

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038661**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.09.30**

(21) Номер заявки  
**201892209**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.05.05**

(51) Int. Cl. **C04B 7/24** (2006.01)  
**C04B 22/06** (2006.01)  
**C04B 22/08** (2006.01)  
**C04B 28/18** (2006.01)

---

(54) **СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПУЦЦОЛАНЫ**

---

(31) **62/332,318**

(32) **2016.05.05**

(33) **US**

(43) **2019.05.31**

(86) **PCT/US2017/031200**

(87) **WO 2017/192938 2017.11.09**

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

(72) Изобретатель:  
**Атакан Вахит, Куинн Шон, Саху**  
**Садананда, Таш Ахмет Джунейт (US)**

(74) Представитель:  
**Микуцкая Т.Ю., Файбисович А.С.,**  
**Рогова Е.В. (RU)**

(56) **US-A1-20120152153**  
**US-A1-20120085265**  
**US-A1-20140283712**  
**US-A1-20030233962**  
**US-A-5554352**

---

(57) Синтетические пуццоланы получают с использованием местных материалов для обеспечения цементного материала, который является однородным по химическому составу и свойствам независимо от места получения указанных материалов. Описаны два способа получения. Один способ представляет собой высокотемпературный процесс, в котором материалы обрабатывают в полурасплавленном или расплавленном состоянии. Второй способ представляет собой низкотемпературный процесс в водной фазе.

---

**B1**

**038661**

**038661**

**B1**

### **Перекрестная ссылка на родственные заявки**

Настоящая заявка испрашивает приоритет и преимущество совместно рассматриваемой предварительной заявки на патент США 62/332318, поданной 5 мая 2016 года, которая полностью включена в настоящий документ посредством ссылки.

### **Область техники**

Изобретение относится к цементам в целом и, в частности, к пуццолановым материалам, которые используют в цементных композициях.

### **Уровень техники**

Цементы различных типов применяют во всех видах строительства на протяжении тысячелетий. Типичный современный гидравлический цемент, чаще всего известный как обычный портландцемент (ОПЦ), является одним из наиболее широко используемых веществ на планете.

Несмотря на то, что обычные бетоны на основе портландцемента имеют более низкий углеродный след, чем большинство других конструкционных материалов, из-за больших ежегодных объемов производства портландцементный бетон является значительным источником антропогенных выбросов углекислого газа во всем мире. Для сокращения выбросов CO<sub>2</sub> необходимы современные подходы к созданию нового поколения гидравлических цементов. В настоящее время при получении цементного клинкера в самой эффективной цементной печи выброс составляет 816 кг CO<sub>2</sub> на тонну ОПЦ клинкера. Смешивание измельченного цементного клинкера с дополнительными цементными материалами (ДЦМ), которые имеют низкий или нулевой выброс CO<sub>2</sub>, снижает общий выброс CO<sub>2</sub> конечного продукта. Использование цемента с минимально возможным коэффициентом насыщения клинкера для конкретного применения является наиболее распространенным решением в промышленности, направленным на сокращение выбросов CO<sub>2</sub> от установок для получения цемента.

ДЦМ, которые смешивают с ОПЦ клинкером для обеспечения низкого коэффициента насыщения клинкера, представляют собой главным образом летучую золу и шлак. С учетом стремления сократить углеродный след за счет снижения коэффициента насыщения цементного клинкера спрос на материалы, ранее считавшиеся отходами (летучую золу и шлак), возрос до такой степени, что стоимость указанных материалов может быть сопоставима со стоимостью ОПЦ. Благодаря спросу на вещества, которые ранее рассматривали как отходы, а также минимальной обработке отходов нефтяные сланцы или глинистые минералы могут быть получены экономически эффективно и использованы в качестве ДЦМ. Существует потребность в получении экологически безопасных ДЦМ, которые могут в значительной степени заменить ОПЦ в цементе.

### **Сущность изобретения**

Согласно одному из аспектов в настоящем изобретении описаны способы получения материалов со значительной долей аморфной фазы, способной к активации.

В одном из вариантов реализации материал получают путем измельчения и обжига материалов в высокотемпературном процессе в твердой фазе с получением клинкера с некоторым количеством кристаллического компонента и некоторым количеством способной к активации аморфной фазы, полученной из жидкой фазы, образующейся во время обжига.

В другом варианте реализации материал получают путем разложения или растворения в воде природного, отработанного или искусственного минерала, содержащего силикат с CO<sub>2</sub>, с получением способной к активации аморфной фазы и дополнительных кристаллических осадков.

В еще одном варианте реализации полученный материал, содержащий способную к активации аморфную фазу, смешивают с водой и активатором с получением цементной композиционной смеси.

В еще одном варианте реализации активатор выбирают из ОПЦ (1-70 мас.%), свободной извести (1-20 мас.%), гидроксида кальция (1-20 мас.%) и гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH от 1 до 10 мас.%) по отдельности или в комбинации. Согласно одному из аспектов изобретение относится к синтетическому пуццолану, содержащему по меньшей мере 10 мас.% способной к активации аморфной фазы, состоящей из одного или нескольких силикатных, алюмосиликатных и алюминатных материалов, причем активацию способной к активации аморфной фазы осуществляют путем проведения химической реакции с получением цементной композиции. В одном из вариантов реализации синтетический пуццолан дополнительно содержит кристаллическую фазу.

В другом варианте реализации кристаллическая фаза содержит преимущественно кристаллический меллитит.

В еще одном варианте реализации кристаллическая фаза содержит преимущественно кристаллический полевошпат плагиоклаз.

В еще одном варианте реализации кристаллическая фаза содержит преимущественно кристаллический щелочной полевошпат.

В соответствии с другим аспектом изобретение относится к способу получения синтетического пуццолана, причем синтетический пуццолан содержит по меньшей мере 10 мас.% способной к активации аморфной фазы, указанный способ включает стадию проведения реакции в твердой фазе в высокотемпературном процессе с получением клинкера.

В одном из вариантов реализации стадия проведения реакции в твердой фазе в высокотемператур-

ном процессе включает стадии выбора одного или более сырьевых материалов-предшественников; анализ химического состава одного или более сырьевых материалов-предшественников, смешение одного или более сырьевых материалов-предшественников с получением смешанной композиции предшественника, в которой объемное молярное отношение Ca к сумме Al, Fe, Mg, Si составляет 0,5-1,0, а сумма оксидов металлов Al, Fe и Mg составляет по меньшей мере 14 мас.%, а также нагревание смешанной композиции предшественника до температуры от 800 до 1400°C в течение времени, достаточного для проведения реакции смешанной композиции предшественника с получением клинкера на основе мелилита.

В другом варианте реализации стадия проведения реакции в твердой фазе в высокотемпературном процессе включает стадии выбора одного или более сырьевых материалов-предшественников, анализа химического состава одного или более материалов-предшественников, смешения одного или более сырьевых материалов-предшественников с получением смешанной композиции предшественника с объемным химическим составом  $AlSi_2O_8$  с добавлением одного или более из CaAl (конечный член анортит), NaSi (конечный член альбит) или KAl (конечный член ортоклаз) с молярным отношением компонентов CaAl+NaSi+KAl к  $AlSi_2O_8$  от 0,8-1,2 к 1, а также нагревания смешанной композиции предшественника до температуры от 800 до 1400°C в течение времени, достаточного для проведения реакции смешанной композиции предшественника с получением клинкера на основе полевого шпата плаггиоклаза. В еще одном варианте реализации способ получения синтетического пуццолана дополнительно включает стадию применения реагента для предварительной обработки для увеличения скорости реакции или максимальной степени завершенности реакции в твердой фазе в сравнении со скоростью реакции или максимальной степенью завершенности реакции, которые наблюдаются в отсутствие реагента для предварительной обработки.

В еще одном варианте реализации реагент для предварительной обработки представляет собой раствор органической кислоты, содержащий по меньшей мере одну из уксусной кислоты, лимонной кислоты, винной кислоты, глюконовой кислоты и шавелевой кислоты.

В другом варианте реализации способ получения синтетического пуццолана включает стадию введения реагента для предварительной обработки во время измельчения клинкеров.

В еще одном варианте реализации способ получения синтетического пуццолана включает стадию добавления реагента для предварительной обработки к измельченному клинкеру.

В соответствии с другим аспектом изобретение относится к способу получения синтетического пуццолана, содержащего по меньшей мере 10 мас.% способной к активации аморфной фазы, при этом способ включает стадию проведения реакции в водной фазе в низкотемпературном процессе.

В одном из вариантов реализации стадия проведения реакции в водной фазе в низкотемпературном процессе включает использование предшественника, содержащего силикатный минерал для разложения или инконгруэнтного растворения с образованием способной к активации аморфной фазы, а также химического вещества-предшественника для содействия разложению или растворению минерала-предшественника.

В другом варианте реализации способ получения синтетического пуццолана дополнительно включает стадию перколяционной очистки отработанного газа, содержащего  $CO_2$ , через реактор.

В еще одном варианте реализации вещество-предшественник представляет собой кислоту.

В еще одном варианте реализации вещество-предшественник получают из газообразного  $CO_2$ .

В дополнительном варианте реализации химическое вещество-предшественник синтезируют из газообразного  $CO_2$ .

В еще одном варианте реализации минерал-предшественник выбирают из минерала, полученного естественным путем, кремнистого известняка, глины, волластонита, оливина и полевого шпата.

В дополнительном варианте реализации минерал-предшественник представляет собой искусственный материал, выбранный из обычного портландцемента, кальций-сульфоалюминатного цемента, кальций-алюминатного цемента, способного к карбонизации кальций-силикатного цемента и синтетического литейного песка.

В еще одном варианте реализации минерал-предшественник представляет собой синтетический пуццолан.

В еще одном варианте реализации минерал-предшественник выбирают из отходов, шлака и летучей золы.

В другом варианте реализации способная к активации аморфная фаза содержит  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3-SiO_2$ .

Согласно другому аспекту изобретение относится к композиционному материалу, полученному смешением синтетического пуццолана по п.1 с активатором и водой.

В одном из вариантов реализации активатор выбран из гидравлического цемента (1-70 мас.%), свободной извести (1-20 мас.%), гидроксида кальция (1-20 мас.%) и гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH от 1 до 10 мас.%) по отдельности или в комбинации.

Указанные выше и другие задачи, аспекты, отличительные признаки и преимущества изобретения станут более очевидными из следующего далее описания и формулы изобретения.

### Краткое описание чертежа

Задачи и отличительные признаки настоящего изобретения станут более понятными со ссылкой на описанные ниже фигуры, а также формулу изобретения. Фигуры не обязательно выполнены в масштабе, акцент сделан в основном на иллюстрирование принципов изобретения. На фигурах одинаковые цифры использованы для обозначения аналогичных деталей на различных видах. Чертеж представляет собой диаграмму трех фаз CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на которой показаны химические составы пуццолана, общий химический состав обычного портландцементного клинкера и представляющая интерес область высокотемпературного клинкера на основе мелилита - анортита в соответствии с принципами изобретения.

### Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение способствует уменьшению углеродного следа гидравлических цементов, получаемых традиционными способами. ДЦМ обычно состоят из аморфных силикатов и/или аморфных алюмосиликатов, которые могут быть активированы в присутствии основания. Способная к активации аморфная фаза представляет собой аморфную фазу, содержащую фазу аморфного силиката и/или аморфного алюмосиликата, которая может быть активирована для придания цементирующих свойств.

Указанные ДЦМ необходимо получать во всем мире, предпочтительно в рамках существующей инфраструктуры производства цемента, с обеспечением надежной и устойчивой цепочки поставок для того, чтобы они играли важную роль в производстве цемента и бетона.

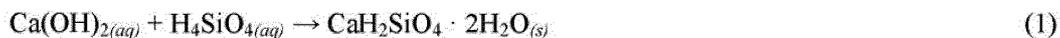
Для уменьшения углеродного следа цементных продуктов были предприняты попытки уменьшения количества клинкера при получении цемента. Это стало возможным во многих применениях благодаря использованию пуццоланов. Пуццоланы включают ряд природных материалов и промышленных побочных продуктов, которые обладают способностью заменять часть портландцемента в бетоне и в то же время способствуют повышению прочности готового элемента из бетона. Поскольку указанные материалы способствуют повышению прочности, они способны заменить значительное количество портландцемента, в некоторых случаях до 80%. Многие пуццолановые материалы, особенно промышленные побочные продукты, имеют по существу низкий углеродный след. В некоторых вариантах реализации их применение в смешанных цементах значительно уменьшает углеродный след цемента. Термин "пуццолан" в широком смысле включает силикатные или алюмосиликатные и алюминатные материалы, которые не обладают какими-либо собственными цементирующими свойствами, однако могут вступать в химическую реакцию (или подвергаться активации) с гидроксидом кальция в присутствии воды с получением цементирующих соединений. В настоящем описании пуццолановый материал также упоминается как способная к активации аморфная фаза. Исторически природные материалы, содержащие компонент из вулканического стекла, использовали в комбинации с гашеной известью для получения растворов в соответствии с древними строительными технологиями. В наше время большое количество пуццолановых материалов используют в сочетании с гидравлическими цементами. К пуццолановым материалам относятся такие материалы как летучая зола, измельченный гранулированный доменный шлак (GGBFS), микрокремнезем, сожженные органические остатки (например, зола рисовой шелухи), химически активный метакаолин (кальцинированные глины), кальцинированные сланцы, вулканический пепел, пемза и диатомовая земля.

Чертеж представляет собой диаграмму 100 трех фаз CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на которой показаны химические составы обычных пуццоланов, общий химический состав обычного портландцементного клинкера и представляющая интерес область высокотемпературного клинкера на основе мелилита - анортита в соответствии с принципами настоящего изобретения.

На чертеже показаны некоторые пуццоланы в соответствии с известным уровнем техники, в том числе микрокремнезем 102, природные пуццоланы 104, тип F FA (летучая зола) 106, GBBS (также указан как измельченный гранулированный доменный шлак GGBFS) 108, ОПЦ 110 и тип C FA (летучая зола) 112.

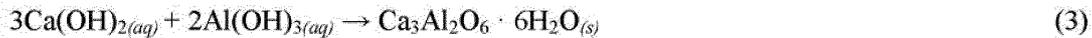
На фиг. 1 новые пуццоланы в соответствии с настоящим изобретением обозначены той частью зоны 120 пуццолана на основе мелилита-анортита, которая не перекрывает по составу ни один из пуццоланов предшествующего уровня техники. Реакция пуццолана в типичной гидравлической цементной системе представляет собой просто реакцию между портландитом (Ca(OH)<sub>2</sub>), который обеспечен гидравлическим цементным компонентом, и кремниевой кислотой (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). В результате реакции получают соединение, обычно называемое гидросиликатом кальция (C-S-H), которое обозначают как CaH<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Образование C-S-H показано в уравнении 1. Несмотря на то, что оно может быть представлено как стехиометрическая реакция, на практике фаза CSH может иметь крайне изменчивое молярное отношение Ca/Si и крайне изменчивое содержание кристаллической воды.

В данном документе индексы (aq), (s), (l) обозначают водную, твердую и жидкую фазу соответственно.



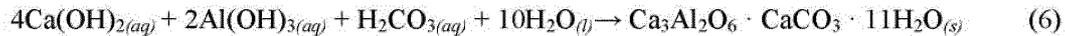
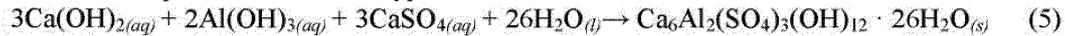
Во многих случаях гидроксид алюминия также присутствует в водной среде (алюминат, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) и может подвергаться аналогичной реакции с образованием гидратов алюмината кальция, таких как C<sub>4</sub>AlH<sub>13</sub> (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·13H<sub>2</sub>O) или C<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O), гидрогранат). В присутствии кремниевой кислоты происходит образование гидросиликатов алюмината кальция (C-A-S-H), таких как C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>

(Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>·8H<sub>2</sub>O), стратлингит) или более сложных осадков С-А-S-H. Реакции, в результате которых образуются простые разновидности С-А-Н и С-А-S-H, представлены в уравнениях 2-4. Виды С-S-H, а также содержание Ca, Si, Al и H<sub>2</sub>O в С-А-S-H могут быть весьма различными.



Щелочные частицы, такие как калий или натрий, также взаимодействуют с водным гидроксидом алюминия и кремниевой кислотой при некоторых обстоятельствах и образуют похожие осадки щелочного гидросиликата алюминия.

В присутствии других анионных частиц, таких как сульфат или карбонат, другие сложные гидраты, такие как эттрингит (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O) или монокарбонат, могут выпасть в осадок. Образование эттрингита и монокарбоната показаны в уравнениях 5 и 6.



Различные описанные комплексные разновидности гидратов можно в целом описать как цементирующие соединения, и, как известно, они способствуют механической прочности цементирующих систем.

Для участия в пуццолоановой реакции используемый в системе пуццолан должен обладать способностью образовать H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> на водной основе. В связи с нестабильностью аморфных фаз, содержащих SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, они являются более предпочтительными в сравнении с кристаллическими фазами. Во многих случаях растворимость SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть улучшена путем отверждения бетонов, содержащих пуццолан, при высоких температурах или путем введения щелочных гидроксидных активаторов. В контексте настоящего изобретения указанная пуццолоановая фаза упоминается как "способная к активации аморфная фаза". Состав конкретного пуццолана определяет, какие частицы могут способствовать образованию цементных соединений. Высококремнеземистые пуццоланы могут содействовать реакции только за счет соединений типа SiO<sub>2</sub>. Измельченный гранулированный доменный шлак различного состава типа пуццолана может отдавать производные SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO в цементирующие композиции.

С давних времен используют природные пуццоланы, а именно вулканическую пемзу, полученную из отложений вулканического пепла. Указанные породы в измельченном виде имеют высокую степень естественной пуццолоановой активности вследствие их аморфного характера. Тем не менее, они имеют географические ограничения и доступны для применения в качестве ДЦМ только в определенных регионах Европы и Ближнего Востока. Поскольку цементная промышленность по своей природе является крупномасштабной и малоприбыльной отраслью, переработка и транспортировка природных пуццоланов является экономически обоснованной только при определенных обстоятельствах.

Кальцинирование некоторых природных сырьевых материалов для получения пуццолоанового материала является альтернативным подходом к обеспечению большого количества реакционноспособных ДЦМ. Разработан способ кальцинирования глинистых минералов с получением метакаолина (аморфного Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) для применения в качестве ДЦМ. В некоторых случаях сырье из глины подвергают кальцинированию с известняком, который обеспечивает портландит (Ca(OH)<sub>2</sub>) для пуццолоановой реакции в комбинации с водой. Кальцинирование отходов сланцев от добычи нефти или природного газа также используют для получения более сложного материала, который может содержать различные пропорции метакаолина, аморфного кремнезема и свободной извести.

Применение простых обработанных пуццоланов, как и природных пуццоланов, зависит от локальной доступности соответствующего сырья. Для многих решений, связанных с пуццоланами на основе кальцинированной глины, требуется особый химический состав глины, которая не является географически распространенной. Кальцинирование сланцев, особенно из отходов добычи углеводородов, ограничивается местом проведения указанных операций, а также дополнительным требованием к химическому составу добываемых пород, который должен быть подходящим для переработки в ДЦМ. В отличие от природного пуццолана, для которого требуются только технологические стадии дробления и/или измельчения, для кальцинированных природных пуццоланов требуется дополнительная обработка во вращающейся печи для получения аморфной алюмосиликатной фазы, вступающей в реакцию с портландитом. Для дополнительных стадий обработки необходима соответствующая инфраструктура, транспортировка и дополнительные затраты, что ограничивает экономическую целесообразность, за исключением очень благоприятных условий.

Промышленные побочные продукты являются наиболее типичными современными ДЦМ. Тремя наиболее распространенными побочными продуктами являются летучая зола, измельченный гранулированный доменный шлак (GGBFS) и микрокремнезем. Преимущество применения указанных побочных продуктов заключается в том, что углеродный след можно принять равным нулю (0). Стоимость указанных материалов должна быть низкой. Однако из-за стремления к снижению коэффициента насыщения клинкера в цементной промышленности спрос на подобные материалы вырос до такой степени, что они

могут стоить столько же или больше, чем компонент гидравлического клинкера в смешанном цементе. Побочные продукты, как и природные пуццоланы, имеют географические ограничения. Например, страны с незначительным производством стали не имеют доступа к GGBFS. Как GGBFS, так и летучую золу можно смешивать в больших пропорциях в гидравлических цементных системах, что делает их чрезвычайно привлекательными для снижения коэффициента насыщения клинкера. Однако указанные материалы являются побочными продуктами получения другого промышленного продукта, поэтому их недостатком являются непостоянство состава и качества. Состав и реакционная способность указанных побочных продуктов зависит от характеристик процесса и сырья, из которого они получены. По указанной причине существует высокая нестабильность качества как в зависимости от географического положения, так и во времени. Для более широкого применения реакционноспособных ДЦМ, таких как пуццоланы, в цементной промышленности, необходимо решить проблемы, связанные с повсеместной доступностью и стабильностью качества. Предпочтительным решением является специальный пуццолан, который получают промышленно, по возможности с использованием имеющегося в большом количестве недорогого сырья и существующей производственной инфраструктуры. В некоторых вариантах реализации необходимо иметь возможность синтезировать раствор с использованием повсеместно доступного сырья, а также иметь возможность контролировать постоянство состава сырья. Специальный пуццолан также предпочтительно имеет меньший углеродный след, чем обычный гидравлический цемент.

Как описано в данном документе, "синтетический пуццолан" представляет собой искусственный реакционноспособный ДЦМ, предназначенный для применения в комбинации с активатором с получением цементного связующего. Синтетический пуццолан содержит некоторую долю вещества, способного реагировать с активатором с образованием цементных осадков.

Синтетический пуццолан обычно отдает ионы Si и Al в цементные осадки. В зависимости от состава синтетический пуццолан может отдавать для образования цементных осадков другие частицы, например, Na, K, Fe, Mg или Ca. В некоторых вариантах реализации композиция синтетического пуццолана может быть разработана так, чтобы регулировать соотношение образующих цементное соединение веществ, поступающих в систему синтетический пуццолан - активатор. В настоящем изобретении описаны способы непрерывного и надежного обеспечения способного к активации материала, содержащего аморфную фазу, также известного как "пуццолан" или "пуццолановый материал".

Описаны два различных способа получения вещества, содержащего пуццолан.

#### Высокотемпературный способ

Одним из способов является высокотемпературный способ, который может быть реализован в известных цементных печах с имеющимся сырьем. Описаны два высокотемпературных клинкерообразующих химических состава. Один химический состав на основе минералов мелилитовых пород, второй на основе полевых шпатов плагноклазов.

В некоторых вариантах реализации цементный материал, полученный в результате высокотемпературной обработки, представляет собой комбинацию или некоторый промежуточный продукт систем на основе мелилита и плагноклаза.

В определенных вариантах реализации сырьевой материал-предшественник, используемый для высокотемпературной обработки, может содержать природные сырьевые материалы, такие как известняк, ил, песчаники, глины, диатомовые земли, мергель, бокситы, железную руду или другие подходящие природные ресурсы.

В некоторых вариантах реализации сырьевой материал-предшественник, используемый для высокотемпературной обработки, может содержать отходы или побочные продукты процесса, такие как летучую золу, шлак, микрокремнезем, формовочный песок, рудные хвосты, карьерные шламы, стекольный бой, отходы дробленого бетона или подходящие отходы или побочные продукты процесса.

В определенных вариантах реализации сырьевой материал-предшественник, используемый для высокотемпературного процесса, может представлять собой некоторую комбинацию природных источников, отходов, а также побочных продуктов процесса.

Второй подход заключается в том, что силикатсодержащие минералы, которые могут быть получены из нескольких различных источников, подвергаются воздействию низкотемпературного процесса в водной среде, в ходе которого они разлагаются или растворяются с получением способной к активации аморфной фазы.

В некоторых вариантах реализации процесс в водной фазе протекает с использованием химических соединений, предпочтительно углекислоты, ионов бикарбоната или щавелевой кислоты, полученных из газообразного CO<sub>2</sub>.

В некоторых вариантах реализации предшественник силикатного минерала для процесса в водной фазе может представлять собой силикатный минерал природного происхождения или минералы, такие как волластонит, оливин, глинистые минералы, известняки или полевые шпаты.

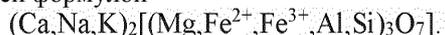
В некоторых вариантах реализации предшественник силикатного минерала для процесса в водной фазе может представлять собой отходы, такие как летучая зола, шлак, формовочный песок или рудные хвосты.

В некоторых вариантах реализации предшественник силикатного минерала для процесса в водной

фазе может представлять собой искусственный материал, такой как обычный портландцемент, способный к карбонизации кальций-силикатный цемент, кальций-сульфоалюминатный цемент, белитовый цемент, кальций-алюминатный цемент или синтетические формовочные пески.

#### Мелилитовый клинкер

Минерал мелилит представляет собой ортосиликат, который состоит из кристаллического твердого раствора геленита ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) и акерманита ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). Мелилиты также могут содержать значительные пропорции железа или натрия и при определенных условиях образуют композиции железо-акерманит ( $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ ), железо-геленит ( $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_7$ ) или натрий-мелилит ( $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$ ). При определенных условиях мелилиты могут дополнительно содержать ионы калия в результате замещения. Мелилиты могут быть описаны общей формулой



Мелилитовая минеральная композиция состоит из смеси дискретных кристаллических фаз мелилита или присутствует в виде твердого раствора мелилита, который может быть описан любым из указанных выше видов минералов.

Композиции мелилитовых минералов также содержат аморфную (некристаллическую) кальций-алюмосиликатную фазу в дополнение к кристаллическим фазам, описанным выше. Указанная аморфная фаза также может содержать множество примесей, поступивших из сырья или в результате обработки.

Композицию мелилитового минерала разрабатывают путем выбора одного или нескольких сырьевых материалов-предшественников, их смешения для получения смешанного предшественника, в котором объемное молярное отношение Ca к сумме Al, Fe, Mg, Si составляет 0,5-1,0 и сумма оксидов металлов Al, Fe и Mg составляет 14 мас.% в расчете на конечную композицию мелилитового минерала; а также нагревания смешанной композиции предшественника до температуры от 800 до 1400°C.

Щелочные частицы, такие как Na или K, могут заменить Ca в кристаллической фазе мелилита.

Щелочные частицы, такие как Na или K, или галогеновые частицы, такие как F или Cl, могут быть введены для образования большего количества жидкости во время обжига и, таким образом, получения более аморфной фазы в конечной минеральной композиции на основе мелилита.

При разработке минеральной композиции на основе мелилита требуемая композиция может быть определена путем химического анализа доступных сырьевых материалов. Химический анализ может быть выполнен любым удобным способом, таким как "мокрая химия", рентгеноструктурный анализ и EDAX. В некоторых вариантах реализации возможно присутствие некоторых следовых примесей, не указанных в требуемой композиции, таких как железо, натрий, калий и другие широко распространенные элементы.

Химический состав клинкера может быть обеспечен с использованием существующей инфраструктуры производства цемента и сырьевых материалов с минимальными изменениями процесса. Ожидается, что указанный требуемый химический состав обеспечит сокращение выбросов  $\text{CO}_2$  примерно на 40% по сравнению с обычным портландцементом (ОПЦ), который производят в настоящее время в самой эффективной печи. Ожидается, что в некоторых вариантах реализации основными полученными фазами будут кристаллический мелилит и аморфный алюмосиликат кальция. В некоторых вариантах аморфный алюмосиликат кальция содержит способную к активации аморфную фазу. Ожидается, что в некоторых вариантах реализации будут незначительные фазы (вероятно, менее 7%), содержащие один или более из остаточного диоксида кремния, свободной извести,  $\text{C}_2\text{S}$  (белит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), CS (волластонит  $\text{CaSiO}_3$ ) а также  $\text{C}_3\text{S}_2$  (ранкинит  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ), кротит ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), гроссит ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ), гибонит ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{14}$ ), корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или анортит ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ).

В некоторых вариантах реализации оксидный состав способной к активации аморфной фазы зависит от оксидного состава смешанного предшественника и термической истории минеральной композиции на основе мелилита. Например, в случае 100% аморфной композиции на основе мелилита оксидный состав способной к активации аморфной фазы будет таким же, как оксидный состав смешанного предшественника. В случае присутствия кристаллической фазы оксидный состав способной к активации аморфной фазы представляет собой оксидный состав смешанного предшественника за вычетом чистого оксидного состава кристаллических фаз.

#### Клинкер из полевого шпата

В основе еще одной минеральной композиции, способной к активации при высокой температуре, находятся полевые шпаты плагиоклаз и ортоклаз. Анортит ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) представляет собой минеральную систему, которая находится рядом с геленитом на диаграмме равновесия тройной системы CaO -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ . Анортит в сочетании с натрием и калием приводит к образованию ряда минералов, известных как плагиоклаз и щелочные полевые шпаты. Для краткости указанная группа минералов в целом будет указана как "полевые шпаты". Способный к активации минерал на основе полевого шпата может иметь еще меньший углеродный след, чем способный к активации минерал на основе мелилита вследствие того, что для синтеза требуется меньше Ca и, следовательно, меньше  $\text{CaCO}_3$ .

Полевые шпаты являются геологически распространенными минералами, большинство из которых могут быть классифицированы по химическому составу как члены тройной системы альбит ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,

Ab) - ортоклаз ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , Or) - анортит ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , An). Композиции между альбитом и ортоклазом широко известны как щелочные полевые шпаты, а композиции между альбитом и анортитом обычно известны как плагиоклазы. Минералы твердого раствора между анортитом и альбитом обычно определяются содержанием анортита (An) в минерале. К ним относятся анортит (>90% An), битовнит (70-90% An), лабрадорит (50-70% An), андезин (30-50% An), олигоклаз (10-30% An), а также альбит (0-10% An). Минералы ряда твердых растворов между альбитом и ортоклазом определяются аналогичным образом по содержанию ортоклаза (Or). К ним относятся альбит (0-10% Or), анортотлаз (10-36% Or). При более высоком содержании возможны различные комбинации микроклина ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) и санидина ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) в сочетании с включениями альбита или анортотлаза.

Минеральная композиция на основе полевого шпата состоит из смеси дискретных кристаллических фаз плагиоклаза или щелочного полевого шпата, или в виде серии твердых растворов плагиоклаза, или в виде серии твердых растворов щелочного полевого шпата, или в виде комбинации любого из вышеупомянутых видов минералов или твердого раствора.

Композиции мелилитовых минералов также содержат аморфную (некристаллическую) кальций-алюмосиликатную фазу в дополнение к кристаллическим фазам, описанным выше. Указанная аморфная фаза также может содержать множество примесей, поступивших из сырья или в результате обработки.

Минеральную композицию на основе полевого шпата разрабатывают путем выбора одного или нескольких сырьевых материалов-предшественников и их смешения с получением смешанного предшественника с объемным химическим составом, описанным базовой композицией  $\text{AlSi}_2\text{O}_8$  с добавлением комбинации CaAl (конечный член анортит), NaSi (конечный член альбит) или KAl (конечный член ортоклаз) с молярным отношением компонентов  $\text{CaAl}+\text{NaSi}+\text{KAl}$  к  $\text{AlSi}_2\text{O}_8$  от 0,8 до 1,2. В некоторых вариантах реализации отношения KAl, CaAl, NaSi можно изменять для увеличения содержания жидкости во время обжига и, таким образом, содержания аморфной фазы в конечной минеральной композиции на основе полевого шпата. В некоторых вариантах реализации могут быть введены различные галогены, такие как Cl или F, для увеличения содержания жидкости во время обжига и, таким образом, содержания аморфной фазы в конечной минеральной композиции на основе полевого шпата.

При разработке минеральной композиции на основе полевого шпата требуемая композиция может быть определена путем химического анализа доступных сырьевых материалов-предшественников. Химический анализ может быть выполнен любым удобным способом, таким как "мокрая химия", рентгеноструктурный анализ и EDAX. В некоторых вариантах реализации возможно присутствие некоторых примесей, не указанных в требуемой композиции, таких как железо, магний и другие широко распространенные элементы.

Указанный химический состав клинкера может быть обеспечен с использованием существующей инфраструктуры производства цемента и имеющихся сырьевых материалов с минимальными изменениями процесса.

Ожидается, что указанный требуемый химический состав обеспечит сокращение выбросов  $\text{CO}_2$  примерно на 60% по сравнению с обычным портландцементом (ОПЦ), который производят в настоящее время в самой эффективной печи. Ожидается, что в некоторых вариантах реализации основными полученными фазами будут кристаллический анортит и аморфный кальций-алюмосиликат. В некоторых вариантах реализации аморфный кальций-алюмосиликат содержит способную к активации аморфную фазу. Ожидается, что в некоторых вариантах реализации будут присутствовать незначительные фазы (вероятно, менее 7%), содержащие одно или более из остаточного диоксида кремния, свободной извести,  $\text{C}_2\text{S}$  (белит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), CS (волластонит  $\text{CaSiO}_3$ ), а также  $\text{C}_3\text{S}_2$  (ранкинит  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ), кротит ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), гроссит ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ), гибонит ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), мелилит ( $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2(\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Si})_2\text{SiO}_7$ ), нефелин ( $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ), леуцит ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), диопсид ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ), геденбергит ( $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$ ), авгит ( $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ) или минералы группы оливина ( $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ).

В некоторых вариантах реализации оксидный состав способной к активации аморфной фазы зависит от оксидного состава смешанного предшественника и термической истории минеральной композиции на основе полевого шпата. Например, в случае 100% аморфной композиции на основе полевого шпата оксидный состав способной к активации аморфной фазы будет таким же, как оксидный состав смешанного предшественника. В случае присутствия кристаллической фазы оксидный состав способной к активации аморфной фазы представляет собой оксидный состав смешанного предшественника за вычетом чистого оксидного состава кристаллических фаз.

#### Цементные композиции

Предполагается, что полученный материал представляет собой смесь кристаллических фаз и аморфной фазы. Высокое содержание аморфной фазы является предпочтительным. Для операций во вращающейся печи аморфная фаза может составлять 30%, 40% или 50% продукта. Для других типов печей, в которых плавится вся шихта, аморфная фаза может составлять даже более высокое процентное содержание, например, 60%, 70% или 80% продукта.

В вариантах реализации с мелилитом или полевым шпатом смесь кристаллических фаз и аморфной фазы смешивают с активаторами, как описано далее. Способ получения цемента включает одну из реакций, описанных для получения минеральной композиции на основе мелилита или минеральной компози-

ции на основе полевого шпата и их аморфных фаз.

Синтетические пуццоланы на основе полевого шпата - мелилита обычно занимают площадь фазовой диаграммы CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>, указанную на фиг. 1. В зависимости от назначения синтетического пуццолана на основе полевого шпата - мелилита композиция может попадать в область, иным образом связанную с другими натуральными пуццоланами или пуццоланами, которые являются побочными продуктами. Однако в подобном случае предполагается, что синтетический пуццолан специально разработан для обеспечения требуемого уровня реакционной способности пуццолана и воспроизводимости в промышленности, в отличие от материала побочного продукта, который просто собирают и подвергают минимальной обработке для использования в качестве пуццолановых ДЦМ.

Указанная область синтетического пуццолана на основе полевого шпата - мелилита на фазовой диаграмме CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> не учитывает другие компоненты, которые могут быть включены в синтетические пуццолановые материалы или в результате разработки, или по причине выбора сырья. Присутствующие компоненты, такие как Na, K, Fe, Mg, Ti, Mn и другие, могут являться дополнительным отличием состава синтетического пуццолана от существующего природного пуццолана или пуццолана, который представляет собой побочный продукт.

Кроме того, на фазовой диаграмме CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> существуют явно выраженные области, которые обычно не связаны с каким-либо используемым природным или побочным продуктом. Один определенный диапазон композиций находится между кремнеземными природными пуццоланами и молотым гранулированным доменным шлаком. Другой четкий диапазон находится в центре фазовой диаграммы между летучей золой типа С и типа F.

Затем материал измельчают для того, чтобы размеры частиц нового синтетического пуццолана были как в ОПЦ или меньше.

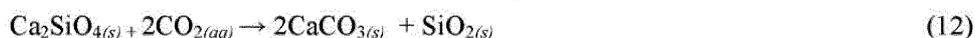
Далее смешивают новый синтетический пуццолан с одним из описанных активаторов. В некоторых вариантах реализации смешение может быть осуществлено путем совместного измельчения. В некоторых других вариантах реализации активатор можно держать отдельно и вводить во время получения композиционного материала из синтетического пуццолана.

#### Синтез в водной среде

Альтернативный подход к синтезу способной к активации аморфной фазы для применения в качестве ДЦМ заключается в использовании механизма растворения многих распространенных силикатных минералов. Многие минералы, в частности, силикаты кальция, способны подвергаться процессу, известному как инконгруэнтное растворение, при котором катион металла выщелачивается из исходной кристаллической матрицы. Удаление катиона металла приводит к нестабильности кристаллической фазы, однако SiO<sub>2</sub> не растворяется и, напротив, остается в виде аморфной твердой фазы. Указанный нанопористый аморфный продукт реакции SO<sub>2</sub> является идеальным вариантом для использования в качестве пуццоланового ДЦМ. В некоторых системах силикатный минерал может полностью раствориться и привести к осаждению аморфного SiO<sub>2</sub> и образованию другого осадка. Причиной растворения является вытеснение катионов металлов из основного минерала в результате протонирования или реакции с ионами H<sup>+</sup>(aq). Таким образом, растворение значительно увеличивается при кислотных уровнях pH.

Возможны различные способы получения пуццолана с помощью указанного процесса растворения. Один из простых способов заключается в карбонизации кальций-силикатных минералов.

Фазы силиката кальция или алюмината кальция, которые содержатся в природных минералах, обычном порландцементе, белитовом цементе, кальций-сульфоалюминатном цементе, кальций-алюминатном цементе и способных к карбонизации кальций-силикатных цементах, таких как Solidia Cement, могут вступать в реакцию с CO<sub>2(g)</sub> с получением кристаллического карбоната кальция и аморфного силикатного и/или алюминатного продукта реакции. В случае карбонизации непосредственно CO<sub>2(g)</sub> молекула CO<sub>2</sub> растворяется и диссоциирует, как показано в уравнениях 7-9. Упрощенная реакция с фазами силиката кальция показана в уравнениях 10-13. Понятно, что продукт реакции присутствует в виде аморфной фазы. Аналогично в результате карбонизации алюминатов кальция может быть получен аморфный Al<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub>.

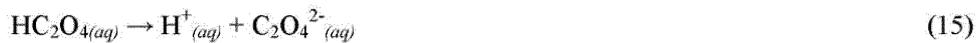


Синтез пуццолана из минеральных источников на основе силиката кальция непосредственно связывает газ CO<sub>2</sub> в виде твердого вещества внутри продукта. Это немедленно компенсирует часть углеродно-

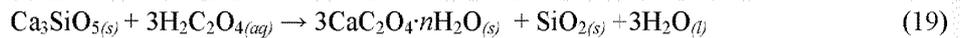
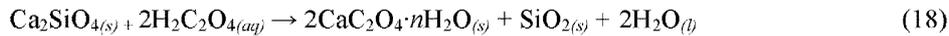
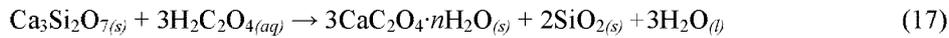
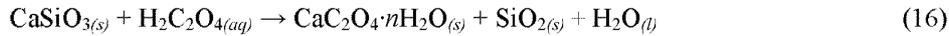
го следа, образующегося при получении каждого минерала. Масса порошка увеличивается из-за осаждения карбоната кальция в процессе карбонизации. Это эффективно увеличивает массу полученного продукта (например, 1 т дробленого портландцемента после реакции карбонизации может превратиться в 1,4 т синтетического пуццолана). Степень карбонизации силиката металла можно регулировать таким образом, чтобы уменьшить углеродный след полученного бетона. Например, частичная карбонизация ОПЦ, который в основном представляет собой смесь кальций-силикатных соединений, может привести к сокращению  $\text{CO}_2$  без отклонения от требуемых характеристик бетона. ОПЦ можно подвергнуть карбонизации в различной степени, например, 0,2 мас.%, 0,5 мас.%, 1 мас.%, 5 мас.%, 10 мас.% или выше, для обеспечения различных характеристик с различным сокращением  $\text{CO}_2$ . Процесс карбонизации можно осуществлять различными способами, например, во время измельчения клинкера путем продувки влажного газообразного  $\text{CO}_2$  через мельницу.

В дополнение к аморфной фазе  $\text{SiO}_2$ , которая может действовать как способный к активации аморфный материал, в результате карбонизации образуется значительное количество  $\text{CaCO}_3$  (кальцит, арагонит или ватерит). Было показано, что добавление мелкого  $\text{CaCO}_3$ , особенно из известняка, оказывает положительное воздействие на свойства портландцементных бетонов. В результате пуццоланы на основе карбонизированных кальций-силикатных минералов получают двойное преимущество от присутствия активируемой аморфной фазы, а также присутствия мелких осадков  $\text{CaCO}_3$ .

Синтез указанного пуццолана из кальций-силикатного минерала, особенно портландцемента, полученного во вращающейся печи, или способного к карбонизации кальций-силикатного цемента может быть осуществлен непосредственно на месте получения. Можно разработать систему, в которой измельченный цемент подвергают карбонизации непосредственно с помощью  $\text{CO}_2$ , выделяющегося во время его получения. Другой способ получения пуццолана заключается в использовании более сильной кислоты по сравнению с угольной кислотой, например, карбоновых кислот, более конкретно, щавелевой кислоты. Использование оксалата с силикатом кальция имеет дополнительное преимущество, заключающееся в связывании эквивалента 2 молекул  $\text{CO}_2$  для каждого катиона, выщелоченного из силикатного минерала-предшественника. Реакция диссоциации показана в уравнениях 14 и 15.

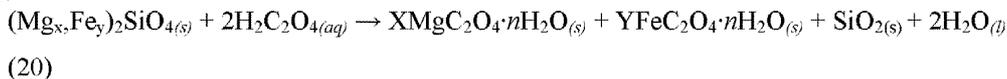


Следующие реакции минералов кальций-силикатного типа с щавелевой кислотой, так, как они, как полагают, протекают, раскрыты в уравнениях 16-19. Понятно, что продукт реакции присутствует в виде аморфной фазы.



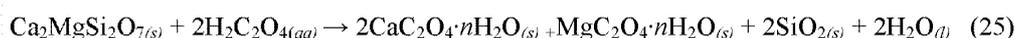
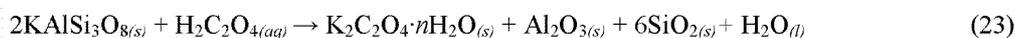
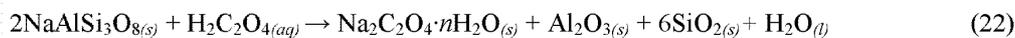
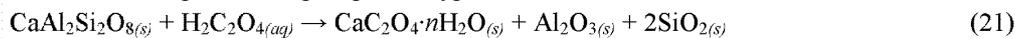
Некоторые карбоновые кислоты, такие как щавелевая кислота, способны вступать в реакцию с минеральными веществами, которые являются инертными или реагируют очень медленно. Это позволяет облегчить растворение оксалатом более широкого спектра силикатных и алюмосиликатных минералов по сравнению с растворением только угольной кислотой. Примером силикатного минерала, который легко реагирует с оксалатом, но реакция которого с углекислотой протекает медленно, является оливин.

Следующие реакции минералов типа оливина с щавелевой кислотой, так, как они, как полагают, протекают, раскрыты в уравнении 20. Понятно, что продукт реакции  $\text{SiO}_{2(s)}$  присутствует в виде аморфной фазы.



Примеры минералов на основе алюмосиликата, которые могут вступать в реакцию с щавелевой кислотой, включают полевые шпаты (анортит, альбит, ортоклаз) и мелилиты (акерманит, геленит). Полагают, что в реакции оксалатирования указанных алюмосиликатных минералов продукты реакции присутствуют в виде аморфной фазы как с компонентами как на основе Si, так и Al.

Следующие реакции минералов на основе полевого шпата и мелилита с щавелевой кислотой, так, как они, как полагают, протекают, раскрыты в уравнениях 21-25.



Интересным следствием реакции оксалатирования или реакции с более сильными кислотами, чем угольные кислоты, такими как карбоновые кислоты, минералов на основе мелилита или полевого шпата с получением аморфного силиката, является использование указанного процесса с существующими ДЦМ. Летучая зола и шлак, которые обычно используют в качестве пуццоланов, содержат значительные пропорции мелилита, полевого шпата или других алюмосиликатных фаз. Обработка указанных материалов щавелевой кислотой может сделать их более реакционноспособными за счет взаимодействия с фазами, инертными в других условиях. В результате реакции возможно образование аморфного  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые могут участвовать в пуццолановых реакциях. Конечным результатом указанной предварительной обработки является увеличение пуццолановой активности обработанного продукта. Масса указанных материалов также будет увеличиваться пропорционально количеству реагирующего оксалата, обеспечивая увеличение количества пригодного для применения продукта.

Введение химических реагентов для предварительной обработки во время измельчения, смешения или в качестве самостоятельной обработки порошка можно использовать для превращения инертного в других условиях кристаллического алюмосиликата или силикатов кальция в фазы  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые могут участвовать в пуццолановых реакциях. Реагенты для предварительной обработки включают, но не ограничиваются ими, сульфаты, оксалаты и органические вещества. Синтез пуццолана из минеральных источников косвенно связывает газ  $\text{CO}_2$  (поскольку оксалат,  $\text{C}_2\text{O}_4$ , синтезируется из 2 молекул  $\text{CO}_2$ ) в виде твердого вещества внутри продукта. Это немедленно компенсирует часть углеродного следа, образующегося при получении каждого минерала. Масса порошка увеличивается из-за осаждения оксалата в процессе карбонизации. В результате эффективно увеличивается масса полученного продукта (например, 1 т дробленого портландцемента после реакции оксалатирования может превратиться в 1,9 т синтетического пуццолана). Применение мелких оксалатных частиц, выпавших в осадок во время реакции, в качестве мелкого наполнителя способствует улучшению формовочных или конечных свойств бетонных изделий.

Фазы силиката кальция для применения в качестве предшественников могут быть получены из доступных цементов, таких как обычный портландцемент, способные к карбонизации кальций-силикатные цементы, кальций-сульфоалюминатные цементы, кальций-алюминатные цементы или природные минералы. Поскольку эти материалы, особенно обычный портландцемент, могут быть получены во всем мире с достаточной однородностью, они являются идеальным исходным материалом для получения синтетического пуццолана способом на основе карбонизации или оксалатирования. Фазы оливина для применения в качестве предшественников могут быть получены из доступных формовочных песков для литья на основе оливина или естественных отложений.

Фазы полевого шпата для применения в качестве предшественников могут быть получены из полевого шпата на основе плагиоклаза или клинкеров на основе анортита, шлаков, летучей золы или естественных отложений.

Мелилитовые фазы для применения в качестве предшественников могут быть получены из клинкеров, шлаков, летучей золы на основе мелилита или естественных отложений.

#### Активаторы

Активаторы могут представлять собой один из следующих материалов: ОПЦ (1-90 мас.%), свободная известь (1-20 мас.%), гидроксид кальция (1-20 мас.%) и гидроксиды щелочных металлов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  от 1 до 10 мас.%) по отдельности или в комбинации. Обычно активатор выбирают из группы материалов, состоящей из неорганических и органических оснований.

Иницируют реакцию активатора с аморфными фазами в синтетическом пуццолане. Ожидается, что активаторы реагируют с аморфной фазой с образованием цементирующих соединений.

#### Бетон

Любой из синтетических пуццоланов, описанных в данном описании, может быть введен в бетонную смесь на основе гидравлического цемента. Пуццоланы добавляют в качестве замены гидравлического цемента в количестве 1-99%. Связующая система, полученная в результате комбинации гидравлического цемента и синтетического пуццолана, является связующим компонентом изделия из бетона.

Гидравлический цемент может представлять собой любой гидравлический цемент, такой как обычный портландцемент, кальций-сульфоалюминатный цемент, белитовый цемент или другой гидравлический материал на основе кальция.

Замена гидравлического цементного компонента связующей системы может составлять, например, 10 мас.% или более в расчете на общую массу твердых веществ связующей системы (например, примерно 10% или более, примерно 20% или более, примерно 30% или более, примерно 40% или более, примерно 50% или более, примерно 60% или более, примерно 70% или более, примерно 80% или более, примерно 90% или более в расчете на общую массу твердых веществ).

В бетонной смеси присутствует активатор. Предпочтительно, активатор получен из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в процессе естественной гидратации компонента гидравлического цемента.

Возможно добавление дополнительных активаторов для улучшения характеристик синтетического пуццолана. Связующую систему, используемую в бетоне, можно получить путем совместного измельчения гидравлического цементного клинкера и порошкообразной или консолидированной формы синтети-

ческого пуццолана в соотношении, определенном в месте производства цемента.

Альтернативно связующую систему в бетоне можно получить путем смешивания порошкообразного гидравлического цемента и порошкообразного синтетического пуццолана в месте получения бетона.

Связующее может быть смешано с крупными и мелкими агрегатами и водой с получением бетона, подходящего для таких применений, как фундаменты, дорожные полотна, тротуары, архитектурные плиты и так далее.

Связующее может быть смешано с крупными и мелкими агрегатами и водой с получением бетона, подходящего для сборных конструкций, таких как плитка для мощения, бетонные блоки, плитки из влажных бетонных смесей, фрагменты подпорных стен, пустотелые плиты и другие сборные конструкции.

Связующее может быть смешано с мелкими агрегатами и водой с получением строительного раствора, подходящего для кладки.

Бетоны, полученные с использованием синтетического связующего, содержащего пуццолан, могут быть получены с использованием любой комбинации описанных активаторов.

Бетоны, полученные с использованием синтетического связующего, содержащего пуццолан, могут быть изготовлены с химическими добавками, обычными для изготовления бетонов, такими как пластификаторы, добавки для уменьшения водопотребности, замедления схватывания, ускорения воздуховождения, ингибирования коррозии, гидроизоляции и уменьшения выцветания.

Эффективность описанной связующей системы может быть определена путем расчета "индекса активности" комбинации синтетического пуццолана и активатора.

Расчет выполняют путем измерения механических свойств (обычно прочности на сжатие) серии стандартных образцов (обычно растворов), представляющих собой различные комбинации синтетических пуццоланов, гидравлических цементных активаторов и любых дополнительных активаторов. Изменение механических свойств затем коррелируют с содержанием синтетического пуццолана в смеси для определения коэффициента активности.

Коэффициент активности  $I$  указывает соотношение синтетического пуццолана и заменяемого гидравлического цемента. Коэффициент активности больше 1 указывает на улучшение характеристик синтетического пуццолана по сравнению с заменяемым гидравлическим цементом. Коэффициент активности меньше 1 указывает на то, что синтетический пуццолан способствует повышению эффективности системы связующего, но на более низком уровне, и гидравлический цемент замещен. Коэффициент активности 0 указывает, что синтетический пуццолан не влияет на эффективность системы связующего и является по существу инертным наполнителем.

Вода, используемая для получения бетонного изделия, выполняет две функции. Во-первых, вода вызывает различные гидравлические реакции и участвует в них, в результате чего происходит образование цементных соединений и обеспечение прочности. Во-вторых, вода смачивает частицы в смесях, смазывает систему и обеспечивает пластичность смеси и возможность придания желаемых форм. Вода в количестве, превышающем необходимое количество для запуска гидравлических реакций, которую иногда называют свободной водой, определяет пористость полученного цементного изделия. Чем выше содержание воды, тем выше пористость, и чем ниже содержание воды, тем ниже пористость.

Пористость хрупких материалов ухудшает механические характеристики. Для получения бетонного изделия с высокими механическими характеристиками необходимо минимизировать пористость в конечном состоянии изделия. С указанной целью сокращение воды, необходимой для формирования бетонного изделия, является важным аспектом получения материала с высокими эксплуатационными характеристиками.

В случае применения синтетических пуццоланов для получения связующей системы для бетона важно учитывать изменение технологичности, которое может быть вызвано изменением распределения групп частиц системы.

Синтетический пуццолан с оптимальным распределением размеров частиц или предусмотренным распределением размеров частиц может обеспечить улучшение характеристик текучести упаковки частиц бетонной системы. Это косвенно позволяет снизить содержание воды в смеси и может привести к улучшению конечных механических характеристик изделия.

Синтетический пуццолан с недостаточным распределением размеров частиц или синтетический пуццолан, содержащий частицы с высокой удельной поверхностью, может вызвать снижение текучести бетонной системы. В указанной неоптимизированной системе требуется более высокое содержание воды для поддержания текучести и технологичности смеси. Это может привести к ухудшению конечных механических свойств изделия.

Хорошо продуманное распределение частиц по размерам также может привести к улучшению характеристик за счет оптимизации упаковки системы связующего во время окончательного уплотнения. Система частиц приближается к математически оптимальной схеме упаковки, при этом увеличивается плотность и улучшаются конечные механические характеристики системы.

Технологичность связующей системы обычно оценивают путем измерения текучести строительного раствора. При указанном измерении смешивают связующую систему, воду и стандартный песок. Затем влажный строительный раствор подвергают воспроизводимому воздействию (на таком устройстве,

как вибрационный стол или стол с краном), и распределение смеси определяют количественно.

Подробности получения синтетического пуццолана можно контролировать для сокращения водопотребности конечных материалов и улучшения технологичности или прочности изделия из бетона исключительно за счет оптимального распределения размеров частиц и удельной площади.

#### Теоретическая дискуссия

Несмотря на то, что приведенное в данном документе теоретическое описание считается верным, работа описанных и заявленных устройств не зависит от точности или достоверности теоретического описания. То есть более поздние теоретические разработки, способные объяснить наблюдаемые результаты иначе, чем представленные в данном документе теоретические объяснения, не будут умалять изобретения, описанного в данном документе.

Любой патент, патентная заявка, публикация заявки на патент, статья в журнале, книга, опубликованная статья или другой доступный материал, указанный в описании, включен в настоящее описание посредством ссылки в полном объеме. Любые данные или часть данных, которые включены в настоящее описание посредством ссылки, но противоречащие существующим определениям, заявлениям или другим раскрываемым данным, прямо изложенным в настоящем описании, включены только в такой степени, чтобы не возникло никаких противоречий между включенными данными и раскрываемыми данными в настоящем описании. В случае противоречий спор решается в пользу настоящего изобретения в качестве предпочтительного раскрытия. Настоящее изобретение конкретно представлено и описано со ссылкой на предпочтительный вариант реализации, показанный на чертеже, однако специалисту в данной области техники понятно, что различные изменения в деталях могут быть внесены без отклонения от сущности изобретения и объема притязаний, определенных формулой изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

##### 1. Синтетический пуццолан, содержащий

по меньшей мере 10 мас.% способной к активации аморфной фазы, состоящей из одного или нескольких силикатных, алюмосиликатных и алюминатных материалов, причем активацию указанной способной к активации аморфной фазы осуществляют путем проведения химической реакции с получением цементной смеси, и

кристаллическую фазу, причем указанная кристаллическая фаза содержит преимущественно синтетический кристаллический мелилит или синтетический кристаллический полевой шпат плагиоклаз.

2. Способ получения синтетического пуццолана, в котором указанный синтетический пуццолан содержит по меньшей мере 10 мас.% способной к активации аморфной фазы и кристаллическую фазу, содержащую синтетический кристаллический мелилит, где способ включает стадии:

проведение реакции в твердой фазе в высокотемпературном процессе с получением клинкера;

добавление реагента для предварительной обработки для увеличения скорости реакции или максимальной степени завершенности указанной реакции в твердой фазе в сравнении со скоростью реакции или максимальной степенью завершенности реакции, которые наблюдаются в отсутствие реагента для предварительной обработки,

где указанная стадия проведения реакции в твердой фазе в высокотемпературном процессе включает стадии:

выбор одного или более сырьевых материалов-предшественников;

анализ химического состава указанного одного или более сырьевых материалов-предшественников;

смешение одного или более сырьевых материалов-предшественников с получением смешанной композиции предшественника, в которой объемное молярное отношение Ca к сумме Al, Fe, Mg, Si составляет 0,5-1,0, сумма оксидов металлов Al, Fe и Mg составляет по меньшей мере 14 мас.%;

нагревание смешанной композиции предшественника до температуры от 800 до 1400°C в течение времени, достаточного для проведения реакции смешанной композиции предшественника с получением клинкера на основе синтетического мелилита.

3. Способ получения синтетического пуццолана, в котором указанный синтетический пуццолан содержит по меньшей мере 10 мас.% способной к активации аморфной фазы и кристаллическую фазу, содержащую синтетический кристаллический полевой шпат плагиоклаз, где способ включает стадии:

проведение реакции в твердой фазе в высокотемпературном процессе с получением клинкера;

добавление реагента для предварительной обработки для увеличения скорости реакции или максимальной степени завершенности указанной реакции в твердой фазе в сравнении со скоростью реакции или максимальной степенью завершенности реакции, которые наблюдаются в отсутствие реагента для предварительной обработки,

где указанная стадия проведения реакции в твердой фазе в высокотемпературном процессе включает стадии:

выбор одного или более сырьевых материалов-предшественников;

анализ химического состава указанного одного или более сырьевых материалов-предшественников;

смешение указанного одного или более сырьевых материалов-предшественников с получением

смешанной композиции предшественника с объемным химическим составом  $AlSi_2O_8$  с добавлением одного или более из  $CaAl$  (конечный член анортит),  $NaSi$  (конечный член альбит) или  $KAl$  (конечный член ортоклаз) с молярным отношением компонентов  $CaAl+NaSi+KAl$  к  $AlSi_2O_8$  от 0,8-1,2 к 1;

нагревание смешанной композиции предшественника до температуры от 800 до 1400°C в течение времени, достаточного для проведения реакции смешанной композиции предшественника с получением клинкера на основе синтетического полевого шпата плаггиоклаза.

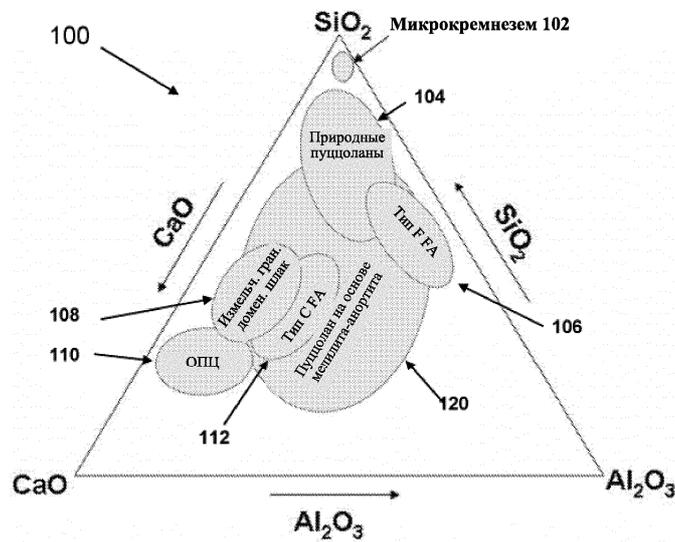
4. Способ получения синтетического пуццолана по п.2 или 3, отличающийся тем, что указанное химическое вещество для предварительной обработки представляет собой раствор органической кислоты, содержащий по меньшей мере одну из уксусной кислоты, лимонной кислоты, винной кислоты, глюконовой кислоты и щавелевой кислоты.

5. Способ получения синтетического пуццолана по п.2 или 3, включающий стадию введения указанного химического вещества для предварительной обработки во время измельчения клинкеров.

6. Способ получения синтетического пуццолана по п.2 или 3, включающий стадию введения указанного химического вещества для предварительной обработки в измельченный клинкер.

7. Композиционный материал, полученный смешением синтетического пуццолана по п.1 с активатором и водой.

8. Композиционный материал по п.7, отличающийся тем, что активатор выбирают из гидравлического цемента (1-70 мас.%), свободной извести (1-20 мас.%), гидроксида кальция (1-20 мас.%) и гидроксидов щелочных металлов ( $NaOH$ ,  $KOH$  от 1 до 10 мас.%) по отдельности или в комбинации.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2