

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035573**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.07.09**(21) Номер заявки  
**201500853**(22) Дата подачи заявки  
**2014.02.18**(51) Int. Cl. **C04B 7/52** (2006.01)  
**C04B 11/00** (2006.01)  
**C04B 11/02** (2006.01)  
**C04B 11/05** (2006.01)  
**C04B 11/28** (2006.01)**(54) ОБРАБОТАННЫЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ СУЛЬФАТЫ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИХ ЦЕМЕНТОВ И ОБЩЕГО ПРИМЕНЕНИЯ**(31) **2013/01904; 2013/03508;**  
**PCT/TR2013/000384**(32) **2013.02.18; 2013.03.22; 2013.12.13**(33) **TR**(43) **2016.07.29**(86) **PCT/TR2014/000037**(87) **WO 2014/129992 2014.08.28**

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:

**ОЗСИЮТ МУСТАФА (TR)**

(74) Представитель:

**Рыбина Н.А., Рыбин В.Н. (RU)**(56) **WOLTER H.: "EINFLUSS DER CALCIUMSULFATFORMEN UND DER MISCHDAUER AUF DAS ANSTEIFEN UND ERSTARREN DES ZEMENTES", ZEMENT-KALK-GIPS-ZKG INTERNATIONAL, BAUVERLAG BV., GETERSLOH, DE, vol. 42, no. 7, 1 July 1989 (1989-07-01), pages 372-375, XP000036646, ISSN: 0949-0205 chapters 1-3; figures 1-2; tables 1-6****GOSWAMI G. ET AL.: "GYPSUM DEHYDRATION DURING COMMUNITION AND ITS EFFECT ON CEMENT PROPERTIES",****JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, vol. 73, no. 3, 1 March 1990 (1990-03-01), pages 721-723, XP000141118, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/J.1151-2916.1990.TB06578.X chapters I-III; figures 1-3; tables I-III****ROY S. ET AL.: "CASE STUDY OF RISING CEMENT MILL TEMPERATURES - INCIDENCE OF FALSE SET//STUDIE ZUR TEMPERATURERHOEHUNG IN ZEMENT-MUEHLEN - AUFTRETEN VON FALSCHER ERSTARREN//ETUDE DE L'AUGMENTATION DE TEMPERATURE DANS DES BROYEURS A CLIMENT - APPARITION DE LA FAUSSE PRIS", ZEMENT-KALK-GIPS-ZKG INTERNATIONAL, BAUVERLAG BV., GETERSLOH, DE, vol. 54, no. 4, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 206-208, XP001091781, ISSN: 0949-0205 chapters 1-3; figures 1-4; tables 1-3****DE-A1-10333361****WIRSCHING FRANZ: "Calcium Sulfate", 1 January 1985 (1985-01-01), ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, PAGE(S) 555-584, XP008097789, ISBN: 978-3-527-20104-4 the whole document**

(57) Изобретение относится к повышению ранней прочности и конечных прочностей цементов европейских стандартов и стандартов ASTM, например портландцементов или цементов типа СЕМ, а также относится к клинкерным цементам и цементам любого типа, использующим сульфаты кальция, для оптимизации схватывания и для составления новых цементов всего лишь путем определения новых способов получения и введения источников сульфата кальция. Новый источник сульфата кальция получают, используя низкие температуры термообработки, и полученный продукт соотносят с различными уровнями дегидратации, при которых они могут быть наиболее эффективны для выбранной цели. Продукты, образуемые при этих различных уровнях дегидратации, называют промежуточными фазами дигидратов, полугидратами или моногидратами. Изобретение разъясняет четко определенное понятие степени реакционной способности, которое не было определено существующими научными знаниями. В результате можно получать цементы с гораздо более высокими ранними прочностями, чем известные до сих пор.

**B1****035573****035573 B1**

Изобретение относится к конкретному способу введения сульфатов кальция как основному средству оптимизации схватывания для цементов европейских стандартов и стандартов ASTM и всех цементов, включающих клинкеры, для значительного повышения их ранней прочности, а также повышения конечной прочности. Получают новый цементный продукт. Вторая группа продуктов - это новый тип гипсов, который можно применять для всех видов использования, где применяют известные типы гипсов. И кроме того, используя новые сульфаты кальция, получают высокопрочные вяжущие из пуццолана и известняка. Что касается первого аспекта, хотя механизмы активности еще не совсем выяснены, допускают или полагают, что сульфаты кальция влияют на развитие (нарастание) прочности цементов путем воздействия на микроструктуры гидросиликатов кальция. В целом, требуется ввести достаточное количество и определенную форму сульфатов кальция для балансировки реакционной способности алюминатных фаз. Таким образом, будет обеспечена ранняя гидратация силикатных фаз и уменьшение пористости системы. Реакции цементных минералов относятся к четырем минералам: минералам силиката кальция ( $C_3S$  и  $C_2S$ ), минералам алюмоферрита кальция ( $C_3A$  и  $C_4AF$ ), также следует упомянуть реакции с дополнительными сульфат-ионами. Гидратация сульфатов необходима в основном для ограничения образования этtringита вокруг  $C_3A$  и  $C_4AF$  в процессе гидратации и во избежание прекращения их связи с водой. Таким образом, их реакционная способность снижается (задерживается), что дает возможность большему количеству силикатных фаз достигать ранней прочности и тем самым уменьшать пористость системы. Соли кальция ускоряют достижение фазами силиката кальция прочностей в результате уменьшения концентраций  $Ca(OH)_2$  в жидкой фазе цементного теста и предотвращают его осаждение в результате отделения от раствора. Если не осуществить соответствующую гидратацию сульфата, то после удаления сульфатов концентрация алюминатов будет увеличиваться в результате продолжающихся гидратаций  $C_3A$  и  $C_4AF$ . Моносульфат в твердеющей фазе при соединении с ионами сульфатов будет превращаться в этtringит, расширяться в объеме и вызывать растрескивание. Поскольку растворимость полугидратов больше, то образование этtringита на ранних этапах гидратации происходит быстрее, хотя несмотря на это образование  $C_3A$  замедляется. С уменьшением растворимости алюминатов в условиях насыщения сульфатами выделяемое тепло начинает уменьшаться, и именно на этой стадии сульфаты удаляются и формируется или определяется ранняя прочность. Алюминатные фазы способствуют ранней прочности и прямо влияют на конечную прочность. С течением времени основным фактором нарастания прочности являются силикатные фазы,  $C_2S$  формируются вовремя, но скорость гидратации  $C_3S$  явно выше и обеспечивает более быстро упрочнение. Хотя обсуждение больше сосредоточено на силикатах кальция, известно, что важными являются и другие фазы. Если продолжать подтверждение обоснованности и раскрытие имеющихся знаний, то влияние сульфатов кальция на гидратацию цемента сводится к обсуждениям ложного схватывания и быстрого схватывания. Преобладающим является введение 3-5% природного гипсового камня или природных ангидритов и гипса, встречающихся вместе в природе, в клинкеры на определенном этапе процесса их измельчения при соблюдении мер по охлаждению для поддержания заданного уровня дегидратации, при котором образуется некоторое количество полугидратов и даже растворимого ангидрита, что считается частью разработки технологии, которой, как полагают, можно управлять. Основным критерием определения влияния становится количество (содержание)  $SO_3$ . Подходит также промышленный способ, который получил всеобщее признание. Исследование оптимизации содержания сульфатов кальция представляет собой одну из главных областей исследования цементной промышленности и включает в себя проектирование и расчет заданных ранних и конечных прочностей, реологию, удобоукладываемость, время схватывания и т.п. в рамках существующих потребностей. Аналогичные непрерывные исследования проводятся на тысячах цементных заводов. Получение источников сульфатов кальция параллельным и совместным измельчением наряду с измельчением клинкера представляет собой комплекс. Предполагают, что образование полугидратов и растворимых ангидритов в горячих условиях измельчения обеспечивает образование легче растворимых сульфатов для управления первичной (ранней) активностью алюминатов. Если не обеспечить соответствующих средств для управления водораспылением, предназначенным для охлаждения, то могут иметь место ложное схватывание, ранняя гидратация цемента, ухудшение реологических свойств и текучести, а также снижение прочности. Образование 40-50% полугидратов и растворимых ангидритов считается оптимальным диапазоном. Целью является достижение такого содержания сульфата кальция, которое будет регулировать оптимальные прочности и усадку (и расширение) при высыхании, в противном случае избыток  $SO_3$  вызовет избыточное расширение. Стандарты на цемент предусматривают ограничение максимального количества (содержания)  $SO_3$ . Хотя в основном привязка идет к содержанию  $SO_3$ , растворимость, по общему признанию, является одним из обуславливающих факторов. Полугидраты и растворимые ангидриты обладают высокой растворимостью и по этой причине их используют. Растворимость также считается мерой реакционной способности. Не существует четкого мнения относительно степени активности. С одной стороны, есть некоторые проявления того, что полугидраты и растворимые ангидриты, несмотря на то, что они более растворимы, обладают меньшей гидратационной активностью, чем природный гипсовый камень, то есть последний образует сульфат-ионы быстрее, чем полугидраты. Как уже говорилось, процесс гидратации с участием сульфатов кальция еще не до конца понятен. Изобретение стремится внести свой вклад в устранение этих пробелов путем наблюдения за поведением самих сульфатов кальция как важно-

го фактора. На каждом уровне дегидратации получают другой тип сульфата кальция, который обладает другой активностью или поведением. Другими словами, минерал, попросту называемый гипсом, будет обеспечивать разные реакции (взаимодействия) с сульфатом кальция клинкера для каждой фазы, например влажного гипсового камня, сухого гипса (2,0 моль воды), гипсового камня с 1,9, 1,8, 1,7, ... молекулярной воды. Согласно существующим объяснениям полугидраты образуются при уменьшении молекулярной воды до 0,5-0,8. Следует ли рассматривать полугидраты с молекулярной водой в этом диапазоне как дегидраты, хотя они проявляют разные свойства? Нет частиц, которые не дегидратируют в существующей промышленной практике. Хотя можно допустить, что клинкер может быть охлажден до определенной степени и затем измельчен, существующие дробилки все еще доводят тепло до нежелательных уровней. Есть также некоторые дробилки, не создающие чрезмерного тепла. И все же основным фактором является решение, какую фазу гипсового камня или ангидрита выбрать для измельчения. Изобретение дает разъяснения, предлагает новые продукты и новые способы решения и объяснения этих вопросов. Предлагаемые изобретением цементы проявляют высокие ранние прочности в 1-й день, которые эквивалентны или выше прочностей, проявляемых на 2-й день, цементов, выпускаемых известными цементными заводами. Даже без необходимости ультратонкого помола, т.е. при прежней тонкости помола, можно получить цементы с очень высокой ранней прочностью - ультрацементы. Во многих видах применения конечные прочности также доведены до более высоких уровней. Благодаря данному изобретению всего этого достигают только в результате организации введения сульфатов кальция. Благодаря этому изобретение можно применять для всех известных цементов и для цементов, которые будут использовать сульфаты кальция в будущем.

Фактор развития ранней прочности для современных цементов приобретает решающее значение. Эта направление является направлением максимальной оптимизации, при котором следует рассматривать расширение, усадку, температуру гидратации, совместимость с химическими добавками и т.п. Главным образом, в связи со строительством высотных зданий необходимы надежные и экологически безопасные опалубки, укладка, циклы формования и обусловленная необходимостью быстрого строительства все более возрастает на рынке цемента/бетона потребность в доставке и укладке с использованием сборных секторных систем, обладающих достаточной текучестью, удобоукладываемостью и достаточным продуктивным временем, но без критического расширения или усадки, и обеспечивающих высокие прочности при сжатии на 1-й, 2-й и 3-й день и еще большее упрочнение на 7-й и 14-й день. Существуют разные процессы, требующие скорости операций, начиная от выгрузки из форм и до транспорта подвоза. Изобретение четко доказывает, что сульфаты кальция имеют отношение к этим требующим скорости процессам. В литературных источниках есть несколько высказываний исследователей о том, что сульфаты кальция могут влиять на раннюю прочность, но это практически не систематизировано или не объясняется с точки зрения промышленных нужд. Авторы же, основываясь на практическом подходе, считают, что при разработке ранних прочностей надо учитывать и экологические факторы. При таком подходе уменьшение до некоторой степени использования клинкера и использование больших содержаний сульфатов кальция может быть путем достижения более высоких ранних прочностей. Согласно экспериментальным данным при создании изобретения оказывается, что благоприятным может быть гипс с удаленной просушиванием начальной влажностью, но содержащий 2,0 молекулярной воды, в сочетании с измельчением природных ангидритов. В объяснениях данных вопросов существующей специальной литературой есть несколько обоснованных аспектов. Известно, что в процессе гидратации сульфатов кальция только водой полугидраты и растворимые ангидриты по меньшей мере в три раза более растворимы, но эта способность начинает меняться, когда температура начинает приближаться к 50°C, и при температуре более 50°C относительная растворимость полугидрата по сравнению с дигидратом снижается. При возрастании температуры увеличивается скорость диффузии и также повышается скорость реакции. Когда температура воды смеси превышает 100°C, реакция протекать не может, и скорости растворения полугидратов и дигидратов становятся одинаковыми. Авторы полагают, что эта информация о гидратации гипса включает обоснованный тезис, который следует учитывать при гидратации цемента. Если соответствующего количества сульфатов кальция достаточно для предотвращения моментального схватывания, которое на практике обеспечивают имеющиеся полугидраты, то очевидно, что начался нормальный процесс гидратации. Однако следует быть внимательным, чтобы этого количества не было больше, чем нужно, чтобы не вызвать проблем ложного схватывания или образования избыточного этtringита. Известно, что полугидрат и растворимый ангидрит растворяются в первые 60 мин. С другой стороны, кальцинированный при высокой температуре ангидрит начинает растворяться после 60-й минуты, а природный ангидрит - после 24-го часа, то есть можно обеспечить хорошее распределение операций. Кроме того, в случае применения сульфатов кальция, предлагаемых изобретением, полугидратов понадобится гораздо меньшее количество, то есть авторы полагают, что при увеличении температуры гидратации цемента достигается достаточная растворимость. Согласно работам некоторых исследователей за завершающей стадии растворимости гипсового камня и ангидритов уравнивается в том смысле, что оба растворяются, но ангидриты растворяются медленнее и их гидратационная активность меньше (обе скорости рассматривают параллельно), и на завершающей стадии ангидрит обеспечивает CaSO<sub>4</sub> на 26,5% больше. В результате систематизации материалов по данному вопросу можно получить следующее объ-

яснение: поскольку полугидраты растворяются первыми, то сначала (в первые 60 мин) может быть целесообразным использование некоторого количества полугидратов для предотвращения моментального схватывания. Но если моментального схватывания нет и если гипс достаточно растворяется, полугидраты могут и не понадобиться. Если в системе сульфатов кальция присутствуют кальцинированные при высокой температуре ангидриты, то известно, что они растворяются после 60-й минуты. В данном изобретении обезвоженному гипсовому камню отводят главную роль и характеризуют по его степени дегидратации. Кроме того, обезвоженные гипсы под влиянием температуры гидратации будут растворяться начиная с первых часов с повышением скорости растворения, обусловленным такой температурой, и будут способны завершить процесс самостоятельно во многих случаях. Установленное количество, которое будет растворяться после 24-го часа, будет помогать на поздних стадиях формирования ранней прочности, на которых необходимость в сульфатах кальция также очевидна, и фактически сыграет хорошую роль для завершения поздних стадий формирования ранней прочности. В результате основная роль в осуществлении гидратации лежит на дигидрате, а полугидрат и природный ангидрит играют частичную роль. Другим важным выводом изобретения является то, что моногидратный гипс обладает способностью замещать дигидратный гипс при гидратации, что также обеспечивает высокую раннюю прочность. Кроме того, моногидраты являются более экономичным решением в результате замещения полугидратов, если таковые используются. Фактически результаты, полученные при создании изобретения, и существующие сведения рассматриваются, анализируются и объединяются с целью подтверждения приведенных объяснений. Как отмечают многие ученые, изучающие химию цемента, область влияния сульфатов кальция на прочность является комплексной. Хотя сульфаты кальция могут воздействовать на скорость гидратации, вероятно более принципиальными являются наблюдаемые изменения (различия) прочности, обусловленные различиями в способности связывать гидраты, которые образуются. Изобретение объясняет, как способы введения сульфатов кальция непосредственно влияют на гидратацию цемента и на развитие прочности. Вносится ясность в существующую недостаточную научную обоснованность степени активности. Гипс, полугидрат и ангидрит обрабатывают (получают) в зависимости от известного практического назначения. Согласно изобретению понятие гипс является недостаточно определенным. Это неопределенное понятие гипс (или двуводный сульфат кальция) включает в себя многие разновидности гипса с разными характеристиками, находится вне контроля и не имеет устойчивого определения, и это усложняет вопрос и затрудняет объяснение. Несмотря на это, все же получают достаточную прочность при сжатии, хотя она далека от результатов, полученных в данном изобретении. Таким же образом полугидраты также можно определять по их оставшимся содержаниям молекулярной воды, и они тоже имеют различия. При проведении исследований по оптимальному содержанию гипса основной трудностью является то, что вы имеете дело с очень многими разновидностями гипса. Поэтому до сего времени к этому вопросу практически не подходили.

Источники сульфата кальция, которые просто определяют как гипсовый камень и оценивают в основном по их содержанию  $SO_3$ , растворимости, примесям, а их другие свойства глубоко не оценивают, составляют суть данного изобретения, которое определяет разное поведение в зависимости от разной степени дегидратации и на основе этого объясняет, как можно получить новые цементные продукты. Согласно изобретению влияние сульфатов кальция на гидратацию цемента и развитие высокой прочности является решающим. Это обеспечивается дигидратами, моногидратами и полугидратами. Особенно, когда речь идет о прочности при сжатии 1-го и 2-го дней, прочности, полученные при помощи дигидратов, моногидратов и полугидратов, обезвоженных особым образом, нельзя получить при помощи известного гипсового камня. При осуществлении изобретения были проведены многочисленные эксперименты. В этих экспериментах в качестве агрегатов были использованы произвольные камни карьерного карбоната кальция. Во всех экспериментах дозировка цемента составляла  $450 \text{ кг/м}^3$  и водоцементное отношение составляло 0,37-0,40. Для объяснения результатов на примерах бетонов были протестированы цементы и клинкеры от различных заводов. При сравнении цемента марки 42,5 R от известного завода с цементом, полученным согласно изобретению, изготовленным с использованием клинкера того конкретного цемента, измельченного до такой же степени помола, прочность при сжатии на 2-й день цемента известного завода составляла 20-22 МПа, а цемента, полученного согласно изобретению, достигала 29-32 МПа. Ни химические вещества, ни средства измельчения не использовали при изготовлении. При объяснении тестируемых цементов, предлагаемых изобретением, начальную влажность удаляли высушиванием и негидратированный гипс затем измельчали и смешивали. Влияние каждой степени дегидратации ощущалось. Температура, при которой осуществляли дегидратацию, была значительно ниже, чем при известных технологиях, и были протестированы различные уровни низких температур. Были испытаны и проанализированы многие стадии дегидратации с учетом фактора температуры. Эти аспекты будут объяснены в следующих разделах. Использовали клинкеры различных заводов, и цементы, предлагаемые изобретением, достигали гораздо более высоких ранних прочностей по сравнению с ранними прочностями готового цемента марки 42,5 R, так образцы цементов согласно изобретению на 1-й день достигали относительно высокой прочности, которая составляла до 25 МПа. Во многих образцах цементов согласно изобретению уже на 1-й день получали или превосходили прочности, которых цемент марки 42,5 R достигал на 2-й день. Очевидно, что такая возможность повлечет снижение стоимости и увеличение

скорости для всех видов применения. Прочности при сжатии также измеряли и в более поздние сроки, и хотя различие уменьшилось, было ясно, что цементы согласно изобретению явно имеют более высокие прочности при сжатии. Эти фазы, которые можно назвать основными промежуточными фазами, и другие промежуточные фазы также дают более высокие результаты по сравнению с заводскими цементами, хотя и не такие большие как предыдущие, и все они выгодны для заводских марок.

В ходе осуществления изобретения обнаружили, что начальная влажность сырьевого гипсового камня оказывает большое влияние на качество реакции при введении конечного сульфата кальция для смешивания с клинкером. При измельчении после высушивания начальной влажности реакционная способность гипса (источника сульфата кальция) значительно возрастает. Начальная влажность должна быть уменьшена предпочтительно до нуля или по меньшей мере до 1% перед процессом измельчения для получения эффективного источника сульфата кальция. При каждом повышении влажности на 0,2 мас.% наблюдали заметное уменьшение прочности при сжатии. Природный сырьевой гипс измельчали до такой же тонкости помола, что и у марок портландцемента 42,5 R. В формуле изобретения заявлено, что высушивание и дегидратация молекулярной воды в замкнутой и высокотемпературной мельнице и дегидратация молекулярной воды уже высушенного гипсового камня в мельнице в условиях меньшего нагрева дают разные продукты, причем последнее является более предпочтительным для гидратации при обработке цемента. При том, что уменьшение или удаление начальной влаги перед измельчением является очень благоприятным фактором, дальнейшая дегидратация в управляемом режиме также дает разные продукты. Потеря 1 мас.% молекулярной воды является положительной, дальнейшие этапы также подробно изучены. После потери 2-2,5 мас.% возникает промежуточная зона, когда прочности могут снижаться.

Основной принцип изобретения основан на оценке различных источников сульфата кальция по уровню их реакционной способности, которого достигают в зависимости от степени их дегидратации в низкотемпературных условиях. Полученные данные проверялись с помощью дифракционного рентгеновского анализа. Эксперименты проводили с использованием низких оптимальных норм сульфата кальция и  $SO_3$ , поскольку это дает возможность получать более высокие ранние прочности при сжатии на 1-й день. Эти сульфатно-кальциевые материалы получали, нагревая гипсовый камень до разных температур и в течение разных периодов, и измельчали до удельной поверхности по Блейну 3500-4000  $см^2/г$  при фиксированном времени измельчения. Образцы обычно нагревали при 105°C, удаляли их начальную влажность и измельчали. В зависимости от количества смеси, размера частиц заполнителя, условий смешивания, выбранного способа измельчения, теплообразования и среды вызывали 2-2,5 мас.% потерю молекулярной воды (потерю 10-13 молекул воды) в высушенном лишенном влаги дигидрате. Дифракционный рентгеновский анализ (ДРА) полученных материалов показал наличие 16-25% полугидратов. Цемент, достигающий самой высокой ранней прочности при сжатии, получают при использовании сульфатно-кальциевого материала, указанного выше, содержащего 21-26% полугидратов. Эти данные о содержании полугидратов, полученные с помощью дифракционного рентгеновского анализа, превышали расчетные данные на основе потери воды, измеренные физически. При уровне дополнительной дегидратации на 0,7% разница между данными дифракционного анализа и физическими расчетами продолжала уменьшаться. Прочности при сжатии, полученные при использовании цемента с таким фазовым продуктом, были выше, чем прочности при сжатии имеющихся на рынке портландцементов, но меньше прочностей при сжатии предыдущего цемента согласно изобретению. При следующем этапе дегидратации на 0,5-0,7 мас.%, при котором разница между ставшими более близкими данными дифракционного анализа и данными физического расчета снова увеличилась, цемент с использованием этого сульфатно-кальциевого продукта показал более высокие прочности, чем цемент, полученный в предыдущем случае, который очень близок к первому случаю (с 5-10% только). Согласно данным дифракционного анализа доля полугидратов составила 33-35%. Оптимальное количество введения сульфата кальция также увеличилось на 4-5%. При следующих уровнях дегидратации данные дифракционного анализа снова приблизились к расчетным значениям, и анализ показал наличие полугидратов в количестве 40-50%. При использовании этих сульфатно-кальциевых продуктов нельзя уже получать прежние прочности при сжатии. Самые высокие прочности при сжатии получали при использовании продуктов, у которых зафиксировали первое большое отличие данных дифракционного анализа, когда содержание полугидратов составляло 21-26%, и при втором большом отличии, когда фаза, образующая полугидраты, составляла 30-34%. Эти продукты авторы называют промежуточными фазами дигидрата. Второй диапазон гипсового источника сульфата кальция возникает, когда определенное дифракционным рентгеновским анализом (ДРА) содержание полугидратов приближается к 60%. Здесь также данные ДРА относительно полугидратов превышают результаты расчета на основе физической потери молекулярной воды. Предельно допустимое расхождение меньше предельного допустимого расхождения для дигидрата в первом случае. Это тот момент, когда фаза дигидрата с 1,20 молекулярной воды переходит в моногидратную фазу. Моногидратная фаза (молекулярная вода составляет 1,00) подходит для образования цемента с высокой прочностью при сжатии, и полугидрат согласно данным ДРА составляет примерно 70% и все еще выше, чем физическая потеря воды, хотя расхождение имеет тенденцию к уменьшению. Когда фаза полугидрата начинает формироваться, при показаниях ДРА о наличии 78% полугидратов (полугидратов с 0,90 мо-

лекулярной воды), данные начинают сближаться с данными, полученными на основании физической потери воды, а когда данные анализа доходят до 80%, то они уравниваются. Это тот момент, который авторы определяют как фазу полугидрата с 0,80 молекулярной воды. До этого момента оптимальное минимальное содержание источников сульфата кальция согласно изобретению было в том же диапазоне, но после этого момента содержание включений снизилось. Иначе говоря, с этого момента согласно данным ДРА содержание полугидратов меньше, чем их содержание, вычисленное на основе физической потери воды. Когда дошли до полугидратов с 0,5 молекулярной воды, это расхождение в данных стало более явным. Полугидраты составили 89%, растворимый ангидрит 6% и дигидрат 2%. При продолжении дегидратации при том же уровне температуры образуется 47% растворимого ангидрита, содержание полугидрата снижается до 28%, а содержание дигидрата повышается до 23%. Эта структура аналогична структуре природного ангидрита. Это тот момент, когда расхождение с данными ДРА становится минимальным. При повторении того же уровня дегидратации при 170°C получают полугидрат с 0,5 молекулярной воды с образованием аналогичных содержаний составляющих. Но поскольку потеря воды выше, очевидно, что разница в данных становится сравнительно больше. Когда вещество рассматривают на основании его способности к развитию прочности, то при первом быстром и высоком скачке расхождения в данных получают продукты с самой высокой прочностью. Затем следует низкий участок до второго скачка, при котором опять начинают получать хорошие результаты. После этой точки получают высокопрочные продукты. После пика данных ДРА расхождение исчезает, и ДРА показывает меньше полугидратов, чем расчет по физической потере молекулярной воды. При этом также можно получить хорошие результаты. Но после пика скачка, где это расхождение становится явным, (обезвоженные сверх нормы) продукты не дают хороших результатов. Самый эффективный и экономичный вариант представляют собой продукты, чью начальную влажность удалили высушиванием, осуществили дальнейшую дегидратацию на 1,5-2,0%, определили как продукт с 1,75-1,80 молекулярной воды и дегидратировали на 3,0-3,5% до продуктов с 1,63 молекулярной воды. После этого следуют продукты, дополнительно обезвоженные до содержания 1,20 молекулярной воды и ниже. При тщательном научном исследовании можно было бы отработать все теоретические варианты и фазы. Важно отметить, что содержание полугидратов 40-50%, которое считали оптимальным в сложившейся практике, остается неэффективным.

Если учитывать температуру дегидратации, уровень дегидратации, время нагревания, распределение по размерам частиц нагретого материала, то предварительный вывод заключается в том, что при температуре 90-120°C получают продукты с высокой реакционной способностью. Но для более крупномасштабных операций нагрев до сравнительно низких температур 90-100°C может потребовать больше времени и дать в результате гораздо большее содержание полугидратов согласно данным ДРА по сравнению с таким содержанием в продуктах, обработанных при температуре 105-120°C, а раз так, то они не могут быть эффективными в процессе гидратации цемента. При низких температурах промышленный процесс формирования становится очень трудным и результаты также могут быть несоответствующими. При очень высоких температурах дегидратации возникают аналогичные проблемы. Для продуктов, которые требуют немного меньшей дегидратации, температуры не выше 135°C дают хорошие результаты. Для высокого уровня дегидратации эта температура также может быть чрезмерной. Повышение температуры после 1%-го уровня дегидратации может вызвать трудности с управлением. Процесс нагревания осуществляют обычно длительно и указанные температуры становятся температурами продукта. Даже в случае высушивания начальной влажности избыток тепла предотвращает формирование необходимой молекулярной структуры. Более низкие температуры и более длительные периоды обеспечивают формирование необходимой молекулярной структуры. Все продукты, которые были получены при высокой температуре 170°C, были так же удачны, как и продукты, обработанные при низкой температуре. У продуктов, обработанных при высокой температуре, при той же фиксированной длительности измельчения размер частиц уменьшается вследствие рассеяния кристаллической структуры, и удельный объем увеличивается. При температуре выше 135°C это явление также наблюдается, и оно становится более явным при возрастании температуры. Согласно существующим литературным источникам этот вид структурно разрушенных продуктов обладает более высокой реакционной способностью, поскольку реакционная способность определяется с учетом уровня температуры реакции. Но эти продукты не могут достигнуть высоких значений прочности при сжатии, которых могут достигнуть продукты с нерассеянной (нераздробленной) структурой. Изобретение определяет понятие степени реакционной способности. Если объяснить на основании проведенных экспериментов, то сульфатно-кальциевые продукты, полученные при температуре обработки 105°C, с дигидратом либо с полугидратами все имеют одинаковый удельный объем и вес на единицу объема. Но при дальнейшей дегидратации начинается растрескивание кристаллов и объем увеличивается. В операциях при 135°C некоторое растрескивание может начаться раньше и будет увеличиваться по мере возрастания степени дегидратации. Это проявляется более отчетливо при термообработке при 170°C. Продукты, которые сначала измельчали, а потом дегидратировали, могут показывать структурное изменение и объемное увеличение по сравнению с гипсовым камнем, сначала дегидратированным, а потом измельченным. Это происходит в результате расширения, увеличения поверхности и растрескивания частиц. Другое наблюдение заключается в том, что когда влажный гипсовый камень измельчают в течение такого же периода, что и высушенный гипсовый камень, то получают го-

раздо более тонкое распределение частиц по размеру. Для достижения аналогичного распределения требуется длительность измельчения на 20-25% меньше. Это обусловлено способностями к измельчению влажного камня и растрескиванием кристаллов влажного продукта. Хотя при высушивании влажного камня при низких температурах добиваются удаления только начальной влажности, неизбежно происходит образование некоторого количества полугидратов. Например, если высушивание 2,5% начальной влажности при температуре 90°C осуществляют в течение долгого времени, то уровень полугидратов может достигать 40% и нельзя будет получить необходимой промежуточной фазы сульфата кальция. Обработка при 105°C гарантированно обеспечивает необходимую степень реакционной способности и уровень полугидратов будет составлять 20%. Точно такие же операции осуществляли при 135°C, уровень полугидратов достигал 25% и степень реакционной способности была очень близка к описанной выше. При температуре выше 140°C даже при операциях, имеющих целью только высушивание, объемное увеличение и снижение степени реакционной способности становятся очевидными. Параллельно следует рассчитывать температуру операции измельчения. Для операции измельчения исключение или уменьшение начальной влажности важно и ее минимальная необходимость определяется уровнем по меньшей мере 1-1,5%. Желательно не создавать очень высоких температур при измельчении и на стадии измельчения желательно удерживать уровень дегидратации 2-3%. При таких условиях можно получить продукты, обладающие необходимой реакционной способностью. Источники сульфата кальция согласно изобретению можно использовать для достижения очень высоких ранних прочностей при меньших количествах, вводимых в клинкер, или больших количествах по экономическим и экологическим соображениям.

Предлагаемые изобретением источники сульфата кальция, полученные при термообработке при 105°C в виде обезвоженных на 45-50%, и обезвоженные на 60-70% сульфаты кальция исследовали методом термогравиметрического/дифференциального термического анализа (ТГА/ДТА анализа). Как и предполагалось, более обезвоженный сульфат кальция претерпевал фазовые изменения за более короткое время и при более низких температурах обработки (123-133°C) и второе фазовое изменение происходило при аналогичных температурах, 190°C для обоих. Потеря массы происходила в основном до достижения 200°C, и эта потеря начинается, главным образом, с 90-110°C. Это сравнительно быстрые процессы, и они соответствуют выводам данного изобретения.

Гипсовый камень, содержащий 4-8% примесей, из месторождения в районе Анкары (Göşlbaşı-Bala-Kochisar), который также используют на многих цементных заводах, использовали в экспериментах, а в качестве контрольных образцов использовали гипсовый камень, содержащий 7-8% примесей, из района Денизли. Каждый тип гипса измельчали до тонкости, аналогичной тонкости цементов. Использовали клинкеры цементного завода Nun в Хереке, в качестве контроля также использовали другие клинкеры (Limak/Ankara, Akçansa, Denizli) и проверяли на соответствие выводам изобретения. Каждую образованную фазу гипса, то есть каждый уровень дегидратации сульфата кальция, проверяли на оптимальное содержание соответственно выводам для достижения самых высоких ранних прочностей. Было обнаружено, что эти оптимальные количества были довольно чувствительны к изменениям и даже при изменениях на  $\pm 3\%$  происходили заметные изменения прочности. При использовании источника исключительно гипса эти оптимальные содержания составляли на 10-30% меньше, чем в заводских цементах. Эти цементы не могли бы развить их номинальную прочность при небольшом включении гипса, тогда как цементы согласно изобретению могут работать с более высоким введенным содержанием источников сульфата кальция. Минимальное оптимальное содержание природного гипсового камня, обработанного и измельченного согласно изобретению, составляло в общем 3,75% для большинства дегидратированных добавок (продукты с высоким содержанием дигидрата), в некоторых случаях оно составляло 3,85%. Для продуктов, содержащих полугидрат, количество, вводимое в клинкер, составляло 3,40-3,45%, а в некоторых случаях - 3,30-3,35%. Эти цифры заставляют усомниться в сведениях о преобладающем содержании  $SO_3$ . При этом ранние прочности считали более важными, образцы, которые не смогли достичь конечной прочности цементов заводского изготовления, не рассматривали.

Изобретение определяет все источники сульфата кальция по уровню их дегидратации и по количеству молекулярной воды, оставшейся в результате нагревания при дегидратации и измельчении. Уровень нагрева находится в диапазоне низких температур, но его тоже следует определять наряду с молекулярной водой. Фактически дигидраты начинаются с 2,0 молекулярной воды, и их диапазон доходит до 1,20-1,00. Этот диапазон авторы обозначили как диапазон моногидрата, который также является эффективной фазой для удовлетворения потребности клинкера в сульфате кальция. Ниже этого диапазона определяют полугидраты. Авторы также указывают полугидраты с их молекулярной водой. Аналогично дигидратам существует также много промежуточных фаз полугидратов. Эффективный диапазон их содержания для цементов обычно составляет 0,70-0,90.

По ценовым и/или экологическим соображениям может быть предпочтительным включение более высоких процентных содержаний гипса в клинкер. Цементы согласно изобретению допускают это. Возможно и более высокое содержание, аналогичное содержанию во многих заводских цементах, примерно 5%, но с очень небольшим понижением ранней прочности. Кроме того, возможно включение природных ангидритов в долю сульфатов кальция, как в некоторых образцах, приведенных далее: при 3,5% дигидра-

та+0,75 природного ангидрита - 24 МПа на 1-й день, 28 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  4,25%); при 3,25% дигидрата+1,5 природного ангидрита - 21 МПа на 1-й день, 27 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  4,75%); при 3,3% дигидрата+1,3 природного ангидрита - 21 МПа на 1-й день, 26 МПа на 2-й день. Включение фаз полугидрата дает другие возможности, например 0,75% полугидратов с 0,70 молекулярной воды+2,45% дигидрата+1,65% природного ангидрита - 21 МПа на 1-й день, 30 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  4,85%); 0,75% полугидратов с 0,80 молекулярной воды+2,35% дигидрата+1,95% природного ангидрита - 22 МПа на 1-й день, 30,5 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  5,05%). Использование полугидратов согласно изобретению в качестве основного источника  $\text{CaSO}_4$  с природными ангидритами также дает хорошие результаты: 3,2% полугидратов с 0,70 молекулярной воды+0,9% природных ангидритов дает 21 МПа на 1-й день и 29 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  4,1%). Можно получать и намного лучшие варианты. Кроме природных ангидритов хороший результат дают также ангидриты, обработанные высоким нагревом. Это продукты, кальцинированные при 450-500°C и 850-1000°C, и их варианты, обработанные квасцами, бурой и др. для получения цемента Кина, цементов Мартин и т.п. В ходе изобретения обнаружили, что при использовании этих продуктов самих по себе или в комбинации с другими источниками сульфата кальция получают цементы с очень высокой ранней прочностью. Например, 3,5% дигидрата+0,75% кальцинированного при 450-550°C ангидрита дает 20,5 МПа на 1-й день и 28 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  4,25%); 3,35% дигидрата+1% такого же ангидрита дает 24 МПа на 1-й день и 30 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  4,35%). Возможны и более высокие включения сульфата кальция, например 3% дигидрата+2% кальцинированного ангидрита дает 29,5 МПа на 2-й день ( $\Sigma$  5,0%). Использование только того же ангидрита в количестве 5% дает прочность 30,5 МПа на 2-й день. При включении предлагаемых изобретением полугидратов или моногидратов можно получать разные ранние прочности цементов. Все упомянутые до сих пор цементы согласно изобретению либо достигают конечных прочностей, по меньшей мере таких же как и заводские цементы, получаемые при использовании того же класса клинкера, либо конечные прочности, превосходящие во много раз, а в некоторых случаях чуть ниже. Иными словами, изобретение обеспечивает значительно более высокие ранние прочности, а также высокие конечные прочности. Наряду с этим изобретение также предлагает способы включения в клинкер более высоких содержаний сульфата кальция.

Что касается содержания сульфата кальция, то ангидрит содержит на 26,5% больше  $\text{CaSO}_4$  по сравнению с дигидратом и при использовании последнего считают оптимальным включение 3,75% источника гипсового камня с 7% примесей, что означает 2,48%  $\text{CaSO}_4$ , и в крайнем случае тот же источник, но в виде кальцинированного ангидрита, включают в количестве 5%, что означает 4,65%  $\text{CaSO}_4$ . Включение  $\text{CaSO}_4$  может быть удвоено. Параллельно проводится проверка содержания  $\text{SO}_3$ , и оно колеблется в пределах 1,15-2,46%, то есть разница может быть в два раза. Изобретение подтверждает, что количество включения  $\text{SO}_3$  не является главным фактором для определения общего уровня  $\text{SO}_3$ , содержащегося в клинкере. В качестве главного фактора управления схватыванием принимают самое низкое содержание, поскольку оно обеспечивает самую высокую раннюю прочность, и этот уровень ниже, чем обычно принятый. Не такие, но очень близкие высокие ранние прочности при сжатии можно получить при включении удвоенного количества  $\text{SO}_3$ . В результате можно сказать, что не существует точной взаимосвязи между уровнем  $\text{SO}_3$  и нарастанием ранней прочности. Существующие сведения о том, что содержание  $\text{SO}_3$  должно составлять 0,6 от молекулярной массы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в общем остаются необоснованными. Также недостаточными остаются объяснения взаимосвязи растворимость-реакционная способность. Изобретение подтверждает, что основного эффекта добиваются при выборе фаз сульфатов кальция при осуществлении процесса гидратации цемента, то есть изобретение определяет и объясняет причины активности источников сульфата кальция. Похоже, что сведения, основанные на преобладающей отраслевой практике, следует пересмотреть. Также очевидно, что значительные уменьшения уровней  $\text{SO}_3$  также не имеют обоснований. Основным фактором для управления схватыванием является не вопрос регулирования  $\text{SO}_3$ , а управление характером промежуточной фазы гипсового камня для достижения самой высокой реакционной способности, которая определяется прочностью при сжатии, обеспечиваемой такой фазой.

При рассмотрении вопроса о включении в клинкер других составляющих прежде всего уделяют внимание тонкоизмельченным известковым (кальцитовым) минералам (карбонатам кальция) в количестве 5%. Их влияние, как таковое, на прочность при сжатии также было протестировано на цементах согласно изобретению путем использования (-) 10 мкм кальцита в количестве 3-5%, которое сочли соответствующим. При использовании 4%, то есть путем введения 4% в цементы согласно изобретению, и используя 3,75% обезвоженного цемента согласно изобретению, обнаружили, что существующие прочности при сжатии еще больше улучшились - цементы стали еще на 5% прочнее в 1-й день, на 3% на 2-й день, на 3% на 4-й день и на 5-8% на 28-й день. С другой стороны, поскольку это имеет корректирующее влияние на негативные экологические и ценовые условия, сочли это чистым выигрышем. Для включений, превышающих 6%, положительный эффект начинает явно снижаться. Для цементов, включающих меньше ангидритов, чем дигидратов сульфата кальция согласно изобретению, результаты были аналогичными. Но когда в долю сульфатов кальция включили полугидраты, обнаружилось другое. При введении в дигидрат 10% полугидратов с 0,80 молекулярной воды прочности при сжатии снижались. При введении микронизированного кальцита снижение прочности становилось более явным. Или, в составе це-

мента, содержащего в сульфате кальция 0,90% полугидрата 0,80+2,0% дигидрата+2,4% природного ангидрита, при введении 4% аналогичного заполнителя прочность в 1-й день снижается с 21,0 МПа до 19,7 МПа и на 2-й день прочность с 27 МПа снижается до 26,5 МПа. Включение ангидрита немного замедляет эту отрицательную тенденцию. Это интересное и важное обстоятельство, поскольку заметили, что включение полугидрата много не дает, заметили также, что добавление к нему тонкоизмельченного (-10 мкм) карбоната кальция вызывает реакцию во время гидратации. Вероятной причиной является то, что он вызывает увеличение концентрации гидроксида кальция в цементном тесте, его отделение от раствора и оседание. Хотя тот же эффект превалирует с тенденцией к уменьшению при некотором увеличении содержания полугидрата, этот уменьшающийся негативный эффект можно было бы объяснить тем, что чрезмерное загрузка сульфата кальция становится способной в какой-то мере стабилизировать и управлять. Эти выводы могли бы найти применение в отраслевой практике, когда, как правило, используют полугидрат наряду с 5% тонкоизмельченного известняка. Включение ангидритов уменьшает этот отрицательный эффект. Все эксперименты, упомянутые до сих пор, осуществляли с использованием клинкера разных заводов, и хотя величины отличались, очевидно, что для всех случаев применения изобретения нарастание ранних прочностей при сжатии было явно больше.

Цементы, получаемые согласно изобретению, достигают своей очень высокой ранней прочности при сжатии в условиях умеренной температуры гидратации, расширения и усадки. Начало и конец схватывания находятся в пределах, нормальных для известных цементах. В цементах, где уровень  $SO_3$  ниже, чем в известных цементах, расширения вполне вписываются в установленные пределы. Хотя при введении критически уменьшенного количества  $SO_3$  ожидаемое по имеющимся сведениям большое и критическое расширение не происходит, и это важное преимущество. На самом деле стандарты ограничивают максимальное содержание  $SO_3$ . Все влияния, оказываемые введением активаторов, добавок, снижающих водопотребность, химических добавок, пуццоланов, заполнителей и т.п., проверяли на цементах, предлагаемых изобретением, и, как и предполагали, никакого дополнительного влияния, кроме уже известного, на цементы не зафиксировали. Одновременно изучали влияние размера частиц цемента. Исследовали влияние на прочность очень мелких частиц совместно измельченного гипса и констатировали, что наиболее тонко измельченные частицы такого гипса по сравнению с частицами гипса, измельченными отдельно от цемента, дают более высокие прочности. Таким образом, изобретение устраняет еще один пробел в существующей информации. При более тонком измельчении клинкеров получают результаты, аналогичные тем, которые проявляют известные цементы, и получают более высокие прочности. Потребность в воде новых цементах была ниже, чем у цементов заводских марок. Это также помогает снизить пористость и повысить прочность.

С промышленной точки зрения ясно, что описываемые цели и способы можно осуществлять, используя известные промышленные технологии. Первое необходимое условие - температура термообработки не должна быть высокой, чтобы не вызвать быстрой или излишней дегидратации гипсового камня. Можно использовать многие типы процессов нагревания, в том числе скоростной нагрев. Для соответствующего нагревания предпочтительно, чтобы частицы имели равномерный размер, то есть в смеси не должны быть перемешаны очень большие и очень маленькие частицы. Измельченные и охлажденные источники гипса можно смешивать с охлажденным клинкером, используя любой из способов дозирования, взвешивания, механического смешивания. Перемешивание можно осуществлять в специальных мельницах, не создающих чрезмерного тепла. Но при таком выборе следует сознавать, что размер частиц гипса должен быть гораздо более тонким для образования наиболее тонко измельченной части цементной смеси. Если размер частиц важен, то необходимо осуществлять отдельное измельчение. Даже гипсовый камень следует измельчать отдельно, и измельчение следует организовать так, чтобы не вызвать слишком быстрой дегидратации. Поскольку гипсовая часть в цементе составляет 3-6%, то нет необходимости в мельницах большого размера. Экономичные операции можно организовать таким образом, чтобы получать гипс, необходимый в измельченной форме, в специализированных установках и в охлажденной форме. Также можно применять совместное измельчение, при котором клинкеры достаточно охлаждены. Клинкеры и доли сульфата кальция (гипса) можно поставлять в виде двух компонентов для смешивания на заводах товарной бетонной смеси. В результате этого можно разработать ряд наиболее гибких вариантов для выбора наиболее подходящего.

Изобретение дает возможность практически решить вопрос смешивания частиц на основании своей практики всего лишь путем объяснения, пересмотра предыдущей практики. Проектирование и расчеты упрощаются и с ними легко справляться. Кроме того, выводы изобретения объясняют структуры, фазы и поведение сульфатов кальция, и становится легче использовать их в отраслях или назначениях, отличных от цементной промышленности, путем использования решений на основании главных выводов изобретения.

В другом аспекте изобретение предлагает использовать новые предложенные источники сульфата кальция для другой цели: упрочнения вяжущих пуццолан-негашеная известь. У авторов данного изобретения есть еще одно изобретение, относящееся к непосредственному использованию негашеной извести в большей пропорции с пуццоланом (пуццоланами) для получения экономичных и экологически безопасных пуццолано-известковых вяжущих, которые дают в результате ранние прочности, которые факти-

чески можно использовать для различных целей, и конечные прочности, которые будут достаточны для многих применений, не требующих конструкционной прочности, например для строительных растворов, заполнителей, малоэтажных простых зданий, изготовления блоков, тощего бетона и т.п. Ранней прочностью вполне достаточно. Это вяжущие с высоким содержанием пуццолана (пуццоланов). Очень типичным примером является следующий: 76,5+22% негашеной извести+1,5% предложенного изобретением нового сульфата кальция, включающего 87% полугидрата и содержащего 0,80 молекулярной воды. Получают прочности 10,7 МПа на 7-й день и 15,3 МПа на 28-й день. Другой вариант - при 0,90 молекулярной воды достигают 12,1 МПа на 7-й день и 17 МПа на 28-й день. При использовании расширителя/разбавителя воды поликарбоксилатного типа получают прочность 14,2 МПа на 7-й день и 23,5 МПа на 28-й день. Применение активатора, NAOH, на 28-й день дает прочность 25 МПа. Это очень высокие показатели, достаточные для того, что сделать продукт пригодным для рынка. Можно вспомнить, что 30 лет назад большинство строительных работ осуществляли, применяя бетоны с прочностью 22,5 МПа. Программа ООН по населенным пунктам (ООН-ХАБИТАТ) констатирует, что 50-60% работ, при которых используются портландцементы, не требуют конструкционной прочности, обеспечиваемой этими цементами, и это при том, что одна только промышленность, производящая портландцемент, ответственна за 7-8% мировых выбросов CO<sub>2</sub>. Следует отметить, что новые сульфаты кальция можно применять для многих цементов, содержащих пуццолан-гашеную известь/пуццолан-известняк, во многих и разнообразных составах.

Другое применение предложенных изобретением сульфатов кальция относится к сульфатно-кальциевым вяжущим. Их можно использовать для любых работ, при которых применяют имеющиеся на рынке полугидраты. Применяемые сульфаты кальция содержат больше полугидратов, начиная с моногидратов. Их отличие от рыночных заключается в том, что для их гидратации требуется больше воды, в силу того, что они имеют более агрессивный характер (быстрое схватывание - высокотемпературная обработка). Это обуславливает большее использование воды при изготовлении большего количества продукции. Пористость увеличивает объем продукта и будет использоваться меньшее количество продуктов на основе сульфата кальция. Это долговечные и прочные продукты наподобие рыночных полугидратов. Путем включения соответствующих добавок-разбавителей воды для уменьшения пористости и повышения плотности можно получать необычные продукты. Кроме того, поскольку эти продукты не обезвожены до содержания молекулярной воды 0,5-0,55, как в рыночных продуктах, то очевидно, что для такого же количества продукта понадобится меньше энергии и меньше сырьевого материала понадобится для такого же объема. Если говорить о продуктах, дегидратированных при 170°C до той же степени дегидратации, то они не так эффективны. Применяемые новые продукты гораздо прочнее. Ими можно частично или полностью заменять альфа-гипс и высокообжиговые дегидратированные ангидриты II типа. С помощью этих новых сульфатно-кальциевых вяжущих во всех случаях применения, которые можно осуществлять с помощью известных сульфатов кальция (литье, листы, выравнивание шаблоном, штукатурка и т.п.). Все известные технологии производства можно также применять к новым продуктам.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ повышения ранней прочности цемента, который включает этапы: дегидратацию гипса при температуре в диапазоне 90-140°C, дегидратацию гипса до тех пор, пока содержание полугидрата в гипсе не станет менее 35% или более 60%, добавление дегидратированного гипсового материала к измельченным клинкерным цементам.
2. Способ повышения ранней прочности пуццолановой извести, что содержит цемент, который включает этапы: дегидратацию гипса при температуре в диапазоне 90-140°C, дегидратацию гипса до тех пор, пока содержание полугидрата в гипсе не станет менее 35% или более 60%, добавление дегидратированного гипсового материала к измельченной смеси пуццолана, извести и клинкера.
3. Способ по п.1 или 2, в котором температура находится в диапазоне 105-135°C.
4. Способ по п.1 или 2, в котором температура находится в диапазоне 90-120°C.
5. Способ по п.1 или 2, в котором гипс измельчают в порошок перед дегидратацией.
6. Способ по п.1, в котором гипс смешивают с охлажденным измельченным клинкером.
7. Способ по п.2, в котором гипс смешивают с охлажденной смесью пуццолана, извести и клинкера.
8. Способ по п.1 или 2, в котором содержание полугидрата в дегидратированном гипсе составляет от 21 до 35%.

