

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **045468**(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2023.11.28**

**(21)** Номер заявки  
**202291122**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2020.10.09**

**(51)** Int. Cl. **A61K 33/32** (2006.01)  
**A61K 9/00** (2006.01)  
**A61K 9/28** (2006.01)

**(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОТВЕРЖДЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С  
ОПТИМИЗИРОВАННЫМ pH И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ И СИСТЕМЫ**

**(31)** **62/913,052**

**(32)** **2019.10.09**

**(33)** **US**

**(43)** **2022.07.08**

**(86)** **PCT/US2020/054973**

**(87)** **WO 2021/072184 2021.04.15**

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

**(72)** Изобретатель:  
**Сет Анудж, Джаин Джитендра**  
**Арунчандра, Али Юсуф Султан,**  
**Сулик Мэттью Дэвид, Патель Дишен,**  
**Ибрахим Макар Макрам (US)**

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

**(56)** **US-A1-20190256415**

Bentz 'A review of early-age properties  
of cement-based materials' Cement and Concrete  
Research 2008, Volume 38, pp 196-204 entirety of  
document especially pg 196 col 1 para 1-2

**US-A1-2002155137**

**US-A-4880610**

**US-A1-2008241206**

**(57)** Предложен способ получения карбонизированного композитного материала, включающий в себя обеспечение карбонизируемого цементирующего материала в форме частиц; смешивание карбонизируемого цементирующего материала с водой для получения смеси; формирование из смеси предварительно определенной формы, причем заранее заданная форма имеет исходную поровую структуру, содержащую исходный поровый раствор с первым pH; предварительно обрабатывают предварительно определенную форму для удаления из нее заранее определенного количества для получения предварительно обработанной формы; карбонизируют предварительно обработанную форму для получения модифицированной поровой структуры, содержащей модифицированный поровый раствор со вторым pH, при этом разница между первым pH и вторым pH представлена  $\Delta pH$ , где  $\Delta pH$  составляет 1,0 или меньше, 0,75 или меньше, 0,5 или меньше, 0,25 или меньше или около 0,0. Также предложена композиция силиката кальция, содержащая твердые компоненты и жидкие компоненты с повышенной стабильностью pH порового раствора.

**B1****045468****045468****B1**

Настоящая заявка основана на и испрашивает приоритет предварительной патентной заявки США № 62/913,052, поданной 9 октября 2019 года, согласно 35 U.S.C. § 119(e).

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Изобретение в целом относится к композитным материалам.

### **Предшествующий уровень техники**

Если в настоящей заявке дается ссылка или обсуждается какой-либо документ, акт или область знаний, то такая ссылка или обсуждение не являются признанием того, что документ, акт или область знаний или их комбинации на дату приоритета были общедоступны, известны специалистам в данной области, были известны из уровня техники или иным образом составляли уровень техники по действующим законодательным нормам; а также что документ, акт или область знаний могут использоваться для решения проблемы, которая описана в заявке.

Бетон используется повсеместно. Он применяется для возведения фундаментов, инфраструктуры, рабочих зданий и сооружений. Обычный бетон получают путем смешивания воды и заполнителей, например, песка и щебня, с обычным портландцементом (ОПЦ), синтетическим материалом, получаемым сжиганием смеси известковой муки и глины или материалов аналогичного состава во вращающейся печи при температуре спекания около 1450°C. Производство ОПЦ не только является энергоемким процессом, но и связано с выбросом большого количества парникового газа (CO<sub>2</sub>). На цементную отрасль приходится около 5% мировых выбросов антропогенного CO<sub>2</sub>. Более 60% такого CO<sub>2</sub> происходит от химического разложения или обжига известняка. Стандартный процесс производства и использования бетона не является оптимальным в плане экономики и воздействия на окружающую среду. Такие традиционные технологии производства цемента характеризуются высоким энергопотреблением и связаны с выбросами углекислого газа, что приводит к значительному углеродному следу. Кроме того, уменьшение запасов известняка также отрицательно влияет на эффективность длительного использования стандартных составов гидравлического цемента, таких как портландцемент.

Такой вывод стал одним из поводов для разработки карбонизируемых составов цемента. Карбонизируемый цемент - это цемент, который отверждается в результате реакции с углекислым газом, CO<sub>2</sub>, в любой его форме, например, газообразным CO<sub>2</sub>, в присутствии воды, CO<sub>2</sub> в форме угольной кислоты, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или в других формах, которые обеспечивают реакцию CO<sub>2</sub> с негидравлическим цементным материалом. В процессе отверждения углекислый газ секвестрируется в отверждаемом материале, что позволяет добиться очевидных преимуществ для окружающей среды. Например, Solidia Cement™ стал революционной технологией, которая была признана одной из 100 лучших технологий по версии R&D 100 Awards. Производство Solidia Cement™ и его использование в бетоне сокращает углеродный след этих материалов на 70% по сравнению с портландцементом при его использовании в обычном гидравлическом бетоне. Кроме того, 80% воды, используемой в бетоне на основе Solidia Cement, можно легко использовать повторно.

В изделиях из сборного бетона, полученных из ОПЦ, например, в предварительно напряженных бетонных балках, фермах и шпалах, в качестве арматуры обычно используют закладную нелегированную углеродистую сталь. Кроме того, монолитные бетонные изделия, например плиты мостового настила и дорожное покрытие, зачастую армируют сталью. Например, арматурные стержни обычно представляют собой стальные стержни или сетку из стальной проволоки, которые применяют в качестве натяжителей в железобетонных и армокаменных конструкциях для усиления и удержания бетона в сжатом состоянии. Также в качестве армирующих элементов могут использоваться сталь с эпоксидным покрытием, оцинкованная сталь и/или нержавеющая сталь.

При гидратации ОПЦ в присутствии воды получается раствор в пористом материале, главным образом, состоящий из гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов, например, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH и КОН. В зависимости от состава цемента и заполнителей pH пористого раствора обычно составляет от 12,5 до 13,5. Однако ОПЦ также может проходить реакцию карбонизации при воздействии CO<sub>2</sub> в определенных условиях. Например, Ca(OH)<sub>2</sub> может вступать в реакцию с CO<sub>2</sub> для получения CaCO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O. Когда обычный бетон претерпевает карбонизацию, pH раствора в воде ионов, полученных из цемента (например, ионы кальция, натрия и/или калия), остающихся в порах материала ("поровый раствор"), падает до значения около 9 вследствие значительного сокращения концентрации гидроксильных ионов. Проникновение солей из окружающей среды также может привести к существенному изменению состава порового раствора.

Коррозия нелегированной стали в обычном бетоне начинается, когда пассивирующая пленка на поверхности железа или стали (т.е. нелегированной стали) удаляется из-за снижения pH порового раствора или из-за сочетания низкого pH порового раствора и присутствия хлоридов. В течение срока службы на ОПЦ воздействуют хлориды из солей в зимний период и/или насыщение атмосферным углекислым газом (CO<sub>2</sub>), в результате чего pH порового раствора обычного бетона понижается. Образующиеся продукты коррозии по своей природе склонны к объемному расширению. Эти продукты коррозии арматуры могут вызывать высокое внутреннее напряжение на окружающий ОПЦ, что приводит к растрескиванию, растрескиванию и, в конечном счете, к разрушению конструкции.

Аналогично обычному бетону на основе ОПЦ, некарбонизированные бетонные материалы на основе карбонизируемого силиката кальция с его низким содержанием, например, описанные выше (т.е. Solidia Cement™ и Solidia Concrete™), имеют поровый раствор с высоким значением pH непосредственно после перемешивания. Однако при карбонизации значение pH порового раствора уменьшается во время отверждения. Упрочнению способствует процесс отверждения, во время которого силикаты кальция карбонизируются, образуя карбонат кальция. Значение pH порового раствора в полностью вступившем в реакцию карбонизированном бетоне на основе силиката кальция с его низким содержанием и прочностью на сжатие 10000 фунтов на кв.дюйм или выше, значительно меньше, чем значение pH непосредственно после перемешивания. При низком значении pH порового раствора пассивирующая пленка на поверхности армирующей или закладной стали подвержена коррозии при попадании пресной воды или хлорид-ионов на поверхность армирующего материала.

Таким образом, имеется постоянная потребность в новых и улучшенных композициях и производственных процессах, которые позволяют решить проблемы коррозии железа и стали (т.е. нелегированной углеродистой стали), и в изделиях из карбонизируемого негидравлического цемента и бетона с низким содержанием силиката кальция.

Для раскрытия изобретения обсуждаются некоторые аспекты традиционных технологий, однако заявители не отрицают эти технические аспекты, и подразумевается, что заявленное изобретение может включать один или несколько обсуждаемых традиционных технических аспектов.

### **Сущность изобретения**

Изобретение относится к новым способам и составам, которые позволяют предотвратить, сгладить или отложить снижение pH порового раствора в изделиях, изготовленных из карбонизируемого цемента с низким содержанием силиката кальция ("силикатный бетон", CSC бетон).

Например, прочность на сжатие силикатного бетона зависит от реакции, и изделия из карбонизируемого бетона могут иметь прочность на сжатие 10000 фунтов на кв.дюйм или больше. Согласно настоящему изобретению, при изменении состава смеси и/или условий обработки в карбонизируемом силикатном бетоне можно добиться прочности на сжатие от примерно 3000 до примерно 10000 фунтов на кв.дюйм при соответствующих значениях pH порового раствора около 11,0 или выше. Такое благоприятное значение pH обеспечивает защиту железа или стали при контакте с силикатным цементом или бетоном и замедляет их коррозию.

Далее описывается ряд аспектов настоящего изобретения. Следует понимать, что, по мнению изобретателей, любые признаки или аспекты настоящего изобретения, указанные ниже или в другом месте в настоящем описании, можно объединить в любом порядке и в любом количестве с любыми другими признаками или аспектами настоящего изобретения. Любые из этих комбинаций (даже если напрямую не раскрыты в настоящем изобретении) входят в объем настоящего изобретения и считаются вариантами его осуществления.

В соответствии с определенными дополнительными аспектами, предложен способ изготовления карбонизированного композитного материала, включающий в себя: обеспечение карбонизируемого цементирующего материала в сыпучей форме (в форме частиц); смешивание этого карбонизируемого цементирующего материала с водой для получения смеси; формирование из этой смеси предварительно определенной формы, где предварительно определенная форма имеет исходную поровую структуру, содержащую исходный поровый раствор с первым pH; предварительную обработку этой предварительно определенной формы в среде, содержащей атмосферный воздух или диоксид углерода, для удаления из нее заранее определенного количества воды для получения предварительно обработанной формы; карбонизацию предварительно обработанной формы для получения модифицированной поровой структуры, содержащей модифицированный поровый раствор со вторым pH, причем разница между первым pH и вторым pH представлена в виде  $\Delta pH$ , где  $\Delta pH$  составляет 1,0 или меньше.

В способе, описанном выше, первый pH может по выбору составлять 11,5 или выше.

В способе, описанном выше, второй pH может по выбору составлять от примерно 9,5 до примерно 11,5.

В способе, описанном выше, карбонизация предварительно обработанной формы может формировать один или несколько связующих элементов, где каждый связующий элемент содержит: ядро, имеющее первый химический состав, включающий в себя один или несколько химических элементов; обогащенный оксидом кремния первый слой, по меньшей мере частично покрывающий периферийную часть ядра; и обогащенный карбонатом кальция и/или карбонатом магния второй слой, по меньшей мере частично покрывающий периферийную часть первого слоя.

В способе, описанном выше, предварительно определенное количество воды, удаленное из заранее заданной формы во время предварительной обработки, может составлять от 20 до 70%, от 20 до 60%, от 25 до 60%, от 30 до 60%, от 35 до 60%, от 40 до 60%, от 20 до 55%, от 25 до 55%, от 30 до 55%, от 35 до 55%, от 40 до 55%, от 20 до 50%, от 25 до 50%, от 30 до 50%, от 35 до 50%, от 40 до 50%, от 20 до 45%, от 25 до 45%, от 30 до 45%, от 35 до 45%, 20%-40%, 25%-40%, 30%-40% или 35%-40%.

В способе, описанном выше, концентрация диоксида углерода может превышать 0% до 50%.

В способе, описанном выше, концентрация диоксида углерода во время карбонизации предвари-

тельно обработанной формы может составлять от 10% до 100%.

В способе, описанном выше, концентрация диоксида углерода во время карбонизации предварительно обработанной формы составляет от 50% до 99%.

Способ, описанный выше, может дополнительно содержать следующие этапы: формирование предварительно определенной формы из указанной смеси путем заливки смеси в опалубку; и предварительное отверждение этой смеси в опалубке, по меньшей мере до твердости, достаточной для снятия опалубки.

В способе, описанном выше, смесь может содержать заполнители.

В способе, описанном выше, заполнители могут иметь размер частиц от 0,25 мм до примерно 25 мм.

В способе, описанном выше, заполнители могут содержать песок.

В способе, описанном выше, заполнители могут содержать гравий, диабаз или гранитный камень.

В способе, описанном выше, песок может быть доломитовым.

В способе, описанном выше, песок может быть кремнистым.

Различные аспекты и признаки настоящего изобретения указаны ниже и подробно объяснены в разделе "Осуществление изобретения".

### Перечень фигур чертежей

Объекты и признаки изобретения можно лучше понять со ссылкой на чертежи, описанные ниже, а также из формулы изобретения. Фигуры не обязательно выполнены в масштабе: они служат для общего пояснения принципов изобретения. На фигурах аналогичные цифры используются для обозначения аналогичных деталей на различных видах.

На фиг. 1 приведена фазовая диаграмма давления-температуры, показывающая фазы, присутствующие в обратимой реакции  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$  (силикат кальция) +  $\text{CO}_2$ .

На фиг. 2 приведена фазовая диаграмма давления-температуры, показывающая фазы, присутствующие в обратимой реакции  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{CaSiO}_3 \leftrightarrow 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ .

На фиг. 3 приведена фазовая диаграмма системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$  при давлении 1 килобар.

На фиг. 4 приведена фазовая диаграмма давления-температуры, показывающая фазы, присутствующие в обратимой реакции  $\text{MgO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MgCO}_3$ .

На фиг. 5 приведена фазовая диаграмма давления-температуры, показывающая кривые равновесия для обратимой реакции  $\text{MgO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MgCO}_3$  в зависимости от пропорции  $\text{CO}_2$  в инертном газе.

На фиг. 6 приведена фазовая диаграмма давления-температуры, показывающая области стабильности для различных фаз в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ .

На фиг. 7 приведена пирамидальная схема, показывающая фазовые отношения соединений  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$  и показывающая область недостатка  $\text{CO}_2$  под фазами  $\text{Cc-Di-Wo}$  и  $\text{Cc-Wo-Mo}$  (затененные), где  $\text{Cc}$  обозначает кальцит,  $\text{Wo}$  - волластонит,  $\text{Ak}$  - акерманит,  $\text{Di}$  - диопсид,  $\text{Mo}$  - монтичеллит ( $\text{CaMgSiO}_4$ ).

На фиг. 8 приведена фазовая диаграмма давления-температуры, показывающая фазовые отношения соединений  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$  с одновариантными кривыми, исходящими из четвертичной инвариантной точки, включающей кальцит ( $\text{Cc}$ ), диопсид ( $\text{Di}$ ), форстерит ( $\text{Fo}$ ), монтичеллит ( $\text{Mo}$ ), акерманит ( $\text{Ak}$ ) и  $\text{CO}_2$ . Вкладка - это фазовая диаграмма системы из трех соединений  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

На фиг. 9 приведена схема примера камеры отверждения композитного материала, отвержденного  $\text{CO}_2$ , которая обеспечивает увлажнение в соответствии с принципами изобретения.

На фиг. 10 приведена схема примера камеры отверждения с несколькими способами контроля влажности, а также с возможностью контроля и пополнения  $\text{CO}_2$  при помощи постоянного регулирования расхода или давления, а также с возможностью контроля температуры.

На фиг. 11a, b приведены примеры пористых цементных тел с низким содержанием силиката кальция и металлическими армирующими элементами внутри них.

На фиг. 12 приведен график, показывающий падение pH в зависимости от процентного содержания извлеченной воды при отверждении разной продолжительности с цементом смеси 1 из примеров.

На фиг. 13 показан график, изображающий падение pH в зависимости от процентного содержания извлеченной воды при отверждении разной продолжительности с цементом смеси 2 из примеров.

### Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

В настоящем документе подразумевается, что формы единственного числа также включают формы множественного числа, если контекст явно не указывает иное. Подразумевается, что применение "или" включает "и/или", если контекст явно не указывает иное. Кроме того, подразумевается, что применение "и" включает "и/или", если контекст явно не указывает иное.

В настоящем документе "примерно" представляет собой термин приближения и включает незначительные колебания точно указанных количеств, как будет понятно специалистам в данной области техники. Такие колебания включают в себя, например, стандартные отклонения, связанные со способами, обычно применяемыми для измерения приведенных количеств.

Все численные значения, содержащиеся в настоящем описании, следует рассматривать как характеризующиеся описанным выше модификатором "примерно", при этом подразумевают, что указанные значения также включают точные численные значения, приведенные в настоящем документе. Диапазоны,

описанные в настоящем документе, следует рассматривать как охватывающие все значения в пределах верхнего и нижнего предельных значений диапазонов, если не указано иное. Кроме того, все диапазоны включают верхний и нижний предельные значения.

Цемент с низким содержанием силиката кальция или "силикатный цемент" (CSC-цемент) - это материал, главным образом состоящий из силикатов кальция с атомным отношением Ca к Si от 0,8 до 2,0. "Силикатный бетон" - это композит, образованный из карбонизированного силикатного цемента.

"Поровый раствор" - это смесь воды и ионов, растворенных из компонентов композита, например (не ограничиваясь), цемента (например, ионы кальция, натрия и/или калия), заполнителей и других добавок, и находящаяся в одной или нескольких порах в неотвердевшем, частично отвержденном или полностью отвержденном цементном или бетонном теле или массе.

"Цементирующий материал" - это материал, содержащий активный наполнитель, например, стекло-видный алюмосиликат кальция, зольную пыль, шлак и обычный портландцемент (ОПЦ), химически инертный наполнитель, например, мелкодисперсная известковая пыль, кварцевая пыль и стеклянный порошок. Цементирующее содержимое - это общее количество цемента и цементирующих материалов, описанных в настоящем документе.

"Бетонные переработанные материалы с высокой щелочностью" или "БПМ" - это заполнители, полученные в результате дробления старых бетонных изделий из ОПЦ, например плит, тротуаров, балок и колонн, и имеющие рН порового раствора свыше 11,5.

"Шлаковый заполнитель" - это заполнитель, полученный в результате дробления доменного шлака в виде крупной фракции с рН порового раствора свыше 11,0.

Изобретение предлагает композиции, производственные процессы и системы, решающие проблему снижения рН во время отверждения цементных тел из композитного материала с низким содержанием силиката кальция, что, в свою очередь, позволяет предотвратить, смягчить или отложить коррозию железных или стальных элементов (например, нелегированной углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали и/или нержавеющей стали, арматурных стержней или сетки), используемых с бетонными композитными материалами или по меньшей мере частично заложенных в них, а также изделий, выполненных из карбонизируемого цемента и бетона с низким содержанием силиката кальция ("силикатный цемент" или "силикатный бетон"). Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает значительное повышение срока службы и эффективности изготавливаемых армированных цементных композитных материалов с низким содержанием силиката кальция и изделий, сформированных из них.

Таким образом, карбонизируемый или отвержденный цементный материал с низким содержанием силиката кальция, в соответствии с определенными аспектами настоящего изобретения, имеет множество пор с модифицированным поровым раствором, расположенным в одной или нескольких порах и имеющим рН выше примерно 9,5, предпочтительно выше примерно 10, предпочтительно выше примерно 11, предпочтительно выше примерно 11,5, предпочтительно выше примерно 12,0, предпочтительно выше примерно 12,5, предпочтительно выше примерно 13,0 и предпочтительно примерно 13,5. Модифицированный поровый раствор может иметь рН от примерно 9,5 до примерно 13,5, включая верхний и нижний пределы, а также все целые величины и доли в пределах диапазона.

Силикатный цемент или бетон составляют и/или отверждают в условиях, минимизирующих падение рН с начального рН после перемешивания силикатного цемента или бетона и полностью отвержденного силикатного цемента или бетона. "Полностью отвержденный" - имеющий целевую прочность на сжатие (т.е. 3000 фунтов/кв.дюйм или выше). В данном описании она обозначена символом " $\Delta$ рН". В соответствии с настоящим изобретением,  $\Delta$ рН составляет 1,0 или меньше, 0,75 или меньше, 0,5 или меньше, 0,25 или меньше или около 0,0. Указанные выше значения  $\Delta$ рН включают верхний и нижний пределы, а также все целые числа и доли в пределах верхнего и нижнего предела.

Эти карбонизируемые композитные материалы и изделия не только обеспечивают благоприятный для окружающей среды рН, позволяющий предотвратить, смягчить или отложить коррозию, но также и обеспечивают достаточную прочность на сжатие, требуемую в рабочих условиях для повышенной влагостойкости, при этом не оказывая влияние на долговечность в цикле замораживание-оттаивание и пригодность для применения при холодной погоде.

Карбонизируемый цементный композитный материал с низким содержанием силиката кальция, имеющий, по меньшей мере, одну пору или множество пор, с модифицированным поровым раствором, имеющим рН, указанный выше, может также иметь приемлемую прочность на сжатие, например, 3000 фунтов/кв.дюйм или выше, свыше примерно 4000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 5000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 6000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 7000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 8000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 9000 фунтов/кв.дюйм, больше или равно примерно 10000 фунтов/кв.дюйм. Прочность на сжатие может составлять от примерно 3000 фунтов/кв.дюйм до примерно 10000 фунтов/кв.дюйм, включая верхний и нижний пределы, а также все целые величины и доли в пределах диапазона. Таковую прочность на сжатие можно получить при общем времени отверждения менее 7 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. В некоторых

вариантах осуществления такую прочность на сжатие можно получить при общем времени отверждения менее примерно 14 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. В других вариантах осуществления такую прочность на сжатие можно получить при общем времени отверждения менее примерно 28 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. Таким образом, общее время может варьироваться от примерно 8 ч до примерно 28 дней. Общее время отверждения включает верхний и нижний пределы, указанные выше, а также значения времени в пределах указанного диапазона. Общее время отверждения включает в себя все дополнительные значения времени предварительного отверждения, как описано ниже.

Пористое тело может также содержать один или несколько пластификаторов, воздухоудерживающих добавок, замедлителей схватывания и/или их комбинаций в дозировке от 1 до 15 мл на килограмм цементирующих материалов. Эти добавки добавляют в сухую смесь в смесителе вместе с цементом с низким содержанием силиката кальция.

В одном из аспектов цементный композитный материал с низким содержанием силиката кальция, имеющий множество пор с модифицированным поровым раствором, содержит связующую матрицу, содержащую множество связующих элементов, каждый из которых имеет ядро, содержащее карбонизируемый материал, первый слой, содержащий диоксид кремния, по меньшей мере частично закрывающий периферийную часть ядра, и содержащий карбонат кальция и/или карбонат магния второй слой, по меньшей мере, частично закрывающий периферийную часть содержащего диоксид кремния первого слоя. В некоторых вариантах осуществления ядро содержит по меньшей мере один синтетический состав, содержащий кальций или магний, кремний и кислород. В других вариантах осуществления связующую матрицу подготавливают из пористого тела, содержащего множество частиц-прекурсоров, которые трансформируются в связующие элементы.

В другом аспекте изобретения, как проиллюстрировано на фиг. 11a, b, изобретение в целом относится к бетонному изделию (110, 130), содержащему композитный материал с низким содержанием силиката кальция с модифицированным поровым раствором и один или несколько железных или стальных элементов (120, 140), по меньшей мере частично заложенных в него. В некоторых вариантах осуществления один или несколько железных или стальных элементов выполнены из нелегированной углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали и/или нержавеющей стали. В некоторых вариантах осуществления один или несколько железных или стальных элементов представляют собой арматурный стержень или сетку (140).

Согласно еще одному аспекту изобретения относится к способам изготовления цементного композитного материала с низким содержанием силиката кальция и изделий, выполненных из него. Способ изготовления цементного композитного материала с низким содержанием силиката кальция включает в себя: смешивание цемента с низким содержанием силиката кальция с водой и частицами наполнителя, содержащими  $\text{CaO}$  или  $\text{SiO}_2$  с размером частиц от 0,1 мкм до 1000 мкм, для получения влажной смеси, заливку влажной смеси в опалубку, причем залитая влажная смесь имеет множество пор, содержащих по меньшей мере некоторое количество воды, где вода растворяет по меньшей мере некоторые элементы из цемента с низким содержанием силиката кальция и/или частиц наполнителя для получения порового раствора, причем поровый раствор в залитой влажной смеси имеет pH 11,5 или выше; необязательно предварительное отверждение залитой влажной смеси для получения залитой влажной смеси с достаточной твердостью, чтобы ее можно было извлечь из опалубки; извлечение залитой влажной смеси или предварительно отвержденной залитой влажной смеси из опалубки; предварительную обработку залитой влажной смеси, удаляя из нее по меньшей мере некоторое количество воды; и отверждение пористого тела, имеющего поры, содержащие поровый раствор в следующих условиях: давление от примерно атмосферного до примерно 30 фунтов/кв.дюйм, температура в диапазоне от примерно 30°C до примерно 90°C, относительная влажность от примерно 10% до примерно 90%, атмосфера с концентрацией  $\text{CO}_2$  от примерно 15% до примерно 100%, на время от примерно 8 ч до примерно 28 дней, для получения карбонизируемого цементного композитного материала с низким содержанием силиката кальция, содержащего модифицированный поровый раствор. Модифицированный поровый раствор в отвержденном цементном композитном материале с низким содержанием силиката кальция имеет pH по меньшей мере от примерно 9,5 до примерно 11,5 или выше. Значение pH модифицированного порового раствора включает эти верхние и нижние пределы, а также все целые величины и доли в пределах диапазона. Значение pH модифицированного порового раствора может составлять по меньшей мере 10,0, по меньшей мере 10,5, по меньшей мере 11,0 или по меньшей мере примерно 11,5. Значение pH модифицированного порового раствора может быть выше примерно 11,5 в зависимости от pH порового раствора. Карбонизируемый цементный материал с низким содержанием силиката кальция может иметь прочность на сжатие, например, 3000 фунтов/кв.дюйм или выше, свыше примерно 4000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 5000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 6000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 7000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 8000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 9000 фунтов/кв.дюйм, больше или равно примерно 10000 фунтов/кв.дюйм. Прочность на сжатие может быть от примерно 3000 фунтов/кв.дюйм до примерно 10000 фунтов/кв.дюйм, включая верхний и нижний пределы, а также все целые величины и доли в пределах диапазона.

Дополнительное предварительное отверждение залитой смеси можно выполнять в следующих условиях: давление от примерно атмосферного до примерно 30 фунтов/кв.дюйм, температура от примерно 30°C до примерно 90°C (т.е. от примерно 30°C до примерно 80°C, от примерно 30°C до примерно 70°C, от примерно 30°C до примерно 60°C, от примерно 30°C до примерно 50°C, от примерно 40°C до примерно 90°C, от примерно 50°C до примерно 90°C, от примерно 60°C до примерно 90°C), относительная влажность от примерно 10% до примерно 90% (т.е. 10% до примерно 70%, от примерно 10% до примерно 50%, от примерно 10% до примерно 30%, от примерно 20% до примерно 90%, от примерно 40% до примерно 90%, от примерно 60% до примерно 90%), атмосфера, содержащая атмосферный воздух, газ CO<sub>2</sub> или их последовательную комбинацию или смешанную среду, содержащую их комбинацию, с концентрацией CO<sub>2</sub> (при наличии) от примерно 15 % до примерно 100% (т.е. примерно 15%, от примерно 15% до примерно 90%, от примерно 15 % до примерно 80%, от примерно 15 % до примерно 70%, от примерно 30 % до примерно 90%, от примерно 30 % до примерно 80%, от примерно 30 % до примерно 70%, от примерно 40 % до примерно 100%, от примерно 50 % до примерно 100%, от примерно 60 % до примерно 100%), и длительность от примерно 3 ч до примерно 14 дней (т.е. от примерно 3 ч до примерно 7 дней, от примерно 3 ч до примерно 4 дней, от примерно 3 ч до примерно 3 дней, от примерно 3 ч до примерно 2 дней, от примерно 3 ч до примерно 36 ч, от примерно 3 ч до примерно 24 ч, от примерно 3 ч до примерно 12 ч, от примерно 6 ч до примерно 14 дней, от примерно 12 ч до примерно 14 дней, от примерно 20 ч до примерно 14 дней, от 1 до 14 дней, от примерно 3 до 14 дней, от примерно 7 до 14 дней). Эти значения включают указанные верхние и нижние пределы, а также все целые числа в пределах диапазонов.

Предварительная обработка залитой влажной смеси может происходить во время ее нахождения в опалубке, либо после извлечения из опалубки. Предварительную обработку залитой влажной смеси выполняют в следующих условиях: давление примерно на уровне атмосферного (при 30 фунтах/кв.дюйм), температура от примерно 23°C до 85°C, относительная влажность от примерно 10% до 70%, атмосфера, содержащая атмосферный воздух, газ CO<sub>2</sub> или их последовательную комбинацию или смешанную среду, содержащую их комбинацию, с концентрацией CO<sub>2</sub> (при наличии) примерно от 15 % до 100%, длительность примерно от 3 до 24 ч. Предварительную обработку можно выполнять в условиях, включая, но не ограничиваясь, условия, указанные выше, таким образом, чтобы из залитой влажной смеси извлекалось целевое или заранее заданное количество влаги. Целевое или заранее заданное количество влаги, извлеченное из залитой влажной смеси может быть от 20% до 60%, от 25% до 60%, от 30% до 60%, от 35% до 60%, от 40% до 60%, от 20% до 55%, от 25% до 55%, от 30% до 55%, от 35% до 55%, от 40% до 55%, от 20% до 50%, от 25% до 50%, от 30% до 50%, от 35% до 50%, от 40% до 50%, от 20% до 45%, от 25% до 45%, от 30% до 45%, от 35% до 45%, от 40% до 45%, от 20% до 40%, от 25% до 40%, от 30% до 40% или от 35% до 40% от общего количества воды, присутствующей в залитой влажной смеси перед предварительной обработкой, предпочтительно от примерно 30% до примерно 50% от общего количества воды, присутствующей в залитой влажной смеси перед предварительной обработкой. Залитая влажная смесь может иметь любое исходное количество воды, присутствующей в залитой влажной смеси перед предварительной обработкой. Например, залитая влажная смесь может иметь от 5% до 7% воды относительно общей массы залитой влажной смеси перед предварительной обработкой. Эти значения включают указанные верхние и нижние пределы, а также все целые числа и доли в пределах диапазонов.

В некоторых вариантах осуществления перед этапом отверждения предварительно отвержденную залитую смесь нарезают или проводят иные действия для получения нужной формы изделия.

В некоторых вариантах осуществления способов отверждения выполняют в следующих условиях для получения карбонизируемых цементных композитных материалов с низким содержанием силиката кальция и изделий из них: давление от атмосферного до примерно 30 фунтов/кв.дюйм, температура от примерно 30°C до примерно 90°C, относительная влажность от примерно 10% до примерно 90%, атмосфера, содержащая газ CO<sub>2</sub> в концентрации от примерно 15% до примерно 100%. Общее время отверждения составляет менее 7 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. В некоторых вариантах общее время отверждения составляет менее примерно 14 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. В других вариантах осуществления общее время отверждения составляет менее примерно 28 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. Таким образом, общее время может варьироваться от примерно 8 ч до примерно 28 дней. Общее время отверждения и условия включают верхний и нижний пределы, указанные выше, а также целые и доли в пределах указанного диапазона. Общее время отверждения включает все дополнительные значения времени предварительного отверждения, как описано ниже. Отверждение можно выполнять за один этап на залитой смеси. В качестве альтернативы, отверждение можно выполнять в два или более этапов. Например, залитую смесь можно предварительно отвердить, предварительно отвержденное тело извлечь из формы и затем отвердить в течение дополнительного этапа. Условия отверждения, описанные выше, применяются к обязательному этапу отверждения, при котором достигается достаточное насыщение углекислым газом и окончательная прочность. Те же условия можно использовать для предварительного отверждения и/или предварительной обработки, за исключением того, что атмосфера предварительного отверждения и/или предварительной обработки может содержать атмо-

сферный воздух, газ  $\text{CO}_2$  или их последовательную комбинацию или смешанную среду, содержащую их комбинацию. В качестве альтернативы во время каждого этапа отверждения в пределах диапазонов давления, температуры и концентрации углекислого газа общее время отверждения составляет не более 28 дней, не более 14 дней, не более 7 дней, не более 24 ч или не более 20 ч.

В некоторых вариантах осуществления способы также включают в себя добавление одного или нескольких усилителей (увеличителей) pH в процессе образования пористого тела. Такие усилители (увеличители) pH включают в себя следующие: водная кальциевая селитра, нитрит кальция, NaOH, бикарбонат натрия, ОПЦ, силикат натрия, огнеупорный CaO, огнеупорный MgO, бетонный переработанный материал с высокой щелочностью (БПМ), шлаковый заполнитель и их комбинации. Усилители pH можно добавлять в состав при дозировке от примерно 1% до примерно 20% по массе от общего количества цементирующего материала. Эти добавки добавляют в сухую смесь в смесителе вместе с цементом с низким содержанием силиката кальция. В данном случае "огнеупорные" CaO и MgO - это оксиды кальция и магния, практически или полностью не обладающие реакционной способностью в результате обжига при высокой температуре.

В некоторых вариантах способов также предполагается добавление одной или нескольких добавок для повышения водостойкости (например, зольная пыль класса C, зольная пыль класса F, молотый гранулированный доменный шлак (МГДГТТ), мелкая стеклянная пыль, стекловидный алюмосиликат кальция, кварцевая пыль, известковая пыль и их комбинации). Добавки для повышения водостойкости можно добавлять в состав при дозировке от примерно 1 мас.% до примерно 20 мас.% от общего количества цементирующего материала. Эти добавки можно добавлять в сухую смесь в смесителе вместе с цементом с низким содержанием силиката кальция.

В некоторых вариантах способов в процессе формирования пористого тела дополнительно можно добавить один или несколько пластификаторов, воздухоудерживающих добавок, замедлителей схватывания и их комбинации.

В некоторых вариантах способов пористое тело дополнительно имеет один или несколько железных или стальных компонентов, полностью или частично заложенных в них (например, изготовленных из нелегированной углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали или нержавеющей стали), такие как арматурные стержни или сетки.

В других вариантах осуществления изобретения неотвержденное (не карбонизированное) пористое тело, изготовленное из цемента с низким содержанием силиката кальция, характеризуется множеством пор, имеющих в одной или нескольких порах поровый раствор с исходным pH (т.е. перед отверждением или предварительным отверждением) выше примерно 11,5 или выше примерно 12 (т.е. выше примерно 12,5 или выше примерно 13).

В других вариантах способов пористое тело из цемента с низким содержанием силиката кальция является карбонизированным, включая любое необязательное предварительное отверждение, предварительную обработку и отверждающие фазы в условиях, описанных в настоящем изобретении, для получения цементных материалов с низким содержанием силиката кальция и изделий, изготовленных из них, имеющих множество пор с модифицированным поровым раствором в одной или нескольких порах с pH выше примерно 9,5, предпочтительно выше примерно 10, предпочтительно выше примерно 11, предпочтительно выше примерно 11,5, предпочтительно выше примерно 12,0, предпочтительно выше примерно 12,5, предпочтительно выше примерно 13,0 и предпочтительно примерно 13,5. Модифицированный поровый раствор может иметь pH от примерно 9,5 до примерно 13,5, включая верхний и нижний пределы, а также все целые величины и доли в пределах диапазона.

Способы по настоящему изобретению осуществляют в условиях, описанных выше, при этом  $\Delta\text{pH}$  составляет 1,0 или меньше, 0,75 или меньше, 0,5 или меньше, 0,25 или меньше или около 0,0. Указанные выше значения  $\Delta\text{pH}$  включают верхний и нижний пределы, а также все целые числа и доли в пределах верхнего и нижнего предела и все целые числа и доли в пределах диапазона.

В некоторых вариантах способов способы выполняют в условиях, при которых получают цементные материалы с низким содержанием силиката кальция и изделий из них, имеющие прочность на сжатие, например, 3000 фунтов/кв.дюйм или выше, свыше примерно 4000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 5000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 6000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 7000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 8000 фунтов/кв.дюйм, свыше примерно 9000 фунтов/кв.дюйм, больше или равно примерно 10000 фунтов/кв.дюйм. Прочность на сжатие может быть от примерно 3000 фунтов/кв.дюйм до примерно 10000 фунтов/кв.дюйм, включая верхний и нижний пределы, а также все целые величины и доли в пределах диапазона. Таковую прочность на сжатие можно получить при общем времени отверждения менее 7 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. В некоторых вариантах осуществления такую прочность на сжатие можно получить при общем времени отверждения менее примерно 14 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. В других вариантах осуществления такую прочность на сжатие можно получить при общем времени отверждения менее примерно 28 дней с момента начала насыщения углекислым газом и примерно 8 ч или более. Таким образом, общее время может варьироваться от примерно 8 ч до примерно 28 дней. Общее



время отверждения включает верхний и нижний пределы, указанные выше, а также значения времени в пределах указанного диапазона. Общее время отверждения включает все дополнительные значения времени предварительного отверждения, как описано ниже. Условия отверждения и дополнительного предварительного отверждения описаны выше.

Сборные изделия из карбонизируемого цемента с низким содержанием силиката кальция.

Термин "низкое содержание силиката кальция" описан выше. "Карбонизируемый" обозначает материал, который вступает в реакцию карбонизации с  $\text{CO}_2$  в описанных выше условиях. Материал является "некарбонизируемым", если он не вступает в реакцию карбонизации с  $\text{CO}_2$  в описанных выше условиях. Примеры карбонизируемых фаз силиката кальция включают в себя CS (воластонит или псевдоволластонит, иногда имеющие формулу  $\text{CaSiCb}$  или  $\text{CaOSiO}_2$ ),  $\text{C}_3\text{S}_2$  (ранкинит, иногда имеющий формулу  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  или  $3\text{CaO}_2\text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_2\text{S}$  (белит,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или ларнит,  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$  или бредигит,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , иногда имеющие формулу  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Кроме того, аморфные фазы также могут быть карбонизируемыми в зависимости от их состава. Каждый из материалов может включать один или несколько ионов металла и оксидов (например, оксиды алюминия, магния, железа или марганца) или их смеси, либо могут включать силикат магния в естественной или синтетической форме в количестве от следового (1%) до примерно 50% или выше по массе. Примеры некарбонизируемых или инертных фаз включают мелилит ( $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2[(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_7]$ ) и кристаллический кварц ( $\text{SiO}_2$ ).

Следует понимать, что композиции с низким содержанием силиката кальция, фазы и способы, раскрываемые в настоящем изобретении, можно адаптировать для использования фаз силиката магния вместо фаз силиката кальция или в дополнение к ним. В настоящем изобретении термин "силикат магния" обозначает естественные или синтетические материалы, содержащие одну или несколько групп соединений, содержащих магний и кремний, включая, например,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (также называется форстерит) и  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (также называется тальк) и  $\text{CaMgSiO}_4$  (также называется монтчеллит), каждый из которых может включать один или несколько других ионов металлов и оксидов (например, оксиды кальция, алюминия, железа или марганца) или их смеси, либо может включать силикат кальция в естественной или синтетической форме в количестве от следового (1%) до примерно 50% или выше по массе.

В примерах вариантов осуществления используется композиция из измельченного силиката кальция. Композиция из измельченного силиката кальция может иметь средний размер частиц, измеренный при помощи промышленного анализатора частиц, например, Mastersizer 2000, от примерно 1 мкм до примерно 100 мкм (т.е. от примерно 1 мкм до 90 мкм, от 1 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 20 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 10 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 5 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 90 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 20 мкм, от примерно 1 мкм, 10 мкм, 15 мкм, 20 мкм, 25 мкм, 30 мкм, 40 мкм, 50 мкм, 60 мкм, 70 мкм, 80 мкм, 90 мкм, 100 мкм). Композиция из молотого силиката кальция может иметь насыпную плотность от примерно 0.5 г/мл до примерно 3,5 г/мл (например, 0,5 г/мл, 1,0 г/мл, 1,5 г/мл, 2,0 г/мл, 2,5 г/мл, 2,8 г/мл, 3,0 г/мл, 3,5 г/мл), набивную плотность от примерно 1,0 г/мл до примерно 1,2 г/мл и удельную поверхность по Блейну от примерно 150 м<sup>2</sup>/кг до примерно 700 м<sup>2</sup>/кг (например, 150 м<sup>2</sup>/кг, 200 м<sup>2</sup>/кг, 250 м<sup>2</sup>/кг, 300 м<sup>2</sup>/кг, 350 м<sup>2</sup>/кг, 400 м<sup>2</sup>/кг, 450 м<sup>2</sup>/кг, 500 м<sup>2</sup>/кг, 550 м<sup>2</sup>/кг, 600 м<sup>2</sup>/кг, 650 м<sup>2</sup>/кг, 700 м<sup>2</sup>/кг). Удельная поверхность по Блейну - это мера дисперсности цемента, которая измеряется по методу ASTM C204.

В примерах вариантов осуществления композиции с низким содержанием силиката кальция в соответствии с настоящим изобретением в композиции используют измельченный силикат кальция с размером частиц  $d_{10}$  выше 1 мкм.

Для получения композитных материалов из карбонизируемой композиции в соответствии с настоящим изобретением можно использовать любой наполнитель, например, материалы, содержащие оксид кальция и/или кремний. Примеры наполнителей включают инертные материалы, такие как диабаз, строительный песок, мелкий гравий. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления в качестве наполнителей могут использоваться легкие наполнители, например, перлит или вермикулит. Также в качестве мелкодисперсных наполнителей могут использоваться промышленные отходы (например, зольная пыль, шлак, кварцевая пыль).

Множество наполнителей могут иметь любой приемлемый средний размер частиц и распределение по размеру. В некоторых вариантах осуществления множество наполнителей имеет средний размер частиц от примерно 0.25 мм до 25 мм (т.е. от примерно 5 мм до 20 мм, от примерно 5 мм до 18 мм, от примерно 5 мм до 15 мм, от примерно 5 мм до 12 мм, от примерно 7 мм до 20 мм, от примерно 10 мм до 20 мм, примерно 1/8", примерно 1/4", примерно 3/8", примерно 1/2", примерно 3/4").

В композитный материал также могут быть включены химические добавки; например, пластификаторы, ингибиторы, ускорители, диспергенты и другие реологические модификаторы. Также могут быть включены некоторые промышленные химические вещества, такие как Glenium™ 7500 by BASF® Chemicals и Acumer™ от компании Dow Chemical Company. В некоторых вариантах осуществления один или несколько пигментов могут быть равномерно распределены или значительно неравномерно распределены в связующих матрицах в зависимости от желаемого композитного материала. Пигментом может быть любой приемлемый пигмент, например оксиды различных металлов (например, оксид железа, оксид кобальта и оксид хрома). Пигмент может быть любого цвета, например, черным, белым, синим, серым, розовым, зеленым, красным, желтым и коричневым. Пигмент может присутствовать в любом приемлемом количестве в зависимости от нужного композитного материала, например, в количестве от примерно 0,0% до примерно 10% по массе.

Композитные составы на основе карбонизируемого силиката кальция с повышенной стабильностью pH.

Согласно дополнительным аспектам, настоящее изобретение раскрывает композиции на основе силиката кальция, имеющие повышенную стабильность pH порового раствора при карбонизации. Таким образом, в соответствии с определенными аспектами, предложена композиция на основе силиката кальция, содержащая твердые компоненты и жидкие компоненты; где твердые компоненты содержат цементирующий материал в количестве 8-25 мас.% на основе общего веса твердых компонентов, а остальная часть твердых компонентов является заполнителем; причем жидкие компоненты содержат усилитель pH в количестве 20-50 мл/кг цементирующего материала и воду в количестве 200-700 мл/кг цементирующего материала.

Заполнитель может содержать первый относительно крупный заполнитель и второй относительно малый заполнитель.

Цементирующий материал может содержать соединение силиката кальция в количестве не менее 50 мас.% на основе общего веса цементирующих материалов и обычный портландцемент.

Цементирующий материал может также содержать дополнительный цементирующий материал (ДЦМ), например, стекловидный алюмосиликат кальция.

Жидкие компоненты также могут содержать один или нескольких следующих компонентов: пластификатор, воздухоудерживающая добавка и замедлитель схватывания.

Также можно использовать другие композиции в соответствии с данными следующей таблицы.

Таблица 1

| Твердые компоненты                                       | мас. % твердых частиц в твердых компонентах |             |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------|
|                                                          | Пример                                      | Диапазон, % |
| Цементирующие материалы*                                 | 17,3                                        | 8-25        |
| Строительный песок                                       | 38,1                                        | 0-50        |
| Заполнитель 1/4"-3/8"                                    | 24,3                                        | 10-45       |
| Заполнитель 3/8"-1"                                      | 20,3                                        | 0-50        |
| Заполнитель 1" -2"                                       | 0                                           | 0-25        |
| Жидкие компоненты                                        | мл/кг цементирующих материалов              |             |
|                                                          | Пример                                      | Диапазон    |
| Пластификатор (например, Glenium 7500)                   | 7                                           | 0-15        |
| Воздухоудерживающая добавка (например, MBAE90)           | 1,5                                         | 0-12        |
| Замедлитель схватывания ((например, Sika Plastiment)     | 5                                           | 0-15        |
| Ингибитор коррозии (например, водная кальциевая селитра) | 20                                          | 0-50        |
| Вода                                                     | 330                                         | 200-700     |

Примечания.

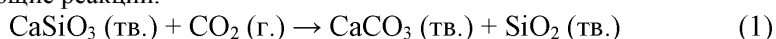
\*Цементирующий материал может дополнительно включать соединение на основе силиката кальция, например, Solidia Cement™, и дополнительно один или несколько ОПЦ и другие дополнительные цементирующие материалы, такие как стекловидный известковый алюмосиликат. Таким образом, в соответствии с одним примером, цементирующий материал может иметь состав, включающий Solidia Cement™ (12,8%)+ОПС (3,46%,)+дополнительный цементирующий материал (стекловидный известковый алюмосиликат) (1,04%).

Соединение силиката кальция (например, Solidia Cement™) может использоваться в диапазоне от 50% до 100%, модификатор pH (например, ОПЦ, водная кальциевая селитра) может использоваться в диапазоне от 0 до 30%, и ДЦМ может использоваться в диапазоне от 0% до 10%.

Карбонизация силикатных цементов.

Основная практическая ценность карбонизируемой композиции силикатного цемента заключается в том, что его можно использовать для получения композитных материалов, которые применяются для разных целей.

Считается, что во время карбонизации силиката кальция, описанной в настоящем изобретении, происходят следующие реакции.



В целом  $\text{CO}_2$  поступает в виде газовой фазы, которая растворяется в жидкости для фильтрации, например, в воде. При растворении  $\text{CO}_2$  образуются углекислотные компоненты (например, угольная кислота,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), что вызывает снижение pH в растворе. Слабокислотный раствор несогласованно растворяет кальциевые компоненты из фаз силиката кальция. Кальций можно выщелочить из кальцийсодержащих аморфных фаз при помощи аналогичного механизма. Высвобожденные катионы кальция и диссоциированные компоненты карбоната вызывают осаждение нерастворенных карбонатов. Считается, что богатые диоксидом кремния слои остаются на минеральных частицах в виде слоев, бедных кальцием.

$\text{CaCO}_3$ , полученный из этих или любых других реакций карбонизации  $\text{CO}_2$ , описанных в настоящем изобретении, может существовать в виде одного или нескольких полиморфов  $\text{CaCO}_3$  (например, кальцит, арагонит и фатерит). Частицы  $\text{CaCO}_3$  предпочтительно имеют форму кальцита, но также могут присутствовать в виде арагонита или фатерита или в виде комбинации двух или трех полиморфов (например, кальцит/арагонит, кальцит/фатерит, арагонит/фатерит или кальцит/арагонит/фатерит).

Можно использовать  $\text{CO}_2$  любого подходящего класса в зависимости от требуемого результата карбонизации. Например, можно использовать  $\text{CO}_2$  промышленного класса с чистотой около 99%, который можно приобрести в различных промышленных газовых компаниях, таких как Praxair, Inc., Linde AG, Air Liquide и другие.  $\text{CO}_2$  может поставляться в крупных резервуарах под давлением в виде жидкого углекислого газа с регулированием температуры в целях поддержания нужного давления пара, например, около 300 фунтов/кв.дюйм. Затем этот газ подается в блок или камеру отверждения (карбонизации) с  $\text{CO}_2$ . В самой простой системе  $\text{CO}_2$  поступает через блок при контролируемой скорости подачи и замещает атмосферный воздух в блоке. В целом время продувки зависит от размера корпуса и скорости подачи  $\text{CO}_2$ . Во многих системах такой процесс продувки блока воздуха может выполняться за время, измеряемое в минутах, для получения концентрации  $\text{CO}_2$  до такого уровня, чтобы после этого можно было выполнить отверждение. В простых системах газ  $\text{CO}_2$  подается в системе с заданной скоростью, чтобы поддерживать концентрацию  $\text{CO}_2$ , достаточную для запуска реакции отверждения.

Карбонизацию можно выполнять путем реакции с  $\text{CO}_2$  посредством контролируемого гидротермического жидкофазного спекания (ГЖФС) с целью создать связующие элементы, которые удерживают различные компоненты композитного материала. Например, в предпочтительных вариантах осуществления  $\text{CO}_2$  используют в качестве реакционного компонента для изоляции  $\text{CO}_2$  и создания связующих элементов в получившихся композитных материалах, при этом углеродный след не сравним с любой из существующих технологий производства. Процесс ГЖФС запускается термодинамически при помощи свободной энергии химических реакций и сокращения поверхностной энергии (площади) в результате кристаллического роста. Кинетика процесса ГЖФС имеет приемлемую скорость при низкой температуре, потому что раствор (водный или неводный) используется для транспортировки компонентов реакции вместо использования жидкости с высокой температурой плавления или высокотемпературной твердофазной среды.

Обсуждение различных особенностей ГЖФС, карбонизируемых цементов на основе силиката кальция, карбонизации и образования связующих элементов, устройства и процессов, связанных с ними, а также смежных вопросов, приводится в патенте США № 8,114,367, публикации США № 2009/0143211 (серийный номер заявки 12/271,566), публикации США № 2011/0104469 (серийный номер заявки 12/984 299), публикации США № 2009/0142578 (серийный номер заявки 12/271 513), публикации США № 2013/0122267 (серийный номер заявки 13/411 218), публикации США № 2012/0312194 (серийный номер заявки 13/491,098), WO 2009/102360 (PCT/US2008/083606), WO 2011/053598 (PCT/US2010/054146), WO 2011/090967 (PCT/US2011/021623), предварительной патентной заявки США № 61/708,423, поданной 1 октября 2012 года и публикации США № 2014/0127450 (серийный номер заявки 14/045 758), публикации США № 2015/0266778 (серийный номер заявки 14/045 519), публикации США № 2014/0127458 (серийный номер заявки 14/045 766), публикации США № 2014/0342124 (серийный номер заявки 14/045 540), публикации США № 2014/0272216 (серийный номер заявки 14/207 413), публикации США № 2014/0263683 (серийный номер заявки 14/207 421), патенте США № 2014/0314990 (серийный номер заявки 14/207 920), патенте № 9,221,027 (серийный номер заявки 14/209 238), публикации США № 2014/0363665 (серийный номер заявки 14/295 601), публикации США № 2014/0361471 (серийный номер заявки 14/295 402), публикации США № 2016/0355439 (серийный номер заявки 14/506 079), публикации США № 2015/0225295 (серийный номер заявки 14/602 313), публикации США № 2015/0056437 (серий-

ный номер заявки 14/463 901), публикации США № 2016/0168720 (серийный номер заявки 14/584 249), публикации США № 2015/0336852 (серийный номер заявки 14/818 629), публикации США № 2016/0031757 (серийный номер заявки 14/817 193), публикации США № 2016/0272544 (серийный номер заявки 15/074 659), публикации США № 2016/0096773 (серийный номер заявки 14/874 350), публикации США № 2016/0340261 (серийный номер заявки 14/715 497), публикации США № 2016/0272545 (серийный номер заявки 15/074 692), публикации США № 2017/0102373 (серийный номер заявки 15/290 328), публикации США № 2017/0121223 (серийный номер заявки 15/335 520), публикации США № 2017/0204010 (серийный номер заявки 15/409 352), публикации США № 2017/0253530 (серийный номер заявки 15/449 736), публикации США № 2017/0260096 (серийный номер заявки 15/451 344), публикации США № 2017/0320781 (серийный номер заявки 15/587 705), публикации США № 2017/0341989 (серийный номер заявки 15/609 908), заявка с серийным номером 15/716 392, поданная 26 сентября 2017 года, заявка с серийным номером 15/831,135, поданная 4 декабря 2017 года, полное содержание которых в любых целях включено в настоящий документ посредством ссылки.

На фиг. 1-8 приведены фазовые диаграммы, демонстрирующие различные фазовые отношения среди некоторых из материалов, описанных в настоящем документе.

Связующие элементы.

В результате процесса карбонизации получают карбонизированный композитный материал и изделия, которые микроскопически содержат множество связующих элементов, имеющих один или более типов микроструктуры. В целом множество связующих элементов образует взаимосвязанную связующую матрицу, создающую прочность сцепления и удерживающую композитный материал. Например, микроструктурированными связующими элементами могут быть: связующий элемент, содержащий ядро из непрореагировавшей фазы силиката кальция, полностью или частично окруженной слоем, обогащенным диоксидом кремния, переменной толщины, который полностью или частично заключенное в оболочку из  $\text{CaCO}_3$ ; связующий элемент, содержащий ядро из диоксида кремния, образованное в результате карбонизации карбонизируемой фазы силиката кальция, полностью или частично окруженной слоем, обогащенным диоксидом кремния, переменной толщины, который полностью или частично заключенное в оболочку из  $\text{CaCO}_3$ ; связующий элемент, содержащий ядро из некарбонизируемой фазы, полностью или частично заключенное в оболочку из  $\text{CaCO}_3$ ; связующий элемент, содержащий многофазное ядро из диоксида кремния, образованное в результате карбонизации карбонизируемой фазы силиката кальция и частично прореагировавшего силиката кальция, при этом многофазное ядро полностью или частично окружено слоем, обогащенным диоксидом кремния, переменной толщины, который полностью или частично заключенное в оболочку из  $\text{CaCO}_3$ ; связующий элемент, содержащий многофазное ядро из некарбонизируемой фазы и частично прореагировавшего силиката кальция, при этом многофазное ядро полностью или частично окружено слоем, обогащенным диоксидом кремния, переменной толщины, который полностью или частично заключенное в оболочку из  $\text{CaCO}_3$ ; или связующий элемент, содержащий частицы частично прореагировавшего силиката кальция без четко выраженного ядра и слоя диоксида кремния, заключенные в оболочку из  $\text{CaCO}_3$ ; и связующий элемент, содержащий пористые частицы без четко выраженного ядра и слоя диоксида кремния, заключенные в оболочку из  $\text{CaCO}_3$ .

Слой, обогащенный диоксидом кремния, обычно имеет переменную толщину в связующем элементе и различную толщину в разных связующих элементах, как правило от примерно 0,01 мкм до примерно 50 мкм. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления слой, обогащенный диоксидом кремния, имеет толщину от примерно 1 мкм до примерно 25 мкм. В настоящем документе "обогащенный диоксидом кремния" обозначает содержание диоксида кремния, которое является значительным среди компонентов материала, например, свыше 50 об.%. Остальная часть слоя, обогащенного диоксидом кремния, в основном содержит  $\text{CaCO}_3$ , в частности, от примерно 10% до примерно 50 об.%  $\text{CaCO}_3$ . Слой, обогащенный диоксидом кремния, также может включать инертные или непрореагировавшие частицы, в частности, от примерно 10% до примерно 50% мелилита по объему. Как правило, слой, обогащенный диоксидом кремния, представляет собой переход от преимущественно диоксида кремния к преимущественно  $\text{CaCO}_3$ . Диоксид кремния и  $\text{CaCO}_3$  могут присутствовать на смешанных или разрозненных участках.

Слой, обогащенный диоксидом кремния, также характеризуется переменным содержанием диоксида кремния среди разных связующих элементов, как правило, от примерно 50% до примерно 90% по объему (т.е. от примерно 60% до примерно 80%). В некоторых вариантах осуществления изобретения слой, обогащенный диоксидом кремния, обычно характеризуется содержанием диоксида кремния от примерно 50% до примерно 90% по объему и содержанием  $\text{CaCO}_3$  от примерно 10% примерно до 50% по объему. В некоторых вариантах осуществления изобретения слой, обогащенный диоксидом кремния, характеризуется содержанием диоксида кремния от примерно 70% до примерно 90% по объему и содержанием  $\text{CaCO}_3$  от примерно 10% примерно до 30% по объему. В некоторых вариантах осуществления изобретения слой, обогащенный диоксидом кремния, характеризуется содержанием диоксида кремния от примерно 50% до примерно 70% по объему и содержанием  $\text{CaCO}_3$  от примерно 30% примерно до 50% по объему.

Слой, обогащенный диоксидом кремния, может окружать ядро на разную степень покрытия, от примерно 1% до примерно 99% площади наружной поверхности ядра (в частности, от примерно 10% до

примерно 90%). В некоторых вариантах осуществления изобретения слой, обогащенный диоксидом кремния, окружает ядро на менее примерно 10% площади наружной поверхности ядра. В других вариантах осуществления изобретения слой, обогащенный диоксидом кремния, переменной толщины окружает ядро на более примерно 90% площади наружной поверхности ядра.

Связующий элемент может иметь любой размер, равномерную или неравномерную, сплошную или полую морфологию, что обуславливается выбранным сырьем и производственным процессом, которые зависят от назначения изделия. Примеры морфологии: кубы, кубоиды, призмы, диски, пирамиды, полиэдры или многогранные частицы, цилиндры, сферы, конусы, кольца, трубки, серпы, иглы, волокна, нити, хлопья, сферы, суб-сферы, шарики, виноградины, гранулы, удлинённые частицы, стержни, чешуйки и т.д.

Множество связующих элементов может иметь любой приемлемый средний размер частиц и распределение размера частиц в зависимости от требуемых свойств и характеристик композитного изделия. Например, в некоторых вариантах осуществления, множество связующих элементов может иметь средний размер частиц от примерно 1 мкм до примерно 100 мкм (т.е. от примерно 1 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 20 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 10 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 90 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 20 мкм).

Взаимосвязанная сеть связующих элементов (матрица) может также включать множество крупнозернистых и/или мелкозернистых частиц наполнителя, которые могут быть выполнены из любого приемлемого материала, иметь любой приемлемый размер частиц и распределение размера частиц. Например, в некоторых предпочтительных вариантах осуществления частицы наполнителя выполнены из материала, богатого карбонатом кальция, такого как известняк (например, известковая мука). В некоторых материалах частицы наполнителя выполнены из одного или нескольких материалов на основе  $\text{SiO}_2$  или силиката, таких как кварц, слюда, гранит и полевой шпат (например, кварцевая мука, молотая слюда, молотый гранит, молотый полевой шпат).

В некоторых вариантах осуществления частицы наполнителя могут включать в себя естественные, синтетические и переработанные материалы, такие как стекло, переработанное стекло, угольный шлак, зольную пыль, материал, обогащенный карбонатом кальция, и материал, обогащенный карбонатом магния.

В некоторых вариантах осуществления, множество частиц наполнителя может иметь средний размер частиц от примерно 5 мкм до примерно 7 мм (т.е. от примерно 5 мкм до примерно 5 мм, от примерно 5 мкм до примерно 4 мм, от примерно 5 мкм до примерно 3 мм, от примерно 5 мкм до примерно 2 мм, от примерно 5 мкм до примерно 1 мм, от примерно 5 мкм до примерно 500 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 300 мкм, от примерно 20 мкм до примерно 5 мм, от примерно 20 мкм до примерно 4 мм, от примерно 20 мкм до примерно 3 мм, от примерно 20 мкм до примерно 2 мм, от примерно 20 мкм до примерно 1 мм, от примерно 20 мкм до примерно 500 мкм, от примерно 20 мкм до примерно 300 мкм, от примерно 100 мкм до примерно 5 мм, от примерно 100 мкм до примерно 4 мм, от примерно 100 мкм до примерно 3 мм, от примерно 100 мкм до примерно 2 мм, от примерно 100 мкм до примерно 1 мм).

Соотношение массы связующих элементов и частиц наполнителя может иметь любую приемлемую величину в зависимости от назначения композитного материала. Например, соотношение массы связующих элементов и частиц наполнителя может составлять примерно (от 5 до 99):примерно (от 1 до 95), в частности, примерно (от 10 до 99):примерно (от 1 до 90), примерно (от 20 до 99):примерно (от 1 до 80), примерно (от 30 до 99):примерно (от 1 до 70), примерно (от 50 до 99):примерно (от 10 до 50), примерно (от 70 до 99):примерно (от 10 до 30), примерно (от 5 до 99):примерно (от 10 до 95), примерно (от 5 до 80):примерно (от 20 до 95), примерно (от 5 до 60):примерно (от 40 до 95). В некоторых вариантах осуществления в зависимости от применения соотношение массы связующих элементов и частиц наполнителя может составлять примерно (10 до 50):примерно (от 50 до 90), в частности, примерно (от 30 до 50):примерно (от 50 до 70), примерно (от 40 до 50):примерно (от 50 до 60).

Связующий элемент может иметь любой размер и любую равномерную или неравномерную, сплошную или полую морфологию в зависимости от назначения. Примеры морфологии: кубы, кубоиды, призмы, диски, пирамиды, полиэдры или многогранные частицы, цилиндры, сферы, конусы, кольца, трубки, серпы, иглы, волокна, нити, хлопья, сферы, суб-сферы, шарики, виноградины, гранулы, удлинённые частицы, стержни, чешуйки и т.д.

В целом, как более подробно обсуждается в настоящем документе, связующий элемент выполняют из реакционноспособных прекурсоров (т.е. исходных частиц) в результате процесса преобразования. Частицы-прекурсоры могут иметь любой размер и форму, если они соответствуют назначению изделия. Процесс преобразования обычно приводит к тому, что связующие элементы имеют близкие размеры и формы частиц-прекурсоров.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления частицы наполнителя выполнены из ма-

териала, богатого карбонатом кальция, такого как известняк (например, известковая мука). В некоторых материалах частицы наполнителя выполнены из одного или нескольких материалов на основе  $\text{SiO}_2$  или силиката, таких как кварц, слюда, гранит и полевой шпат (например, кварцевая мука, молотая слюда, молотый гранит, молотый полевой шпат).

В некоторых вариантах осуществления частицы наполнителя могут включать в себя природные, синтетические и переработанные материалы, такие как стекло, переработанное стекло, угольный шлак, материал, богатый карбонатом кальция, и материал, богатый карбонатом магния.

В некоторых вариантах осуществления эти композитные материалы могут иметь разные формы, текстуры и другие характеристики, например, внешний вид и различные цвета. Кроме того, композитные материалы в соответствии с настоящим изобретением имеют такую же прочность на сжатие, прочность при изгибе и влагопоглощение, что и обычный бетон или соответствующие природные материалы.

В некоторых вариантах осуществления композит также может содержать пигмент. Пигмент может быть равномерно распределен или значительно неравномерно распределен в связующих матрицах в зависимости от желаемого композитного материала. Пигментом может быть любой приемлемый пигмент, например, оксиды различных металлов (например, оксид железа, оксид кобальта и оксид хрома). Пигмент может быть любого цвета, например, черным, белым, синим, серым, розовым, зеленым, красным, желтым и коричневым. Пигмент может присутствовать в любом приемлемом количестве в зависимости от желаемого композитного материала, например, в количестве от примерно 0,0% до примерно 10% по массе (в частности, примерно 0,0% до примерно 8%, от примерно 0,0% до примерно 6%, от примерно 0,0% до примерно 5%, от примерно 0,0% до примерно 4%, от примерно 0,0% до примерно 3%, от примерно 0,0% до примерно 2%, от примерно 0,0% до примерно 1%, от примерно 0,0% до примерно 0,5%, от примерно 0,0% до примерно 0,3%, от примерно 0,0% до примерно 2%, от примерно 0,0% до примерно 0,1%).

В некоторых вариантах осуществления изобретения композитный материал характеризуется влагопоглощением менее примерно 10%, которое измеряется путем вымачивания материала в воде в течение 24 ч. Разница между массой материала, вымоченного в течение 24 ч, и абсолютно сухой массой (после сушки в течение 24 ч при  $105^\circ\text{C}$ ) делится на абсолютно сухую массу для получения величины влагопоглощения. В некоторых вариантах осуществления изобретения композитный материал характеризуется влагопоглощением менее примерно 8%. В некоторых вариантах осуществления изобретения композитный материал характеризуется влагопоглощением менее примерно 5%. В некоторых вариантах осуществления изобретения композитный материал характеризуется влагопоглощением менее примерно 4%. В некоторых вариантах осуществления изобретения композитный материал характеризуется влагопоглощением менее примерно 3%. В некоторых вариантах осуществления изобретения композитный материал характеризуется влагопоглощением менее примерно 2%. В некоторых вариантах осуществления изобретения композитный материал характеризуется влагопоглощением менее примерно 1%.

Композитный материал может проявлять одну или несколько желаемых текстур, форм и физических свойств, в частности, характерных для природного камня. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения композитный материал имеет внешний вид, схожий с природным камнем. Другие характеристики включают цвета (например, черный, белый, синий, розовый, серый (светлый или темный), зеленый, красный, желтый, коричневый, зелено-голубой или сиреневый) и текстуры.

#### Регулирование $\text{CO}_2$ .

В описанных вариантах осуществления изобретения можно использовать  $\text{CO}_2$  промышленного класса с чистотой около 99%, который можно приобрести к различным промышленным газовым компаниям, таких как Praxair, Inc., Linde AG, Air Liquide и другие.  $\text{CO}_2$  может поставляться в крупных резервуарах под давлением в виде жидкого углекислого газа с регулированием температуры в целях поддержания нужного давления пара, например, около 300 фунтов/кв.дюйм. Затем этот газ подают в блок или камеру отверждения с  $\text{CO}_2$ . В самой простой системе  $\text{CO}_2$  поступает через блок при скорости подачи, достаточной для замещения атмосферного воздуха в блоке. В целом время продувки зависит от размера корпуса и скорости подачи  $\text{CO}_2$ . Во многих системах такой процесс продувки блока воздуха может выполняться за время, измеряемое в минутах, для получения концентрации  $\text{CO}_2$  до требуемого уровня, чтобы после этого можно было выполнить отверждение. В простых системах газ  $\text{CO}_2$  подается в системе с заданной скоростью, чтобы поддерживать концентрацию  $\text{CO}_2$ , достаточную для запуска реакции отверждения.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения газ  $\text{CO}_2$  смешивают с воздухом внутри камеры отверждения для поддержания концентрации  $\text{CO}_2$  на уровне примерно 30%, или примерно 40%, или примерно 45%, или примерно 50%, или примерно 60%, или примерно 65%, или примерно 70%, или примерно 75%, или примерно 80%, или примерно 85%, или примерно 90%, или примерно 95%, или примерно 99%.

Теперь в качестве примера опишем способ поддержания концентраций углекислого газа во время реакции, который подходит для поддержания высокоточной концентрации несмотря на то, что этот процесс имеет замкнутый цикл и является наиболее дорогостоящим. Этот способ включает в себя измерение концентрации  $\text{CO}_2$  непосредственно в системе и использование контроллера, например ПЛК, для регулирования уставки концентрации  $\text{CO}_2$  при помощи электронного/автоматического регулирующего клапана. Предпочтительно следует использовать способ прямого измерения  $\text{CO}_2$ , например, недиспергирующий

инфракрасный датчик (НДИД). При применении способа НДИД поток пробы газа берут из системы через насос с низким расходом. Для выпадения влаги из потока газа перед взятием пробы прибором НДИД используют охладитель. Поэтому при измерении анализатором не учитывается водяной пар в газе и требуется регулировка для учета влаги, которая была извлечена из контрольной пробы. Измерение влажности в потоке газа системы можно выполнить при помощи психрометрического метода сухого и влажного шарика с использованием психрометрического устройства измерения влажности или другого датчика влажности. Истинную концентрацию  $\text{CO}_2$  можно вычислить при помощи системы компьютерного управления или ПЛК. После определения истинной концентрации  $\text{CO}_2$  дозирующий регулирующий клапан может подать сухой  $\text{CO}_2$  в систему после полного потребления газа и падения уровня ниже уставки, требуемой в этот момент времени. В различных вариантах осуществления при необходимости уставка может меняться со временем в зависимости от опыта отверждения некоторых композиций, формы и размера образцов композитных материалов.

Регулирование влажности.

На фиг. 9 приведена схема примера камеры отверждения композитного материала с  $\text{CO}_2$ , которая обеспечивает увлажнение в соответствии с принципами изобретения. Как изображено на фигуре, блок 10 содержит камеру 12 отверждения с углекислым газом, теплообменник 14, воздухоподувку 16, линию 18 рециркуляции газа, линию 20 подачи воды, распылитель воды или парогенератор 22, источник 24 углекислого газа и дозирующий клапан 26. На фиг. 9 предусмотрен источник 20 подачи воды, и водяной пар подается в атмосферу, которая циркулирует в камере 12 отверждения. Вода может подаваться от любого приемлемого источника питьевой воды. В некоторых вариантах осуществления используют обычную водопроводную воду. В некоторых вариантах осуществления воду можно преобразовать в пар при помощи механизма, схематично изображенного в виде элемента 22. Например, этот механизм можно реализовать за счет пропускания воды через распылительное сопло или распылительную форсунку, электрический парогенератор, газовый парогенератор или путем нагрева выше температуры газа в камере 12, чтобы вызывать испарение жидкой воды. Примером такого механизма может служить барабанный реактор с погружным нагревателем. В другом варианте осуществления источник 24 может подавать  $\text{CO}_2$  в систему после барботирования через источник нагретой воды с целью увеличить относительную влажность поступающего потока газа. Примером такого механизма может служить барабанный реактор, предназначенный для проточной обработки или обработки с открытым контуром.

Относительная влажность - это важный параметр как при отверждении обычного бетона, так и при отверждении композитного материала с  $\text{CO}_2$ . В стандартной камере отверждения существует атмосфера влажного воздуха, которая, в основном, включает азот, кислород и водяной пар. В этих системах относительная влажность зачастую измеряется стандартным емкостным датчиком. Однако камеры отверждения с  $\text{CO}_2$  имеют газовую атмосферу, которая, в основном, включает углекислый газ, несовместимый с некоторыми типами таких датчиков. В системах отверждения композитных материалов с  $\text{CO}_2$ , описанных выше, можно использовать такие технологии измерения, как сухой/влажный шарик, в которых используются психрометрические соотношения углекислого газа и водяного пара, приборы измерения водяного пара с дипольной поляризацией, мониторы температуры или емкостные датчики влажности.

В зависимости от типа и геометрии отверждаемого изделия, конструкции камеры и эффективности упаковки изделия может потребоваться увеличить или уменьшить влажность и поддерживать ее на уровне уставки. Уставка может составлять от примерно 1% до примерно 99%. В процессах отверждения композитных материалов с  $\text{CO}_2$  могут использоваться три разных способа контроля влажности, которые можно объединить в рамках одной системы. Один способ увлажнения в одном варианте осуществления системы отверждения с  $\text{CO}_2$  представлен на фиг. 9. Другой способ позволяет удалить влагу из системы для отверждения изделий из композитных материалов при помощи  $\text{CO}_2$ . Простой способ уменьшить относительную влажность - замещение влажного газа в системе сухим газом, например, углекислым газом. В другом варианте осуществления можно сократить относительную влажность и поэтому удалить водяной пар из газа способом без продувки, который в одном из вариантов осуществления представлен охлажденным теплообменником, выполняющим извлечение воды.

На фиг. 10 приведена схема примера компоновки, содержащей камеру отверждения с несколькими способами контроля влажности, а также с возможностью контроля и пополнения  $\text{CO}_2$  при помощи постоянного регулирования расхода или давления, а также с возможностью контроля температуры в соответствии с принципами настоящего изобретения. Как изображено на фигуре, компоновка 40 содержит камеру 42 отверждения углекислым газом, тонкотрубный теплообменник 44, вентилятор или воздухоподувку 46, змеевик 48 охлаждения, распылитель 50 воды, продувочный/выпускной клапан 52, сливной клапан 54, отвод 56 конденсата, линия 58 сброса конденсата, конденсатор 60 воздушного охлаждения, линия 62 охлажденного хладагента, заслонка 64 свежего воздуха, приточная воздухоподувка или вентилятор 66 свежего воздуха, продувочная линия/линия 68 подачи свежего воздуха, электромагнит 70 подачи углекислого газа с высоким расходом, источник 72 углекислого газа, регулятор 74 давления, регулятор 76 низкого давления, контроллер-расходомер 78, электромагнит 80 подачи углекислого газа с низким расходом, электромагнит 82 водяного распыления и выпуск 84 воды. Эта система является примером системы, которая обеспечивает регулирование по замкнутому циклу или регулирование с обратной связью,

в рамках которого обеспечиваются уставки рабочих параметров, таких как концентрация  $\text{CO}_2$ , влажность и температура, и выполняются измерения для проверки того, соответствует ли фактическое значение контролируемого параметра требуемой величине. Если измеряется отклонение от требуемой величины, то предпринимаются корректирующие меры, чтобы значение параметра соответствовало требуемому. Такие системы управления могут быть дорогостоящими и сложными, однако полезными при работе с изделиями высокой ценности или изделиями, которым требуются крайне точные технологические условия.

#### Регулирование температуры.

В некоторых вариантах осуществления температуру измеряют при помощи датчика, например термпары или резистивного температурного датчика (РТД). Сигнал измерения отправляется на контроллер или компьютер, который может регулировать энергию, поступающую в теплообменник, тем самым регулируя температуру всей системы в динамике. Воздуходувка - это важный элемент нагревательной системы, так как она способствует передаче тепловой энергии газу, которая передается изделиям и самой камере, что является важной частью контроля влажности образцов. Нагрев может быть электрическим или газовым. Нагреватели с рубашкой могут использоваться для регулирования температуры  $\text{CO}_2$ , который поступает через камеру, контактирующую с нагревательной рубашкой. Может использоваться любой приемлемый источник тепла. Способы наружного нагрева могут включать в себя, помимо прочего, электрический нагрев, нагрев горячей водой или нагрев горячим маслом. Для камер отверждения  $\text{CO}_2$  используют системы непрямого газового нагрева вместо систем прямого газового нагрева, так как последние затягивают воздух и продукты горения в систему, тем самым разбавляя  $\text{CO}_2$  и значительно затрудняя регулирование концентрации  $\text{CO}_2$ . В некоторых системах меньшего размера, например, в барабанных реакторах, используют электрические нагреватели с рубашкой для нагрева всей поверхности камеры, а не нагревательного элемента в камере.

#### Регулирование расхода газа.

Другим регулируемым параметром является скорость газа на материале, который отверждается в системе. Скорость газа зависит от переменных технологического оборудования, включая, помимо прочего, конструкцию камеры, конструкцию перегородки, размер вентилятора, скорость/мощность вентилятора, количество вентиляторов, температурный градиент в системе, конструкцию стойки в системе и геометрию образца в системе. Самый простой способ регулирования скорости газа в камере - регулирование скорости воздуходувки (об/мин), которое обычно осуществляется при помощи частотно-регулируемого привода для контроля скорости двигателя воздуходувки. Воздуходувку можно использовать для циркуляции газа на заданной скорости в камере отверждения. Скорость газа в системе измеряют при помощи ряда различных способов, включая, но не ограничиваясь, трубки Пито и лазерные доплеровские системы обнаружения. Сигнал измерения скорости газа можно отправить обратно в компьютерную систему или программируемый логический контроллер и использовать в качестве параметра регулирования в профиле отверждения.

Настоящее изобретение не ограничивается точными описаниями, приведенными в тексте. В объеме настоящего изобретения предусматриваются комбинации и/или модификации, которые являются очевидными для специалистов в этой области техники. Некоторые примеры, не носящие ограничительный характер, приводятся ниже для иллюстрации некоторых аспектов изобретения.

### Примеры

Композитные материалы на основе цемента с низким содержанием силиката кальция, раскрываемые в настоящем изобретении, основаны на промышленном продукте Solidia Cement™ от компании Solidia Technologies Inc. Продукт Solidia Concrete™ может производиться при помощи цемента Solidia с использованием различных пропорций смеси в зависимости от целевой прочности на сжатие, долговечности и назначения бетона. Цемент в комбинации с другими наполнителями, такими как зольная пыль, шлак, стекловидный известковый алюмосиликат, известковая пыль, которые также называются цементирующими материалами, могут присутствовать в одном кубическом метре Solidia Concrete™ в количестве от 250 до 500 кг, предпочтительно от 350 до 450 кг. На один кубический метр Solidia Concrete™ содержание песка составляет от 700 до 1000 кг, содержание заполнителя  $\frac{1}{4}$ " - от 500 до 600 кг, содержание заполнителя  $\frac{3}{8}$ " - от 400 до 500 кг. Помимо этих твердых материалов использовали промышленные пластифицирующие добавки и замедлители схватывания в разных дозировках. Цементирующий материал включал в себя продукт Solidia Cement™, который представляет собой цемент с низким содержанием силиката кальция, реакционноспособные наполнители, такие как зольная пыль, шлак, стекловидный известковый алюмосиликат (СИАС) и обычный портландцемент (ОПЦ), неакционноспособные наполнители, такие как известковый порошок, кварцевая пыль, стеклянная пыль. Пластифицирующая добавка может иметь форму жидкости и добавляется в количестве от примерно 3 мл/кг до примерно 12 мл/кг цементирующего содержимого, воздушоудерживающая добавка может быть в жидкой форме и добавляется в количестве от примерно 1 мл/кг до примерно 7 мл/кг цементирующего содержимого. Замедлитель схватывания также может быть в жидкой форме и добавляется в количестве от примерно 3 мл/кг до примерно 10 мл/кг, и добавка-ингибитор коррозии может быть в жидкой форме и добавляется в количестве от примерно 10 мл/кг до примерно 30 мл/кг цементирующего содержимого.



Фактическое количество компонентов, используемых для 2 разных типов смесей, указано в табл. 2 и 3.

Для получения смесей использовали следующую стандартную процедуру перемешивания.

- а) Всыпают весь песок в смеситель. Перемешивают в течение 30 с.
- б) Вливают 10% воды затворения в смеситель во время его работы.
- в) Добавляют 50% крупных заполнителей в смеситель.
- г) Добавляют все цементирующие материалы в смеситель.
- д) Добавляют остальные 50% крупных заполнителей в смеситель.
- е) Добавляют 50% воды затворения и затем пластифицирующую добавку, после чего перемешивают в течение 30 с для получения практически влажной бетонной смеси.
- ж) Добавляют добавку-замедлитель схватывания в частично влажную бетонную смесь и запускают смеситель на 30 с.
- з) Добавляют оставшуюся воду во влажную бетонную смесь, визуально наблюдая за смесью. Если смесь слишком влажная, оставшуюся воду не добавляют.
- и) Влажную бетонную смесь перемешивают в течение 3 мин в смесителе.
- к) Оставляют влажную бетонную смесь в смесителе на 1 мин, л. Перемешивают влажную бетонную смесь в течение еще 1 мин.

Таблица 2

| Смесь 1                             |                |                         |       |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-------|
| Размер партии (9 кг):               | 70             | Водоцементное отношение | 0,336 |
| % твердого материала                | 94,50%         | % жидкости              | 5,50% |
| Общая масса твердого материала (кг) | 66,15          |                         |       |
| Общая масса жидкости (кг)           | 3,85           |                         |       |
| <b>Твердые компоненты</b>           | <b>Масса %</b> | <b>Масса (кг)</b>       |       |
| <b>Цементирующий материал</b>       | 17%            | 11,5                    |       |
| <b>Строительный песок</b>           | 38%            | 25,9                    |       |
| -                                   | 0%             | 0,0                     |       |
| <b>Диабаз</b>                       | 24%            | 16,6                    |       |
| <b>Заполнитель 3/8"</b>             | 20%            | 13,4                    |       |
| -                                   | 0%             | 0,0                     |       |
| -                                   |                | 0,0                     |       |
|                                     | 100%           |                         |       |
| <b>Вода</b>                         |                | 4,55                    |       |
| <b>Подобранное содержание воды</b>  |                | 3,38                    |       |
| <b>Цемент</b>                       | <b>Масса %</b> | <b>Масса (кг)</b>       |       |
| <b>PECS</b>                         |                | 11,45                   |       |
| <b>0</b>                            |                | 0,00                    |       |
| <b>0</b>                            |                | 0,00                    |       |
| -                                   |                | 0,00                    |       |
| <b>Добавки</b>                      | <b>мг/кг</b>   | <b>Масса (г)</b>        |       |
| <b>Glenium 7500</b>                 | 5              | 60,13                   |       |
| <b>0</b>                            | 0              | 0,00                    |       |
| <b>Sika Plastiment</b>              | 5              | 57,27                   |       |
| <b>0</b>                            | 0              | 0,00                    |       |
| <b>0</b>                            | 0              | 0,00                    |       |

PECS обозначает цемент Solidia, который в промышленных масштабах производится в Европе. Подобранное содержание воды - это количество воды, которое требуется добавить для получения необходимого водоцементного отношения 0,336.

Таблица 3

| Смесь 2                             |                |                         |       |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-------|
| Размер партии (9 кг):               | 80             | Водоцементное отношение | 0,336 |
| % твердого материала                | 94,50%         | % жидкости              | 5,50% |
| Общая масса твердого материала (кг) | 75,6           |                         |       |
| Общая масса жидкости (кг)           | 4,4            |                         |       |
| <b>Твердые компоненты</b>           | <b>Масса %</b> | <b>Масса (кг)</b>       |       |
| цементирующие материалы             | 17%            | 13,1                    |       |
| Строительный песок                  | 38%            | 29,4                    |       |
| -                                   | -              | -                       |       |
| Диабаз                              | 24%            | 17,7                    |       |
| Заполнитель 3/8"                    | 20%            | 15,3                    |       |
| -                                   | -              | -                       |       |
| -                                   | -              | -                       |       |
|                                     | 100%           |                         |       |
| Вода                                |                | 5,60                    |       |
| Подобранное содержание воды         |                | 5,67                    |       |
| <b>Цемент</b>                       | <b>Масса %</b> | <b>Масса (кг)</b>       |       |
| WHL16                               |                | 13,09                   |       |
| 0                                   |                | 0,00                    |       |
| 0                                   |                | 0,00                    |       |
| -                                   |                | 0,00                    |       |
| <b>Добавки</b>                      | <b>мг/кг</b>   | <b>Масса (г)</b>        |       |
| Glenium 7500                        | 5              | 68,71                   |       |
| 0                                   | 0              | 0,00                    |       |
| Sika Plastiment                     | 5              | 65,44                   |       |
| 0                                   | 0              | 0,00                    |       |
| Accumer 2100                        | 0              | 0,00                    |       |

WHL16 обозначает цемент Solidia, который в промышленных масштабах производится в США. Подобранное содержание воды - это количество воды, которое требуется добавить для получения необходимого водоцементного отношения 0,336.

Партии смеси 1 (табл. 2) и смеси 2 (табл. 3) имели следующие необходимые характеристики: содержание влаги от 6 до 8%; содержание воздуха от 5 до 10%, осадка от 0 до 1,5"; pH 11 или выше. Проводили исходные измерения этих свежесмешанных партий, которые показали следующие результаты.

Таблица 4

| Партия НРВ | Содержание воздуха | Масса единицы (кг) | Исходная влага | Осадка (дюйм) |
|------------|--------------------|--------------------|----------------|---------------|
| 1          | 15,00%             | 17,95              | 8,23%          | 2,50          |
| 2          | 15,00%             | 17,95              | 8,23%          | 2,50          |
| 3          | 11,50%             | 18,55              | 8,05%          | 1,38          |
| 4          | 9,00%              | 20,00              | 6,22%          | 0,00          |
| 5          | 9,00%              | 20,00              | 7,22%          | 0,50          |
| 6          | 8,50%              | 19,15              | 8,00%          | 0,00          |
| 7          | 8,50%              | 19,15              | 8,00%          | 0,00          |
| 8          | 4,30%              | 19,98              | 7,84%          | 0,50          |
| 9          | 5,10%              | 19,78              | 7,38%          | 0,50          |
| 10         | 6,50%              | 19,64              | 8,00%          | 0,00          |
| 11         | 1,60%              | 20,03              | 6,78%          | 0,00          |
| 12         | 4,80%              | 20,11              | 7,08%          | 0,50          |
| 13         | 4,60%              | 20,00              | 6,48%          | 0,50          |
| 14         | 4,30%              | 19,81              | 7,69%          | 0,50          |
| 15         | 2,60%              | 21,19              | 4,79%          | 0,50          |
| 16         | 3,20%              | 21,20              | 5,50%          | 0,00          |
| 17         | 3,20%              | 21,20              | 5,50%          | 0,00          |
| 18         | 2,50%              | 21,29              | 4,87%          | 0,00          |
| 19         | 4,00%              | 20,78              | 5,70%          | 0,00          |

Образцы подготавливали путем заливки смеси 1 или смеси 2 в опалубку. Образцы в опалубках предварительно отверждали путем помещения в климатическую камеру на 3 ч при 60°C и относительной влажности 60% до той степени, которая позволяла извлечь образцы из опалубки. После извлечения образцов они проходили предварительную обработку. Образцы помещали на весы для калибровки и измерения массы воды, потерянной при 60°C и относительной влажности 65%. Потери воды каждого образца регистрировали до того, пока они не достигали 2% требуемого содержания влаги. Затем образцы помещали в автоклав и выдерживали в условиях 60°C, 60% относительной влажности при концентрации CO<sub>2</sub> 55% в течение 85 часов. Значение pH измеряли после перемешивания (pH свежей смеси), после предварительной обработки (3 ч в климатической камере) и после отверждения в течение 20, 40 и 60+ часов в автоклаве. Результаты этих измерений приведены в табл. 5.

Таблица 5

| Матрица с высокой устойчивостью pH в бетоне Solidia |           |                          |             |                     |        |            |         |               |
|-----------------------------------------------------|-----------|--------------------------|-------------|---------------------|--------|------------|---------|---------------|
| Условия пре-отверждения                             |           |                          |             | Условия отверждения |        |            |         |               |
| ID партии                                           | свежий pH | % H <sub>2</sub> O удал. | pH после ПО | Время ч.            | pH     | Падение pH | σ (psi) | Комментарии   |
| HPB1                                                | 12.572    | 16.0                     | 12.113      | 20                  | 10.565 | 2.007      | 1886    | Spacebag PECS |
| HPB1                                                | 12.572    | 16.0                     |             | 40                  | 9.753  | 2.819      | 2596    | Spacebag PECS |
| HPB1                                                | 12.572    | 16.0                     |             | 60                  | 9.781  | 2.791      | 2501    | Spacebag PECS |
| HPB2                                                | 12.512    | 15.0                     | 12.045      | 20                  | 11.396 | 1.116      | 2056    | Spacebag PECS |
| HPB2                                                | 12.512    | 15.0                     |             | 40                  | 10.411 | 2.101      | 3144    | Spacebag PECS |
| HPB2                                                | 12.512    | 15.0                     |             | 60                  | 9.836  | 2.676      | 3459    | Spacebag PECS |
| HPB3                                                | 12.237    | 19.6                     | 11.678      | 20                  | 11.263 | 0.974      | 1814    | Spacebag PECS |
| HPB3                                                | 12.237    | 19.6                     |             | 40                  | 10.053 | 2.184      | 2847    | Spacebag PECS |
| HPB3                                                | 12.237    | 19.6                     |             | 60                  | 9.707  | 2.53       | 3029    | Spacebag PECS |
| HPB4                                                | 12.71     | 84.4                     | 11.759      | 20                  | 11.08  | 1.63       | 2624    | Spacebag PECS |
| HPB4                                                | 12.71     | 84.4                     |             | 40                  | 10.475 | 2.235      | 3151    | Spacebag PECS |
| HPB4                                                | 12.71     | 84.4                     |             | 60                  | 10.524 | 2.186      | 3767    | Spacebag PECS |
| HPB5                                                | 12.71     | 39.9                     | 11.894      | 20                  | 11.74  | 0.97       | 1258    | Spacebag PECS |
| HPB5                                                | 12.71     | 39.9                     |             | 40                  | 11.782 | 0.928      | 2698    | Spacebag PECS |
| HPB5                                                | 12.71     | 39.9                     |             | 60                  | 11.79  | 0.92       | 2419    | Spacebag PECS |
| HPB6                                                | 12.191    | 67.0                     | 11.628      | 20                  | 10.201 | 1.99       | 2534    | Spacebag PECS |
| HPB6                                                | 12.191    | 67.0                     |             | 40                  | 10.036 | 2.155      | 3395    | Spacebag PECS |
| HPB6                                                | 12.191    | 67.0                     |             | 60                  | 10.265 | 1.926      | 3398    | Spacebag PECS |
| HPB7                                                | 12.191    | 23.8                     | 12.124      | 20                  | 11.772 | 0.419      | 2004    | Spacebag PECS |
| HPB7                                                | 12.191    | 23.8                     |             | 40                  | 10.932 | 1.259      | 3118    | Spacebag PECS |
| HPB7                                                | 12.191    | 23.8                     |             | 60                  | 10.321 | 1.87       | 3690    | Spacebag PECS |
| HPB8                                                | 12.201    | 41.6                     | 12.161      | 20                  | 12.024 | 0.177      | 1540    | Spacebag PECS |
| HPB8                                                | 12.201    | 41.6                     |             | 40                  | 11.817 | 0.384      | 2543    | Spacebag PECS |
| HPB9                                                | 12.201    | 34.1                     | 12.174      | 20                  | 12.123 | 0.078      | 933     | WHL 16        |
| HPB9                                                | 12.201    | 34.1                     |             | 40                  | 11.976 | 0.225      | 1292    | WHL 16        |
| HPB10                                               | 12.847    | 34.4                     | 12.624      | 20                  | 11.807 | 1.04       | 1128    | Spacebag PECS |
| HPB10                                               | 12.847    | 34.4                     |             | 40                  | 11.777 | 1.07       | 2997    | Spacebag PECS |
| HPB10 RR                                            | 12.847    | 34.4                     |             | 80                  | 11.342 | 1.505      | 4573    | Spacebag PECS |
| HPB11                                               | 11.975    | 25.0                     | 11.68       | 20                  | 10.738 | 1.237      | 1097    | WHL 16        |
| HPB11                                               | 11.975    | 25.0                     |             | 40                  | 10.312 | 1.663      | 2890    | WHL 16        |
| HPB11 RR                                            | 11.975    | 25.0                     |             | 80                  | 9.931  | 2.044      | 3213.4  | WHL 16        |
| HPB12                                               | 11.87     | 30.6                     | 11.69       | 20                  | 11.476 | 0.394      | 2090    | WHL 16        |
| HPB12                                               | 11.87     | 30.6                     |             | 40                  | 10.846 | 1.024      | 4112    | WHL 16        |
| HPB12 RR                                            | 11.87     | 30.6                     |             | 100+                | 10.182 | 1.688      | 8752    | WHL 16        |
| HPB13                                               | 11.7      | 39.0                     | 11.5        | 20                  | 11.432 | 0.268      | 1843    | WHL 16        |
| HPB13                                               | 11.7      | 39.0                     |             | 40                  | 10.805 | 0.895      | 3266    | WHL 16        |
| HPB13 RR                                            | 11.7      | 39.0                     |             | 100+                | 10.242 | 1.458      | 8763    | WHL 16        |
| HPB14                                               | 12.9      | 69.3                     |             | 20                  | 12.147 | 0.753      | 2034    | Spacebag PECS |
| HPB14                                               | 12.9      | 69.3                     | 12.75       | 40                  | 11.968 | 0.932      | 3530    | Spacebag PECS |
| HPB14 PR                                            | 12.9      | 56.3                     |             | 100+                | 11.022 | 1.878      | 7220    | Spacebag PECS |
| HPB15                                               | 11.93     | 56.3                     | 11.7        | 20                  | 11.477 | 0.453      | 2772    | WHL 16        |
| HPB15                                               | 11.93     | 56.3                     |             | 40                  | 11.654 | 0.276      | 3895    | WHL 16        |
| HPB15 RR                                            | 11.93     | 56.3                     |             | 100+                | 10.584 | 1.346      | 5520    | WHL 16        |
| HPB16                                               | 11.95     | 25.5                     | 11.746      | 20                  | 11.553 | 0.397      | 1289    | WHL 16        |

Использовали следующую процедуру измерения pH неотвержденного бетона.

1. Сначала получают образец растворной части бетона путем вибрационного воздействия на репрезентативный образец неотвержденного бетона через сито с размером меньше номинального размера

наименьшего крупного заполнителя. В случае этих партий достаточно сита № 4.

2. В пробирку заливают небольшое количество строительного раствора до такого уровня, чтобы до него мог достать измерительный наконечник.

3. Добавляют деионизированную воду примерно на сантиметр выше раствора и тщательно перемешивают.

4. Отставляют образец на 1 мин и измеряют pH. В качестве альтернативы измерительный наконечник можно поместить непосредственно в пробирку, но в этом случае для стабилизации показаний требуется время.

Использовали следующую процедуру измерения pH образцов после карбонизации в камере отверждения с CO<sub>2</sub>.

1. Берут раздробленные остатки после испытания бетонного цилиндра на сжатие и собирают мелкие частицы. Если собранные частицы взяты только из определенной части цилиндра, цилиндр разбивают молотком, чтобы можно было взять достаточно частиц для испытания.

2. Частицы просеивают через сито № 30 для получения образца для измерения pH.

3. В пробирку засыпают небольшое количество частиц до такого уровня, чтобы до него мог достать измерительный наконечник.

4. Добавляют деионизированной воды примерно на сантиметр выше образца и тщательно перемешивают.

5. Отставляют образец на 1 мин и измеряют pH. В качестве альтернативы измерительный наконечник можно поместить непосредственно в пробирку, но в этом случае для стабилизации показаний требуется время.

В таблице выше приведены результаты для каждой партии (смесь 1 (нечетный номер партии) или смесь 2 (четный номер партии) и процентное содержание удаленной воды с соответствующими результатами. В желтых ячейках указан требуемый окончательный pH в отвержденном состоянии, в красных - требуемое падение pH между исходным и окончательным состоянием. В зеленых ячейках указано, что достигнута целевая прочность на сжатие свыше 3000 фунтов/кв.дюйм.

На фиг. 12 показано падение pH в виде процентного содержания удаленной воды при отверждении при разной длительности с цементом смеси 1.

На фиг. 13 показано падение pH в виде процентного содержания удаленной воды при отверждении при разной длительности с цементом смеси 2.

Изобретение заявителя описано в предпочтительных вариантах осуществления со ссылками на фигуры, в которые аналогичные номера обозначают те же или аналогичные элементы. Ссылка в тексте настоящей заявки на "один вариант осуществления", "какой-либо вариант осуществления" или аналогичное выражение означает, что определенный признак, конструкция или характеристика, описанные в связи с вариантом осуществления, включены по меньшей мере в один вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, фразы "один вариант осуществления", "какой-либо вариант осуществления" или аналогичные фразы в настоящем документе могут обозначать (но не обязательно обозначают) один и тот же вариант осуществления.

Описанные признаки, конструкции и характеристики из раскрываемого изобретения можно объединить любым удобным способом в один или несколько вариантов осуществления. В описании приводятся различные подробные сведения, служащие для полноценного понимания вариантов осуществления изобретения. Специалист в области техники сможет понять, что композицию и/или способ из заявки можно использовать без одного или нескольких указанных признаков или с другими способами, компонентами, материалами и так далее. В других примерах хорошо известные конструкции, материалы или операции не описаны подробно с тем, чтобы не мешать пониманию настоящего изобретения.

Другие варианты осуществления в рамках формулы настоящего изобретения будут очевидны для специалистов в данной области техники после изучения характеристик и практического применения вариантов осуществления, раскрываемых в настоящей заявке. Предполагается, что характеристики являются примерными, и действительный объем и характер настоящего изобретения раскрываются в прилагаемой формуле.

В связи с этим демонстрируется достижение нескольких преимуществ.

Поскольку в описанные способы и композиции можно вносить различные изменения без ограничения объема изобретения, считается, что все аспекты, раскрытые в описании, являются наглядными и не носят ограничительный характер.

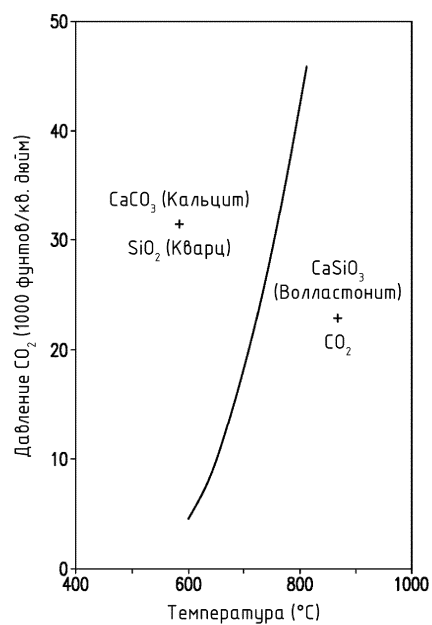
Все ссылки в настоящем документе включены в него посредством ссылки. Обсуждение ссылок приводится только для обобщения выводов, сделанных авторами, и не считается, что такие ссылки представляют собой уровень техники. Заявители оставляют за собой право оспаривать точность и значимость приведенных ссылок.

Любые значения, выражающие количество ингредиентов, компонентов, реакционных условий и так далее, во всех случаях сопровождаются слова "примерно", и поэтому считается, что их можно изменить. Несмотря на числовые диапазоны и параметры, описанные выше, широкий объем предмета настоящего изобретения является приблизительным, и указанные числовые значения приведены с максимальной

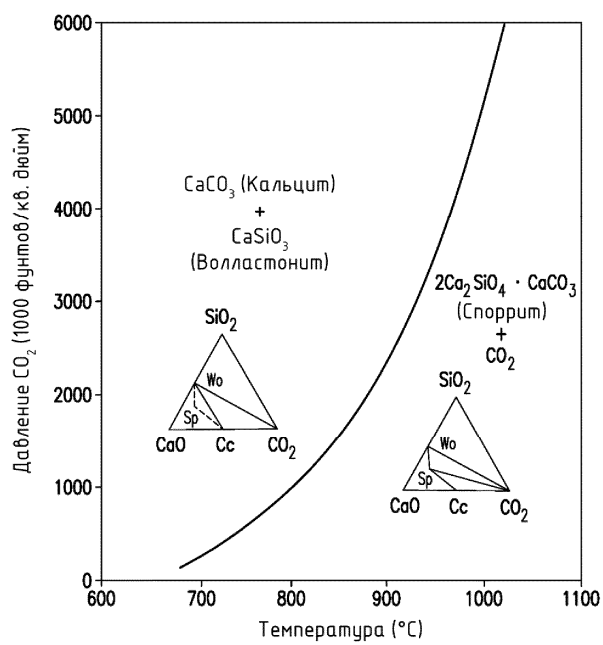
точностью. Однако все числовые значения могут содержать присущие им определенные погрешности или неточности, например, в связи с используемыми способами измерения. Ни один из признаков, описанных в настоящем документе, нельзя интерпретировать как применение 35 U.S.C. §112, 6, кроме случаев, когда используется термин "означает".

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

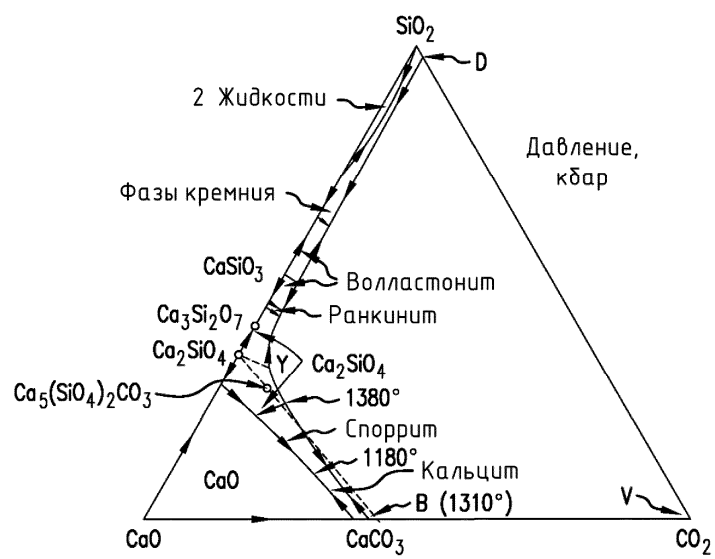
1. Способ получения карбонизированного композитного материала, включающий в себя
  - обеспечение карбонизируемого цементирующего материала в форме частиц;
  - смешивание карбонизируемого цементирующего материала с водой для получения смеси;
  - формирование из этой смеси предварительно определенной формы, где предварительно определенная форма имеет исходную поровую структуру, содержащую исходный поровый раствор с первым рН;
  - предварительную обработку предварительно определенной формы в среде, содержащей атмосферный воздух или диоксид углерода, для удаления из нее заранее определенного количества воды для получения предварительно обработанной формы;
  - карбонизацию предварительно обработанной формы в среде, содержащий диоксид углерода, для получения модифицированной поровой структуры, содержащей модифицированный поровый раствор со вторым рН, причем разница между первым рН и вторым рН представлена  $\Delta\text{pH}$ , где  $\Delta\text{pH}$  составляет 1,0 или меньше.
2. Способ по п.1, в котором первый рН составляет 11,5 или выше.
3. Способ по п.1, в котором второй рН составляет по меньшей мере от 9,5 до 11,5.
4. Способ по п.1, в котором при карбонизации предварительно обработанной формы образуется один или несколько связующих элементов, где каждый связующий элемент содержит
  - ядро, имеющее первый химический состав, включающий в себя один или несколько химических элементов;
  - обогащенный диоксидом кремния первый слой, по меньшей мере частично покрывающий периферийную часть указанного ядра; и
  - обогащенный карбонатом кальция и/или карбонатом магния второй слой, по меньшей мере частично покрывающий периферийную часть первого слоя.
5. Способ по п.1, в котором предварительно определенное количество воды, удаленное из предварительно определенной формы во время предварительной обработки, составляет от 20 до 70%.
6. Способ по п.5, в котором предварительно определенное количество воды, удаленное из предварительно определенной формы во время предварительной обработки, составляет от 40 до 50%.
7. Способ по п.1, в котором предварительную обработку осуществляют в среде, содержащей диоксид углерода, а концентрация диоксида углерода превышает 0% до 50%.
8. Способ по п.1, в котором концентрация диоксида углерода во время карбонизации предварительно обработанной формы составляет от 10 до 100%.
9. Способ по п.1, в котором концентрация диоксида углерода во время карбонизации предварительно обработанной формы составляет от 50 до 99%.
10. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя
  - формирование из указанной смеси предварительно определенной формы путем заливки смеси в опалубку; и
  - предварительное отверждение смеси в опалубке, по меньшей мере, до твердости, достаточной для снятия опалубки.
11. Способ по п.1, в котором указанная смесь содержит заполнители.
12. Способ по п.11, в котором указанные заполнители имеют размер частиц от 0,25 до 25 мм.
13. Способ по п.11, в котором заполнители содержат песок.
14. Способ по п.11, в котором заполнители содержат гравий, диабаз или гранитный камень.
15. Способ по п.13, в котором песок является доломитовым.
16. Способ по п.13, в котором песок является кремнистым.
17. Способ по п.1, в котором указанная смесь дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку-увеличитель рН в количестве от 1 до 30% по массе от общего количества цементирующего материала.
18. Способ по п.1, в котором по меньшей мере одну из добавок-увеличителей рН выбирают из следующих: водная кальциевая селитра, нитрит кальция, NaOH, бикарбонат натрия, портландцемент, силикат натрия, огнеупорный CaO, огнеупорный MgO, бетонный переработанный материал (БПМ), шлаковый заполнитель и их комбинации.



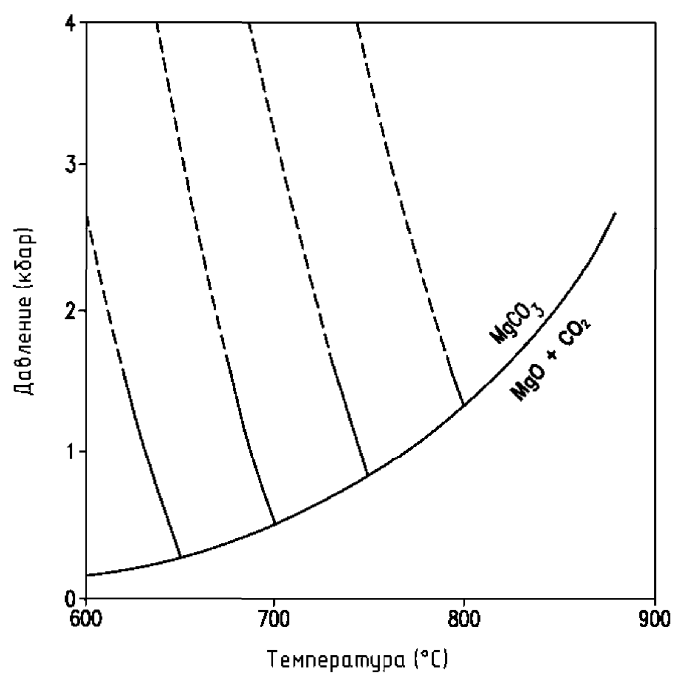
Фиг. 1



Фиг. 2

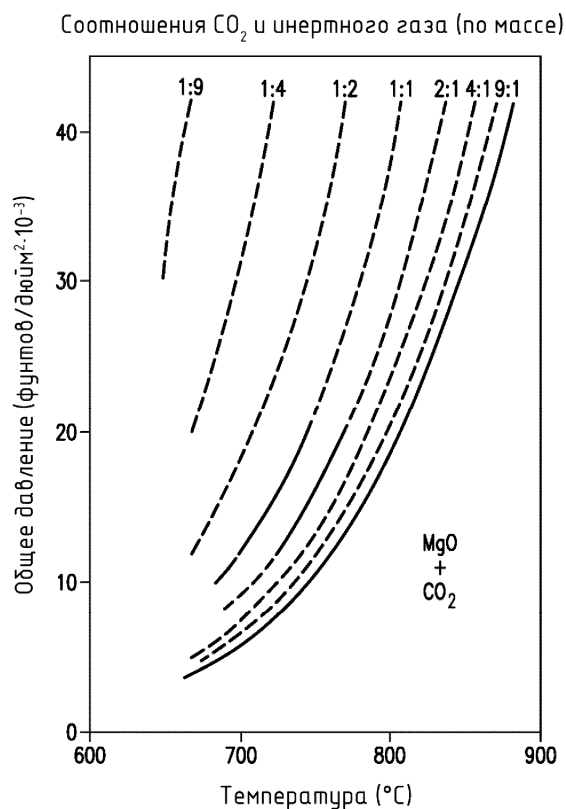


Фиг. 3

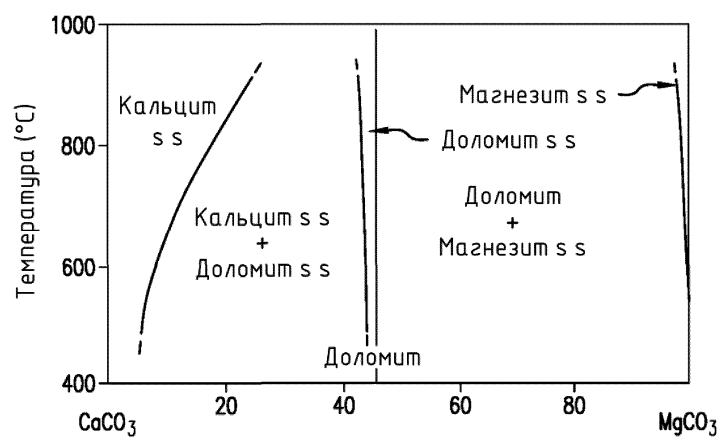


Фиг. 4

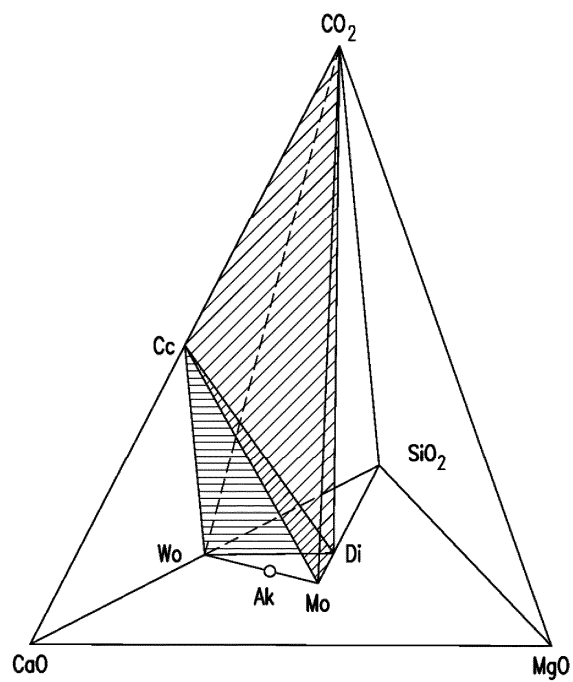




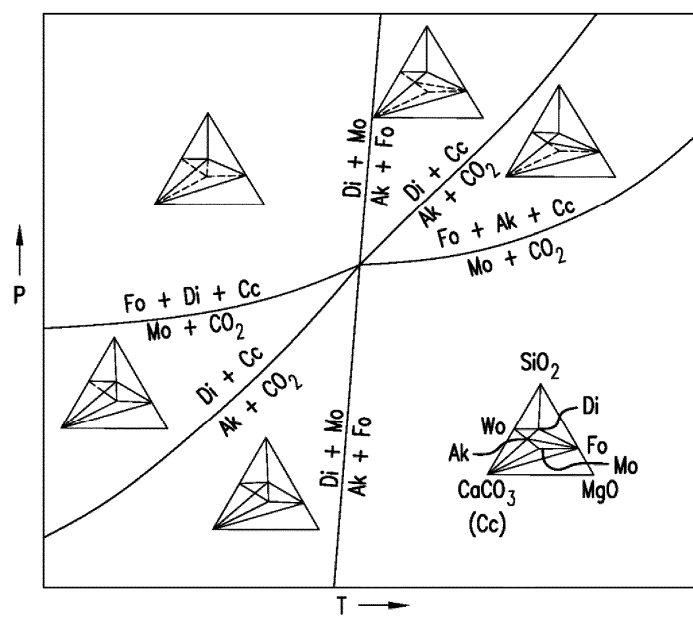
Фиг. 5



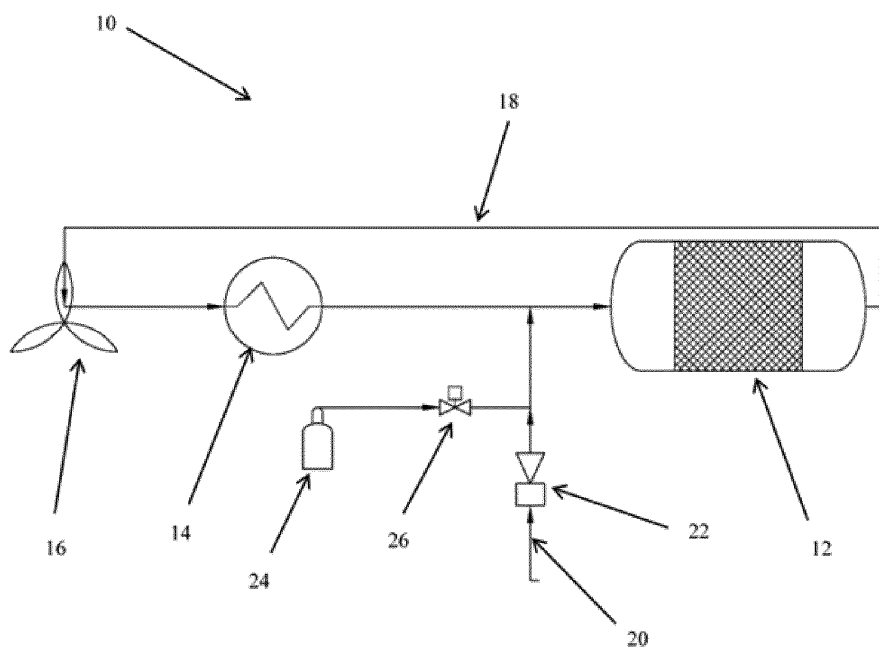
Фиг. 6



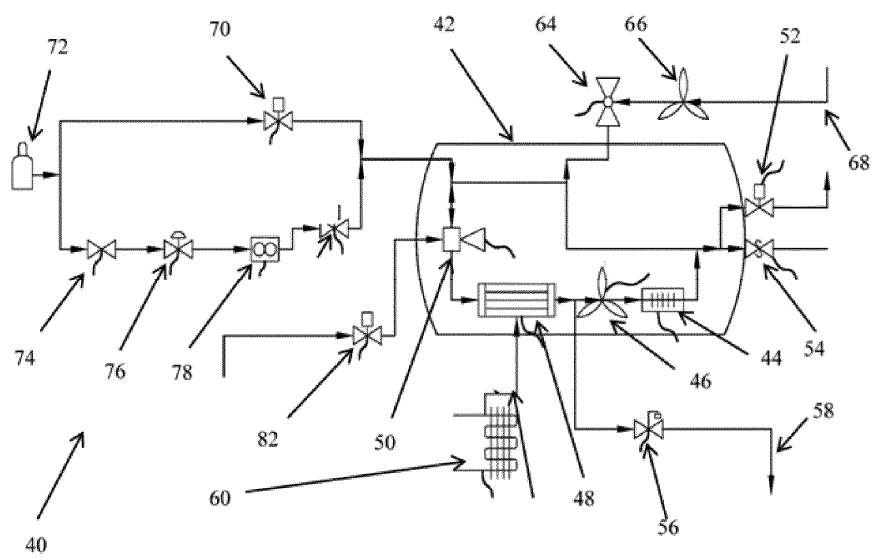
Фиг. 7



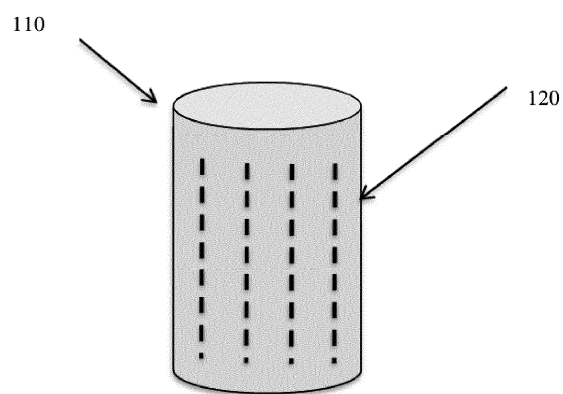
Фиг. 8



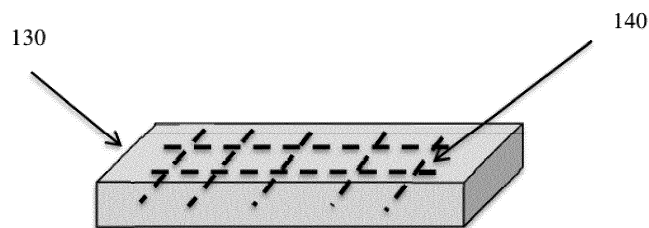
Фиг. 9



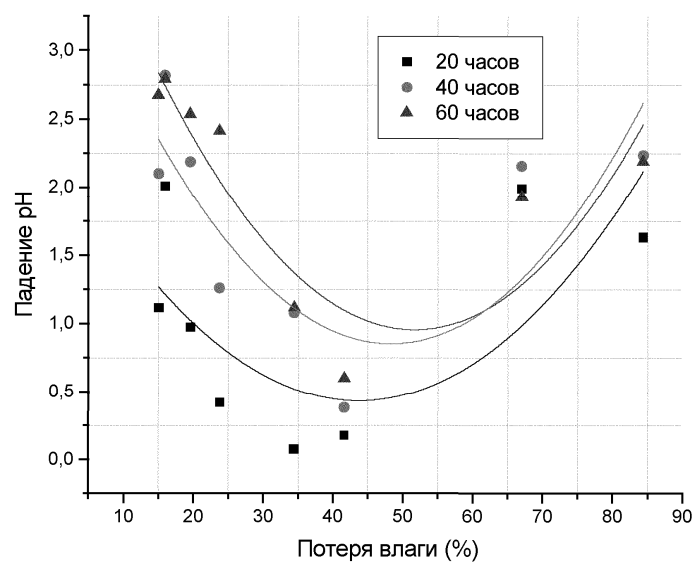
Фиг. 10



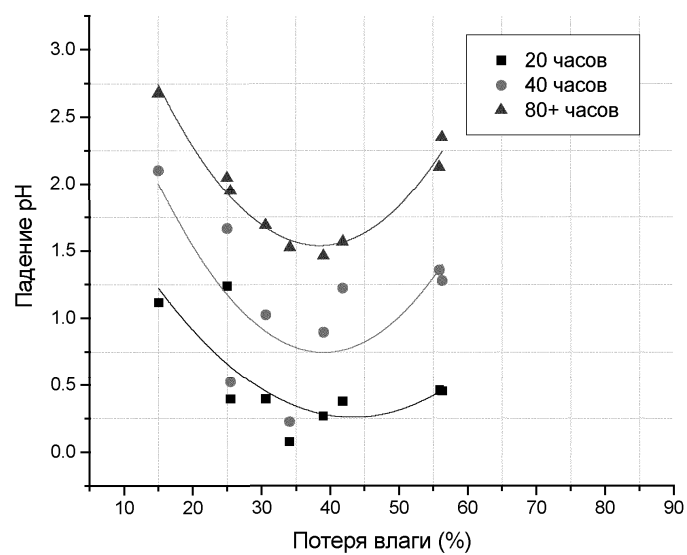
Фиг. 11a



Фиг. 11b



Фиг. 12



Фиг. 13

