

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201791878** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2018.04.30

(22) Дата подачи заявки
2016.03.18

(51) Int. Cl. **C04B 40/02** (2006.01)
C04B 28/18 (2006.01)
C04B 12/00 (2006.01)
C04B 35/22 (2006.01)
C04B 7/345 (2006.01)

(54) **МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАРБОНИЗИРУЕМЫЕ КЛИНКЕРЫ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) **62/136,208; 62/136,201**

(32) **2015.03.20**

(33) **US**

(86) **PCT/US2016/023181**

(87) **WO 2016/154021 2016.09.29**

(71) Заявитель:
**СОЛИДИА ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.
(US); ЛАФАРЖ (FR)**

(72) Изобретатель:
**Саху Садананда, Куинн Шон, Атакан
Вахит, Декристофаро Николас (US),
Мейер Венсан, Компаре Седрик,
Валента Гюнтер (FR)**

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

(57) Изобретение относится к новым микроструктурированным клинкерным и цементным материалам, которые характеризуются превосходной способностью к измельчению и реакционной способностью. Раскрытые клинкерные и цементные материалы основаны на карбонизируемом силикате кальция и могут быть изготовлены из широкодоступного недорогого сырья по технологии, подходящей для крупномасштабного производства. Способ настоящего изобретения является гибким в отношении требований к оборудованию и обработке и легко адаптируется к производственным мощностям обычного портландцемента.

201791878
A1

201791878
A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-545276EA/022

МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАРБОНИЗИРУЕМЫЕ КЛИНКЕРЫ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Приоритетные заявки и соответствующие заявки на патент

[0001] Настоящая заявка испрашивает преимущество приоритета предварительных заявок США №№ 62/136201 и 62/136208, поданных 20 марта 2015 года, причем все содержание каждой из них включено в настоящее описание посредством ссылки в ее полном объеме.

Область техники, к которой относится изобретение

[0002] Настоящее изобретение в основном относится к композициям силиката кальция. Более конкретно, изобретение относится к новым микроструктурированным карбонизируемым композициям силиката кальция (например, клинкерам, цементам) и способам их изготовления и использования, например, во множестве конкретных изделий, в инфраструктуре, в строительстве, в дорожном покрытии и в садово-ландшафтной индустрии.

Уровень техники настоящего изобретения

[0003] Бетон является наиболее потребляемым искусственным материалом в мире. Типичный бетон производится путем смешивания портландцемента, воды и заполнителей, таких как песок и щебень. Портландцемент представляет собой синтетический материал, полученный путем сжигания смеси измельченного известняка и глины или материалов подобного состава во вращающейся печи - кильне при температуре спекания 1450°C. Производство портландцемента - это не только энергоемкий процесс, но он также относится к тем процессам, где выбрасывается значительное количество парниковых газов (CO₂). На цементную промышленность приходится примерно 5% глобальных антропогенных выбросов CO₂. Более 60% этого CO₂ происходит от химического разложения или кальцинирования известняка.

[0004] В настоящее время предпринимаются все более активные усилия по сокращению общего объема выбросов CO₂ в цементной промышленности. Согласно предложению Международного энергетического агентства, цементная промышленность должна

сократить выбросы CO₂ с 2,0 Gt в 2007 году до 1,55 Gt к 2050 году. Это представляет собой сложную задачу, поскольку за этот же период производство цемента, по прогнозам, возрастет от 2,6 Gt до 4,4 Gt.

[0005] Для решения этой сложной задачи был разработан революционный подход к производству цемента, который значительно снижает потребность в энергии, а также снижает выбросы CO₂ на цементном заводе. Уникальный цемент состоит из карбонизируемых композиций силиката кальция и изготавливается из широкодоступного недорогого сырья, и позволяет постоянно и безопасно улавливать CO₂, будучи адаптируемым и гибким в отношении требований к оборудованию и производству, что позволяет производителям обычного цемента легко перестраиваться к техническим условиям новой платформы.

[0006] «Клинкер» относится к комкам или зернам сырьевого материала, полученным путем нагревания во вращающейся печи при высокой температуре смеси исходных материалов, в том числе известняковых и алюмосиликатных материалов, таких как глина (1450°C в портландцементе). Цементный клинкер измельчается до тонкого порошка для использования во многих цементных продуктах.

[0007] Помимо реакционной способности, способность к размалыванию клинкера является важной мерой качества клинкера. На цементном заводе потребляется значительная энергия для измельчения клинкера. Улучшенная способность размалывания клинкера повышает эффективность измельчения и снижает потребность в энергии. Для производства карбонизируемого цемента на основе силиката кальция важную роль играет способность клинкера к размалыванию. В отличие от портландцемента, способность к размалыванию клинкера на основе силиката кальция не понятна и, поэтому не достигается оптимизация размалываемости.

[0008] Таким образом, становится важным разработать подходящие способы производства клинкера, которые дают предпочтительные микроструктуры клинкера, желаемый профиль при размалывании и его реакционную способность.

Сущность настоящего изобретения

[0009] Изобретение относится к новому микроструктурированному клинкеру и цементным материалам, которые характеризуются превосходной способностью к размалыванию и реакционной способностью. Раскрытые клинкерные и цементные материалы основаны на карбонизируемом силикате кальция и могут быть изготовлены из широкодоступного недорогого сырья по технологии, подходящей для крупномасштабного производства. Способ настоящего изобретения является гибким в отношении требований к оборудованию и обработке и легко адаптируется на промышленных предприятиях обычного портландцемента.

[0010] Эти раскрытые клинкерные и цементные материалы основаны на карбонизируемом силикате кальция и могут использоваться в различных конкретных областях применения, таких как строительство, дорожное покрытие и ландшафтный дизайн, а также в инфраструктуре с уменьшенной потребностью в оборудовании, рациональном потреблении энергии и более желательным выбросам парниковых газов в атмосферу.

[0011] Неоднородность характера микроструктур клинкера приводит к уникальным свойствам измельчения клинкера, обусловленных различиями в плотности и твердости различных фазовых областей. Слои с более низкой плотностью действуют как путь наименьшего сопротивления при разрыве во время операций дробления и измельчения, что приводит не только к уменьшению потребления энергии, но и к более реакционноспособным фазам, которые подвергаются воздействию при измельчении. Слоистые микроструктуры могут также приводить к морфологиям частиц, которые способствуют карбонизации и формированию более сильных композиционных материалов.

[0012] В одном аспекте настоящее изобретение в целом относится к негидравлическому клинкерному материалу, который включает частицы некарбонизируемого диоксида кремния (SiO_2), диспергированного в матрице, содержащей, по меньшей мере, одну карбонизируемую фазу силиката кальция, содержащую, по меньшей мере, один из волластонита и псевдоволластонита. Как описано в настоящем документе, клинкерный материал настоящего изобретения

является способным к карбонизации, чтобы получить композиционный материал посредством карбонизации с CO_2 .

[0013] В другом аспекте настоящее изобретение в целом относится к способу изготовления клинкерного материала, описанного в настоящем документе. Способ включает в себя: смешивание одного или нескольких предшественников с целью получения смешанной композиции предшественника, в которой элементарный Ca и элементарный Si присутствуют при атомном соотношении от примерно 0,8 до примерно 1,2, а оксиды металлов Al, Fe и Mg присутствуют в количестве примерно 10% или менее по массе; и нагревание смешанной композиции предшественника происходит до температуры примерно от 800°C до примерно 1400°C в течение достаточного времени для получения материала клинкера.

[0014] Различные исходные материалы могут использоваться в качестве предшественников для получения материала клинкера настоящего изобретения. Например, подходящие сырьевые материалы включают известняк, песок, илы, песчаники, глины с диоксидом кремния, диатомовые земли, мергель, летучую золу, кремнеземный дым и т. д.

[0015] Еще в одном аспекте настоящее изобретение относится к порошкообразному материалу, полученному путем измельчения материала клинкера настоящего изобретения. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется средним размером частиц (d50) примерно от 8 мкм до примерно 25 мкм, причем 10% частиц (d10) представляют собой размер менее чем примерно от 0,1 мкм до примерно 3 мкм, и 90% частиц (d90) представляют собой размер примерно от 30 мкм до примерно 100 мкм.

Краткое описание чертежей

[0016] Объекты и признаки настоящего изобретения могут быть лучше поняты со ссылкой на чертежи, описанные ниже, и формулу изобретения. Чертежи не обязательно масштабируются, при этом акцент делается обычно на иллюстрацию принципов настоящего изобретения. На чертежах одинаковые цифры используются для обозначения одинаковых частей на разных видах.

[0017] На Фиг. 1 представлено изображение цементного клинкера от Экспериментального цемента 1 в обратно - рассеянных электронах (BSE). В изображении видны слои с низкой яркостью нереакционноспособного кремнезема, объединенные постепенно более яркими реакционноспособными фазами.

[0018] На фиг. 2 представлено изображение в обратно - рассеянных электронах (BSE) цементного клинкера из Экспериментального цемента 1. В изображении видимы слои с низкой яркостью нереакционноспособного кремнезема, объединенные постепенно более яркими реакционноспособными фазами. Фазы были идентифицированы с помощью ЭДС как кремнезем (1), аморфная фаза (2), волластонит или псевдоволластонит (3) и ранкинит (4).

[0019] На Фиг. 3 представлено изображение с высоким увеличением области богатого кальцием цементного клинкера из Экспериментального цемента 1. Эта область содержала отдельные участки белита (1) и райнита (2) с некоторым междузерновым материалом с аморфным составом.

[0020] На фиг. 4 представлено изображение в обратно - рассеянных электронах (BSE) непрореагировавших частиц цемента. На изображении отображается большая частица, состоящая из реакционноспособных фаз (1) с высокой яркостью. Частица, с отвечающим кондиции по крупности размером, показывает распределение многокомпонентных фаз с поверхностью реакционноспособного материала высокой яркости, полосатых аморфных фаз (2) средней яркости и ядром фазы SiO_2 с низкой яркостью (3). Также видны более мелкие однофазные частицы.

[0021] На фиг. 5 представлено BSE изображение непрореагировавших частиц цемента. Большое количество типов частиц очевидно. Могут быть замечены две фазы многофазных частиц реакционноспособные - частично реакционноспособные и частично реакционноспособные - инертные частицы (1), три фазы реакционноспособные - частично реакционноспособные - инертные (2) и реакционноспособные-пустотные (3) частицы.

[0022] На фиг. 6 представлена микрофотография композита с недостоверными цветами, изображающая различные частицы Экспериментального цемента 1. Наблюдаются частицы с единственной

фазой и многофазные частицы многих композиций.

[0023] На фиг. 7 представлена микрофотография композита недостоверного цвета, изображающая различные частицы Экспериментального цемента 1. Наблюдаются частицы с единственной фазой и многофазные частицы многих композиций.

[0024] На фиг. 8 представлена микрофотография композита недостоверного цвета, изображающая различные частицы Экспериментального цемента 1. Наблюдаются частицы с единственной фазой и многофазные частицы многих композиций.

[0025] На фиг. 9 представлено изображение в обратно - рассеянных электронах (BSE) цементного клинкера из Экспериментального цемента 2. Наблюдаются слои нереакционноспособного диоксида кремния с низкой яркостью, которые объединены с помощью постепенно более ярких реакционноспособных фаз.

[0026] На фиг. 10 представлено изображение в обратно - рассеянных электронах (BSE) цементного клинкера из Экспериментального цемента 2. Наблюдаются слои нереакционноспособного диоксида кремния с низкой яркостью, которые объединены с помощью постепенно более ярких реакционноспособных фаз.

[0027] На фиг. 11 представлено изображение в обратно - рассеянных электронах (BSE) цементного клинкера из Экспериментального цемента 2.

[0028] На Фиг. 12 представлена рентгеновская карта фиг. 11 с указанием местоположения Si. Карта показывает, что темные участки фиг. 11 богаты Si, и что Si менее обилен в точках, удаленных от этих участков.

[0029] На Фиг. 13 представлена рентгеновская карта фиг. 11 с указанием местоположения Ca. Карта показывает, что избыток Ca увеличивается с различными приращениями из богатых Si областей.

[0030] Фиг. 14. представлена рентгеновская карта калия, показывающая, что калий концентрируется вокруг края частиц двуоксида кремния.

Подробное описание настоящего изобретения

[0031] Изобретение относится к новому карбонизируемому

клинкерному материалу на основе силиката кальция и полученной из него молотой порошкообразной композиции, которая служит революционной заменой обычных цементов. Эти материалы могут быть изготовлены и использованы со значительно сниженным потреблением энергии и выбросами CO₂. Описанные карбонизируемые материалы для клинкера на основе силиката кальция изготавливаются из широко доступных недорогих сырьевых материалов способом, подходящим для крупномасштабного производства с гибким использованием оборудования и требований производства.

[0032] Широкое разнообразие применений может принести пользу от использования настоящего изобретения: например, от строительства, дорожного покрытия и ландшафтного дизайна до инфраструктуры и транспорта за счет уменьшения потребления энергии и более желательного эффекта эмиссии.

[0033] В одном аспекте настоящее изобретение в целом относится к негидравлическому клинкерному материалу, который включает частицы нерастворимого диоксида кремния (SiO₂), диспергированные в матрице, содержащей, по меньшей мере, одну карбонизируемую фазу силиката кальция, содержащую, по меньшей мере, один из волластонита и псевдоволластонита, т. е. один или несколько из CS (волластонит или псевдоволластонит).

[0034] В некоторых вариантах осуществления материала клинкера матрица содержит ранкинит (C₃S₂, Ca₃Si₂O₇) и/или белит (C₂S, Ca₂SiO₄). Фаза C₂S, присутствующая в составе силиката кальция, может существовать в любой полиморфной модификации α-Ca₂SiO₄, β-Ca₂SiO₄ или γ-Ca₂SiO₄ или их комбинации.

[0035] В некоторых вариантах осуществления клинкерный материал дополнительно включает в себя промежуточный слой, содержащий мелилит ((Ca, Na, K)₂(Al, Mg, Fe)[(Al, Si)SiO₇]) и/или аморфную фазу и окружающие частицы некарбонизируемого диоксида кремния. Клинкер также может включать в себя количества фаз без способности к значительной карбонизации, такие как минералы ферритового типа (феррит или коричневый миллерит или C₄AF) общей формулой Ca₂(Al, Fe³⁺)₂O₅.

[0036] Клинкер может также включать в себя небольшие

количества или следы (менее 10% по массе каждой фазы) остаточного CaO (известь) и SiO₂ (диоксид кремния).

Клинкер также может включать в себя небольшие количества или следы (<10% по массе) C3S (алит, Ca₃SiO₅).

[0037] Оксиды металлов Al, Fe и Mg, содержащиеся в клинкере, обычно контролируются, чтобы быть в количестве менее чем примерно 10% (общей массы оксида) от общей массы клинкера. В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения клинкер имеет около 8% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg (общей массы оксида) от общей массы клинкера. В некоторых вариантах осуществления клинкер имеет около 5% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg (общей массы оксида) от общей массы клинкера. В некоторых вариантах осуществления в зависимости от применения клинкер может иметь более 10% (например, примерно от 10% до примерно 30%) оксидов металлов Al, Fe и Mg (общей массы оксида) от общей массы клинкера. В некоторых вариантах осуществления клинкер имеет около 30% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg (общей массы оксида) от общей массы клинкера.

[0038] Материал клинкера может состоять из одной или нескольких аморфных фаз и кристаллических фаз, которые могут существовать в отдельных или совместных областях или слоях.

[0039] Аморфная фаза может включать ионы Al, Fe и Mg и другие примесные ионы, присутствующие в сырьевых материалах. В некоторых вариантах осуществления микроструктурная матрица клинкера включает один или несколько компонентов, выбранных из Al₂O, Fe₂O, MgO, K₂O и Na₂O. Например, промежуточный слой может включать аморфную фазу, содержащую один или несколько компонентов, выбранных из Al₂O, Fe₂O, MgO, K₂O и Na₂O.

[0040] Неркарбонизируемые частицы диоксида кремния могут иметь любую подходящую морфологию и размеры. Например, частицы неркарбонизируемого диоксида кремния могут иметь диаметры примерно от 0,1 мкм до примерно 1000 мкм (например, от примерно 0,5 мкм до примерно 1000 мкм, от примерно 1,0 мкм до примерно 1000 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 1000 мкм, от примерно 25 мкм до примерно 1000 мкм, примерно от 50 мкм до примерно 1000 мкм, примерно от 100 мкм до примерно 1000 мкм, примерно от 0,1

мкм до примерно 500 мкм, примерно от 0,1 мкм до примерно 100 мкм, примерно от 0,1 мкм до примерно 50 мкм, примерно от 1,0 мкм до примерно 500 мкм, примерно от 10 до примерно 500 мкм, примерно от 25 мкм до примерно 500 мкм, примерно от 25 мкм до примерно 200 мкм).

[0041] Промежуточный слой может иметь любую подходящую морфологию и размеры. Например, промежуточный слой может иметь толщину примерно от 0,1 мкм до примерно 250 мкм (например, примерно от 0,5 мкм до примерно 250 мкм, примерно от 1,0 мкм до примерно 250 мкм, примерно от 5,0 мкм до примерно 250 мкм, примерно от 10 мкм до примерно 250 мкм, примерно от 25 мкм до примерно 250 мкм, примерно от 0,1 мкм до примерно 100 мкм, примерно от 0,1 мкм до примерно 50 мкм, примерно от 1,0 мкм до примерно 100 мкм, примерно от 1,0 мкм до примерно 50 мкм, примерно от 1,0 мкм до примерно 25 мкм).

[0042] В материале клинкера аморфная фаза может составлять любой отвечающий требованиям процент, например, примерно 10% или более по объему от общего количества твердой фазы (например, примерно 15% или более, примерно 20% или более, примерно 25% или более, примерно 30% или более, примерно 40% или более, примерно 45% или более, примерно 50% или более, примерно 55% или более, примерно 60% или более, примерно 65% или более, примерно 70% или более, примерно 75% или более, примерно 80% или более по объему от общего количества твердой фазы).

[0043] В материале клинкера кристаллическая фаза может составлять любой подходящий процент, например, примерно 30% или более по объему от общего количества твердой фазы (например, примерно 30% или более, примерно 35% или более, примерно 40% или более, примерно 45% или более, примерно 50% или более, примерно 55% или более, примерно 60% или более, примерно 65% или более, примерно 70% или более, примерно 75% или более, примерно 80% или более, примерно 85% или более, примерно 90% или более, примерно 95% или более, по объему от общего количества твердой фазы).

[0044] В некоторых предпочтительных вариантах осуществления материала клинкера атомное отношение элементарного Са к элементарному Si в композиции силиката кальция составляет

примерно от 0,80 до примерно 1,20. В некоторых предпочтительных вариантах атомное отношение Ca к Si в композиции составляет примерно от 0,85 до примерно 1,15. В некоторых предпочтительных вариантах атомное отношение Ca к Si в композиции составляет примерно от 0,90 до примерно 1,10. В некоторых предпочтительных вариантах атомное отношение Ca к Si в композиции составляет примерно от 0,95 до примерно 1,05. В некоторых предпочтительных вариантах атомное отношение Ca к Si в композиции составляет примерно от 0,98 до примерно 1,02. В некоторых предпочтительных вариантах атомное отношение Ca к Si в композиции составляет примерно от 0,99 до примерно 1,01.

[0045] В некоторых предпочтительных вариантах осуществления клинкер подходит для карбонизации с CO_2 при температуре примерно от 30°C до примерно 90°C с образованием CaCO_3 в атмосфере воды и CO_2 , при давлении в диапазоне от окружающего атмосферного давления до примерно 150 фунтов на квадратный дюйм сверх атмосферного давления, и имеющую концентрацию CO_2 в пределах примерно от 10% до примерно 99% в течение приблизительно от 1 часа до примерно 150 часов с приростом массы около 10% или более. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления клинкер подходит для карбонизации с CO_2 при температуре примерно от 40°C до примерно 80°C с образованием CaCO_3 в атмосфере воды и CO_2 , при давлении в диапазоне от атмосферного давления до примерно 40 фунтов на квадратный дюйм сверх атмосферного давления, и концентрации CO_2 в пределах примерно от 50% до примерно 95% в течение примерно от 10 часов до примерно 50 часов с приростом массы около 10% или более, предпочтительно 20% или более. Массовый прирост отражает чистую массу поглощения CO_2 в насыщенных углекислым газом продуктах. Таким образом, процесс карбонизации преимущественно проводят в атмосфере воды и CO_2 . Карбонизацию предпочтительно проводят при температуре примерно от 30°C до примерно 90°C с образованием CaCO_3 . Давление может варьироваться от атмосферного давления и до примерно 150 фунтов на квадратный дюйм сверх атмосферного. Концентрация CO_2 может составлять примерно от 10% до примерно 99%. Карбонизация может

длиться примерно от 1 часа до примерно 150 часов. Коэффициент увеличения массы составляет около 10% или более, предпочтительно 20% или более, наиболее предпочтительно 30% или более.

[0046] В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиция подходит для карбонизации с CO_2 при температуре примерно от 30°C до примерно 90°C (например, примерно от 40°C до примерно 90°C , примерно от 50°C до примерно 90°C , примерно от 60°C до примерно 90°C , примерно от 30°C до примерно 80°C , примерно от 30°C до примерно 70°C , примерно от 30°C до примерно 60°C , примерно от 40°C до примерно 80°C , примерно от 40°C до примерно 70°C , примерно от 40°C до примерно 60°C с образованием CaCO_3 с массовым приростом 10% или более (например, 15% или более, 20% или более, 25% или более, 30% и более).

[0047] Следует отметить, что предпочтительно карбонизируемые клинкерные композиции на основе силиката кальция по настоящему изобретению не гидратируются. Тем не менее, могут присутствовать незначительные количества гидратируемых фаз силиката кальция (например, C_2S , C_3S и CaO). C_2S проявляет медленную кинетику гидратации при воздействии воды и быстро превращается в CaCO_3 во время процессов отверждения с CO_2 . C_3S и CaO быстро гидратируются при воздействии воды и, таким образом, должны быть ограничены, причем каждый ограничен до примерно менее чем 10% по массе.

[0048] Как описывается в настоящем документе, клинкерный материал настоящего изобретения карбонизируется, чтобы произвести композитный материал посредством карбонизации с CO_2 . Образование связующей способности является результатом этого действия и контролируется с помощью карбонизации различных реакционноспособных фаз в клинкерном материале при воздействии с CO_2 при определенных режимах отверждения.

[0049] CaCO_3 , полученный с помощью реакции карбонизации с CO_2 , описанной в настоящем документе, может существовать в виде одного или нескольких полиморфов CaCO_3 (например, кальцита, арагонита и ватерита). CaCO_3 предпочтительно находится в форме кальцита, но может также присутствовать в виде арагонита или

ватерита или в виде комбинации двух или трех полиморфов (например, кальцит/арагонит, кальцит/ватерит, арагонит/ватерит или кальцит/арагонит/ватерит.

[0050] В другом аспекте настоящее изобретение в целом относится к способу изготовления клинкерного материала, описываемого в настоящем документе. Способ включает в себя: смешивание одного или нескольких предшественников для получения смешанной композиции предшественника, в которой элементарный Са и элементарный Si присутствуют при атомном соотношении примерно от 0,8 до примерно 1,2, а оксиды металлов Al, Fe и Mg присутствуют в количестве примерно 30% или менее по массе; и нагрев смешанной композиции предшественника происходит до температуры примерно от 800°C до примерно 1400°C в течение достаточного времени для получения материала клинкера.

[0051] Различные исходные материалы могут использоваться в качестве предшественников для получения клинкера настоящего изобретения. Например, отвечающие требованиям исходные материалы включают известняк, песок, илы, песчаники, глины с диоксидом кремния, диатомовые земли, мергель, летучую золу, кремнеземный дым и т. д.

[0052] Как описано в настоящем документе, чтобы сделать материал клинкера настоящего изобретения, атомное отношение предшественников элементарного Са к элементарному Si в композиции силиката кальция должно поддерживаться в выбранном диапазоне, предпочтительно примерно от 0,80 до примерно 1,20 (например, примерно от 0,85 до примерно 1,15, примерно от 0,90 до примерно 1,10, примерно от 0,95 до примерно 1,05, примерно от 0,98 до примерно 1,02, примерно от 0,99 до примерно 1,01).

[0053] Смешанная композиция предшественника нагревается до определенной температуры и в течение достаточного времени, необходимого для получения материала клинкера, имеющего описанную в настоящем документе микроструктуру. Например, смешанная композиция предшественника нагревается до температуры примерно от 800°C до примерно 1400°C (например, примерно от 800°C до примерно 1300°C, примерно от 800°C до примерно 1200°C,

примерно от 800°C до примерно 1100°C, примерно от 800°C до примерно 1000°C, примерно от 900°C до примерно 1400°C, примерно от 1000°C до примерно 1400°C, примерно от 1100°C до примерно 1400°C, примерно от 1200°C до примерно 1400°C, примерно от 900°C до примерно 1300°C, примерно от 900°C до примерно 1300°C, примерно от 1100°C до примерно 1200°C, примерно от 1200°C до примерно 1300°C).

[0054] Для получения материала клинкера смешанная композиция предшественника нагревается в течение периода, достаточного для достижения требуемой микроструктуры, например, в течение периода времени примерно от 10 минут до примерно 80 часов (например, примерно от 1 часа до примерно 80 часов, примерно от 5 часов до примерно 80 часов, примерно от 10 часов до примерно 80 часов, примерно от 15 часов до примерно 80 часов, примерно от 20 часов до примерно 80 часов, примерно от 1 часа до примерно 60 часов, примерно от 1 часа до примерно 40 часов, примерно от 1 часа до примерно 30 часов, примерно от 1 часа до примерно 20 часов, примерно от 1 часа до примерно 10 часов, примерно от 1 часа до примерно 5 часов, примерно от 5 часов до примерно 60 часов, примерно от 5 часов до примерно 20 часов, примерно от 5 часов до примерно 10 часов, примерно от 10 минут до примерно 5 часов, примерно от 15 минут до примерно 3 часов, примерно от 20 минут до примерно 2 часов).

[0055] В предпочтительных вариантах нагревание композиции смешанного предшественника проводится при атмосферном давлении.

[0056] В еще одном аспекте изобретение относится к порошкообразному материалу, полученному с помощью измельчения материала клинкера настоящего изобретения.

[0057] В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения порошкообразный материал (также именуемый как «цемент») состоит из частиц цемента, которые характеризуются средним размером частиц (d_{50}) примерно от 8 до примерно 25 мкм, где у 10% частиц (d_{10}), размеры составляют примерно от 0,1 до примерно 3 мкм, и у 90% частиц (d_{90}), размеры составляют примерно от 30 мкм до примерно 100 мкм.

[0058] В некоторых вариантах осуществления отношение $d_{90}:d_{10}$ (например, отношение $d_{90}:d_{10}$ составляет 30 или выше) выбрано таким для того, чтобы обеспечить улучшенный поток порошка или снижение потребности в воде для формообразования. В некоторых вариантах осуществления отношение $d_{50}:d_{10}$ (например, отношение $d_{50}:d_{10}$ составляет 12 или ниже) выбрано таким, чтобы обеспечить улучшенную реакционную способность, улучшенную упаковку или снижение потребности в воде для отливки. В некоторых вариантах осуществления отношение $d_{90}:d_{50}$ (например, отношение $d_{50}:d_{10}$ составляет 3 или выше) выбрано таким, чтобы обеспечить улучшенную реакционную способность, улучшенную упаковку или снижение потребности в воде для отливки.

[0059] Частицы цемента имеют различные микроструктуры, которые могут быть разделены на две группы: однофазные частицы и многофазные частицы. Однофазные частицы могут существовать в различных формах, включая: (i) реакционноспособные (карбонизируемые) волластонит (CaSiO_3), ранинит (CaSi_2O_7) и C_2S (Ca_2SiO_4); (ii) частично реакционноспособные - аморфные фазы переменного состава; и (iii) инертные (некарбонизируемые или незначительно карбонизируемые) фазы, такие как мелилит ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$), феррит ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_7$) и кристаллический диоксид кремния (SiO_2).

Таблица 1: Реакционноспособное поведение различных фаз

| Категория | Компоненты фаз | Степень реакционноспособности |
|-----------------------------|---|--|
| Реакционноспособна | CaSiO_3 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Ca_2SiO_4 CaO | Интенсивно реагирует с CO_2 |
| Частично реакционноспособна | Аморфная | Реагирует с CO_2 до известной степени, продиктованной ее составом |
| Инертна | SiO_2 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_5$ | Не реагирует с CO_2 или реагирует в |

| | | |
|--|---|----------------------------|
| | $(Ca, Na, K)_2$ $(Al, Mg, Fe) [(Al, Si)_3O_7]$ | незначительной степени. |
|--|---|----------------------------|

[0060] Многофазные частицы могут существовать в различных формах, включая: (i) «реакционно-реакционноспособную», то есть комбинацию двух или более реакционноспособных фаз (например, $CaSiO_3$, $Ca_3Si_2O_7$, Ca_2SiO_3); (ii) «реакционно-инертную», т. е. комбинацию, по меньшей мере, одной реакционноспособной фазы (например, $CaSiO_3$, $Ca_3Si_2O_7$, Ca_2SiO_3) с, по меньшей мере, одной инертной фазой (например, $(Ca, Na, K)_2 [(Mg, Fe^{2+}, Fe^{+3}, Al, Si)_3O_7], SiO_2$); (iii) «инертно-инертную», т. е. комбинацию двух или более инертных фаз (например, $(Ca, Na, K)_2 [(Mg, Fe^{2+}, Fe^{+3}, Al, Si)_3O_7]SiO_2$); (iv) «реакционно-частично реакционноспособную», т.е. комбинацию, по меньшей мере, одной реакционноспособной фазы (например, $CaSiO_3$, $Ca_3Si_2O_7$, Ca_2SiO_3) с частично реакционноспособной аморфной фазой; (v) «инертную-частично реакционноспособную», т. е. комбинацию, по меньшей мере, одной инертной фазы (например, $(Ca, Na, K)_2 [(Mg, Fe^{2+}, Fe^{+3}, Al, Si)_3O_7], SiO_2$) с частично реакционноспособной аморфной фазой; (vi) «реакционно-частично реакционно-инертную», т. е. комбинацию, по меньшей мере, одной реакционноспособной фазы (например, $CaSiO_3$, $Ca_3Si_2O_7$, Ca_2SiO_3) с, по меньшей мере, одной инертной фазой (например, $(Ca, Na, K)_2 [(Mg, Fe^{2+}, Fe^{+3}, Al, Si)_3O_7], SiO_2$) и частично реакционноспособной аморфной фазой; и (vii) частицы, содержащие пустоты, причем частица одной из вышеперечисленных категорий не является полностью плотной и имеет внутренние или поверхностные связанные пустоты.

[0061] Термины «реакционноспособный (реакционный)» и «карбонируемый» используются здесь взаимозаменяемо для обозначения материала, который реагирует с CO_2 , посредством реакции карбонизации при условии, описанном в настоящем документе. Материал является «инертным» или «некарбонируемым», если он не реагирует с CO_2 посредством реакции карбонизации при условии, описанном в настоящем документе. Термин «частично реакционноспособный» относится к фазе, часть которой является реакционноспособной. Термин «слегка реакционноспособная» относится к фазе, которая не является полностью инертной, но

имеет незначительную или не принимаемую в расчет реакцию способность. Термины «реакционноспособная фаза» и «карбонируемая фаза» используются взаимозаменяемо, по отношению к материалу фазы, который является карбонируемым, как определено в настоящем документе. Термины «инертная фаза» и «некарбонируемая фаза» используются взаимозаменяемо, по отношению к материалу фазы, который является некарбонируемым, как определено в настоящем документе. Примеры карбонируемых или реакционноспособных фаз включают CS (волластонит или псевдоволластонит, а иногда и составные CaSiO_3 или $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), C_3S_2 (ранинит, а иногда и в виде CaSi_2O_7 или $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), C_2S (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 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, а иногда и в виде Ca_2SiO_4 или $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Аморфные фазы также могут быть карбонируемыми в зависимости от их состава. Примерами некарбонируемых или инертных фаз являются 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 диоксид кремния (кремнезем) (SiO_2).

[0062] Порошкообразный материал может иметь любую подходящую объемную плотность, например, объемную плотность, примерно от 0,5 г/мл до примерно 3,5 г/мл (рыхлый, 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), и примерно от 1,0 г/мл до примерно 1,2 г/мл (выявлено), площадь поверхности Блейна составляет примерно от 150 м²/кг до 700 м²/кг (например, 150 м²/кг, 200 м²/кг, 250 м²/кг, 300 м²/кг, 350 м²/кг, 400 м²/кг, 450 м²/кг, 500 м²/кг, 550 м²/кг, 600 м²/кг, 650 м²/кг, 700 м²/кг).

[0063] Порошкообразный материал может быть получен с предпочтительным профилем реакционной способности. В некоторых вариантах осуществления, например, порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 10% покрытой карбонируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется с помощью поверхности, по меньшей мере, на 20%, покрытой карбонируемой фазой. В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по

меньшей мере, на 30%, покрытой карбонизируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 40% покрытой карбонизируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 50% покрытой карбонизируемой фазой. В определенных вариантах осуществления изобретения порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 60% покрытой карбонизируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 70%, покрытой карбонизируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления, например, порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 80%, покрытой карбонизируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 90% покрытой карбонизируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 95%, покрытой карбонизируемой фазой. В некоторых вариантах осуществления порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по существу полностью покрытой карбонизируемой фазой.

[0064] Различные реакционноспособные (карбонизируемые) фазы могут представлять любые подходящие участки общих реакционноспособных фаз. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные фазы CS присутствуют в количестве примерно от 5 мас.% до примерно 60 мас.% (например, примерно от 10 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 20 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 25 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 30 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 35 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 40 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 50 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 40 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 30 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 25 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 20 мас.%,); C3S2 примерно от 5 до 50 мас.% (например, примерно от 10 мас.% до примерно 50 мас.%, примерно от 15 мас.%

до примерно 50 мас.%, примерно от 20 мас.% до примерно 50 мас.%, примерно от 30 мас.% до примерно 50 мас.%, примерно от 5 до примерно 50 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 30 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 25 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 20 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 15 мас.%) ; и реакционноспособные фазы C2S присутствуют в количестве примерно от 5 до примерно 60 мас.% (например, примерно от 10 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 20 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 25 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 30 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 35 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 40 мас.% до примерно 60 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 50 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 40 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 30 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 25 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 20 мас.%, примерно от 5 мас.% до примерно 20 мас.%) ; и С примерно от 0 мас.% до до примерно 3 мас.% (например, 0 мас.%, 1 мас.% или менее, 2 мас.% или менее, 3 мас.% или менее, примерно от 1 мас.% до примерно 2 мас.%, примерно от 1 мас.% до примерно 3 мас.%, примерно от 2 мас.% до примерно 3 мас.%) .

[0065] Используемый здесь термин «композиция силиката кальция» обычно относится к природным минералам или синтетическим материалам, которые состоят из одной или нескольких групп фаз силиката кальция, включая CS (волластонит или псевдоволластонит, а иногда составленный, как CaSiO_3 или $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), C3S2 (ранинит, а иногда составленный, как $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ или $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), C2S (белит, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ или ларнит, $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ или бредигит, в виде Ca_2SiO_4 или $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, а иногда выраженный в виде формулы, как Ca_2SiO_4 или $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), аморфная фаза на основе силиката кальция, где каждый из материалов может включать один или несколько других ионов и оксидов металлов (например, оксиды алюминия, магния, железа или марганца) или их смеси, или может включать количество силиката магния в естественной или синтетической форме (формах) в количестве в виде следов (1% или менее) до примерно 50% или более по массе.

[0066] Следует понимать, что композиции, способы и фазы

силиката кальция, описанные в настоящем документе, могут быть приняты для использования подходящих фаз силиката магния вместо или в дополнение к фазам силиката кальция. Используемый здесь термин «силикат магния» относится к природным минералам или синтетическим материалам, которые состоят из одной или нескольких групп соединений, содержащих магний-кремний, включая, например, Mg_2SiO_4 (также известный как «форстерит») и $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (также известный как «тальк»), причем этот материал может включать один или несколько других ионов и оксидов металлов (например, оксиды кальция, алюминия, железа или марганца) или их смеси, или может включать количество силиката кальция в естественной или синтетической форме (формах) от количества в виде следов (1% или менее) до примерно 50% или более по массе.

[0067] Основная полезность материала клинкера настоящего изобретения заключается в том, что клинкер, обычно после измельчения в порошокобразный цемент, может быть насыщен углекислым газом с целью образования композиционных материалов, которые являются пригодными для использования во множестве применений. Множество различных продуктов может быть получено с помощью способа, который не требует применения автоклава (-ов) и является подходящим для непрерывного крупномасштабного производства. Способы производства значительно улучшены по сравнению с обычными бетонами, как с точки зрения экономики, так и с точки зрения на окружающую среду.

[0068] Обогащение углекислотой, например, может быть осуществлено путем взаимодействия цемента настоящего изобретения с CO_2 с помощью управляемого процесса гидротермального жидкофазного спекания (HLPS) для создания прочности сцепления, которая удерживает вместе различные компоненты композитного материала. Обсуждения различных особенностей HLPS можно найти в патентных документах США № 814367, US Pub. № US 2009/014321 1 (серийный номер 12/271,566), US Pub. № US 201 1/0104469 (пример № 12/984299), US Pub. № 2009/0142578 (серийный номер 12/271513), US Pub. № 2013/0122267 (серийный номер 13/411218), US Pub. № 2012/0312194 (пример № 13/491098), WO 2009/102360

(PCT/US2008/083606), WO 2011/053598 (PCT/US2010/054146), WO 2011/090967 (PCT/US2011/021623), предварительная заявка на патент США № 61/708423, подана 1 октября 2012, и заявки на патент США № 14/045758, 14/045519, 14/045766, 14/045540, все поданы 3 октября 2013, заявки на патент США Nos. 14/207413, 14/207421, поданы 12 марта 2014, заявки на патент США Nos. 14/207920, 14/209238, поданы 13 марта 2014, заявки на патент США Nos. 14/295601, 14/295402, поданы 4 июня 2014, где каждая, из которых специально включена в данное описание в качестве ссылки во всей своей полноте для всех целей.

[0069] Любые подходящие заполнители для бетона могут быть использованы для формирования композитных материалов из карбонизированной композиции настоящего изобретения, например, материалы, содержащие оксид кальция или оксиды кремния. Типичные заполнители для бетона включают инертные материалы, такие как обломки горной породы, строительный песок, окатанный мелкий гравий. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления, легкие заполнители, такие как перлит или вермикулит, могут быть также использованы в качестве агрегатов. Также могут быть использованы такие материалы, как промышленные отходы (например, летучая зола, шлак, тонкий кремнеземный порошок) в качестве мелких наполнителей.

[0070] Множество заполнителей для бетона может иметь любой подходящий средний размер частиц и распределение по размерам. В некоторых вариантах осуществления, множество заполнителей для бетона имеет средний размер частиц в диапазоне примерно от 0,25 мм до примерно 25 мм (например, примерно от 5 мм до примерно 20 мм, примерно от 5 мм до примерно 18 мм, примерно от 5 мм до примерно 15 мм, примерно от 5 мм до примерно 12 мм, примерно от 7 мм до примерно 20 мм, примерно от 10 мм до примерно 20 мм, примерно 1/8", примерно 1/4", примерно 3/8", примерно 1/2", примерно 3/4").

[0071] Химические добавки также могут быть включены в композитный материал, например, пластификаторы, суперпластификаторы, замедлители, ускорители, диспергирующие и другие реологические модифицирующие агенты. Некоторые

коммерчески доступные химические добавки, такие как Glenium™ 7500 от BASF® Chemicals и ACUMER™ от Dow Chemical Company, также могут быть включены. В некоторых вариантах осуществления один или более пигментов могут быть равномерно диспергированы или в основном неравномерно диспергированы в связующих матрицах в зависимости от желаемого композиционного материала. Пигмент может представлять собой любой подходящий пигмент, в том числе, например, оксиды различных металлов (например, черный оксид железа, оксид кобальта и окись хрома). Пигмент может быть любого цвета или цветов, например, выбранным из черного, белого, голубого, серого, розового, зеленого, красного, желтого и коричневого. Пигмент может присутствовать в любом подходящем количестве в зависимости от желаемого композиционного материала, например, в количественном диапазоне примерно от 0,0% до примерно 10% от массы цемента.

Примеры

[0072] Образцы карбонизируемых клинкеров силиката кальция и цементов были внедрены в эпоксидную смолу, отполированы и покрыты углеродом, чтобы получить информацию о распределении фаз в клинкере или в пределах отдельных частиц. Образцы анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) в режиме формирования изображения в обратно рассеянных электронах (BSE). Контрастность каждой фазы связана со стехиометрией этой фазы, причем более плотные фазы, содержащие элементы с высоким средним атомным номером, будут выглядеть более ярко, по сравнению с менее плотной фазой с более низким средним атомным номером. Контрастность различных фаз может быть связана путем сравнения коэффициента контрастности BSE- η , рассчитанного с использованием среднего атомного номера Z каждой фазы.

$$\eta = \frac{\ln \bar{Z}}{6} - \frac{1}{4} (\bar{Z} \geq 10) \quad (\text{уравнение 1})$$

Средний атомный номер \bar{Z} каждой фазы представляет собой сумму атомных масс каждого атома, присутствующего в фазе, деленную на общее число атомов, где N есть число каждого

элемента с атомным номером A и атомной массы Z ($\sum NA$ молекулярная масса).

$$\bar{Z} = \frac{\sum NAZ}{\sum NA} \quad (\text{уравнение 2})$$

η для фаз, присутствующих в цементных частицах приведены в таблице 2. Аморфные фазы имеют переменную химическую структуру и не определяются дифракцией. Для большинства цементов, аморфная фаза будет иметь состав, подобный фазе мелилита. В цементах с пониженным содержанием Al_2O_3 и MgO аморфная фаза будет иметь более высокий средний атомный номер, и, следовательно, будет демонстрировать более высокую яркость в полученном изображении BSE. Фазовая идентичность проверяется измерением отдельных фаз с помощью рентгеновского микрозонда.

Таблица 2: Расчетные значения контрастности BSE для фаз, присутствующих в карбонизируемых цементных частицах силиката кальция ^a

| Фаза | η |
|----------------------------------|--------|
| SiO_2 | 0,127 |
| Al - Мелилит ($Ca_2Al_2SiO_7$) | 0,154 |
| Mg - Мелилит ($Ca_2MgSi_2O_7$) | 0,154 |
| Волластонит ($CaSiO_3$) | 0,160 |
| Ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$) | 0,166 |
| Белит (Ca_2SiO_4) | 0,171 |

^a) Наибольшее значение будет соответствовать фазе с самой высокой яркостью. Фазы силиката кальция имеют самую высокую контрастность BSE и будут самими яркими фазами в BSE изображении. Самые темные области в изображении соответствуют порам или пустотам, заполненным монтажной смолой на основе углерода.

[0073] Экспериментальные цементы были получены в двух отдельных процессах с различными химическими веществами. Экспериментальный цемент 1 был произведен с природным известняком и песком до тонкости 85%, проходящей через сито 200 меш. Известняк и песок были смешаны, чтобы получить объемное

атомное соотношение кальция к кремнию приблизительно 1. Смешанный сырьевой материал был обработан во вращающейся печи с нагревом до максимальной температуры примерно 1200°C со временем пребывания от 30 минут до 60 минут до прохождения реакции с порошком и получения сырьевых гранул из спеченного карбонизируемого цементного клинкера силиката кальция, в основном состоящего из карбонизируемых силикатов кальция, мелилитов, аморфной фазы с мелилито-подобным составом и непрореагировавшим диоксидом кремния. Оксидный состав этого цемента, определенный с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF), показан в таблице 3. Фазовый состав этого цемента, определенный методом рентгеновской дифракции (XRD) показан в таблице 4. На изображении фиг. 1 при низком увеличении полированного поперечного сечения клинкера показаны отдельные области с низкой яркостью кремнезема, окруженные слоями областей с повышенной яркостью, что указывает на концентрическую организацию высокорекреационноспособных фаз кальция вокруг областей кремнезема. На Фиг. 2 показано более высокое увеличение такой области. На фиг.3 показано изображение с высоким увеличением областей белита в центральной области, удаленной от низких кальциевых фаз.

Таблица 3: Оксидный состав экспериментального Цемента 1, измеренный с помощью XRF

| SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Mn ₂ O ₃ |
|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 44,9 | 43,8 | 5,3% | 1,8% | 1,2% | 0,3% | 2,0% | 0,4% | 0,2% | 0,1% | 0,0% |
| % | % | | | | | | | | | |

Таблица 4: Фазовый состав экспериментального Цемента 1, измеренный с помощью XRD

| Воллостонит CaSiO ₃ | Ракинит Ca ₃ Si ₂ O ₇ | Белит Ca ₂ SiO ₄ | Аморфный, неустойчивый состав | Кремнезем SiO ₂ | Известь CaO | Мелилиты, неустойчивые составы |
|-----------------------------------|---|---|-------------------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| 15% | 19% | 14% | 30% | 5% | 1% | 16% |

[0074] Цементный клинкер был затем измельчен с помощью

двухсекционной шаровой мельницы с замкнутым циклом. Скорость подачи материала, скорость вращения шаровой мельницы и пневматический сепаратор воздуха регулировался, чтобы получить измельченный цемент со средним диаметром частиц от 12 мкм. На изображениях BSE, показанных на фиг. 4 и фиг. 5, представлены различные однофазные и многофазные частицы.

[0075] Экспериментальный Цемент 1 был подвергнут детальному обследованию с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) в режиме BSE в сочетании с рентгеновским микрозондовым анализом. Элементный состав, измеренный с помощью рентгеновского микрозонда, был связан с фазами, идентифицированными с помощью метода XRD. Атомный состав фаз, определенный с помощью рентгеновского микрозонда, показан в Таблице 5. Этот анализ идентифицировал дополнительную фазу – браунмиллерит или $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$, а также две различные частично реакционноспособные аморфные фазы: аморфную фазу с низким содержанием Al – фаза 1, и аморфную фазу с высоким содержанием Al – фаза 2. На фиг. 6, фиг. 7, и фиг. 8 представлены композиционные данные, собранные в сочетании с контрастом фаз, и они, как показано на BSE изображениях, были использованы для построения цветных карт с недостоверной окраской не вступивших в реакцию частиц. Кроме того наблюдаются многочисленные примеры многофазных частиц различных классификаций.

Таблица 5: Атомный состав фаз в экспериментальном Цементе 1, определяемый анализом при помощи рентгеновского микрозонда. (Выраженный в атомных %)

| Фаза | OO | NNa | MMg | AA1 | SSi | SS | KK | CCa | TTi | MMn | FFe |
|--|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| Валлостонит /псевдовалл оостонит | 59,5 | 0,0 | 0,0 | 0,6 | 18,7 | 0,0 | 0,3 | 20,8 | 0,1 | 0,0 | 0,1 |
| Ранкинит | 58,0 | 0,0 | 0,2 | 0,4 | 15,8 | 0,0 | 0,1 | 25,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Белит | 56,8 | 0,0 | 0,1 | 0,6 | 13,3 | 0,0 | 0,2 | 28,8 | 0,0 | 0,0 | 0,1 |
| Аморфная фаза (1) | 62,2 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 36,1 | 0,0 | 4,2 | 4,7 | 0,1 | 0,0 | 0,4 |
| Аморфная фаза (2) | 60,0 | 0,8 | 0,4 | 9,3 | 18,8 | 0,0 | 6,3 | 4,1 | 0,0 | 0,0 | 0,1 |
| Браунмиллер | 55,9 | 0,0 | 0,7 | 7,0 | 3,3 | 0,4 | 0,3 | 23,9 | 0,4 | 0,1 | 8,0 |

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| ит | | | | | | | | | | | |
| Мелилит | 58,3 | 0,4 | 2,1 | 8,8 | 12,1 | 0,0 | 0,3 | 17,2 | 0 | 0 | 0,8 |
| Диоксид кремния | 66,6 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 33,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Известь | 50,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 50,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

[0076] В результате был получен карбонизируемый силикат кальция (экспериментальный цемент 2). Для получения цемента известняк и песок измельчались до тонкости помола 85%, проходящей через 200 меш. Известняк и песок были смешаны, чтобы получить объемное отношение кальция к кремнию от 1:1. Измельченное и смешанное сырье обрабатывали во вращающейся печи при нагреве до максимальной температуры приблизительно 1260°C с временем пребывания, находящимся в пределах от 30 минут до 60 минут для реакции порошка и получения зерен карбонизируемого кальциево-силикатного цементного клинкера, в основном состоящего из карбонизируемых силикатов кальция, мелилитов, аморфной фазы с мелилитоподобной композицией и непрореагировавшего диоксида кремния. Оксидный состав этого цемента, как определено с помощью XRF, показан в таблице 6. Фазовый состав этого цемента, измеренный с помощью способа XRD, показан в таблице 7. Полированный клинкер, представленный на фиг. 9, фиг. 10 и фиг.11, показывает дискретные области кварцевой фазы, окруженные слоистой микроструктурой, характеризующейся повышенной яркостью реакционноспособных материалов. На фиг. 12 и фиг.13 карты элементарных Si и Ca накладываются на фиг.11, показывая изменение содержания Si и Ca в микроструктуре. На фиг. 14, элементная карта К накладывается на фиг. 11, показывая, что аморфный материал с характерно высоким содержанием К присутствует между богатой Si сердцевиной частицы и насыщенным Ca слоем реакционноспособной фазы.

Таблица 6: Оксидный состав Экспериментального Цемента 2, измеренного с помощью XRF

| SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Mn ₂ O ₃ |
|------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 43,8 % | 42,9 % | 6,0% | 2,5% | 2,0% | 1,0% | 1,1% | 0,1% | 0,3% | 0,2% | 0,1% |

Таблица 7: Фазовый состав экспериментального цемента 2, измеренного с помощью XRD

| Воллстанит CaSiO ₃ | Ранкинит Ca ₃ Si ₂ O ₇ | Белит Ca ₂ SiO ₄ | Аморфный, неустойчивый состав | Кремнезем SiO ₂ | Известь CaO | Меллиллиты , неустойчи вые составы |
|----------------------------------|--|---|-------------------------------------|-------------------------------|----------------|--|
| 23% | 18% | 1% | 23% | 5% | 0% | 30% |

[0077] В этом описании и прилагаемой формуле изобретения форма единичного числа «а», «an» и «the» включают множественную ссылку, если контекст явно не диктует иное.

[0078] Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в настоящем документе, имеют то же значение, которое обычно понимается специалистом в данной области техники. Хотя любые способы и материалы, аналогичные или эквивалентные описанным в настоящем документе, могут также быть использованы на практике или испытаниях настоящего изобретения, в силу вышесказанного описываются предпочтительные способы и материалы.

Способы, описанные в настоящем документе, могут быть выполнены в любом порядке, который является логически возможным, в дополнение к определенному описанному порядку.

Включение в описание изобретения сведений путем ссылки

[0079] В этом изобретении были сделаны ссылки и упоминания на другие документы, такие как патенты, патентные заявки, патентные публикации, журналы, книги, документы, веб-содержимое. Все такие документы включены здесь в качестве ссылки во всей их полноте и для всех целей. Любой материал или его часть, который, как говорят, включен в настоящее описание посредством ссылки, но который противоречит существующим определениям, заявлениям или другим материалам раскрытия, явно изложенным в настоящем документе, включен только в том объеме, в котором не возникает конфликта между этим включенным материалом и раскрытием представленного на рассмотрение материала. В случае конфликта

последний должен быть разрешен в качестве предпочтительного в пользу настоящего раскрытия предмета изобретения.

Эквиваленты

[0080] Представленные примеры, описанные в настоящем документе, предназначены для иллюстрации изобретения и не предназначены для того, чтобы они были истолкованы как ограничивающие объем изобретения. Действительно, различные модификации изобретения и многие другие его варианты в дополнение к тем, которые показаны и описаны здесь, станут очевидными для специалистов в данной области из полного содержания этого документа, включая примеры, приведенные здесь, и ссылки на научную и патентную литературу, приведенную в настоящем документе. Эти примеры содержат важную дополнительную информацию, иллюстрацию и руководство, которые могут быть адаптированы к практике настоящего изобретения в его различных вариантах осуществления и их эквивалентах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Негидравлический материал клинкера, содержащий частицы некарбонизируемого диоксида кремния $(\text{SiO})_2$, диспергированные в матрице, включающей, по меньшей мере, одну карбонизируемую фазу силиката кальция, содержащую, по меньшей мере, один из волластонита и псевдоволластонита.

2. Материал клинкера по п.1, дополнительно содержащий: промежуточный слой, включающий мелилит $((\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2 (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}) [(\text{Al}, \text{Si})\text{SiO}_7])$ и/или аморфную фазу и окружающие частицы некарбонизируемого диоксида кремния.

3. Материал клинкера по п.1 или 2, в котором матрица содержит ранкинит $(\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7)$ и/или белит $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$.

4. Материал клинкера по пп.2 или 3, в котором промежуточный слой содержит аморфную фазу, содержащую один или несколько компонентов, выбранных из Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O и Na_2O .

5. Материал клинкера по любому из пп.1-4, в котором матрица дополнительно содержит один или несколько компонентов, выбранных из Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O и Na_2O .

6. Материал клинкера по любому из пп.1-5, в котором частицы некарбонизируемого диоксида кремния имеют диаметры примерно от 0,1 мкм до примерно 1000 мкм; и промежуточный слой имеет толщину примерно от 0,1 мкм до примерно 250 мкм.

7. Материал клинкера по п.6, в котором частицы некарбонизируемого диоксида кремния имеют диаметр примерно от 25 мкм до примерно 1000 мкм; и промежуточный слой имеет толщину примерно от 1 мкм до примерно 25 мкм.

8. Материал клинкера по любому из пп.1-7, в котором аморфная фаза составляет около 10% или более по объему от содержания общей твердой фазы.

9. Материал клинкера по любому из пп.1-8, в котором элементарный Ca и элементарный Si присутствуют в клинкере при атомном соотношении примерно от 0,8 до примерно 1,2.

10. Материал клинкера по любому из пп.1-9, в котором элементарный Ca и элементарный Si присутствуют в клинкере при атомном соотношении примерно от 0,9 до примерно 1,1.

11. Материал клинкера по любому из пп.1-10, в котором

клинкер является подходящим для карбонизации с CO_2 при температуре примерно от 30°C до примерно 90°C с образованием CaCO_3 в атмосфере воды и CO_2 , при давлении в диапазоне от атмосферного давления до давления примерно 150 фунтов на квадратный дюйм сверх атмосферного и имеющего концентрацию CO_2 в пределах примерно от 10% до примерно 99% в течение примерно от 1 часа до примерно 150 часов с приростом массы примерно 10% или более.

12. Материал клинкера по любому из пп.1-11, в котором клинкер подходит для карбонизации с CO_2 при температуре примерно от 40°C до примерно 80°C с образованием CaCO_3 в атмосфере воды и CO_2 , при давлении в диапазоне от атмосферного давления до давления примерно 40 фунтов на квадратный дюйм сверх атмосферного и имеющего концентрацию CO_2 в пределах примерно от 50% до примерно 95% в течение примерно от 10 часов до примерно 50 часов с приростом массы примерно 10% или более.

13. Материал клинкера по любому из пп.1-12, содержащий примерно 30% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg от общей массы оксида.

14. Материал клинкера по любому из пп.1-13, содержащий около 10% или менее оксидов металлов Al, Fe и Mg от общей массы оксида.

15. Композиционный материал, полученный путем карбонизации клинкерного материала по любому из пп.1-14.

16. Способ изготовления клинкерного материала по любому из пп.1-15, содержащий:

смешивание одного или нескольких предшественников для получения смешанной композиции предшественника, где элементарный Ca и элементарный Si присутствуют при атомном соотношении примерно от 0,8 до примерно 1,2, а оксиды металлов Al, Fe и Mg присутствуют примерно в количестве 30% или менее по массе; и

нагревание смешанной композиции предшественника до температуры примерно от 800°C до примерно 1400°C в течение достаточного времени для получения материала клинкера.

17. Способ по п.16, в котором оксиды металлов Al, Fe и Mg

присутствуют примерно в количестве 10% или менее по массе.

18. Способ по п.16 или 17, в котором предшественники выбирают из известняка, песка, илов, песчаников, богатых диоксидом кремния глин и диатомовых земель.

19. Способ по любому из пп.16-18, в котором элементарный Са и элементарный Si присутствуют при атомном соотношении примерно от 0,9 до примерно 1,1.

20. Способ по любому из пп.16-19, в котором композиция смешанного предшественника нагревается до температуры примерно от 900°C до примерно 1300°C в течение достаточного времени для получения материала клинкера.

21. Способ по любому из пп.16-20, в котором композиция смешанного предшественника нагревается в течение периода времени примерно от 10 минут до примерно 5 часов.

22. Способ по любому из пп.16-21, в котором композиция смешанного предшественника нагревается в течение периода времени примерно от 15 минут до примерно 3 часов.

23. Способ по любому из пп.16-22, в котором композиция смешанного предшественника нагревается в течение периода времени примерно от 20 минут до примерно 2 часов.

24. Способ по любому из пп.16-23, в котором нагревание композиции смешанного предшественника проводится при атмосферном давлении.

25. Порошкообразный материал, полученный путем измельчения материала клинкера по любому из пп.1-15, в котором порошкообразный материал характеризуется средним размером частиц (d_{50}) примерно от 8 мкм до примерно 25 мкм, с 10% частиц (d_{10}) размером примерно от 0,1 мкм до примерно 3 мкм и 90% частиц (d_{90}) размером примерно от 30 до примерно 100 мкм.

26. Порошкообразный материал по п.25, в котором порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 10% покрытой, по меньшей мере, одной карбонизируемой фазой.

27. Порошкообразный материал по п.25 или 26, в котором порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по

меньшей мере, на 50% покрытой, по меньшей мере, одной карбонизируемой фазой.

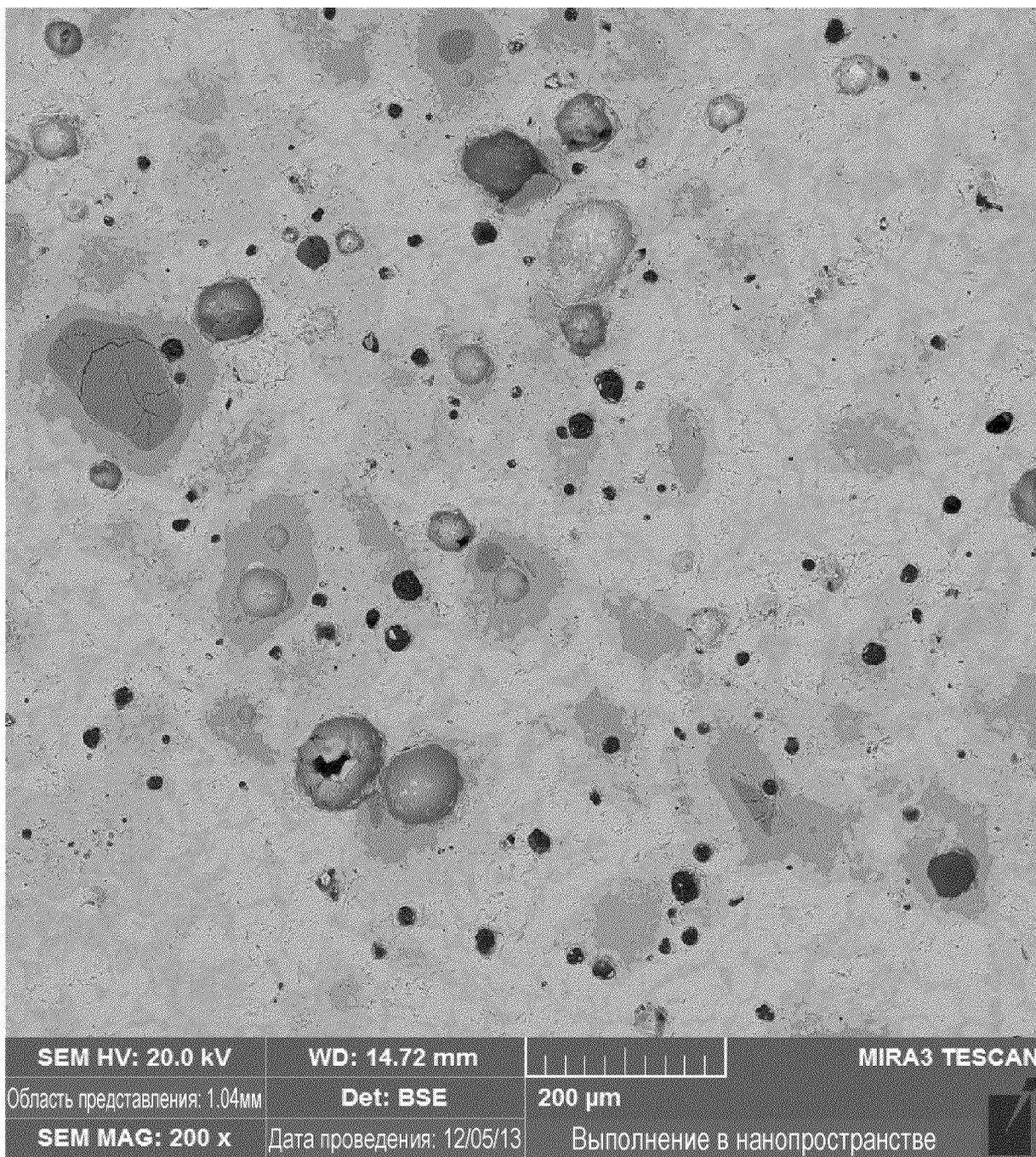
28. Порошкообразный материал по любому из пп.25-27, в котором порошкообразный материал характеризуется поверхностью, по меньшей мере, на 70%, покрытой, по меньшей мере, одной карбонизируемой фазой.

29. Порошкообразный материал по любому из пп.25-28, в котором частицы содержат однофазные частицы и многофазные частицы.

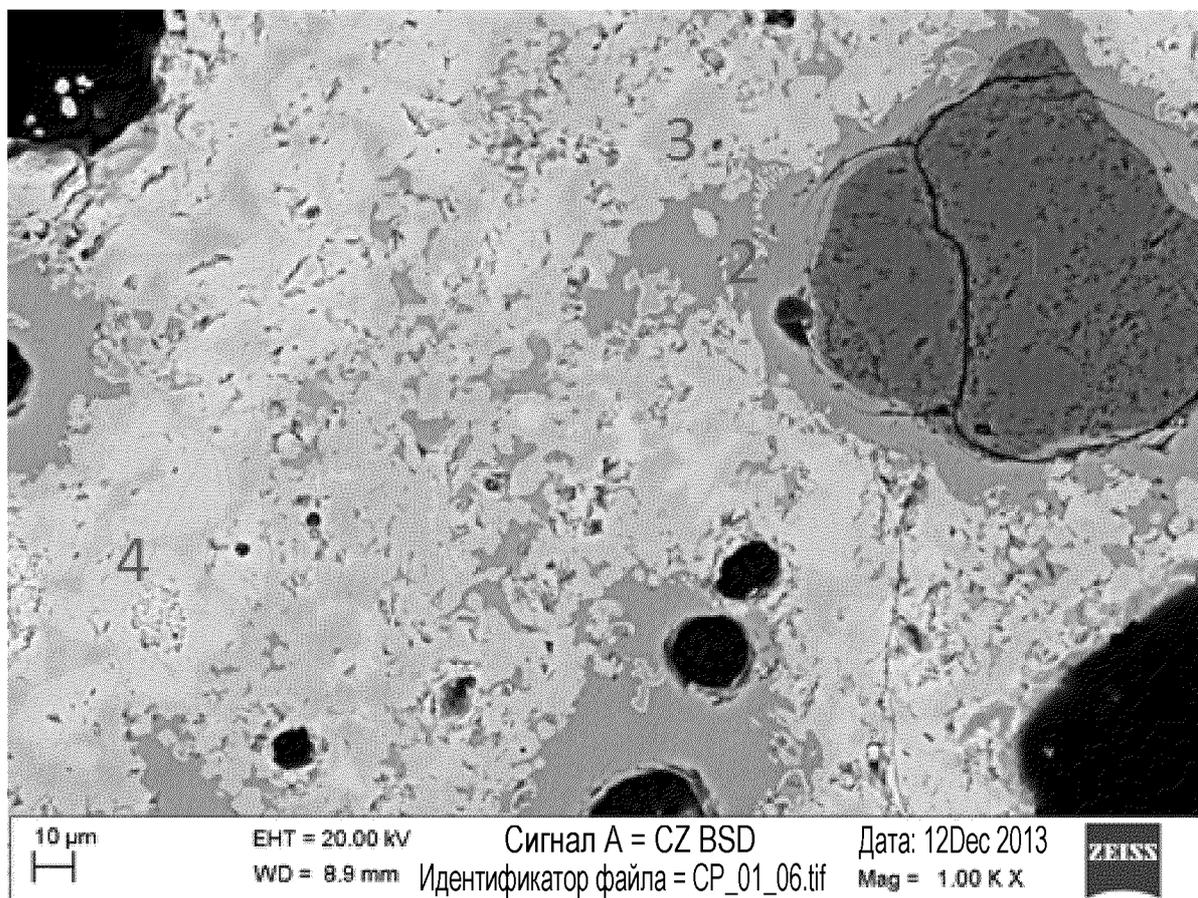
30. Порошкообразный материал по любому из пп.25-29, в котором однофазные частицы включают: однофазные частицы карбонизируемых фаз, выбранных из волластонита (CaSiO_3), ранкинита ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) и C2S (Ca_2SiO_4), однофазные частицы частично реакционноспособных аморфных фаз или однофазные частицы некарбонизируемых фаз, выбранных из мелилита ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$) и кристаллического диоксида кремния (SiO_2), или комбинации любых двух или более их типов.

31. Порошкообразный материал по любому из пп.25-29, в котором многофазные частицы включают: многофазные частицы, имеющие комбинацию двух или более реакционноспособных фаз; многофазные частицы, имеющие комбинацию, по меньшей мере, одной реакционноспособной фазы, по меньшей мере, с одной некарбонизируемой фазой; многофазные частицы, имеющие комбинацию из двух или более некарбонизируемых фаз; многофазные частицы, имеющие комбинацию, по меньшей мере, одной реакционноспособной фазы с частично реакционноспособной аморфной фазой; многофазные частицы, имеющие комбинацию, по меньшей мере, одной некарбонизируемой фазы с частично реакционноспособной аморфной фазой; многофазные частицы, имеющие комбинацию, по меньшей мере, одной реакционноспособной фазы с, по меньшей мере, одной некарбонизируемой фазой и частично реакционноспособной аморфной фазой; или многофазные частицы, которые имеют внутренние или поверхностные связанные пустоты; или комбинацию любых двух или более их типов.

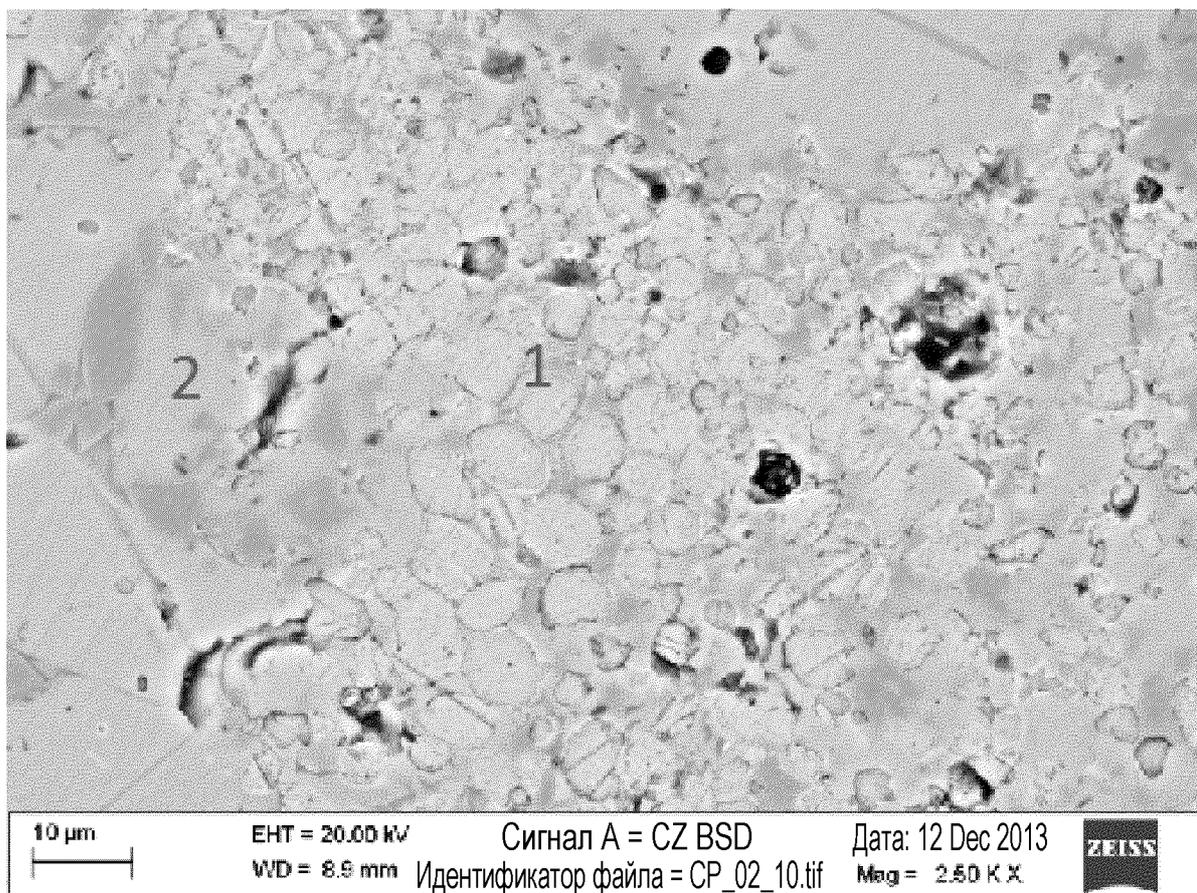
По доверенности



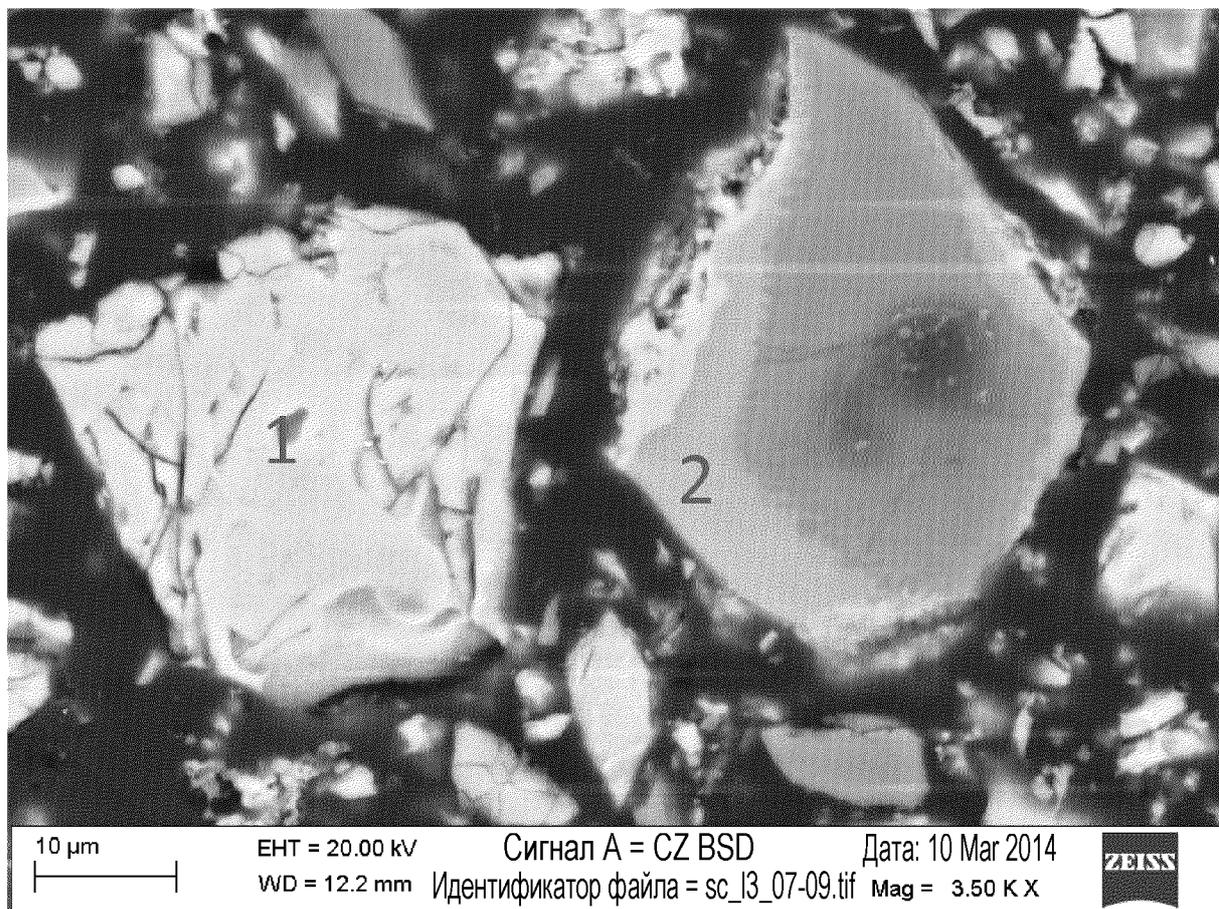
ФИГ. 1



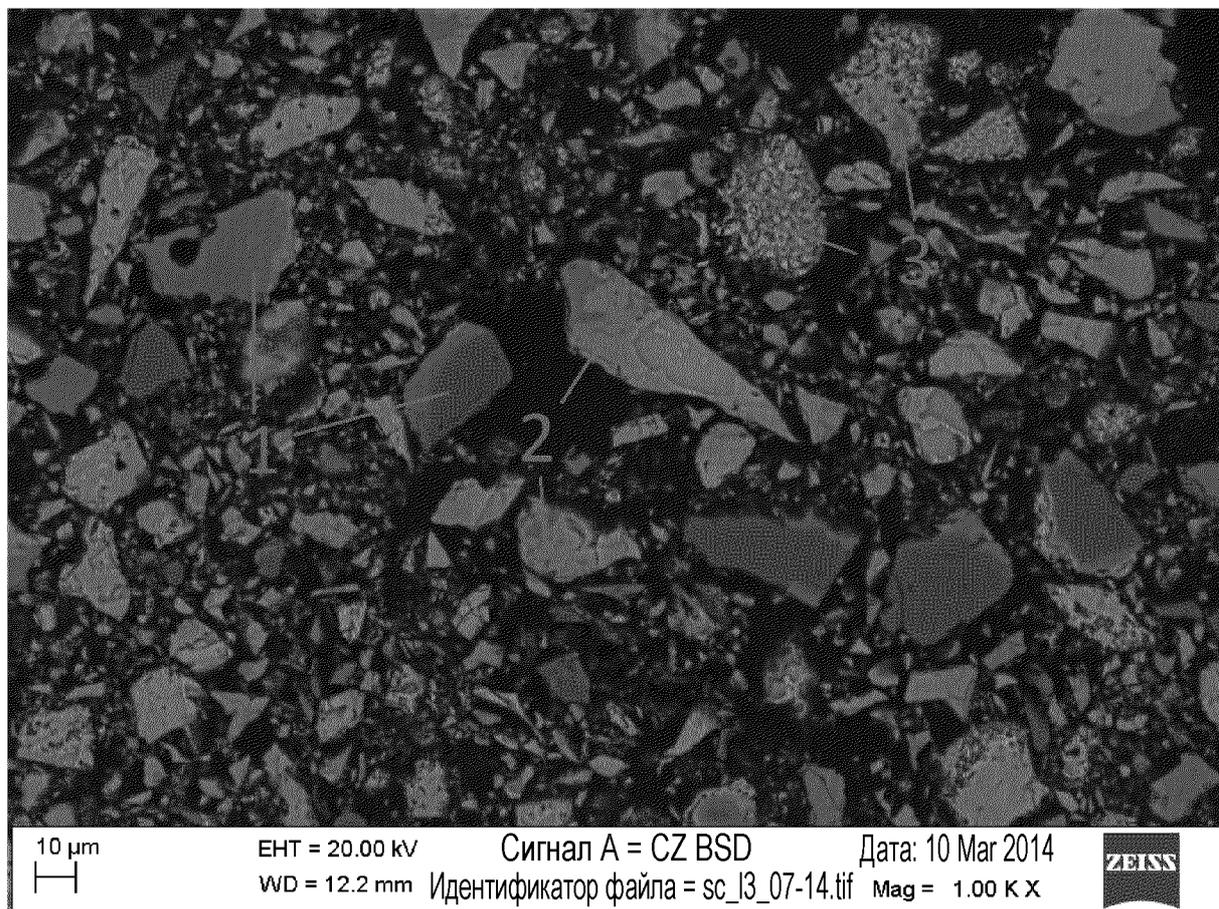
ФИГ. 2



ФИГ. 3

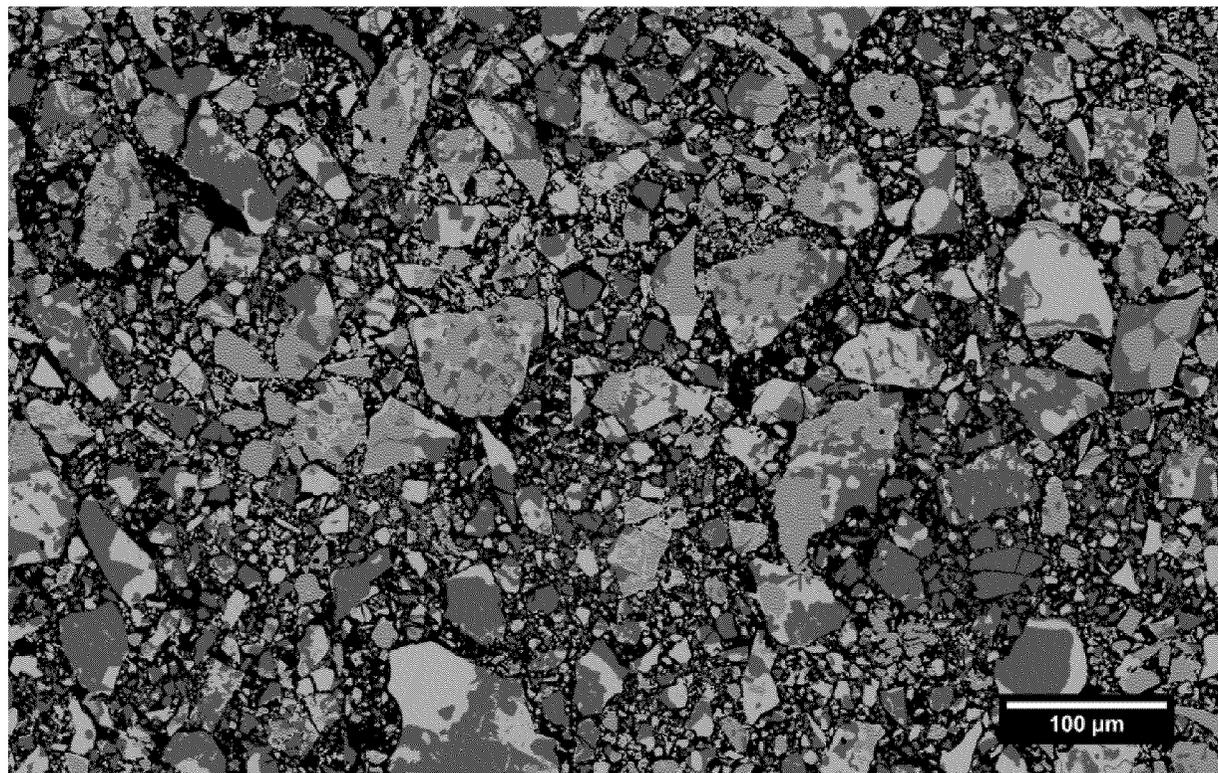


ФИГ. 4



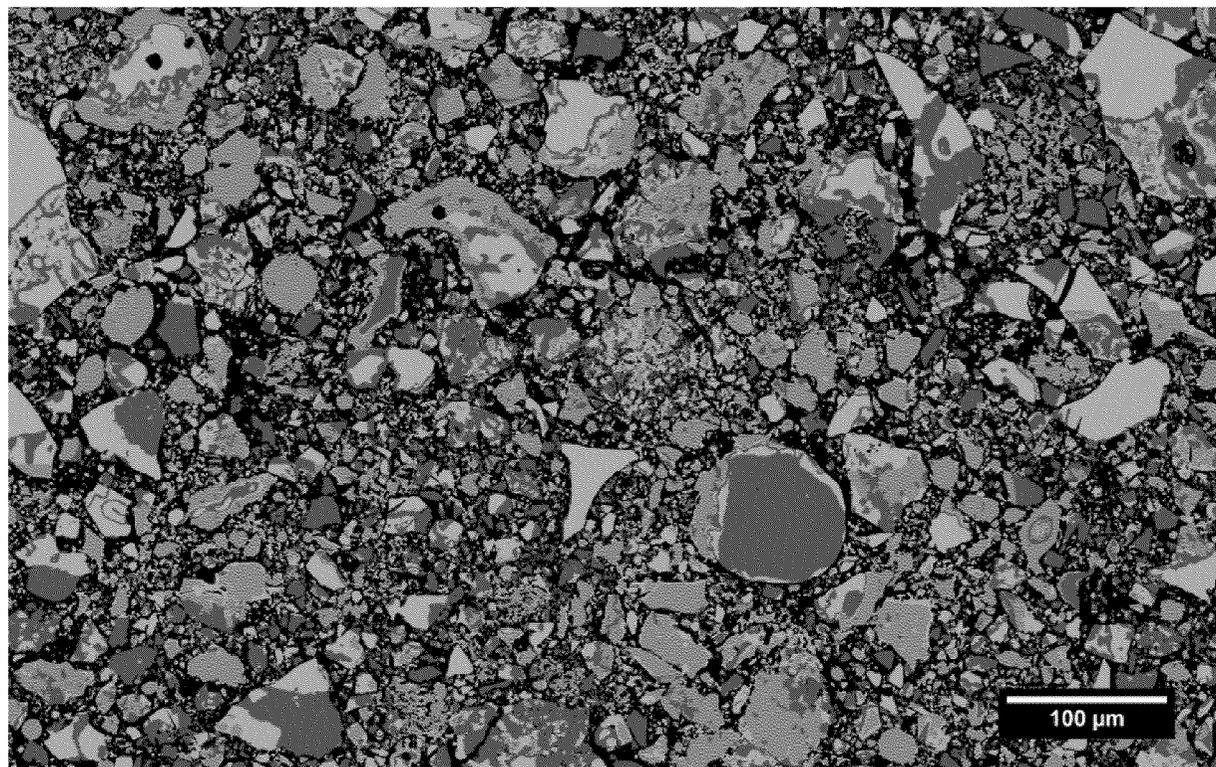
ФИГ. 5

- Диоксид кремния
- Псевдоволластонит
- Мелилит
- Ранкинит
- Ламит
- Браунмиллерит
- Аморфный 1
- Аморфный 2
- Пористость



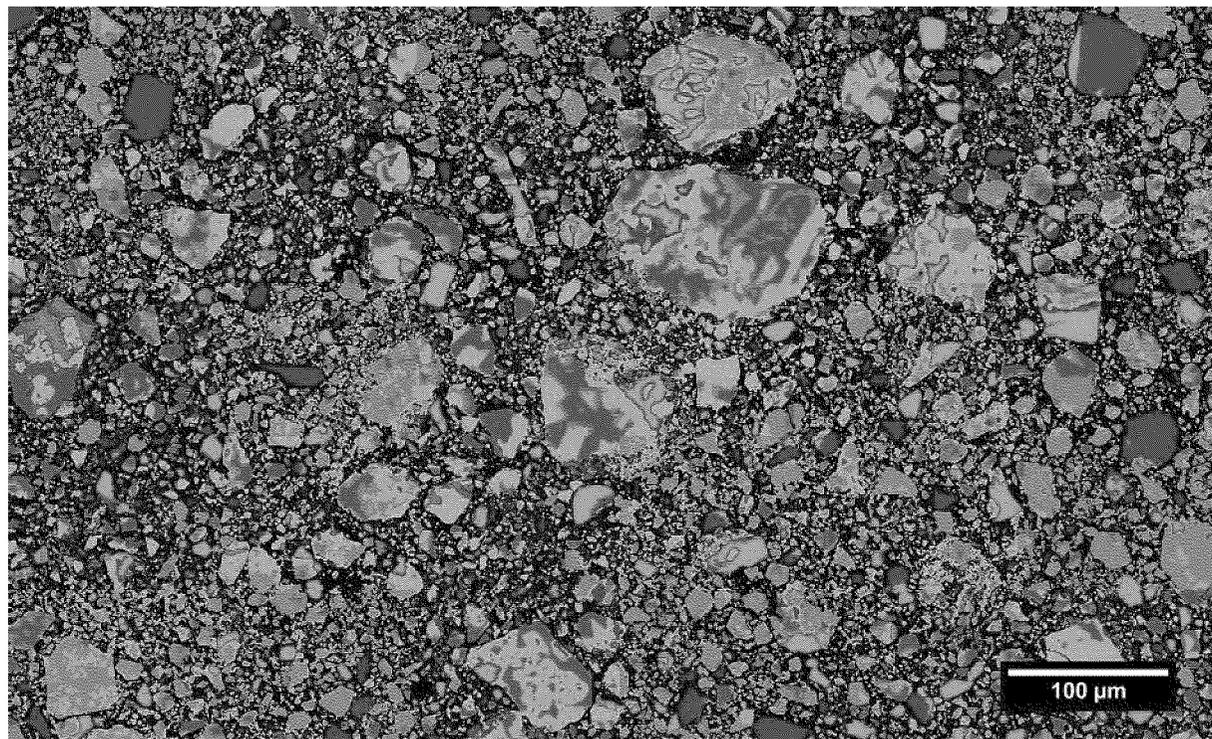
ФИГ. 6

- Диоксид кремния
- Псевдоволластонит
- Мелилит
- Ранкинит
- Ламит
- Браунмиллерит
- Аморфный 1
- Аморфный 2
- Пористость

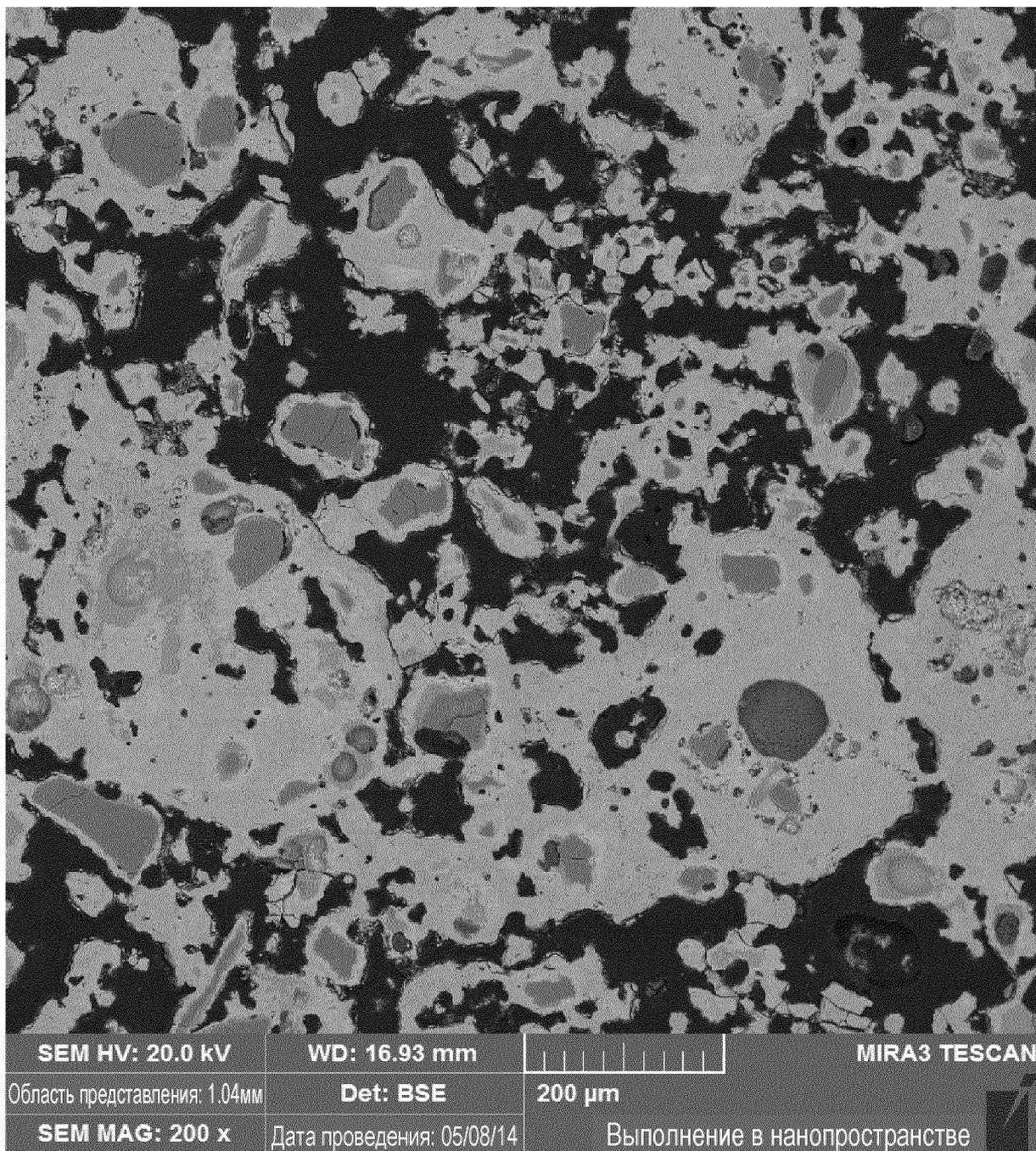


ФИГ. 7

- Диоксид кремния
- Псевдоволластонит
- Мелилит
- Ранкинит
- Ламит
- Браунмиллерит
- Аморфный 1
- Аморфный 2
- Пористость

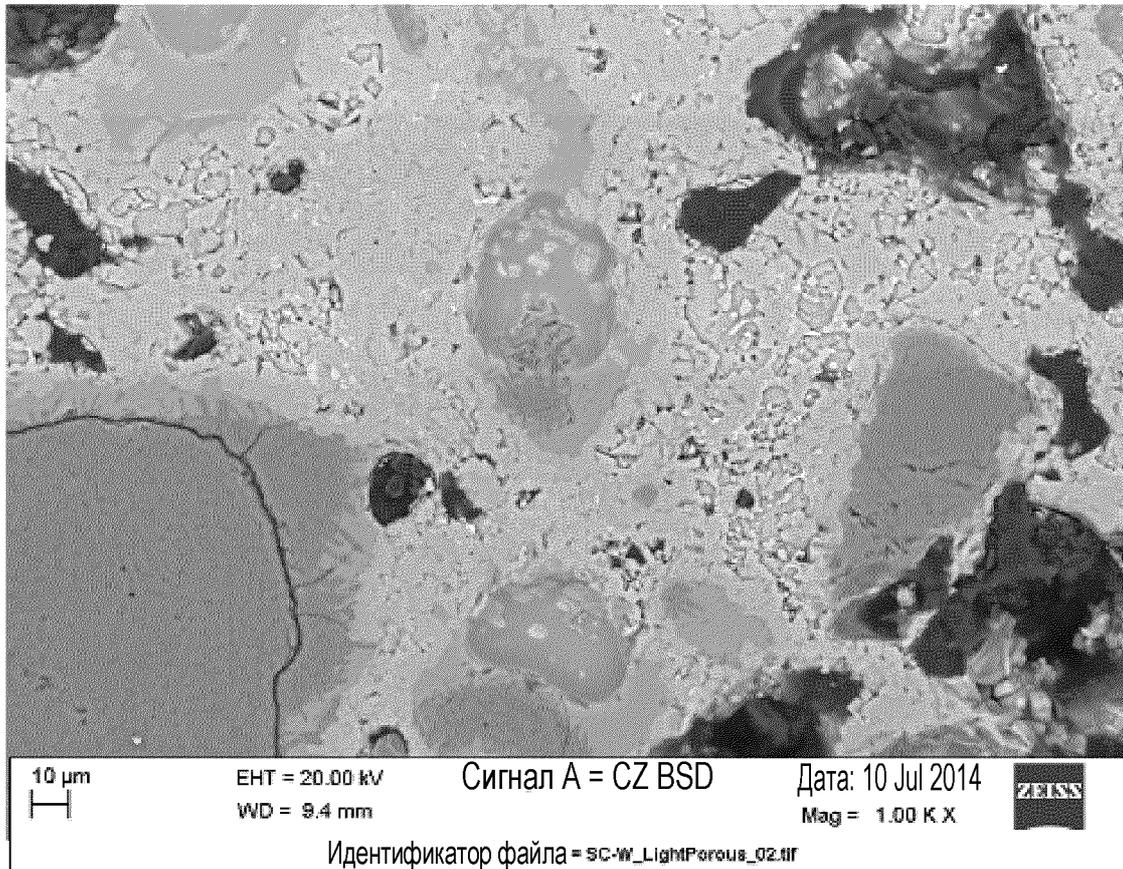


ФИГ. 8



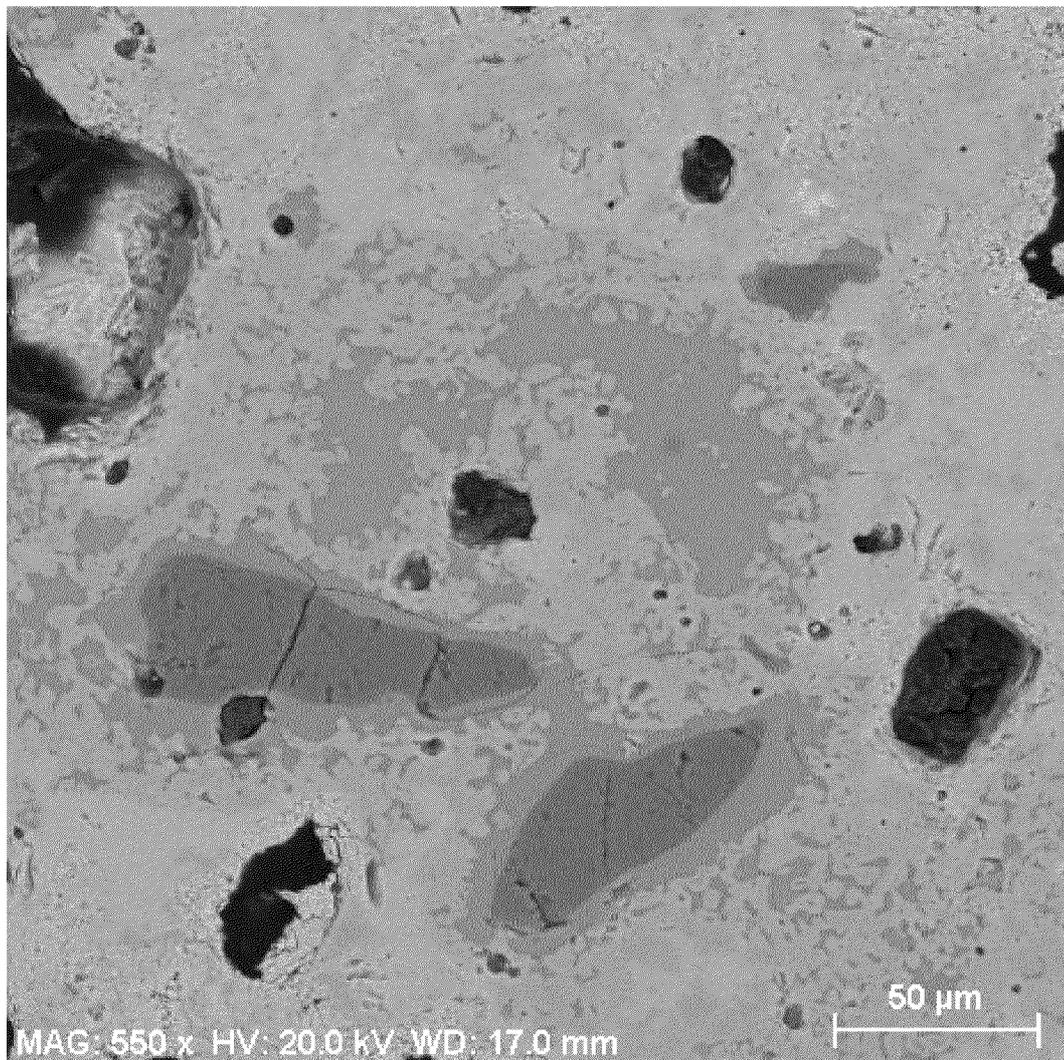
ФИГ. 9

10/14

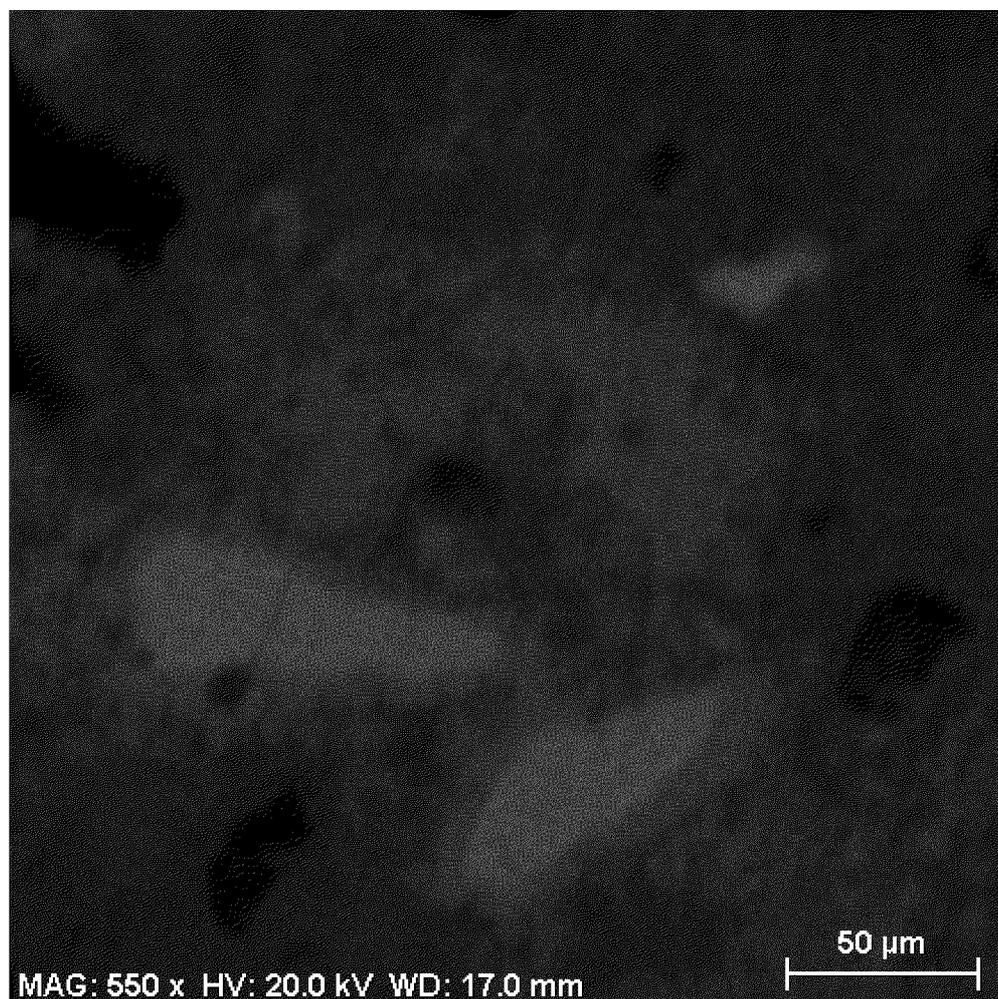


ФИГ. 10

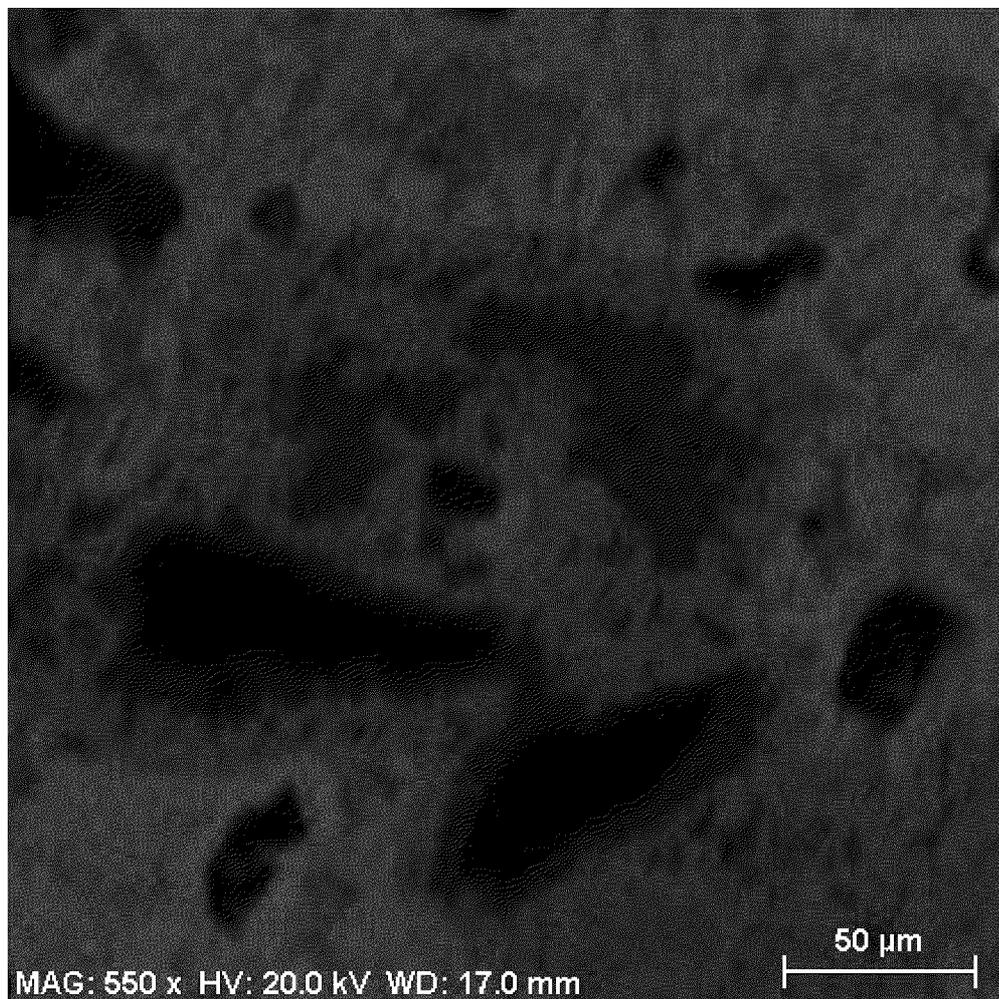
11/14



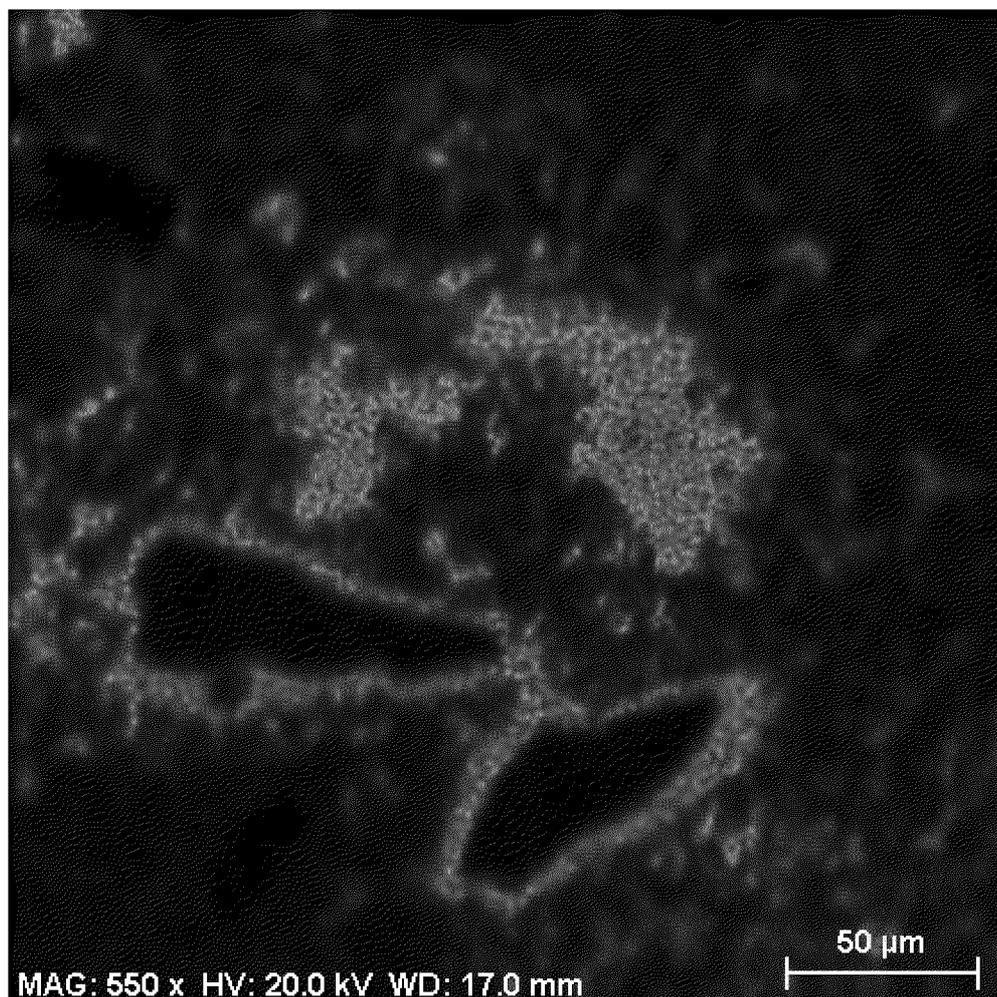
ΦΙΓ. 11



ФИГ. 12



ФИГ. 13



ФИГ. 14