованием - «вяжущее низкой водопотребности».

Известен способ производства нано-цемента, способ производства которого включает совместное измельчение в пресс валковой дробилке портландцементного клинкера, минеральной кремнеземистой добавки, содержащей SiO₂ не менее 30 мас. %, и гипсового камня, до фракционного состава, мас. %: 15÷25 мм – (10÷15)%; 5÷7 мм – (15÷20)%; порошок – (60÷75)%; гомогенизацию полученной смеси в смесителе с принудительным перемешиванием, с последующей ее механохимической активацией в трехкамерной шаровой мельнице до удельной поверхности (300÷900) м²/кг с введением в шаровую мельницу полимерного модификатора, содержащего

нафталинсульфонат натрия не менее 60 мас.%, с формированием на зернах портландцемента сплошных нано-оболочек - капсул толщиной (20÷100) нм состава $C_{10}H_7SO_3CaNa$ при следующем соотношении исходных компонентов, мас.%: портландцементный клинкер - (30÷90)%, гипсовый камень - (0,3÷6,0), указанный модификатор - (0,5÷2,0)%, указанная кремнеземистая добавка - остальное. Изобретение также относится к составу нано-цемента, полученного способом по п. 1. Технический результат - повышение строительно-технических свойств цемента до классов (72,5÷82,5), снижение его себестоимости, радикальное уменьшение удельных затрат топлива, выбросов NO_x , SO_2 и CO_2 . (Патент РФ № 2544355, 2013).

Недостатками этого способа являются технологически сложные операции (процесс перемалывания и активации в пресс валковой дробилке и трехкамерной шаровой мельнице) требующие больших временных и энергозатрат, образование нано-оболочек методом нанесения на более крупные частицы не позволяет им плотно прилегать, за счет незначительного изменения геометрических форм самих частиц, оставляя микропустоты уменьшая прочность материала.

Известен способ изготовления нано-цемента (НЦ) на основе портландцементного клинкера (ПЦК) и модификатора (М) - нафталинсульфонатов (НС). Состав и способ могут быть использованы в цементной промышленности и строительной индустрии. ПЦК включает минеральные фазы - алит и белит (блочные микрокристаллы), алюминаты и алюмоферриты кальция, а частицы заключены в нано-оболочки (капсулы) из НС толщиной (30÷100) нм при удельной поверхности (400÷600) m^2/kg . В НЦ по изобретению молекулярная масса (ММ) НС в капсулах (600÷800) Да. Поверх капсул расположен диффузный слой (Д-слой) из дросселированных при помоле НС с ММ (300÷600) Да, а под капсулами - слой травленных минеральных фаз (ТМФ-слой) - результат контактного взаимодействия при наклеивании капсул кислотного характера на щелочную алитовую подложку. Толщина ТМФ-слоя (2÷50) нм. Он включает нано-блоки алита размерами

(1÷20) нм. Технический результат - повышение сохраняемости НЦ не менее 1 года без потерь прочности, водоредуцирующий фактор и защита цементного камня от карбонизации; ускорение роста прочности НЦ и бетона на его основе и повышение ее уровня на (3÷4) класса против портландцемента. НЦ включает сульфатно-кальциевый компонент и минеральные добавки, как активные, так и наполнители. Способ изготовления НЦ - совместный помол указанных компонентов до достижения: а) полноты покрытия капсул Д-слоем по критерию минимальной степени агрегации частиц, определяемой по методу воздухопроницаемости; б) полноты покрытия ПК-компонента ТМФ-слоем по критерию двойного максимума на графике тепловыделения приготовленного из продукта помола цементного теста в процессе схватывания в калориметре. Оба показателя интегральные и характеризуют готовность продукта. (Патент РФ № 2577340, 2013).

Недостатками этого способа являются формирование нано-оболочки (капсул) поверх более крупных частиц без возможности корректировки размера самих частиц, что уменьшает возможную площадь контакта между частицами, при этом, максимальная прочность зерен клинкера определяется как прочность самого слабого материала шихты вяжущего, как результат, использование энергии для связывания крупных частиц ПЦК не дает максимально возможного упрочнения смеси.

Технический результат нового нано-технологичного промышленного способа изготовления НЦ, – получение качественной мелкодисперсной тонны, с измененный геометрическим размером частиц структурообразующих элементов микроуровня со средним размером частиц намного меньше 50 мкм, в таком случае при «затворении» между зернами структур такого размера будет получена соответствующая плотность энергии, которая обусловлена поверхностным натяжением, при этом предельная толщина слоя жидкости будет составлять диаметр молекулы воды $d \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см, при этом если максимальная прочность зерен материала шихты вяжущего велика, то прочность материала определяется по формуле:

$$\frac{\sigma}{d} \approx \frac{75 \text{ эрг} / \text{см}^2}{3 \cdot 10^{-8} \text{ см}} = 2.5 \cdot 10^9 \text{ эрг} / \text{см}^3 \sim 2.5 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{см}^2 \quad (1)$$

А также упрощается технологический цикл производства и линии производственного оборудования, за счет постепенного перемалывания в Универсальных модулях промышленных Дезинтеграторов/Активаторов (Патент РФ № 161751).

Указанный технический результат достигается за счёт того, что по предполагаемому способу исходный материал (портландит, гексагональные гидро-алюминаты, гидро-моно-сульфо-алюминаты кальция, этtringит) со средним размером частиц до 500 нм, размалывается элементами рабочего тела (ЭРТ) модуля (в виде цилиндров диаметром ~ (1÷2) мм, длиной ~ (8÷12) мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~ (4÷5) мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный порошок, который домалывается до 10 нм. ЭРТ (в виде игл диаметром ~ (0,8÷1) мм при длине ~ (8÷12) мм из той же стали); в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нано-порошок и вода с температурой в пределах от (1÷30) С°, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают однородную нано-суспензию цемента в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь.

Кристалло-гидратные частицы портландита и гексагональных гидро-алюминатов и гидро-моно-сульфо-алюминатов кальция имеют средние размеры до 500 нм. Основной формой этtringита в обычном цементном камне является игольчатая форма. При pH=(11÷12) длина игл составляет (1÷2) мкм, ширина (0,1÷0,2) мкм (средний размер 500 нм). При pH=(12÷12,5) образуется лучеобразный этtringит со значительно более тонкими и короткими волокнами кристаллов. В пропаренном бетоне и бетоне, приготовленном с применением добавок - супер-пластификаторов, этtringит обычно не образуется. Дополнительное увеличение при получении электронно-микроскопических снимков с помощью ПЭВМ показало, что

первичными устойчивыми образованиями гидросиликатного геля являются сферические частицы размером около 10 нм, которые формируют глобулярные образования размером около 50 нм. Из этих частиц образуются наблюдаемые в микроскоп пластинчатые, игольчатые, волокнистые, трубчатые образования. Сферическая форма и размеры наименьших структурных элементов гидросиликатного геля подтверждаются строением реакционного слоя из первичных гидро-силикатов кальция, возникающего в первые секунды после контакта зерен с водой. С учетом выше изложенного авторами разработана схематическая многоуровневая модель структуры бетона, дающая наглядное представление о взаимодействиях между этими элементами. Значительный вклад в эти взаимодействия вносят электро-поверхностные свойства структурных элементов бетона и обусловленные ими электро-поверхностные взаимодействия. Действительно, если между элементами на субмикронном уровне действуют вышеозначенные поля, то в таком случае они могут и нести ответственность за плотность энергии связи в цементном камне, она будет определяться величиной плотности энергии электромагнитного поля, E , которая дана ниже в выражении (2):

$$w = \frac{E^2}{8 \cdot \pi} \quad (2)$$

Пример осуществления способа.

Создается линия из трех последовательно сочлененных идентичных Универсальных Модулей Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов. В первый модуль подается исходный кварцевый песок, который размалывается ЭРТ модуля (в виде цилиндров диаметром $\sim (1 \div 2)$ мм, длиной $\sim (8 \div 12)$ мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром ~ 5 мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм. После этого полученный порошок поступает во второй модуль, который домалывается до 10 нм, ЭРТ (в виде игл диаметром $\sim (0,8 \div 1)$ мм при длине $\sim (8 \div 12)$ мм из той же стали). После этого, нано-порошок поступает в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, полученный нано-порошок смешивается с водой при оптимальной температуре в пределах от $(1 \div 30)$ С°, которые, перемешиваясь и

активируясь в рабочей зоне модуля, дают сначала однородную наносуспензию цемента, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь.

При составлении шихты щелочных вяжущих добавка щелочи, соды или поташа должна составлять порядка 10 % по весу, в пересчете на Na_2O .

Для получения не растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения: щелочные гидро-силикаты и щелочно-земельные низко-основные гидро-алюмо-силикаты. Для получения плохо растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения: щелочного щелочно-земельные гидро-силикаты и щелочного щелочно-земельные алюминаты. Для получения мало растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения: щелочного щелочно-земельные гидро-алюмосиликаты и щелочно-земельные гидро-силикаты. Для получения хорошо растворимых в воде вяжущих рекомендуется использовать для измельчения: щелочные гидро-алюминаты и щелочные-гидро-силикаты. Данные особенности позволят получать цементные смеси с заданными характеристиками и эксплуатационными условиями, носящими определенный временной характер.

Формула изобретения

1. Новый нано-технологичный промышленный способ получения нано-цемента (НЦ) представляет собой технологичную цепочку из трех разработанных и запатентованных авторами последовательно сочлененных идентичных Универсальных Модулей Промышленных Дезинтеграторов/Активаторов: в первый модуль подается исходный материал (портландит, гексанальные гидро-алюминаты, гидро-моно-сульфо-алюминаты кальция, этtringит, щебень и кварцевый песок или металлургические шлаки) со средним размером частиц до 500 нм, размалывается элементами рабочего тела (ЭРТ) модуля (в виде цилиндров диаметром $\sim (1\div 2)$ мм, длиной $\sim (8\div 12)$ мм из закаленной магнитотвердой стали или шариков диаметром $\sim (4\div 5)$ мм от шарикоподшипников) вплоть до 50 мкм; во второй модуль поступает полученный порошок, который домалывается до 10 нм ЭРТ (в виде игл диаметром $\sim (0,8\div 1)$ мм при длине $\sim (8\div 12)$ мм из той же стали); в третий модуль с такими же ЭРТ, как и в предыдущем модуле, поступает полученный нано-порошок и вода с температурой в пределах $(1\div 30)$ С°, которые, перемешиваясь и активируясь в рабочей зоне модуля, дают однородную нано-суспензию цемента в воде, далее превращающуюся под действием электрохимии в цементную смесь.

2. Способ по п.1, отличающиеся тем, что: 1) помол исходного материала осуществляется двумя идентичными блоками модулей с отличающимися диаметрами цилиндров рабочих тел вплоть до 10 нм; 2) процесс получения НЦ протекает (в третьем модуле полностью идентичном второму) при температуре окружающей среды $(1\div 30)$ С° и атмосферном давлении.

3. Способ по п.1, отличающиеся тем, что получаемый НЦ представляет собой однородную мелкодисперсную смесь с размером частиц не более 50 мкм, вне зависимости от размеров частиц исходных компонентов.

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201800299

Дата подачи: 04 июня 2018 (04.06.2018)		Дата испрашиваемого приоритета:		
Название изобретения: Способ изготовления наноцемента				
Заявитель: КУЛАКОВ Анатолий Васильевич и др.				
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) <input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)				
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:				
МПК:	C04B 7/52 (2006.01)	СПК:	C04B 7/52 (2017-08)	
	C04B 7/04 (2006.01)		C04B 7/04 (2017-08)	
	C04B 7/147 (2006.01)		C04B 7/147 (2013-01)	
	C04B 14/06 (2006.01)		C04B 14/068 (2013-01)	
	B02C 19/18 (2006.01)		B02C 19/18 (2013-01)	
	B82Y 30/00 (2011.01)		B82Y 30/00 (2017-08)	
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК				
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:				
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)				
C04B 7/00-7/13, 28/00-28/04, 40/00-40/02, 22/06-22/14, 111/20, 103/24, B02C 19/18, B82Y 30/00				
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:				
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ				
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей		Относится к пункту №	
Y, D	RU 2577340 C2 (ЮДОВИЧ БОРИС ЭММАНУИЛОВИЧ и др.) 20.03.2016, пункты 1, 3 формулы		1-3	
Y	RU 2371402 C2 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ИМЭТСТРОЙ") 27.10.2009, формула		1-3	
Y, D	RU 161751 U1 (РАНЦЕВ-КАРТИНОВ ВАЛЕНТИН АНДРЕЕВИЧ и др.) 10.05.2016, формула, с. 6, строки 15-18		1-3	
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В				
<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении				
* Особые категории ссылочных документов:				
"А"	документ, определяющий общий уровень техники		"Г"	более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"Е"	более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее		"Х"	документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
"О"	документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.		"У"	документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
"Р"	документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета		"&"	документ, являющийся патентом-аналогом
"D"	документ, приведенный в евразийской заявке		"L"	документ, приведенный в других целях
Дата действительного завершения патентного поиска:		11 февраля 2019 (11.02.2019)		
Наименование и адрес Международного поискового органа:		Уполномоченное лицо :		
Федеральный институт промышленной собственности				
РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		О.В. Кишкович		
		Телефон № (499) 240-25-91		