

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036120**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.09.30

(51) Int. Cl. **C04B 28/02 (2006.01)**
C04B 40/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201790176

(22) Дата подачи заявки
2015.08.03

(54) **КАРБЕНИЗИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ И СПОСОБЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

(31) **62/032,862**

(56) **WO-A2-2012122031**
CN-A-101139182
WO-A1-2006008242

(32) **2014.08.04**

(33) **US**

(43) **2017.06.30**

(86) **PCT/US2015/043452**

(87) **WO 2016/022485 2016.02.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СОЛИДИА ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.
(US)

(72) Изобретатель:
Атакан Вахит, Куинн Шон, Саху
Садананда, Равикумар Дипак,
Декристофаро Николас (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение предлагает новые карбенизируемые композиции на основе силиката кальция и карбенизируемые фазы силиката кальция, которые изготавливаются из широкодоступных, недорогих исходных материалов посредством способа, подходящего для крупномасштабного производства. Способ согласно изобретению является универсальным в отношении оборудования и требований производства и легко адаптируемым к производственному оборудованию для обычного цемента. Изобретение предлагает исключительную возможность необратимо и безопасно связывать CO₂.

B1

036120

036120
B1

Притязания на приоритет и родственные патентные заявки

Данная заявка притязает на преимущество приоритета предварительной заявки США с серийным номером 62/032862, поданной 4 августа 2014, полное содержание которой полностью включено в данный документ в качестве ссылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение в основном относится к композициям на основе силиката кальция. Конкретнее, изобретение относится к новым карбонизируемым композициям и фазам на основе силиката кальция, а также способам их изготовления и использования. Такие композиции и фазы на основе силиката кальция являются подходящими для использования в качестве негидравлического цемента, который твердеет в результате процесса карбонизации. Они могут применяться во множестве бетонных элементов в инфраструктурной, строительной отраслях, отраслях дорожного строительства и ландшафтной архитектуры.

Уровень техники изобретения

Бетон является наиболее потребляемым искусственным материалом в мире. Обычный бетон изготавливают путем смешивания портландцемента, воды и заполнителей, таких как песок и щебень. Портландцемент представляет собой синтетический материал, изготавливаемый путем обжига смеси известковой муки и глины или материалов со схожим составом во вращающейся печи при температуре спекания, составляющей 1450°C. Изготовление портландцемента является не только энергоемким процессом, но и процессом, при котором высвобождаются значительные количества парникового газа (CO₂). На цементную отрасль приходится приблизительно 5% мировых антропогенных выбросов CO₂. Более 60% этого CO₂ образуется в результате химического разложения или прокаливания известняка.

Прилагались все более активные усилия для снижения суммарных выбросов CO₂ в цементной отрасли. Согласно предложению Международного энергетического агентства в цементной отрасли необходимо снизить относящиеся к ней выбросы CO₂ с 2,0 Гт в 2007 г. до 1,55 Гт к 2050 г. Это представляет собой чрезвычайно трудную задачу, поскольку в течение того же самого периода планируется увеличить производство цемента с 2,6 до 4,4 Гт.

Чтобы справиться с этой сложной задачей, требуется принципиально новый подход к производству цемента, который в значительной степени снизит энергоемкость технологического процесса и выбросы CO₂ цементного завода. В идеальном случае новый подход предпочтительно предлагает возможность необратимо и безопасно связывать CO₂ и при этом является адаптируемым и универсальным в отношении оборудования и требований производства, что позволяет изготовителям обычного цемента легко перейти на новую технологию.

Сущность изобретения

Композиции на основе силиката кальция согласно изобретению обеспечивают основание для принципиально нового подхода к производству цемента, который в значительной степени снижает энергоемкость технологического процесса и выбросы CO₂. Раскрытые карбонизируемые композиции на основе силиката кальция изготавливаются из широкодоступных недорогих исходных материалов посредством способа, подходящего для крупномасштабного производства. Способ согласно изобретению является универсальным в отношении оборудования и требований производства и легко адаптируемым к производственному оборудованию для обычного цемента. Уникальный подход также предлагает исключительную возможность необратимо и безопасно связывать CO₂.

Данные композиции на основе силиката кальция могут использоваться во многих областях применения бетона, таких как строительство, дорожные покрытия и ландшафтная архитектура, а также инфраструктура, при пониженной потребности в оборудовании, улучшенном энергопотреблении и более приемлемыми выбросами в пересчете на углекислый газ.

В одном из аспектов изобретение в основном относится к композициям на основе силиката кальция и их химии. Композиция включает различные силикаты кальция. Мольное отношение элемента Ca к элементу Si в композиции составляет от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,2. Композиции могут также включать оксиды металлов Al, Fe, Mg, составляющие приблизительно 30% или менее от суммарной массы оксидов. Композиция на основе силиката кальция содержит смесь дискретных фаз силиката кальция, выбираемых из одной или более из CS (воластонит или псевдоволластонит), C₃S₂ (ранкинит), C₂S (белит или ларнит, или бредигит) и аморфную фазу на основе силиката кальция, составляющую приблизительно 30% или более от суммарного количества фаз. Аморфная фаза может дополнительно включать ионы Al, Fe и Mg, а также другие примесные или следовые ионы, присутствующие в исходных материалах. Каждая из этих фаз силиката кальция является подходящей для карбонизации CO₂.

Композиции на основе силиката кальция могут также включать небольшие количества остаточных CaO (известь) и SiO₂ (диоксид кремния).

Композиция на основе силиката кальция может также включать небольшие количества C₃S (алит, Ca₃SiO₅).

Фаза C₂S, присутствующая в композиции на основе силиката кальция, может существовать в виде (Ca₇Mg(SiO₄)₄) (бредигит) или в виде любого полиморфа из α-Ca₂SiO₄, β-Ca₂SiO₄ или γ-Ca₂SiO₄, или их комбинации.

Композиции на основе силиката кальция могут также включать некоторые количества инертных

фаз (т.е. некарбонизируемых при стандартных условиях карбонизации), таких как минералы мелилитового типа (мелилит, или геленит, или акерманит) с общей формулой $(Ca,Na,K)_2[Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al,Si]_3O_7$ и минералы ферритового типа (феррит или браунмиллерит или C_4AF) с общей формулой $Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$.

Композиция на основе силиката кальция является подходящей для карбонизации CO_2 при температуре от приблизительно $30^\circ C$ до приблизительно $90^\circ C$ с образованием $CaCO_3$ при показателе прироста массы, составляющем приблизительно 10% или более.

В другом аспекте изобретение в основном относится к карбонизируемой композиции на основе силиката кальция в порошковой форме, имеющей средний размер частиц (d_{50}) от приблизительно 8 мкм до приблизительно 25 мкм, при этом 10% частиц (d_{10}) имеют размер менее чем от приблизительно 0,1 мкм до приблизительно 3 мкм, а 90% частиц (d_{90}) имеют размер более чем от приблизительно 35 мкм до приблизительно 100 мкм.

В еще одном аспекте изобретение в основном относится к карбонизированному материалу, который получают из раскрытой в данном документе композиции на основе силиката кальция.

Краткое описание чертежей

Задачи и признаки изобретения могут быть лучше поняты со ссылкой на описанные ниже чертежи и формулу изобретения. Чертежи не обязательно должны быть выполнены в масштабе, вместо этого акцент в основном делается на иллюстрацию принципов изобретения. В чертежах одинаковые цифры используются для обозначения одинаковых элементов для различных видов.

Фиг. 1 представляет собой фазовую диаграмму температура-давление, показывающую фазы, присутствующие в обратимой реакции $CaCO_3 + SiO_2 \leftrightarrow CaSiO_3$ (силикат кальция) + CO_2 ;

фиг. 2 - фазовую диаграмму температура-давление, показывающую фазы, присутствующие в обратимой реакции $3CaCO_3 + 2CaSiO_3 \leftrightarrow 2CaSiO_4 + CaCO_3 + CO_2$;

фиг. 3 - фазовую диаграмму системы $CaO-SiO_2-CO_2$ при давлении 100 МПа;

фиг. 4 - фазовую диаграмму температура-давление, показывающую фазы, присутствующие в обратимой реакции $MgO + CO_2 \leftrightarrow MgCO_3$;

фиг. 5 - фазовую диаграмму температура-давление, показывающую кривые равновесия для обратимой реакции $MgO + CO_2 \leftrightarrow MgCO_3$ в зависимости от относительного содержания CO_2 в инертном газе;

фиг. 6 - фазовую диаграмму температура-состав, на которой показаны области устойчивости для различных фаз в системе $CaCO_3-MgCO_3$;

фиг. 7 - тетраэдрическую диаграмму, на которой представлены фазовые соотношения между соединениями CaO , MgO , SiO_2 и CO_2 и показана область недостатка CO_2 под плоскостями (заштрихованными) $Cc-Di-Wo$ и $Cc-Wo-Mo$, где Cc обозначает кальцит, Wo обозначает волластонит, $Ак$ обозначает акерманит, Di обозначает диопсид и Mo обозначает монтичеллит;

фиг. 8 - фазовую диаграмму температура-давление, на которой представлены фазовые соотношения между соединениями CaO , MgO , SiO_2 и CO_2 , при этом одновариантные кривые выходят из четверной инвариантной точки, включающей фазы кальцита (Cc), диопсида (Di), форстерита (Fo), монтичеллита (Mo), акерманита ($Ак$) и CO_2 . Вставка представляет собой фазовую диаграмму для трехкомпонентных систем, состоящих из $CaCO_3$, MgO и SiO_2 ;

фиг. 9 - схему камеры твердения композиционного материала в присутствии CO_2 , которая обеспечивает увлажнение согласно принципам изобретения;

фиг. 10 - схему камеры твердения с множеством способов контроля влажности, а также возможностью управления расходом и пополнения CO_2 , используя регулирование постоянного расхода или давления, в которой при этом можно регулировать температуру согласно принципам изобретения;

на фиг. 11 показаны приводимые в качестве примера результаты в отношении прироста массы для минерального волластонита NYAD 400 после реакции с CO_2 при $60^\circ C$;

на фиг. 12 - приводимые в качестве примера результаты в отношении прироста массы для некоторых полученных с использованием вращающейся печи образцов материала после реакция с CO_2 при $60^\circ C$. Прирост массы при 0 ч показывает прирост массы после смачивания порошка в результате гидратации свободной извести;

на фиг. 13a - приводимые в качестве примера результаты в отношении данных рентгенографии и кристаллографических пиков, используемых для обработки методом Ритвельда, в случае образца цемента 12;

на фиг. 13b - приводимые в качестве примера результаты, относящиеся к данным рентгенографии и кристаллографическим пикам, используемым для обработки методом Ритвельда, в случае образца цемента 12 после карбонизации в течении 20 ч при $60^\circ C$;

на фиг. 14 - приводимые в качестве примера результаты, относящиеся к рентгенограмме и соответствующим кристаллографическим пикам фаз силиката кальция, полученных из химических веществ высокой степени чистоты в камерной печи;

на фиг. 15a - приводимые в качестве примера результаты, относящиеся к рентгенограмме кремнистого известняка, прокаленного при $1000^\circ C$;

на фиг. 15b - приводимые в качестве примера результаты, относящиеся к рентгенограмме кремни-

стого известняка, прокаленного при 1100°C;

на фиг. 15с - приводимые в качестве примера результаты, относящиеся к рентгенограмме кремнистого известняка, прокаленного при 1200°C;

на фиг. 16 - приводимые в качестве примера результаты, относящиеся к синтетическому высоко-температурному волластонитовому цементу. Рентгенограмма показывает, что материал в основном имеет аморфную структуру;

на фиг. 17 - приводимые в качестве примера результаты, относящиеся к рентгенодифракционному спектру синтетического волластонитового стекла (нижний) и того же самого образца после твердения в присутствии CO₂ при 60°C (верхний);

на фиг. 18 - приводимый в качестве примера гранулометрический состав измельченной на струйной мельнице иллюстративной цементной композиции (SC-C2);

на фиг. 19 - приводимый в качестве примера гранулометрический состав измельченной на струйной мельнице+измельченной в шаровой мельнице иллюстративной цементной композиции (SC-C2a);

на фиг. 20 - приводимые в качестве примера данные по подвижности цементных растворов SC-C2 и SC-C2a с отношением воды к связующему веществу, составляющим 0,375, при этом (а) SC-C2 (b) SC-C2a;

на фиг. 21 демонстрируется прочность на сжатие для цилиндров 102 мм×203 мм при различных условиях для бетонных смесей, изготовленных с использованием SC-C2 (верхняя гистограмма) и SC-C2a (нижняя гистограмма). (Каждое из значений для образцов в сухом виде и после пропитки в течение 24 ч является средним для 5 образцов, а испытание после вакуумной пропитки проводилось с 3 цилиндрами);

на фиг. 22 показан полученный в шаровой мельнице замкнутого цикла измельченный клинкерный цемент с относительно узким диапазоном распределения;

на фиг. 23 - клинкер, измельченный с получением широкого распределения по размерам частиц при уменьшенном среднем размере частиц по сравнению с получаемым в промышленном масштабе измельченным порошком;

на фиг. 24 - клинкер, измельченный с получением широкого распределения по размерам частиц при увеличенном среднем размере частиц по сравнению с получаемым в промышленном масштабе измельченным порошком;

на фиг. 25 - получаемый в промышленном масштабе измельченный цемент (синяя кривая) при сравнении с аналогичными широкими диапазонами распределения для образцов, измельченных до более крупного и более мелкого средних размеров частиц.

Подробное описание изобретения

Изобретение предлагает новые карбонизируемые композиции на основе силиката кальция, являющиеся принципиально новой заменой обычному цементу. Такие материалы можно получать и использовать при значительно меньших показателях энергоемкости технологического процесса и выбросов CO₂. Раскрытые карбонизируемые композиции на основе силиката кальция изготавливаются из широкодоступных недорогих исходных материалов посредством способа, подходящего для крупномасштабного производства и имеющего гибкие требования в отношении оборудования и производственного процесса. Этот уникальный подход также дополняется значительной эффективностью в отношении необратимого и безопасного связывания CO₂. Изобретение может принести пользу в широком спектре областей применения: от строительства, дорожных покрытий и ландшафтной архитектуры до инфраструктуры и транспортировки, за счет улучшенного энергопотребления и более приемлемого уровня выбросов в пересчете на углекислый газ.

В одном из аспектов изобретение в основном относится к композициям на основе силиката кальция и их химии. Композиция включает различные силикаты кальция. Мольное отношение элемента Са к элементу Si в композиции составляет от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,2. Композиция состоит из смеси дискретных кристаллических фаз силиката кальция, выбираемых из одной или более из CS (волластонит или псевдоволластонит), C₃S₂ (ранкинит) и C₂S (белит или ларнит, или бредигит), приблизительно на 30% или более по массе от суммарного количества фаз. Композиции силиката кальция отличаются тем, что содержат приблизительно 30% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg от суммарной массы оксидов подходят для карбонизации с использованием CO₂ при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 90°C с образованием CaCO₃ при показателе прироста массы, составляющем приблизительно 10% или более.

Композиции на основе силиката кальция могут содержать аморфные (некристаллические) фазы силиката кальция помимо описанных выше кристаллических фаз. Аморфная фаза может дополнительно включать ионы Al, Fe и Mg, а также другие примесные ионы, присутствующие в исходных материалах.

Каждая из указанных кристаллических и аморфных фаз силиката кальция является подходящей для карбонизации с использованием CO₂.

Композиции на основе силиката кальция также могут включать небольшие количества остаточных СаО (известь) и SiO₂ (диоксид кремния).

Композиция на основе силиката кальция также может включать небольшие количества C₃S (алит, Ca₃SiO₅).

Фаза C₂S, присутствующая в композиции на основе силиката кальция, может существовать в виде

любого полиморфа из α -Ca₂CO₃, β -Ca₂CO₃ или γ -Ca₂CO₃ или их комбинации.

Композиции на основе силиката кальция могут также включать некоторые количества инертных фаз, таких как минералы мелилитового типа (мелилит, или геленит, или акерманит) с общей формулой (Ca,Na,K)₂[(Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Al,Si)₃O₇] и минералы ферритового типа (феррит или браунмиллерит, или C4AF) с общей формулой Ca₂(Al,Fe³⁺)₂O₅. В некоторых вариантах осуществления композиция на основе силиката кальция состоит только из аморфных фаз. В некоторых вариантах осуществления силикат кальция состоит только из кристаллических фаз. В некоторых вариантах осуществления некоторая часть композиции на основе силиката кальция существует в виде аморфной фазы, а некоторая часть существует в виде кристаллической фазы.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления мольное отношение элемента Ca к элементу Si в композиции на основе силиката кальция составляет от приблизительно 0,80 до приблизительно 1,20. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления мольное отношение Ca к Si в композиции составляет от приблизительно 0,85 до приблизительно 1,15. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления мольное отношение Ca к Si в композиции составляет от приблизительно 0,90 до приблизительно 1,10. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления мольное отношение Ca к Si в композиции составляет от приблизительно 0,95 до приблизительно 1,05. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления мольное отношение Ca к Si в композиции составляет от приблизительно 0,98 до приблизительно 1,02. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления мольное отношение Ca к Si в композиции составляет от приблизительно 0,99 до приблизительно 1,01.

Как правило, содержание оксидов металлов Al, Fe и Mg в композиции на основе силиката кальция регулируют таким образом, чтобы оно составляло менее приблизительно 30%. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиция содержит оксиды металлов Al, Fe и Mg в количестве приблизительно 20% или менее от суммарной массы оксидов. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиция содержит оксиды металлов Al, Fe и Mg в количестве приблизительно 15% или менее от суммарной массы оксидов. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиция содержит оксиды металлов Al, Fe и Mg в количестве приблизительно 12% или менее от суммарной массы оксидов. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиция содержит оксиды металлов Al, Fe и Mg в количестве приблизительно 10% или менее от суммарной массы оксидов. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиция содержит оксиды металлов Al, Fe и Mg в количестве приблизительно 5% или менее от суммарной массы оксидов.

Каждая из этих фаз силиката кальция является подходящей для карбонизации с использованием CO₂. В дальнейшем дискретные фазы силиката кальция, которые являются подходящими для карбонизации, будут называться реакционноспособными фазами.

Реакционноспособные фазы могут присутствовать в композиции в любом подходящем количестве. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы присутствуют в количестве приблизительно 50% или более по массе. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы присутствуют в количестве приблизительно 60% или более по массе. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы присутствуют в количестве приблизительно 70% или более по массе. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы присутствуют в количестве приблизительно 80% или более по массе. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы присутствуют в количестве приблизительно 90% или более по массе. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы присутствуют в количестве приблизительно 95% или более по массе.

На различные реакционноспособные фазы могут приходиться любые подходящие доли от суммарного количества реакционноспособных фаз. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы CS присутствуют в количестве от приблизительно 10 до приблизительно 60 мас.% (например, от приблизительно 15 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 35 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 40 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 50 мас.%, от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 40 мас.%, от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 30 мас.%, от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 25 мас.%, от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 20 мас.%); C₃S₂ в количестве приблизительно от 5 до 50 мас.% (например, приблизительно от 10 до 50 мас.%, приблизительно от 15 до 50 мас.%, приблизительно от 20 до 50 мас.%, приблизительно от 30 до 50 мас.%, приблизительно от 40 до 50 мас.%, приблизительно от 5 до 40 мас.%, приблизительно от 5 до 30 мас.%, приблизительно от 5 до 25 мас.%, приблизительно от 5 до 20 мас.%, приблизительно от 5 до 15 мас.%); и C₂S в количестве приблизительно от 5 до 60 мас.% (например, от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 35 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 40 мас.% до приблизительно 60 мас.%, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 50

мас.%, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 40 мас.%, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 30 мас.%, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 25 мас.%, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 20 мас.%, от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 20 мас.%), а С в количестве приблизительно от 0 до 3 мас.% (например, 0, 1 мас.% или менее, 2 мас.% или менее, 3 мас.% или менее, приблизительно от 1 до 2 мас.%, приблизительно от 1 до 3 мас.%, приблизительно от 2 до 3 мас.%).

В некоторых вариантах осуществления реакционноспособные фазы содержат аморфную фазу на основе силиката кальция, например, в количестве приблизительно 40% или более (например, приблизительно 45% или более, приблизительно 50% или более, приблизительно 55% или более, приблизительно 60% или более, приблизительно 65% или более, приблизительно 70% или более, приблизительно 75% или более, приблизительно 80% или более, приблизительно 85% или более, приблизительно 90% или более, приблизительно 95% или более) от суммарной массы фаз. Следует отметить, что аморфная фаза может дополнительно включать примесные ионы, присутствующие в исходных материалах.

Композиции на основе силиката кальция согласно изобретению являются подходящими для карбонизации с использованием CO_2 . В частности, композиция на основе силиката кальция является подходящей для карбонизации с использованием CO_2 при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 90°C с образованием CaCO_3 при показателе прироста массы, составляющем приблизительно 20% или более. Прирост массы отражает суммарную массу связанного CO_2 в карбонизированных продуктах. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиция является подходящей для карбонизации с использованием CO_2 при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 90°C (например, от приблизительно 40°C до приблизительно 90°C, от приблизительно 50°C до приблизительно 90°C, от приблизительно 60°C до приблизительно 90°C, от приблизительно 30°C до приблизительно 80°C, от приблизительно 30°C до приблизительно 70°C, от приблизительно 30°C до приблизительно 60°C, от приблизительно 40°C до приблизительно 80°C, от приблизительно 40°C до приблизительно 70°C, от приблизительно 40°C до приблизительно 60°C) с образованием CaCO_3 при показателе прироста массы, составляющем 10% или более (например, 15% или более, 20% или более, 25% или более, 30% или более).

В другом аспекте изобретение в основном относится к карбонизированному материалу, который получают из раскрытой в данном документе композиции на основе силиката кальция.

В еще одном аспекте изобретение в основном относится к карбонизируемой композиции на основе силиката кальция в порошковой форме, имеющей средний размер частиц (d_{50}) от приблизительно 8 мкм до приблизительно 25 мкм, при этом 10% частиц (d_{10}) имеют размер менее чем от приблизительно 0,1 мкм до приблизительно 3 мкм, а 90% частиц (d_{90}) имеют размер более чем от приблизительно 35 мкм до приблизительно 100 мкм.

В некоторых вариантах осуществления отношение $d_{90}:d_{10}$ выбирают таким образом, чтобы обеспечить улучшенную подвижность порошка или пониженную потребность в воде для отливки. В некоторых вариантах осуществления отношение $d_{50}:d_{10}$ выбирают таким образом, чтобы обеспечить улучшенную реакционную способность, улучшенную удобоукладываемость или пониженную потребность в воде для отливки. В некоторых вариантах осуществления отношение $d_{90}:d_{50}$ выбирают таким образом, чтобы обеспечить улучшенную реакционную способность, улучшенную удобоукладываемость или пониженную потребность в воде для отливки.

В качестве предшественника связующих элементов может использоваться любая подходящая композиция на основе силиката кальция. В данном контексте термин "композиция на основе силиката кальция", как правило, относится к минералам природного происхождения или синтетическим материалам, которые состоят из одной или более фаз из группы фаз силиката кальция, включающей CS (волластонит или псевдоволластонит, и иногда представленную в виде формулы CaSiO_3 или $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), C_3S_2 (ранкинит, и иногда представленную в виде формулы $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ или $3\text{CaO}_2\cdot\text{SiO}_2$), C_2S (белит, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ или ларнит, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ или бредигит, $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ или $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ и иногда представленную в виде формулы Ca_2SiO_4 или $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), аморфную фазу на основе силиката кальция, при этом каждый из указанных материалов может включать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды алюминия, магния, железа или марганца) или их смеси, или может включать некоторое количество силиката магния в природной или синтетической форме(ах) в диапазоне от следового количества (1%) до приблизительно 50% или более по массе.

Следует отметить, что карбонизируемые композиции на основе силиката кальция согласно изобретению предпочтительно не гидратируются. Однако может присутствовать незначительное количество гидратирующихся фаз силиката кальция (например, C_2S , C_3S и CaO). C_2S демонстрирует медленную кинетику гидратации, когда подвергается воздействию воды, и быстро превращается в CaCO_3 в процессах твердения в присутствии CO_2 . C_3S и CaO быстро гидратируются при воздействии воды, и поэтому их количество должно быть ограничено до <5 мас.%.

Фазы силиката кальция, включенные в композицию на основе силиката кальция, не гидратируются, когда подвергаются воздействию воды. Благодаря этому композиты, полученные с использованием композиции на основе силиката кальция в качестве связующего вещества, не подвергаются значительному

упрочнению при объединении с водой. Упрочнение контролируется путем подвергания композитов, содержащих композиции на основе силиката кальция, твердению при заданном режиме в присутствии CO_2 .

Следует понимать, что композиции на основе силиката кальция, фазы и способы, раскрытые в данном документе, можно перенимать для использования фаз силиката магния вместо или в дополнение к фазам силиката кальция. В данном контексте термин "силикат магния" относится к минералам природного происхождения или синтетическим материалам, которые состоят из одной или более групп магний-кремнийсодержащих соединений, включая, например, Mg_2SiO_4 (также известный как "форстерит") и $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (также известный как "талк"), а также CaMgSiO_4 (также известный как "монтчеллит"), при этом каждый из указанных материалов может включать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды кальция, алюминия, железа или марганца) или их смеси, или может включать некоторое количество силиката кальция в природной или синтетической форме(ах) в диапазоне от следового количества (1%) до приблизительно 50% или более по массе.

Главное полезное свойство карбонизируемой композиции согласно изобретению заключается в том, что она может карбонизироваться с образованием композиционных материалов, которые являются подходящими для использования во множестве областей. Карбонизацию, например, можно проводить путем реакции композиции с CO_2 посредством управляемого процесса гидротермального жидкофазного спекания (HLPS) для создания связующих элементов, которые скрепляют различные компоненты композиционного материала. Например, в предпочтительных вариантах осуществления CO_2 используется в качестве реакционноспособного соединения, что приводит к связыванию CO_2 и созданию связующих элементов в полученных композиционных материалах при таких количествах выбросов в пересчете на углекислый газ, с которыми не может сравниться любая существующая технология производства. Процесс HLPS приводится в действие термодинамическим путем за счет свободной энергии химической(их) реакции(й) и снижения поверхностной энергии (площади), вызванного ростом кристаллов. Кинетика протекания процесса HLPS имеет приемлемую скорость при низкой температуре, поскольку для транспортировки реакционноспособных частиц используется раствор (водный или неводный) вместо использования текучей среды с высокой температурой плавления или высокотемпературной среды в твердом состоянии.

Обсуждения различных особенностей HLPS могут быть найдены в патенте США № 8114367, публикации США № US 2009/0143211 (серийный номер заявки 12/271566), публикации США № US 2011/0104469 (серийный номер заявки 12/984299), публикации США № 2009/0142578 (серийный номер заявки 12/271513), публикации США № 2013/0122267 (серийный номер заявки 13/411218), публикации США № 2012/0312194 (серийный номер заявки 13/491098), WO 2009/102360 (PCT/US 2008/083606), WO 2011/053598 (PCT/US 2010/065246), WO 2011/090969 (PCT/US 2011/021623), предварительной заявке на патент США № 61/708423, поданной 1 октября 2012, и заявках на патент США № 14/045758, 14/045519, 14/045766, 14045540, все из которых поданы 3 октября 2013, заявках на патент США № 14/207413, 14/207421, поданных 12 марта 2014, заявках на патент США № 14/207920, 14/209238, поданных 13 марта 2014, заявках на патент США № 14/295601, 14/295402, поданных 4 июня 2014, каждая из которых явным образом полностью включен в данный документ в качестве ссылки во всех отношениях.

Фиг. 1-8 представляют собой фазовые диаграммы, на которых показаны различные фазовые соотношения между некоторыми описанными материалами. Фиг. 9 представляет собой схему камеры твердения композиционного материала в присутствии CO_2 , которая обеспечивает увлажнение согласно принципам изобретению. На фиг. 9 обеспечивается подача воды, и в газовую среду, которая циркулирует внутри камеры тепловлажностной обработки, добавляется водяной пар. Фиг. 10 представляет собой схему камеры твердения с множеством способов контроля влажности, а также возможностью управления расходом и пополнения CO_2 , используя регулирование постоянного расхода или давления, в которой при этом можно регулировать температуру согласно принципам изобретения. Эта система является примером системы, которая может обеспечить управление в режиме замкнутого контура или управление с использованием обратной связи, в которой обеспечиваются заданные значения рабочих параметров, таких как концентрация CO_2 , влажность и температура, которые требуются в заданные моменты времени в технологическом цикле, при этом проводятся измерения, чтобы выяснить, является ли фактическое значение регулируемого параметра требуемым значением.

В приведенных в качестве примера вариантах осуществления карбонизации композиции согласно изобретению используется композиция на основе измельченного силиката кальция. Композиция на основе измельченного силиката кальция может иметь средний размер частиц от приблизительно 1 мкм до приблизительно 100 мкм (например, от приблизительно 1 мкм до приблизительно 80 мкм, от приблизительно 1 мкм до приблизительно 60 мкм, от приблизительно 1 мкм до приблизительно 50 мкм, от приблизительно 1 мкм до приблизительно 40 мкм, от приблизительно 1 мкм до приблизительно 30 мкм, от приблизительно 1 мкм до приблизительно 20 мкм, от приблизительно 1 мкм до приблизительно 10 мкм, от приблизительно 5 мкм до приблизительно 90 мкм, от приблизительно 5 мкм до приблизительно 80 мкм, от приблизительно 5 мкм до приблизительно 70 мкм, от приблизительно 5 мкм до приблизительно 60 мкм, от приблизительно 5 мкм до приблизительно 50 мкм, от приблизительно 5 мкм до приблизительно 40 мкм, от приблизительно 10 мкм до приблизительно 80 мкм, от приблизительно 10 мкм до приблизительно 70 мкм, от приблизительно 10 мкм до приблизительно 60 мкм, от приблизительно 10 мкм до

приблизительно 50 мкм, от приблизительно 10 мкм до приблизительно 40 мкм, от приблизительно 10 мкм до приблизительно 30 мкм, от приблизительно 10 мкм до приблизительно 200 мкм, приблизительно 1, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мкм), насыпную плотность от приблизительно 0,5 г/мл до приблизительно 3,5 г/мл (до уплотнения, например, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 2,8, 3,0, 3,5 г/мл) и от приблизительно 1,0 г/мл до приблизительно 1,2 г/мл (после уплотнения), удельную поверхность по Блейну от приблизительно 150 м²/кг до приблизительно 700 м²/кг (например, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 м²/кг).

Для создания композиционных материалов из карбонизируемой композиции согласно изобретению могут использоваться любые подходящие заполнители, например материалы, содержащие оксид кальция или содержащие диоксид кремния. Приводимые в качестве примера заполнители включают инертные материалы, такие как трапп, строительный песок, мелкий гравий. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления в качестве заполнителей также могут использоваться легкие заполнители, такие как перлит или вермикулит. Также в качестве мелких заполнителей могут использоваться такие материалы, как материалы на основе промышленных отходов (например, зольная пыль, шлак, кремнеземная пыль).

Множество заполнителей могут иметь любые подходящие средний размер частиц и гранулометрический состав. В некоторых вариантах осуществления множество заполнителей имеют средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0,25 мм до приблизительно 25 мм (например, от приблизительно 5 мм до приблизительно 20 мм, от приблизительно 5 мм до приблизительно 18 мм, от приблизительно 5 мм до приблизительно 15 мм, от приблизительно 5 мм до приблизительно 12 мм, от приблизительно 7 мм до приблизительно 20 мм, от приблизительно 10 мм до приблизительно 20 мм, приблизительно 3 мм, приблизительно 6 мм, приблизительно 9,5 мм, приблизительно 13 мм, приблизительно 19 мм).

Также в композиционный материал могут включаться химические добавки; например, пластификаторы, замедлители схватывания, ускорители схватывания, диспергаторы и другие модификаторы реологии. Также могут включаться некоторые коммерчески доступные химические добавки, такие как Glenium™ 7500 от BASF® Chemicals и Acumer™ от Dow Chemical Company. В некоторых вариантах осуществления в зависимости от требуемого композиционного материала в связующих матрицах могут быть равномерно распределены или в значительной степени неравномерно распределены один или более пигментов. Пигмент может быть любым подходящим пигментом, включая, например, оксиды различных металлов (например, магнетит, оксид кобальта и оксид хрома). Пигмент может иметь любой цвет или цвета, например, выбираемые из черного, белого, синего, серого, розового, зеленого, красного, желтого и коричневого. Пигмент может присутствовать в любом подходящем количестве в зависимости от требуемого композиционного материала, например в количестве в диапазоне от приблизительно 0,0% до приблизительно 10 мас. %.

Из карбонизируемых композиций на основе силиката кальция согласно изобретению может быть получено множество композитных продуктов посредством способа, который не требует наличия автоклава(ов) и является подходящим для непрерывного, крупномасштабного производства. Способы получения в значительной степени улучшены по сравнению с известными ранее обычными бетонами как с точки зрения экономики, так и с точки зрения воздействия на окружающую среду.

Примеры

Карбонизируемые композиции на основе силиката кальция и фазы NYAD 400, минеральный волластонитовый продукт (CaSiO₃, NYCO minerals) был подвергнут твердению при заданном режиме в присутствии CO₂ в изготовленном на заказ реакторе, чтобы продемонстрировать способность этой композиции подвергаться карбонизации. Реактор представлял собой емкость для стерилизации объемом 39 л, которая состояла из бака из нержавеющей стали с погруженным в воду резистивным нагревательным элементом. Крышка емкости была подвергнута механической обработке, чтобы обеспечить введение и удаление газообразного CO₂. Крышка емкости также имела вентилятор, которым можно было управлять с помощью внешнего перемешивающего устройства. Образцы подвергались реакции, находясь на проволочном лотке, расположенном выше уровня воды, и под металлическим конусом, чтобы не допускать влияния случайных мелких капель воды на процесс. Образцы подвергались карбонизации посредством реакции при 60°C в перемешиваемой газовой среде, состоящей из CO₂, которая частично была насыщена водой. Образцы подвергались реакции в течение различных отрезков времени и анализировались для определения их показателей прироста массы от воздействия CO₂. Результаты этих экспериментов показаны на фиг. 11.

Синтез композиций на основе силиката кальция из известняка, глины и песка в экспериментальной вращающейся печи.

Природные источники известняка, глины и песка использовались для синтеза композиций на основе силиката кальция во вращающейся печи с прямым огнем подогревом. Три различных смеси исходных материалов измельчили до среднего размера частиц (d50) ~30 мкм. Эти смеси описаны в табл. 2. "Режим измельчения" в табл. 2 указывает, измельчали ли исходные материалы совместно в виде смеси, или изготовили смесь после измельчения отдельных компонентов.

Таблица 2. Смеси исходных материалов, подготовленные к испытаниям во вращающейся печи

Название смеси	Mix 1T	Mix 2S	Mix 2T
Известняк (%)	50	50	50
Глина (%)	50	30	30
Песок (%)			2200
Режим измельчения	Совместно	Отдельно	Совместно

После измельчения исходных материалов применяли процесс гранулирования для обеспечения надлежащей подвижности материала в экспериментальной вращающейся печи.

Гранулированный исходный материал загружали в работающую на природном газе вращающуюся печь с размерами и рабочими параметрами, описанными в табл. 3. Композиции на основе силиката кальция, создаваемые во вращающейся печи, оказывались в виде "клинкера", т.е. в виде мелких гранул с диаметром приблизительно от 1 до 4 мм. Перед анализом клинкер измельчили в порошок со средним размером частиц (d50) приблизительно 12 мкм.

Таблица 3. Режим работы и параметры печи для пробного синтеза цемента

Параметр печи	Значение
Размеры	0,3 м на 7 м
Наклон	1,5°
Скорость	4 об/мин
Скорость загрузки	30 кг/ч
Время пребывания	30-75 минут
Температура	1050-1250°C

Образцы измельченного клинкера подвергли твердению при заданном режиме в присутствии CO₂ в изготовленном на заказ реакторе. Образцы подвергли карбонизации при 60°C в перемешиваемой газовой среде, состоящей из CO₂, и в то же время частично насыщались водой. Образцы подвергали реакции в течение различных отрезков времени и анализировали для определения их показателей прироста массы от воздействия CO₂. Результаты этих экспериментов показаны на фиг. 12.

В табл. 4 приведены данные рентгенодифракционного (XRD) количественного анализа минералогических фаз, присутствующих в измельченном клинкере (образец 12; необработанный) и измельченном клинкере, подвергнутом твердению при заданном режиме в присутствии CO₂. (Образец 12; карбонизированный (20 ч)). Образец 12 относится к смеси 2T известняка, глины, песка, обожженной при максимальной температуре печи ~1220°C. Количественный анализ был осуществлен путем обработки собранных данных методом Ритвельда.

Таблица 4. Рентгенодифракционный количественный анализ минералогических фаз в необработанной и карбонизированной композициях на основе силиката кальция

Фаза	Стехиометрия	Образец 12 (% масс. по методу XRD)	
		необработанный	карбонизированный (20 часов)
Псевдололестонит	CaSiO ₃	30,0	4,1
Волластонит 1A	CaSiO ₃	2,0	
Ранкинит	Ca ₃ Si ₂ O ₇	5,9	
Белит	Ca ₂ SiO ₄	11,9	
Известь	CaO	1,4	
Портландит	Ca(OH) ₂	6,6	
Геленит	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	24,8	16,4
Кварц	SiO ₂	14,8	18,2
Кристобалит	SiO ₂	2,5	3,6
Кальцит	CaCO ₃		24,3
Драгонит	CaCO ₃		13,7
Фатерит	CaCO ₃		1,7

Синтез композиций на основе силиката кальция из чистых химических реактивов в камерной печи.

Синтезируемые композиции на основе силиката кальция были также получены из чистых химических реактивов, чтобы определить образовавшиеся фазы силиката кальция и их свойства при карбонизации. Образцы синтезировали с использованием 60 г SiO₂ (коллоидный диоксид кремния от Evonik Industries, Aerosil 98) и 100 г CaCO₃ (Sigma Aldrich, C6763). Количества компонентов подбирались таким обра-

зом, чтобы после прокаливания получить суммарный стехиометрический состав, соответствующий CaSiO_3 . Компоненты смешали и подвергли вращению в емкости из PTFE с водой, чтобы осуществить грануляцию. Влажные гранулы затем высушили в конвекционной печи и обожгли в камерной печи (Sentro Tech, ST-1500C-121216) при нагреве до 1200°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержке при максимальной температуре в течение 1 ч. Затем композиции на основе силиката кальция измельчили (Retch, PM100) и подвергли карбонизации при 60°C в перемешиваемой газовой среде, состоящей из CO_2 , и в то же время частично насытили водой. Измельченные композиции на основе силиката кальция и карбонизированные композиции на основе силиката кальция были проанализированы с помощью XRD. Данные XRD, показанные на фиг. 13а, указывают на образование всех трех кристаллических карбонизируемых фаз (волластонит/псевдоволластонит, ранкинит, ларнит) даже в смеси с суммарным химическим составом, соответствующим CaSiO_3 . Фиг. 13b указывает на присутствие таких карбонизированных фаз как кальцит, арагонит и фатерит после твердения в присутствии CO_2 .

Синтез композиций на основе силиката кальция из кремнистого известняка в камерной печи.

Природный кремнистый известняк использовался, чтобы определить фазы силиката кальция, образующиеся при высоких температурах из неочищенного природного материала. Известняк по природе обладает молярным отношением элемента Ca к элементу Si (Ca:Si), равным 1,12, и таким образом может выполнять функцию единственного исходного материала для синтеза композиций на основе силиката кальция. Химический состав известняка показан в табл. 5.

Таблица 5. Оксидный состав иллюстративного кремнистого известняка после прокаливания при 1000°C

Оксид	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5
масса, %	42,30%	5,25%	2,25%	43,87%	3,25%	0,99%	1,20%	0,41%	0,30%	0,15%

Известняк измельчили в порошок и затем подвергли грануляции. Гранулированный материал подвергли обжигу в камерной печи при нагревании до температур в диапазоне от 1000 до 1250°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержками в течение 3 ч. Продукт, полученный в результате экспериментов с использованием печи, измельчили в порошок и проанализировали с помощью XRD, чтобы количественно определить образование карбонизируемых фаз силиката кальция. Результаты рентгенодифракционного количественного анализа для кремнистого известняка, прокаленного при различных значениях температуры, показаны в табл. 6 и на фиг. 15а-15с.

Таблица 6. Результаты рентгенодифракционного количественного анализа для кремнистого известняка

Фаза	Стехиометрия	1000°C	1100°C	1200°C
Псевдоволластонит	CaSiO_3	3,5		42,4
Волластонит 1А	CaSiO_3	5,3	15,4	1,4
Белит	Ca_2SiO_4	29,5	32,3	
Известь	CaO	6,4	2,4	
Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	28,1	28,0	51,7
Кварц	SiO_2	23,1	12,1	1,9
Кристобалит	SiO_2			1,9
Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	1,7	4,5	0,6
Периклаз	MgO	2,2	1,8	

По завершении указанных экспериментов большое количество такого известняка было подготовлено и обработано в камерной печи при 1150°C , как описано выше. Материал затем измельчили в порошок со средним размером частиц (d_{50}) приблизительно 12 мкм и ввели в состав бетонной смеси. Эта смесь была подвергнута формованию посредством вибротолка с получением цилиндров $102\text{ мм} \times 203\text{ мм}$. Цилиндры подвергли карбонизации при 60°C в среде CO_2 . После твердения была испытана прочность образцов на сжатие. Образцы бетона продемонстрировали среднюю прочность 74587 ± 6012 кПа. Подбор состава бетона показан в табл. 7.

Таблица 7. Подбор состава смеси испытательного бетона

Компонент	Состав (по массе)
Прокаленный кремнистый цемент	18%
Строительный песок	31%
6,35 мм заполнитель	25%
9,53 мм заполнитель	26%
Отношение воды к цементу	0,311
Пластифицирующая добавка	10 мл/кг цемента

Получение и карбонизация аморфных фаз силиката кальция.

Помимо карбонизации кристаллических фаз силиката кальция также возможно осуществить карбо-

низацию силиката кальция в аморфном состоянии. Синтетическая композиция на основе силиката кальция была получена обжигом известняка высокой степени чистоты и песка высокой степени чистоты при 1500°C. Полученный материал измельчили в порошок со средним размером частиц (d50) приблизительно 12 мкм. Данная композиция на основе силиката кальция демонстрировала мольное отношение Ca:Si, равное 1,08 согласно измерениям с помощью рентгенофлуоресцентного метода (табл. 8), что делало ее схожей с композициями на основе силиката кальция, описанными в предыдущих примерах. При этом рентгенограмма данной композиции на основе силиката кальция, показанная на фиг. 16, показывала, что она в значительной степени является аморфной (аморфная на >95% согласно обработке методом Ритвельда).

Композицию подвергли карбонизации путем реакции при 60°C в перемешиваемой газовой среде, состоящей из CO₂, которая частично была насыщена водой. После 18 ч карбонизации для образца наблюдался прирост массы 25% несмотря на отсутствие в нем значительного количества кристаллических фаз силиката кальция.

Таблица 8. Оксидный состав синтетического высокотемпературного волластонитового цемента согласно методу XRF

Ок-сид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SrO	ZrO ₂
масс	47,1	2,11	0,25	47,6	1,0	0,2	0,4	0,2	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0
а, %	2		8	5	2	1	1	3	2	4	01		

Получение и карбонизация Al₂O₃-содержащей композиции на основе аморфного силиката кальция с мольным отношением Ca:Si, равным 1:1.

Содержащие Al₂O₃ композиции на основе аморфного силиката кальция были получены из реактивов для химической промышленности, чтобы проверить их способность к карбонизации. Образцы были изготовлены из 60 г SiO₂ (Min-u-sil 5, US Silica), 100 г CaCO₃ (Sigma Aldrich, C6763) и различных количеств Al(OH)₃ (Sigma Aldrich, 239186). Исходные материалы были вручную перемешаны и обожжены при нагревании до 1600°C со скоростью 10°C/мин в печи с донной загрузкой (Sentro Tech, ST-1600C-101012-BL). После выдержки в течение одного часа при максимальной температуре материал удалили из печи и сразу резко охладили посредством выливания на стальную пластину. Полученные композиции на основе аморфного силиката кальция измельчили в порошок со средним размером частиц (d50) 12 мкм и подвергли карбонизации в течение 20 ч при 60°C в перемешиваемой газовой среде, состоящей из CO₂, и в то же время частично насытили водой. Образцы композиции на основе силиката кальция были проанализированы с помощью метода XRD до и после карбонизации, чтобы установить степень их кристаллическости и определить продукты карбонизации. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 9. Сравнение рентгенограмм, полученных для образца 1 до и после карбонизации, показано на фиг. 17.

Таблица 9. Образцы волластонитового стекла, полученные плавлением в печи и резким охлаждением на стальной пластине

Образец	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Прирост массы ^a
1	48,0%	51,4%	0,6%	18,0%
2	47,0%	50,4%	2,6%	29,0%
3	45,9%	49,1%	5,0%	25,5%
4	44,7%	47,8%	7,5%	15,0%
5	43,4%	46,6%	10,0%	12,0%

^a - Оксидный состав в мас.%. Также приведены показатели прироста массы после реакции в течение 20 ч при 60°C в газовой среде, состоящей из CO₂.

Синтез и карбонизация силикатов кальция с различными примесными включениями.

Силикаты кальция были получены смешиванием реактивов для химической промышленности в различных соотношениях для получения образцов с мольным отношением Ca:Si, равным 1:1, содержащих ряд примесей, состоящий из Al₂O₃, Fe₂O₃ и MgO, для определения влияния указанных примесей на композиции на основе силиката кальция. В синтезе образцов использовались CaCO₃ (Sigma Aldrich, C6763), SiO₂ (U.S. Silica, Min-u-sil 5), Al(OH)₃ (Sigma Aldrich, 239186), Fe₂O₃ (Fisher Scientific, 1116) и MgCO₃ (Sigma Aldrich, 342793). Описание уровней содержания примесей в данных образцах представлено в табл. 10. Образцы были подготовлены и смешаны вручную и затем спрессованы, используя гидравлический пресс, с получением гранул с диаметром 25,4 мм. Гранулы подвергли обжигу в камерной печи при нагревании до температур в диапазоне от 1150 до 1250°C со скоростью 10°C/мин с выдержкой в течение 1 ч. После обжига образцы измельчили в порошок. Измельченные цементы проанализировали рентгенодифракционным методом. Результаты анализа XRD показаны в табл. 11 для обработанных при 1150°C образцы и в табл. 12 для обработанных при 1250°C образцов.

Таблица 10. Расчетное содержание примесей в образцах, полученных при мольном отношении Ca:Si, равном 1,0

Образец	Конечное содержание оксидов, % масс.		
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
IS-1	0,57	0,03	0,02
IS-2	0,56	2,50	0,02
IS-3	0,55	5,00	0,01
IS-4	0,52	10,00	0,01
IS-5	2,50	0,03	0,02
IS-6	5,00	0,03	0,01
IS-7	10,00	0,03	0,01
IS-8	0,55	0,03	2,50
IS-9	0,55	0,03	5,00
IS-10	0,52	0,03	10,00
IS-11	2,50	2,50	2,50
IS-12	5,00	2,50	2,50
IS-13	2,50	5,00	2,50
IS-14	2,50	2,50	5,00

Таблица 11. Количественный анализ фаз методом XRD образцов IS, обожженных при 1150°C

фаза	IS-1 (%)	IS-2 (%)	IS-3 (%)	IS-4 (%)	IS-5 (%)	IS-6 (%)	IS-7 (%)	IS-8 (%)	IS-9 (%)	IS-10 (%)	IS-11 (%)	IS-12 (%)	IS-13 (%)	IS-14 (%)
Белит - β- Ca ₂ SiO ₄	63,1	49,2	41,3	45,7	57,1	59,1	59,9	56,2	30,4	44,3	46,8	20,3	49,2	47,9
Ca ₂ SiO ₄ - γ		9,8	6,1	6,5	1,9							1,10	4,50	4,20
Псевдо- воллас- тонит CaSiO ₃	4	13,1	26,3	18,5	0,7									
Воллас- тонит - 2M CaSiO ₃	4,8	3,1	2,9	2,1	1,2	3,7	4,6	2,0			19,3	13,3	24,5	16,9
Ранки- нит Ca ₃ Si ₂ O ₇											6,1			
Кварц SiO ₂	27,9	21,8	19,3	19,3	31,4	30,1	30,2	32,7	31,8	37,0	17,4	19,4	13,7	20,5
Кристо- балит SiO ₂	0,1	0,5	1,5	1,2	0,3	0,5	2,8				2,9	3,3	5,7	4,1
Известь CaO							1,0	0,4	27,6	4,3				

Портландит Ca(OH) ₂					5,1	5,8	10,8	7,2				3,7		
Гематит Fe ₂ O ₃		2,5	2,7	6,7	2,2	0,9	0,7					1,6	1,2	1,5
Периклаз MgO								1,4	2,9	6,2	0,6			2,1
Гроссуляр Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃												0,5	1,2	2,7
Браунмиллерит Ca ₂ Fe ₂ O ₅								7,3	8,3	3,0				
Геленит Ca ₃ Al ₂ SiO ₇										3,9	6,8			

Таблица 12. Количественный анализ фаз методом XRD образцов IS, обожженных при 1250°C

Фаза	IS-1 (%)	IS-2 (%)	IS-3 (%)	IS-4 (%)	IS-5 (%)	IS-6 (%)	IS-7 (%)	IS-8 (%)	IS-9 (%)	IS-10 (%)	IS-11 (%)	IS-12 (%)	IS-13 (%)	IS-14 (%)
Белит - β-Ca ₂ SiO ₄	73,9	7,6	7,9	7,0	57,7	56,9	41,8	55,0	22,3	45,0	20,4	26,6	7,4	6,1
Ca ₂ SiO ₄ -γ		43,0	14,7	6,9	4,7	4,3	8,5	2,0	2,3	3,9	7,9	5,9	2,6	19,3
Псевдо-волластонит CaSiO ₃		9,9	18,2	22,0	3,6	3,9	3,8	3,4	2,8	0,5	26,6	21,6	24,6	24,9
Волластонит - 2M CaSiO ₃						1,0	1,3	1,6	1,3		2,5	1,8	2,0	3,5
Ранкиннит Ca ₃ Si ₂ O ₇		18,5	42,8	50,4							12,8	4,6	20,7	7,1
Кварц SiO ₂	25,3	15,0	9,6	3,9	27,4	27,4	25,6	28,2	41,8	27,5	9,1	10,2	4,1	10,1
Кристаллит SiO ₂	0,8	6,0	6,7	9,9	1,9	2,8	8,5	1,5	4,9	2,0	5,2	7,6	4,9	5,2
Известь CaO					0,2		2,1	3,5	14,5	7,9		0,1		
Портландит Ca(OH) ₂					3,1	2,2	1,3	2,8	4,3	4,9	1,0	1,6		
Гематит Fe ₂ O ₃														1,3
Периклаз MgO					0,5			1,6	2,8	8,0				0,4

Гроссу- ляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$														
Браун- миллерит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$														
Геленит $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_7$			0,9	1,5	1,5	0,4	3,0	0,3	14,7	20,0	15,0	22,2		
Трех- кальци- евый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$					5,6									

Синтез и карбонизация силикатов кальция с различным мольным отношением Ca:Si.

Силикаты кальция были получены смешиванием реактивов для химической промышленности в различных соотношениях, чтобы получить образцы с мольным отношением Ca:Si в диапазоне от 0,8 до 1,2 для определения влияния на композицию на основе силиката кальция. В синтезе образцов использовались CaCO_3 (Sigma Aldrich, C6763) и SiO_2 (U.S. Silica, Min-u-sil 5). Образцы были подготовлены и смешаны вручную и затем спрессованы, используя гидравлический пресс, с получением гранул с диаметром 25,4 мм. Гранулы подвергли обжигу в камерной печи при нагревании до 1250°C со скоростью 10°C/мин с выдержкой в течение 1 ч. После обжига образцы измельчили в порошок. Измельченные цементы проанализировали рентгенодифракционным методом, результаты показаны в табл. 13.

Таблица 13. Количественный анализ фаз методом XRD для образцов с мольным отношением Ca:Si в диапазоне от 0,8 до 1,2

Фаза	CR-0,8 (%)	CR-0,9 (%)	CR-1,0 (%)	CR-1,1 (%)	CR-1,2 (%)
Мольное отношение Ca:Si	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
Белит - β - Ca_2SiO_4	35,7	13,7	57,2	58,1	51,6
Ca_2SiO_4 - γ	14,4	0,3	9,0	1,3	
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$					3,8
Псевдоооласт онит CaSiO_3	14,2	31,1	4,5	2,7	2,3
Кварц SiO_2	33,3	48,1	27,1	30,1	26,3
Кристобалит SiO_2		6,9	1,0	1,0	0,7
Известь CaO	0,2				1,9
Портландид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,5		1,3	6,8	13,3

Статистические данные по гранулометрическому составу.

На фиг. 18 и 19 показаны кривые гранулометрического состава для двух композиций на основе силиката кальция, измельченных с получением узкого и широкого распределений по размерам частиц. SC-C2 была получена измельчением в струйной мельнице грубоизмельченного порошка, а SC-C2a была получена измельчением в шаровой мельнице грубоизмельченного порошка.

Таблица 14. Статистические данные по гранулометрическому составу для цементов SC-C2 и SC-C2a

	Статистические данные по частицам		
	d10 (мкм)	d50 (мкм)	d90 (мкм)
SC-C2	2,02	10,27	19,89
SC-C2a	2,04	12,53	31,70

Удобоукладываемость для порошков SC-C2 и SC-C2a была измерена с помощью испытаний на подвижность, осуществленных на цементных растворах. Цементные растворы были получены смешиванием испытательной композиции на основе силиката кальция с песком, соответствующим стандарту ASTM C109 (Humbolt Manufacturing, H-3825), при соотношении композиции силиката кальция к песку, равном 1:3 по массе и соотношении воды и композиции на основе силиката кальция, равном 0,375 по массе. Из-

мерили подвижность цементного раствора после 20 встряхиваний на снабженной двигателем виброплощадке. На фиг. 20 показано значительное улучшение реологических свойств цементного раствора, полученного с использованием SC-C2a. Этот результат указывает на то, что для смесей, полученных с использованием имеющего широкое распределение по размерам частиц порошка SC-C2a, будет требоваться меньшее количество воды для достижения требуемых реологических свойств по сравнению с бетонами, полученными с использованием имеющего узкое распределение по размерам частиц порошка SC-C2.

Были изготовлены бетонные цилиндры с размерами 102 мм D×203 мм H для измерения прочности карбонизированных бетонов на сжатие в сухом и водонасыщенном состояниях. Сухие компоненты образцов бетона смешали в соотношении, приведенном в табл. 15.

Таблица 15. Подбор состава смеси для твердого компонента, используемого для бетонных цилиндров

	Масса, %
SC-C2, SC-C2a	18%
	Масса, %
Строительный песок	39%
6,35 мм заполнитель	21%
9,53 мм заполнитель	22%

Glenium 7500 (BASF) использовали в качестве пластифицирующей добавки, чтобы способствовать диспергированию композиции силиката кальция при низких отношениях воды к композиции на основе силиката кальция. Для всех смесей использовалась дозировка 10 мл/кг связующего вещества. Использовалось отношение воды к композиции на основе силиката кальция, равное 0,271.

Бетонные цилиндры подвергли твердению в присутствии высокой концентрации CO₂ при 60°C. Полученные бетонные цилиндры были испытаны как в сухом, так и во влажном состояниях согласно стандарту ASTM C-39 там, где он применим. Для испытания в водонасыщенном состоянии цилиндры вымачивали в воде в течение 24 ч, чтобы насытить микроструктуру водой. Кроме того, образцы SC-C2a подвергались вакуумной пропитке в течение 24 ч, чтобы обеспечить полное насыщение микроструктуры. Результаты испытания указывают на повышенную прочность на сжатие для образца, полученного с использованием имеющей широкое распределение по размерам частиц SC-C2a композиции на основе силиката кальция (фиг. 21). Также видно, что относительное изменение прочности на сжатие при насыщении образца водой уменьшается при использовании композиции на основе силиката кальция с широким распределением по размерам частиц.

SC-L - сверхширокое распределение.

На фиг. 22 показана кривая гранулометрического состава для композиции на основе силиката кальция в виде клинкера, который измельчили в промышленной шаровой мельнице замкнутого цикла для достижения целевого гранулометрического состава. Тот же самый клинкер, который использовался для получения указанной композиции на основе силиката кальция, был измельчен в пакетных шаровых мельницах при различных количествах загружаемого средства, чтобы получить широкое распределение по размерам частиц с более крупным средним размером частиц (d₅₀) в случае фиг. 23 и широкое распределение по размерам частиц (d₅₀) в случае фиг. 24. Диапазоны распределения наложены друг на друга на фиг. 25.

Таблица 16. Общие статистические данные по размерам частиц, описывающие цементы типа I, типа III и гипотетический цемент с широким диапазоном распределения по размерам частиц

	Статистические данные по частицам			Удельная поверхность По Блейну# (м ² /кг)
	d10	d50	d90	
Тип I	4-7	18-22	40-60	300-400
Тип III	1-3	8-12	20-30	500-700
С широким диапазоном распределения	1-3	8-18	40-120	400-600

Таблица 17. Статистические данные по гранулометрическому составу для приводимых в качестве примера цементов при сравнении с образцами портландцемента типа I и типа III

	Статистические данные по частицам		
	d ₁₀ (мкм)	d ₅₀ (мкм)	d ₉₀ (мкм)
Промышленный образец	1,5	13,66	33,69
С широким диапазоном распределения и пониженным значением d ₅₀	2,45	12,67	79,51
С широким диапазоном распределения и повышенным значением d ₅₀	1,288	22,36	115,29
Тип I	6,38	22,43	51,29
Тип III	1,89	9,88	24,59

В данном описании и приложенной формуле изобретения формы единственного числа включают в себя ссылку на множественное число, если в контексте четко не указано иное.

Если не дано иного определения, все технические и научные термины, используемые в данном документе, имеют одинаковое значение согласно обычному пониманию специалистом в данной области. Хотя любые способы и материалы, подобные или эквивалентные описанным в данном документе, также могут использоваться при осуществлении на практике или испытании настоящего раскрытия, в настоящий момент описаны предпочтительные способы и материалы. Помимо конкретного раскрытого порядка изложенные в данном документе способы можно осуществлять в любом порядке, который является логически возможным.

Включение в качестве ссылки.

В данном раскрытии были приведены ссылки и цитирования, относящиеся к другим документам, таким как патенты, заявки на патент, патентные публикации, журналы, книги, статьи, Интернет-источники. Все подобные документы тем самым полностью включены в данный документ в качестве ссылки во всех отношениях. Любой материал или его часть, о котором заявлено, что он включен в данный документ в качестве ссылки, но который находится в противоречии с существующими определениями, утверждениями или другим материалом раскрытия, явно сформулированными в данном документе, включается только в той мере, в которой не возникает никакого противоречия между указанным включенным материалом и материалом настоящего раскрытия. В случае противоречия конфликт должен быть решен в пользу настоящего раскрытия как предпочтительного раскрытия.

Эквиваленты.

Типичные примеры, раскрытые в данном документе, предназначены для того, чтобы помочь проиллюстрировать изобретение и не предназначены для, а также не должны рассматриваться как ограничивающие объем изобретения. В действительности, различные модификации изобретения и множество дополнительных вариантов его осуществления, помимо показанных и описанных в данном документе, станут очевидными для специалистов в данной области исходя из полного содержания данного документа, включая следующие примеры и ссылки на научную и патентную литературу, цитируемую в данном документе. Следующие примеры содержат важную дополнительную информацию, иллюстрацию и руководство, которые можно приспособить к практическому применению данного изобретения в его различных вариантах осуществления и их эквивалентах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Клинкерная композиция, содержащая силикат кальция в форме одной или более дискретных кристаллических фаз силиката кальция, выбираемых из CS (волластонит или псевдоволластонит), C₃S₂ (ранкинит), C₂S (белит, ларнит, бредигит), и аморфной фазы силиката кальция, при этом указанные одна или более дискретных кристаллических фаз силиката кальция составляют приблизительно 30% или более по массе исходя из суммарного количества фаз, в которой элемент Ca и элемент Si присутствуют в композиции в мольном соотношении от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,2; и оксиды металлов Al, Fe и Mg присутствуют в композиции в количестве приблизительно 30% или

менее по массе,

при этом композиция является карбонизируемой в присутствии CO_2 при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 90°C с образованием CaCO_3 при показателе прироста массы, составляющем приблизительно 10% или более.

2. Композиция по п.1, содержащая одну или более остаточных фаз SiO_2 и CaO .

3. Композиция по п.1 или 2, содержащая одну или более фаз мелитового типа, имеющих общую формулу $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2[(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_7]$ или фаз ферритового типа, имеющих общую формулу $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$.

4. Композиция по любому из пп.1-3, в которой примесные элементы Al, Fe и Mg или другие следовые примеси появляются посредством замещения в любом кристаллическом силикате кальция или включены в аморфную фазу силиката кальция.

5. Композиция по любому из пп.1-4, в которой мольное отношение элемента Ca к элементу Si составляет от приблизительно 0,90 до приблизительно 1,10.

6. Композиция по п.5, в которой мольное отношение элемента Ca к элементу Si составляет от приблизительно 0,95 до приблизительно 1,05.

7. Композиция по п.6, в которой мольное отношение элемента Ca к элементу Si составляет от приблизительно 0,98 до приблизительно 1,02.

8. Композиция по любому из пп.4-7, содержащая приблизительно 25% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg исходя из суммарной массы оксидов.

9. Композиция по п.8, содержащая приблизительно 15% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg исходя из суммарной массы оксидов.

10. Композиция по п.9, содержащая приблизительно 10% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg исходя из суммарной массы оксидов.

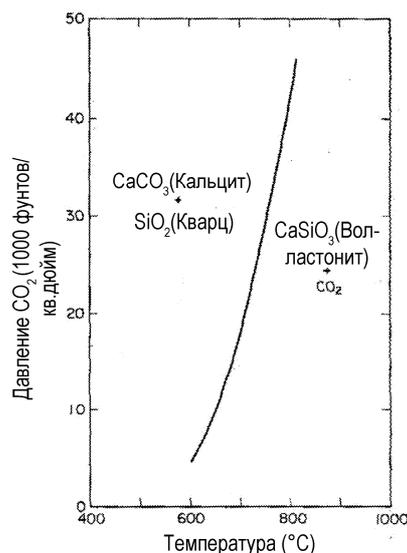
11. Композиция по п.10, содержащая приблизительно 5% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg исходя из суммарной массы оксидов.

12. Композиция по п.1, в которой CS присутствует в количестве от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 60 мас.%, C_3S_2 приблизительно от 10 до 50 мас.%, C_2S приблизительно от 10 до 50 мас.% и C приблизительно от 0 до 3 мас.%.

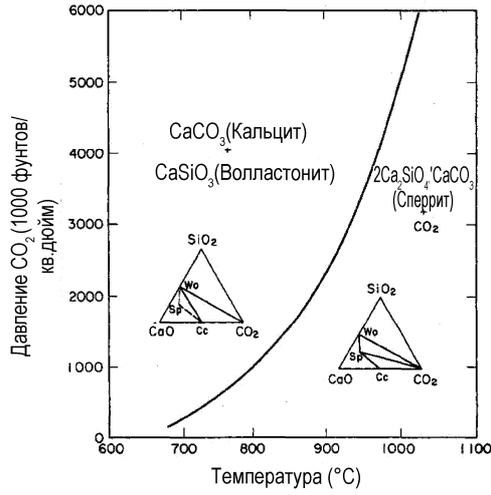
13. Композиция по любому из пп.1-12, при этом композиция является карбонизируемой в присутствии CO_2 при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 90°C с образованием CaCO_3 при показателе прироста массы, составляющем 20% или более.

14. Композиция по п.13, в которой композиция является карбонизируемой в присутствии CO_2 при температуре от приблизительно 30°C до приблизительно 90°C с образованием CaCO_3 при показателе прироста массы, составляющем 25% или более.

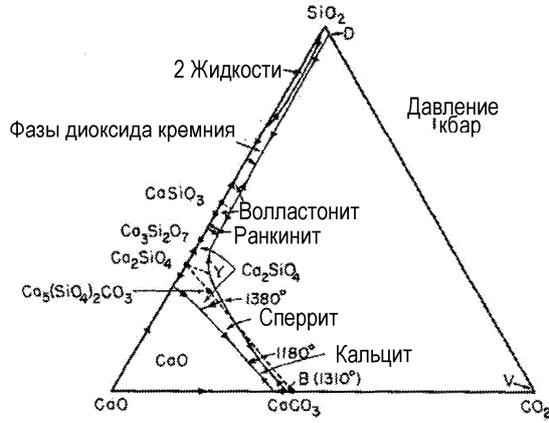
15. Карбонизированный строительный материал, полученный из композиции на основе силиката кальция по любому из пп.1-14.



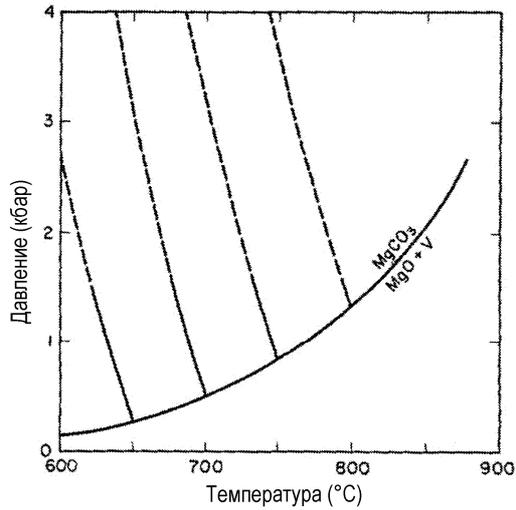
Фиг. 1



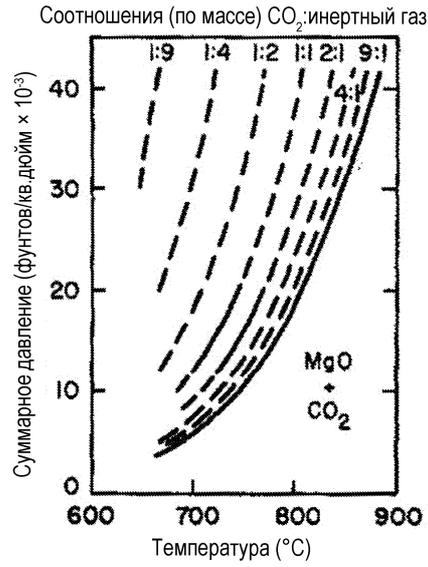
Фиг. 2



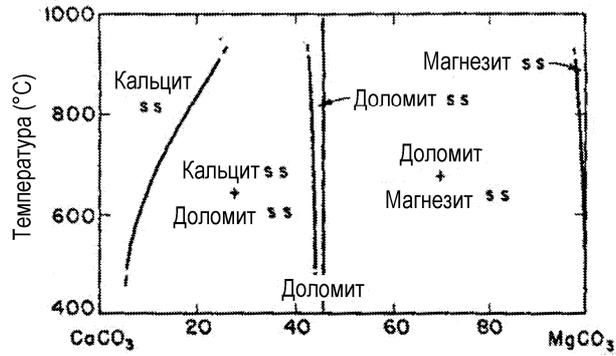
Фиг. 3



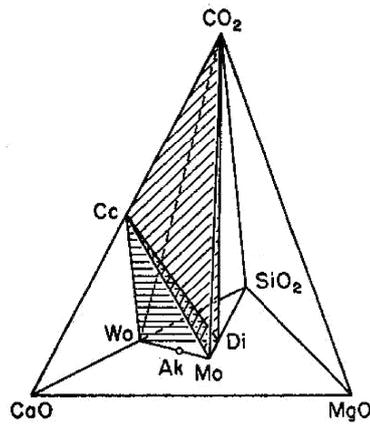
Фиг. 4



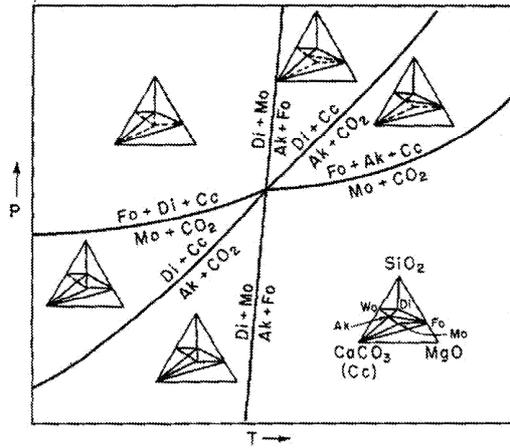
Фиг. 5



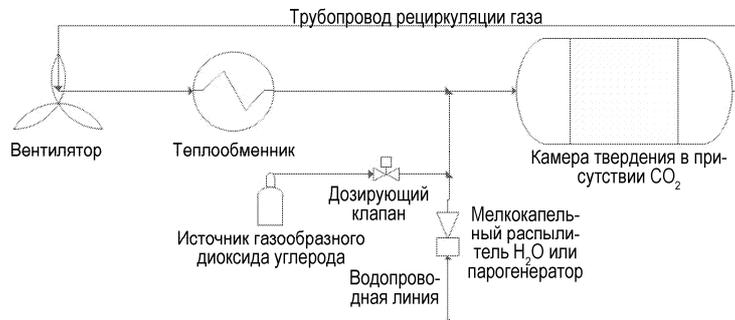
Фиг. 6



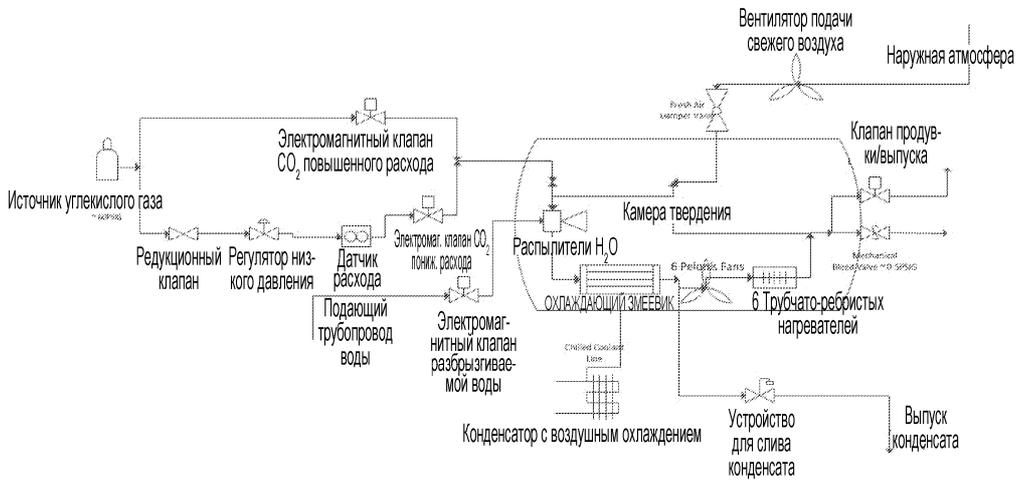
Фиг. 7



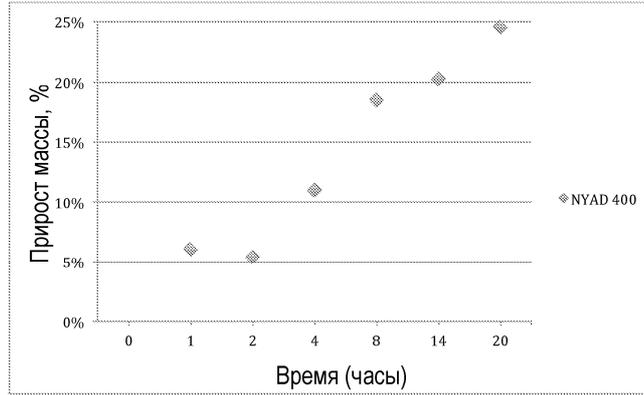
Фиг. 8



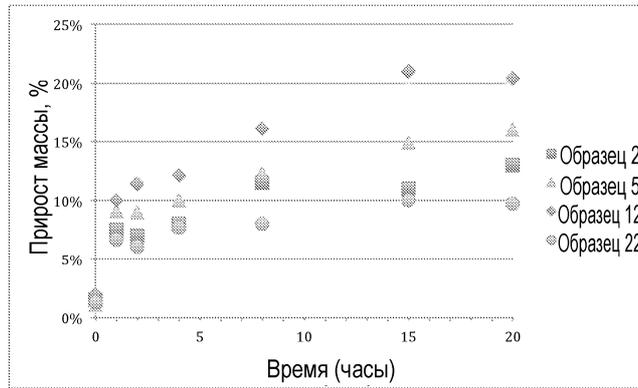
Фиг. 9



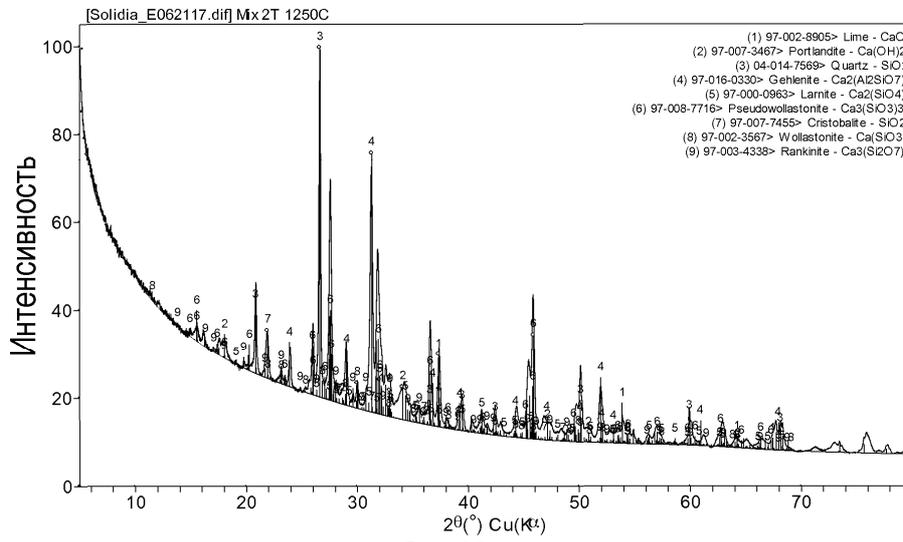
Фиг. 10



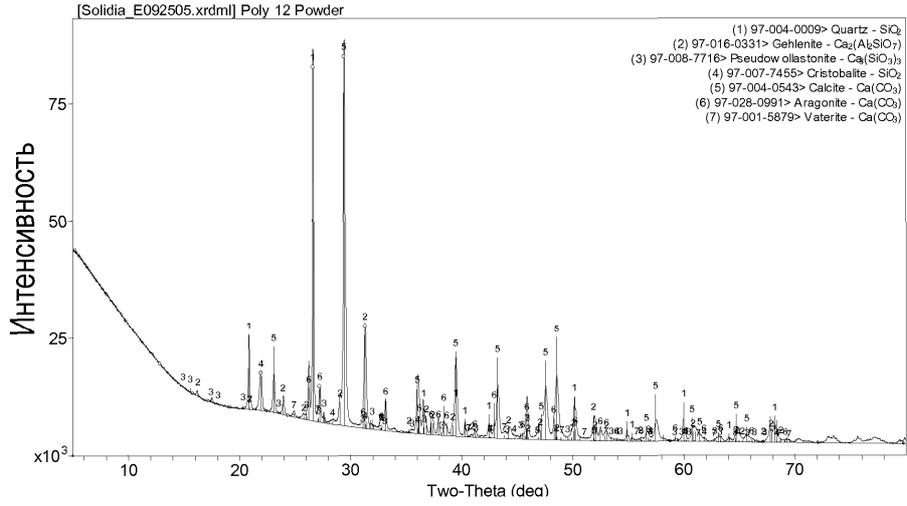
Фиг. 11



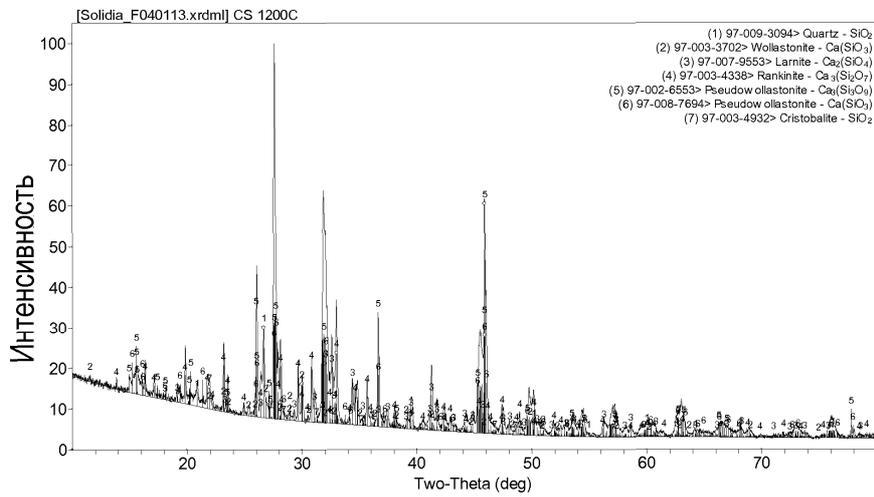
Фиг. 12



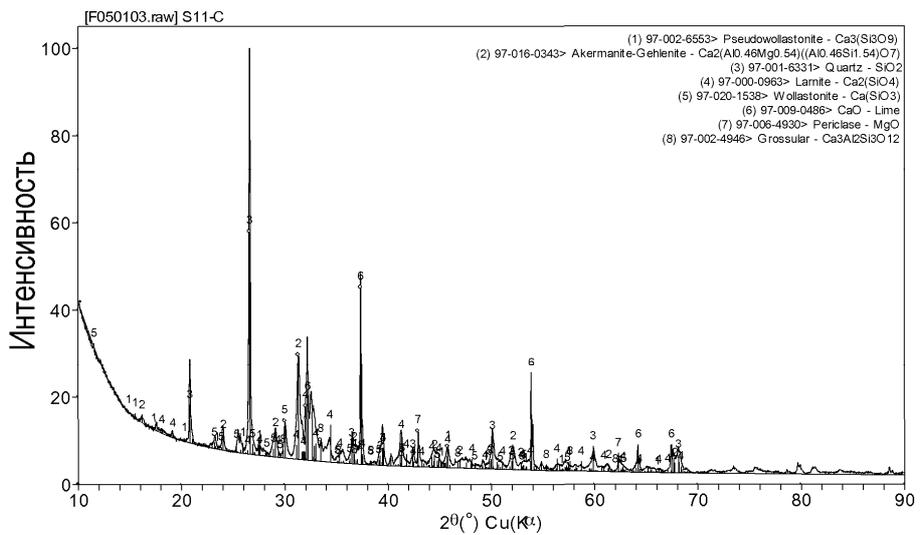
036120



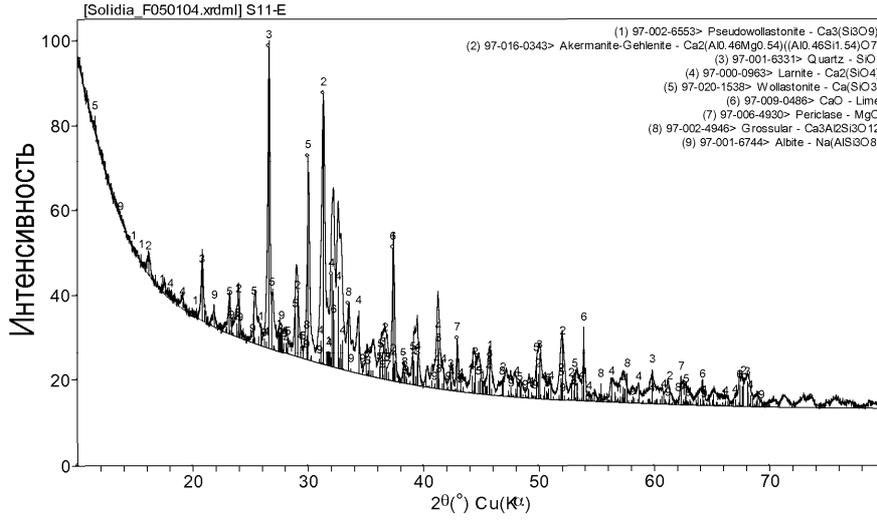
Фиг. 13b



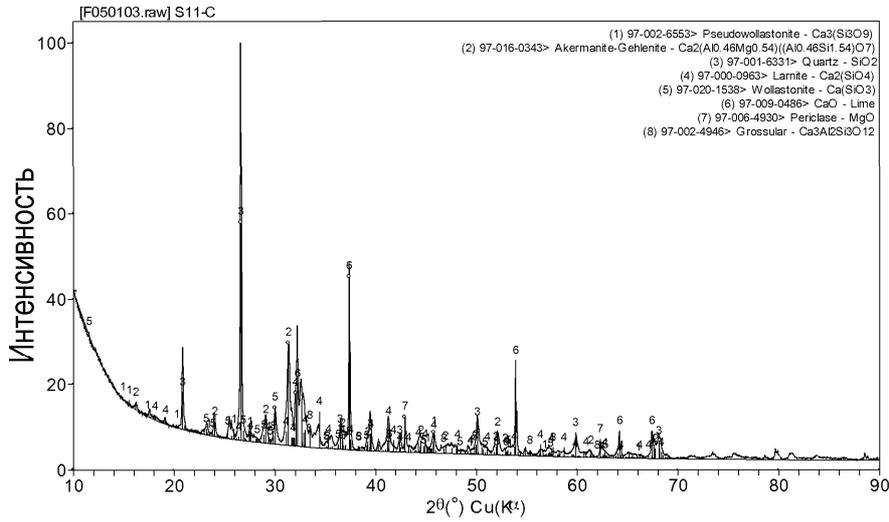
Фиг. 14



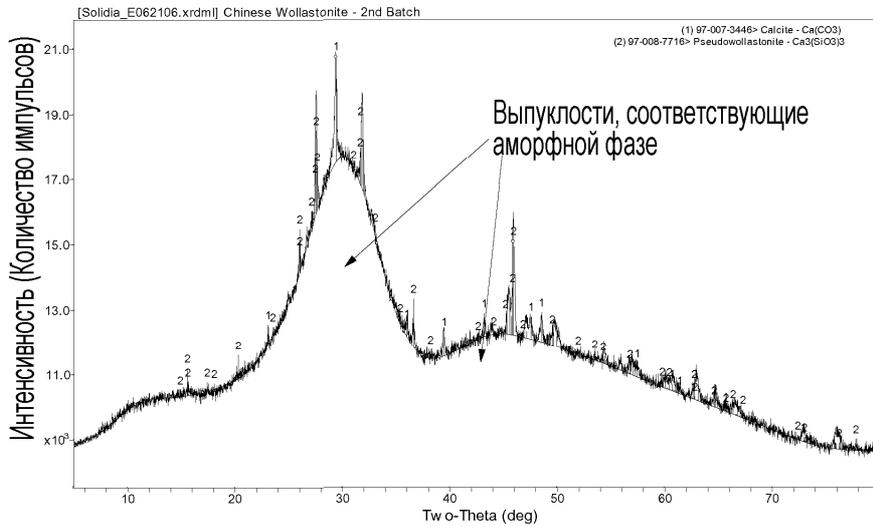
Фиг. 15а



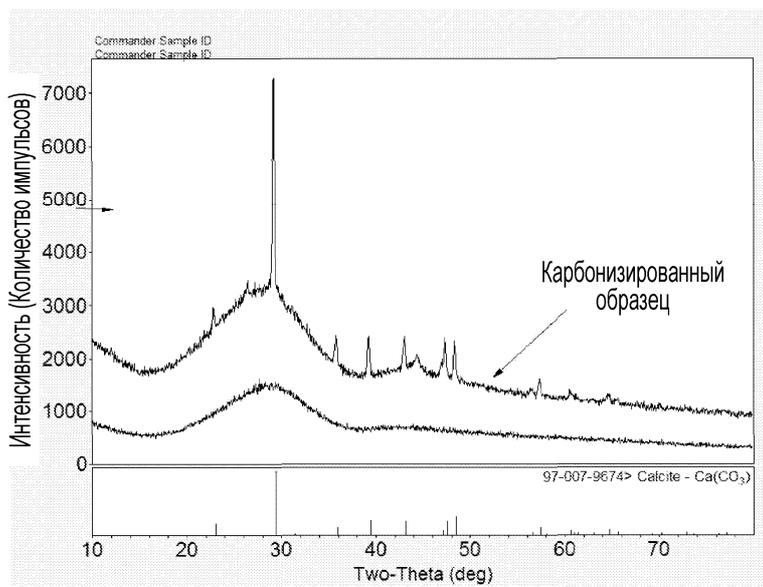
Фиг. 15b



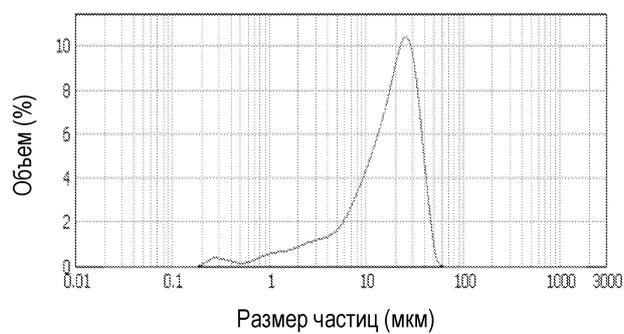
Фиг. 15c



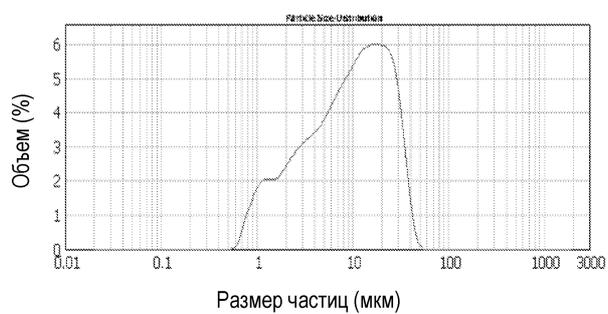
Фиг. 16



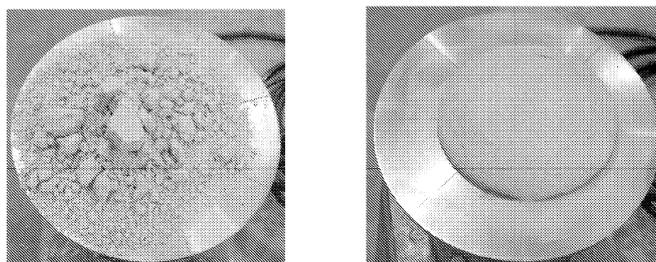
Фиг. 17



Фиг. 18



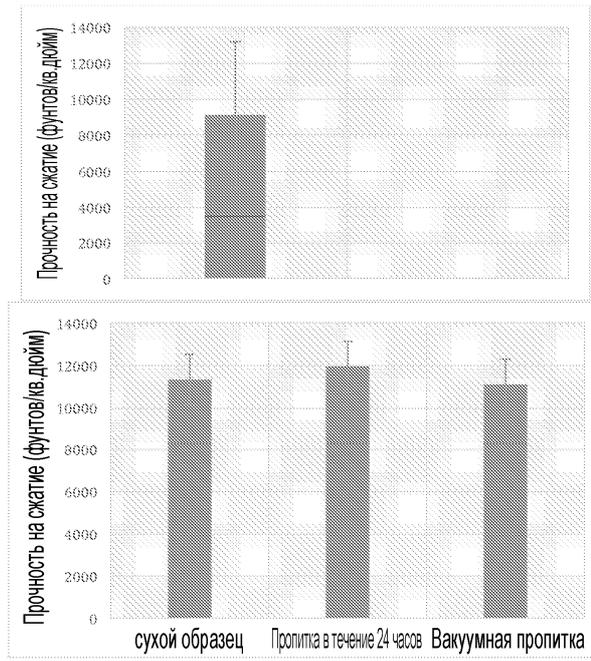
Фиг. 19



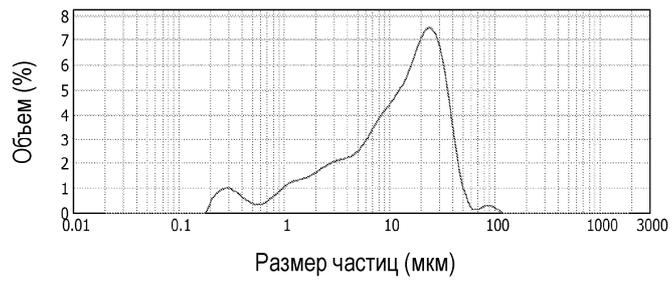
(a)

(b)

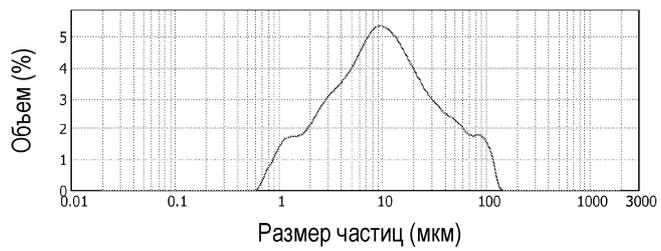
Фиг. 20



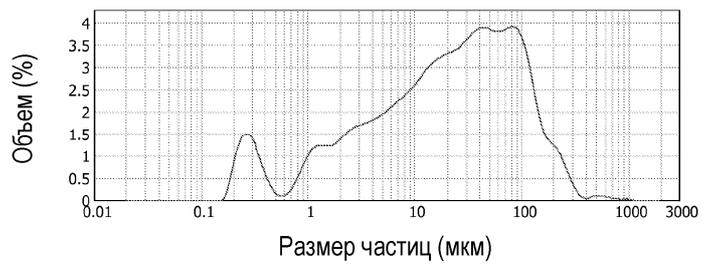
Фиг. 21



Фиг. 22

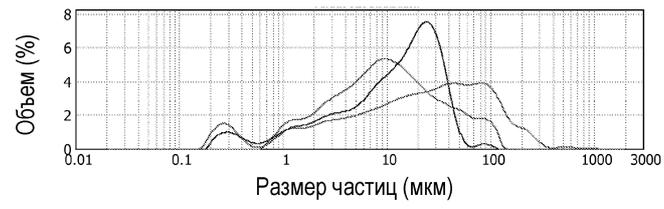


Фиг. 23



Фиг. 24

036120



Фиг. 25

