

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490691** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.06.24

(22) Дата подачи заявки
2022.09.08

(51) Int. Cl. **C04B 7/26** (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)
C04B 103/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА**

(31) **21198584.1**

(32) **2021.09.23**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/074998**

(87) **WO 2023/046497 2023.03.30**

(71) Заявитель:
**ХАЙДЕЛЬБЕРГ МАТЕРИАЛС АГ
(DE)**

(72) Изобретатель:
**Жалевски Яцек, Голда Артур, Батог
Мацей, Дзюк Дамьян, Сыновец
Катажина, Зачек Кароль, Пальчевски
Мартин (DE)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ производства дополнительного вяжущего материала, включающий следующие этапы: предоставление исходного материала, содержащего летучую золу и глину или смесь летучей золы и зольного остатка и глину, причем по меньшей мере 70 мас.% исходного материала составляют глина, летучая зола и зольный остаток, гомогенизацию исходного материала, термическую обработку гомогенизированного исходного материала при температуре 700-1000°C, с получением термообработанного материала, охлаждение термообработанного материала, с получением охлажденного продукта, и измельчение охлажденного продукта, с получением дополнительного вяжущего материала.

A1

202490691

202490691

A1

Способ производства дополнительного вяжущего материала

[0001] Настоящее изобретение относится к способу преобразования отходов в реакционноспособные дополнительные вяжущие материалы для использования в гидравлических строительных материалах, в частности, в композитном цементе и бетоне.

[0002] Цемент представляет собой один из наиболее широко используемых в строительстве продуктов. Сложности в работе в цементной промышленности связаны с высокими выбросами CO_2 , которые связаны с производством клинкера. Основная часть связанных с производством клинкера выбросов CO_2 происходит из используемого сырья, т.е. из известняка. Поскольку более экологически чистой альтернативы известняку в достаточно больших масштабах не существует, сокращение выбросов сырья за счет замены известняка другим материалом не представляется возможным. Таким образом, на протяжении десятилетий целью было обеспечить снижение потребности в природных ресурсах при производстве цемента, как минеральных видов сырья, так и топлива. Замена сырья и топлива отходами и побочными продуктами особенно выгодна, как и использование таких материалов вместо клинкера, то есть в качестве дополнительного вяжущего материала (в настоящем документе сокращенно ДВМ). Выбросы CO_2 можно ограничить путем дальнейшей оптимизации производства клинкера. Однако такого рода направление развития ограничено из-за технологических препятствий.

[0003] К сожалению, снижение воздействия цементной и бетонной промышленности на окружающую среду за счет использования промышленных отходов и побочных продуктов в качестве ДВМ для замены клинкера достигло пределов по имеющемуся в распоряжении количеству полезных материалов на мировом уровне (летучей золы и гранулированного доменного шлака). Далеко не все побочные продукты и отходы пригодны в качестве ДВМ. Пуццолановая или скрытая гидравлическая реакционность не должна быть слишком низкой, так как в противном случае это отрицательно скажется на свойствах строительного материала, созданного из цемента и ДВМ. Ожидается, что имеющееся в распоряжении количество двух наиболее важных ДВМ – летучей золы и доменных шлаков – будет уменьшаться по мере, соответственно, развития процессов

декарбонизации электроэнергетического сектора и увеличения объемов переработки стали. В результате известняк, а возможно и глины, которые необходимо обжигать, являются единственными ДВМ, которые доступны в достаточных количествах для удовлетворения растущих потребностей в цементе. Однако при этом производство обожженной глины, т.е. измельчение, сушка, обжиг, также приводит к значительным выбросам CO_2 . Кроме того, обожженную глину можно использовать в качестве ДВМ только в том случае, если она имеет высокую минералогическую чистоту; в идеале состоит только из одного глинистого минерала. Необходимо иметь высокое содержание оксида алюминия и соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Более того, для активации путем прокаливания нужно соблюдать узкий температурный диапазон, а также обеспечить максимально короткое время прокаливания (вплоть до секунд). Поскольку глина обладает высокой впитывающей способностью и очень тонкой пылевидной структурой, для бетона, изготовленного из цемента и такого ДВМ, необходим большой объем пластификатора, чтобы компенсировать повышенную потребность в воде. Примеси могут адсорбироваться и абсорбироваться на поверхности и, соответственно, в прослоях глины, что приводит к необходимости их использования в большем значительных количествах.

[0004] Летучая зола хорошо известна специалистам и описана в стандартах на цемент и/или бетон, например, EN 197-1, EN 450-1, ASTM C618, и поэтому она нашла широкое применение. Летучая зола может быть кремнистой или известковой в зависимости от происхождения и классифицироваться по содержанию в ней реакционноспособного оксида кальция. Тем не менее, также существует много видов летучей золы, которая не подходит в качестве ДВМ из-за физических и/или химических свойств, например, высокой потребности в воде и/или недостаточной реакционной способности, выраженной в виде индекса активности. Такая ситуация часто имеет место в случае с известковой летучей золой.

[0005] Еще одним материалом, который нельзя использовать в качестве ДВМ, является зольный остаток. Зольный остаток является частью негорючего остатка процесса сгорания, например, на электростанции, в котле, печи или мусоросжигательном агрегате. Например, при сжигании угля он содержит следы горючих веществ, заключенные в твердых отложениях, образующихся и прилипающих к горячим боковым стенкам угольной печи во время ее работы.

Остатки сами падают в нижний бункер, например, угольной печи, и охлаждаются. Обычно зольный остаток содержит горючие вещества и/или имеет большую гладкую поверхность, что приводит к высокому расходу воды. Поэтому он не пригоден в качестве ДВМ в цементе и бетоне.

[0006] Раньше летучую золу и/или зольный остаток часто смешивали после их выхода, например, из котла, печи или мусоросжигательного агрегата на электростанции, и транспортировали гидротранспортом на полигон для размещения отходов. Такой материал характеризуется высокой влажностью, высоким содержанием горючих веществ и/или имеет гладкую поверхность, что обуславливает высокую потребность в воде. Кроме того, он может содержать примеси, поступившие при транспортировке на полигон для размещения отходов и/или во время захоронения. Вид и количество примесей на каждом полигоне будут отличаться. Таким образом, в распоряжении имеется большое количество такого материала, но при этом он не подходит в качестве ДВМ в цементе и бетоне. По техническим и/или экономическим причинам смесь зольного остатка и летучей золы с полигона для размещения отходов невозможно легко преобразовать в полезные ДВМ путем простой сушки, промывки и/или разделения.

[0007] Другим материалом, который можно использовать в качестве ДВМ, является обожженная глина. Этот материал уже описан в стандартах на цемент и бетон, таких как EN 197-1 или ASTM C618. Тем не менее, для получения ДВМ хорошего качества в качестве исходного материала для обжига следует использовать высокосортную необработанную глину. Высокосортные виды глины, которые состоят из нескольких или только одной фазы, в реальной практике встречаются редко и поэтому являются слишком дорогостоящими из-за конкуренции с другими отраслями промышленности. Однако при этом для смесей глинистых фаз трудно установить оптимальную температуру обжига, или, иными словами, разные оптимальные температуры для разных компонентов не позволяют активировать весь исходный материал. Если температура слишком низкая, активируются недостаточные объемы. При несколько более высоких температурах активируются только те фазы, которые реагируют при этих более низких температурах, что в большинстве случаев все еще является слишком малой фракцией. Хотя достаточная фракция обычно активируется при средних температурах, некоторые фракции исходного материала уже сформируют

кристаллические, а, следовательно, инертные фазы. Хотя (почти) все фракции исходного материала будут активироваться при высоких температурах, большинство из них уже сформируют инертные кристаллические фазы. Различные глинистые минералы имеют следующие оптимальные температуры обжига:

- Серпентинит 400 - 500°C,
- Пальгорскит 600 - 800°C,
- Каолинит 600 - 800°C,
- Галлуазит 600 - 800°C,
- Пирофиллит 750 - 950°C,
- Монтмориллонит 800 - 950°C,
- Иллит 800 - 1000°C,
- Слюда 650 - 1000°C.

Для непреобразованных фаз необходимо особенно большое количество воды, и поэтому их следует избегать, насколько это возможно. Многие исходные материалы также имеют слишком низкое содержание Al_2O_3 , но значительное количество SiO_2 и других компонентов, таких как Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O и K_2O . По этим причинам многие виды глины, которые могут соответствовать минимальным техническим требованиям, не могут использоваться с экономической точки зрения, и поэтому при определенных обстоятельствах глиносодержащие материалы или материалы с высоким содержанием глины приходится выбрасывать.

[0008] Ранее уже предлагалось сделать такие глины пригодными для использования в качестве ДВМ посредством их гидротермальной обработки или прокаливания в смеси с известняком, или путем их объединения с известняком, смотрите, например, EP 2 253 600 A1 и US 5,626,665. Совместный обжиг с доломитом согласно описанию в WO 2016/082936 A1 значительно расширяет возможности.

[0009] Тем не менее, по-прежнему существует необходимость обеспечения достаточно реакционноспособного ДВМ, и особенно важно, что по-прежнему остается задача преобразования недостаточно реакционных отходов и побочных продуктов в пригодные для использования или, по меньшей мере, в ДВМ с более высокой реакционной способностью/более низкой водопотребностью.

[00010] Неожиданно было установлено, что высокотемпературная термическую обработку летучей золы, а в некоторых случаях также зольного остатка с добавлением глины позволяет производить дополнительный вяжущий материал с достаточной реакционной способностью и приемлемой водопотребностью. Полученный таким образом материал проявляет пуццолановые свойства, т.е. он реагирует с гидроксидом кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в присутствии воды с образованием фазы CSH и/или его гидравлически активные ингредиенты в реакции с водой также образуют фазу гидросиликата кальция, ответственную за прочностные характеристики и долговечность затвердевшего цементного теста, например, в строительных растворах и бетонах.

[00011] Таким образом, указанная задача решается за счет применения способа производства дополнительного вяжущего материала с пуццолановой реакционной способностью, включающего следующие этапы:

- предоставление исходного материала, содержащего глину и летучую золу или глину и смесь летучей золы и зольного остатка, при этом, по меньшей мере, 70 мас.% исходного материала составляют глина, летучая зола и зольный остаток,
- гомогенизацию исходного материала
- термическую обработку исходного материала при температуре 700 - 1000 °С, с получением термообработанного материала,
- охлаждение термообработанного материала, с получением охлажденного продукта, и
- измельчение охлажденного продукта, с получением дополнительного вяжущего материала.

Поставленная задача также решается за счет использования дополнительного вяжущего материала, который получают способом изготовления гидравлических строительных материалов и применения полученного дополнительного вяжущего материала.

[00012] Таким образом, для упрощения описания в настоящем документе используются следующие сокращения, которые являются привычными в сфере работы с цементом: Н - H_2O , С - CaO , А - Al_2O_3 , F - Fe_2O_3 , М - MgO , S - SiO_2 и \$ - SO_3 . Соединения чаще всего называют по их чистой форме, без явного упоминания твердых растворов, замещения инородных ионов, примесей и т.д., как это обычно делается в технических и промышленных материалах. Специалистам в данной

области известно, что точный состав описанных фаз может изменяться из-за замещения инородными ионами. В настоящем документе такие соединения включены в термин при упоминании чистой формы, если отдельно не указано иное.

[00013] Термин «реакционный», если не указано иное, означает гидравлическую или пуццолановую реакционную способность. Гидравлическая реакционная способность означает реакцию соединения с водой или другими водосодержащими соединениями с образованием гидратных фаз, включая реакцию двух или более соединений, протекающую одновременно. Пуццолановая реакционная способность означает реакцию соединения с водой или другими водосодержащими соединениями в присутствии ионов кальция с образованием гидратных фаз из высвобождаемых пуццоланом ионов кремния и/или алюминия с ионами кальция.

[00014] В данном случае клинкер обозначает агломерат, полученный путем обжига сырья при повышенной температуре и содержащий, по меньшей мере, одну гидравлическую фазу. Горение означает изменение одного или нескольких свойств исходного материала, таких как химический состав, кристалличность, фазовый состав, пространственное расположение и связи атомов решетки, которые формируются за счет подачи тепловой энергии. В качестве исходного материала может выступать один материал, но обычно это смесь. Исходный материал обычно тонко измельчается, после чего его называют сырой мукой. Исходный материал может содержать минерализаторы, которые представляют собой вещества, снижающие температуру, необходимую для плавления, и/или действуют как флюсы, и/или усиливают образование клинкера, например, путем образования твердых растворов или стабилизации фаз. Минерализаторы могут входить в состав компонентов исходного материала или добавляться как отдельный компонент.

[00015] Цемент и гидравлический цемент используют для обозначения материала, который после смешивания с водой с образованием пасты способен развивать механическую прочность за счет гидравлической реакции. Таким образом, под цементом подразумевается клинкер, измельченный с дополнительными компонентами или без них, а также другие смеси, такие как высокосульфатостойкий цемент, геополимерный цемент и дикальций-силикатный цемент, которые получают путем гидротермической обработки и отпуском/реакционным измельчением. Используется цемент с добавлением воды или другой жидкости и, чаще всего, заполнителя, а также, при необходимости,

присадок и/или добавок. Разновидности цемента, содержащие пуццолановый и/или скрытый гидравлический материал и/или минеральный наполнитель в дополнение к цементу, называются композитными.

[00016] Под дополнительным вяжущим материалом понимается пуццолановый и/или скрытый гидравлический материал, пригодный для замены части цемента в композитном цементе. Скрытые гидравлические материалы имеют состав, который обеспечивает гидравлическую реакцию при контакте с водой, при этом обычно необходим активатор, который обеспечивает затвердевание в течение технически осуществимого времени. Активатор представляет собой вещество, ускоряющее затвердевание скрытых гидравлических материалов. Это могут быть такие добавки, как сульфат или гидроксид кальция/оксид кальция, и/или продукты гидравлической реакции измельченного клинкера, например, силикаты кальция, которые высвобождают гидроксид кальция во время затвердевания. Пуццолановые материалы характеризуются содержанием реакционного кремнезема и/или оксида алюминия, которые формируют прочностные характеристики, обеспечивающие, соответственно, гидраты силиката кальция и гидраты алюмината кальция во время гидратации цемента вместе с высвободившимися гидроксидами кальция. На практике граница между скрытыми гидравлическими и пуццолановыми материалами четко не определена, например, летучая зола может быть как скрытой гидравлической, так и пуццолановой в зависимости от содержания в ней оксида кальция. Следовательно, термин ДВМ обозначает как скрытые гидравлические, так и пуццолановые материалы. Однако нереакционноспособные или лишь слабо реакционноспособные материалы, такие как известняк, которые в целом не принимают участия в гидравлической реакционности, необходимо четко отличать от ДВМ, с которыми их иногда обобщенно вместе называют минеральными добавками.

[00017] При использовании по тексту настоящего документа термин «глина» относится к твердому материалу, содержащему глинистые минералы в кристаллической, полукристаллической или аморфной форме и их смеси. Глинистые минералы как правило представляют собой водные слоистые силикаты алюминия, которые обычно содержат катионы щелочных, щелочноземельных металлов, железа и других металлов, часто в значительных количествах. Их обычно делят на группы 1:1 и 2:1, такие как материалы, принадлежащие к группе каолина,

или группе смектита, или группе вермикулита, или их смесям. Часто в дополнение к глинистым минералам глины содержат другие минералы, такие как кварц и полевошпат.

[00018] Под зольным остатком понимается часть негорючих остатков сгорания на электростанции, в котле, печи или мусоросжигательном агрегате, которая прикрепляется к стенкам и/или падает на дно устройства для сжигания. В промышленном контексте это традиционно относится к сжиганию угля и включает в себя следы горючих веществ, включенных в образующиеся продукты агломерата и прилипшие к горячим боковым стенкам угольной печи во время ее работы. Продукты агломерации сами падают в нижний бункер угольной печи и охлаждаются.

[00019] Летучая зола означает материалы, собранные из выхлопных газов, например, при сжигании отходов, на электростанциях, работающих на угле, газе или нефти, а также в промышленном производстве, таком как производство клинкера. Обычно их получают в фильтрах, предусмотренных перед дымовыми трубами. Их состав очень разнообразен из-за различных видов топлива и процессов. Обычно летучая зола имеет высокое содержание SiO_2 , часто также содержание Al_2O_3 . Некоторые виды летучей золы также содержат соответствующее количество CaO и называются известковой летучей золой.

[00020] Смесь летучей золы и зольного остатка обозначает смесь, созданную из отдельных материалов, смешанных непосредственно перед описанной в настоящем документе термической обработкой, и/или смесей летучей золы и зольного остатка, вывезенных со свалки.

[00021] Согласно изобретению летучую золу и смешанный с летучей золой зольный остаток, которые до сих пор были бесполезны или менее пригодны в качестве ДВМ, преобразуют в реакционноспособные ДВМ путем термической обработки с добавлением глины. Полученный продукт характеризуется следующими свойствами:

- индекс активности по EN 450-1:

через 28 дней не менее 70 %, предпочтительно не менее 75 %,

через 90 дней не менее 85 %, предпочтительно не менее 90 %,

- водопотребность согласно Приложению В EN 450-1 не более 110 %, предпочтительно не более 105 %,

и предпочтительно также:

- потери при прокаливании в соответствии с EN 196-2: не более 7,0 мас.%, предпочтительно не более 5,0 мас.%, и/или
- постоянство объема в соответствии с EN 196-3 (также называемое равномерностью) для цементного/вяжущего теста, изготовленного из 30 мас.% ДВМ согласно изобретению и 70 мас.% портландцемента СЕМ I, измеренное при величине расширения не более 10 мм, предпочтительно не более 5 мм.

[00022] Исходный материал содержит глину, а также смесь летучей золы и зольного остатка или просто летучую золу. Пропорции глины и летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка зависят от их химического и минерального состава. Обычно подходящими пропорциями считаются 30 - 80 мас.% летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка и от 20 до 70 мас.% глины от общей массы исходного материала. Предпочтительно, по меньшей мере, 35 мас.% или, по меньшей мере, 40 мас.% или, по меньшей мере, 50 мас.% летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка и/или, по меньшей мере, 30 мас.% или, по меньшей мере, 35 мас.% глины используют с соответствующими верхними пределами для глины 65 мас.% или 60 мас.% или 50 мас.% и для летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка 70 мас.% или 65 мас.%, соответственно. В привычных условиях сумма всех компонентов в одной конкретной смеси всегда по совокупности составляет 100 мас.%, а при наличии дополнительных компонентов максимальное содержание глины, зольного остатка и летучей золы снижается соответственно. Однако при этом глина, летучая зола и зольный остаток составляют, по меньшей мере, 70 мас.% исходного материала, предпочтительно, по меньшей мере, 80 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.%, наиболее предпочтительно 100 мас.%.

[00023] Предпочтительная глина содержит один или несколько минералов, таких как каолинит, диккит, галлуазит, накрит, монтмориллонит, нонтронит, бейделит, сапонит, иллит, палыгорскит и/или сепиолит в кристаллической, полукристаллической и/или аморфной форме. Предпочтительными являются глины, содержащие каолинит, монтмориллонит и/или иллит в кристаллической, полукристаллической и/или аморфной форме. Предпочтительно глина содержит, по меньшей мере, 15 мас.% глинистых минералов, более предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.%

по отношению к общей массы глины. Предпочтительными, но не обязательными являются значительные количества каолинита, например, по меньшей мере, 10 мас.% и предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.% относительно общей массы глины. Термическую обработку совместно с летучей золой или летучей золой и зольным остатком позволяет использовать глины с низким содержанием каолинита или практически без него для получения ДВМ.

[00024] Как летучая зола, так и смесь летучей золы и зольного остатка обычно представляют собой отходы процесса сгорания, такого как, помимо прочего, выработка электроэнергии из угля, нефти или газа; сжигание бытовых или промышленных отходов; и производственные процессы, такие как производство цемента.

[00025] Смесь летучей золы и зольного остатка, используемая в одном предпочтительном варианте осуществления в качестве части исходного материала, предпочтительно является побочным продуктом сгорания угольной пыли, когда после процесса сжигания угля все твердые остатки смешиваются друг с другом. Раньше подобные материалы часто вывозились на полигон для размещения отходов. Этот тип материала можно использовать с добавлением глины для получения ДВМ. Предпочтительные смеси летучей золы и зольного остатка содержат, по меньшей мере, 25 мас.% реакционноспособного SiO_2 относительно общей массы. Содержание основных компонентов (сумма SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) должно составлять более 65 мас.% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 70 мас.% относительно общей массы. Общее количество CaO должно быть ниже 10 мас.%, и наиболее предпочтительно менее 5 мас.% относительно общей массы. Потери при прокаливании при 950°C (сокращенно ППП) обычно составляют менее 25 мас.% или ниже 20 мас.%, или ниже 15 мас.% относительно общей массы. Количество SO_3 должно быть ниже 2,0 мас.% и наиболее предпочтительно менее 1,0 мас.% относительно общей массы. Количество SO_3 должно быть ниже 0,10 мас.% и наиболее предпочтительно менее 0,05 мас.% относительно общей массы.

[00026] Аналогичным образом предпочтительно, чтобы в качестве части исходного материала использовалась летучая зола. Летучая зола предпочтительно представляет собой летучую золу с большим содержанием кальция. Предпочтительные известковые летучие золы содержат сумму реакционноспособных компонентов (реактивный SiO_2 и реакционноспособный

CaO), по меньшей мере, 30 мас.% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 40 мас.% относительно общей массы. Количество CaO должно составлять, по меньшей мере, 10 мас.% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.% относительно общей массы. Содержание других основных компонентов (сумма SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) должно составлять более 40 мас.% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.% относительно общей массы. Потери при прокаливании при 950 °C обычно составляют менее 15 мас.% или ниже 10 мас.% относительно общей массы. Количество SO_3 должно быть ниже 6,0 мас.% и наиболее предпочтительно менее 3,0 мас.% относительно общей массы. Количество SO_3 должно быть ниже 0,10 мас.% и наиболее предпочтительно менее 0,05 мас.% относительно общей массы.

[00027] Исходный материал из летучей золы или летучей золы и зольного остатка с добавлением глины гомогенизируют известным способом. Один из предпочтительных способов гомогенизации применяется в смесителях принудительного действия, таких как двухвальные смесители. Перед этой операцией материал необходимо измельчить до размера менее 1 мм, например, с помощью валковой дробилки, если он более крупный. В другом предпочтительном варианте порошок исходного материала подвергают процессу грануляции, например, в шнековом прессе для образования более крупных частиц, таких как гранулы или вальцованные заготовки, что в то же время гомогенизирует исходный материал. В случае, если один или несколько компонентов не имеют желаемого гранулометрического состава, смешивание также может происходить в измельчительном устройстве.

[00028] Далее исходный материал подвергают высокотемпературной термической обработке при температурах 700 - 1000°C, предпочтительно 800 - 1000°C, наиболее предпочтительно 800 - 900°C. Обычно материал обжигают во вращающейся печи, шахтной печи, микроволновой печи, печи мгновенного обжига или любом другом устройстве, которое способно достигать и поддерживать достаточно высокую температуру для термической обработки исходного материала. Время пребывания следует регулировать таким образом, чтобы глинистые минералы, содержащиеся в исходном материале, были дегидроксилированы и частично спечены. Это приводит к активации пуццолановой реакционной способности, иногда гидравлической

реакционности, а также к снижению водопотребности строительных материалов, изготовленных с использованием такого продукта, как ДВМ.

[00029] Остатки топлива (часть потерь при прокаливании) от летучей золы – и, если он присутствует, зольного остатка – которые вредны при прямом использовании в качестве ДВМ, являются подходящими согласно изобретению. Они представляют собой дополнительное топливо для термической обработки и создают восстановительную среду внутри исходного материала, в частности, в гранулах или вальцованных заготовках. За счет этого удается получить равномерный серый цвет изготовленных ДВМ, поскольку соединения железа не окисляются или окисляются меньше. Таким образом, зола с более высоким ППП, чем упоминалось ранее в качестве типичного ППП, является пригодной и даже выгодной, если ППП происходят от горючих материалов.

[00030] Основными глинистыми фазами, которые активируются при термической обработке в диапазоне температур 700 - 1000° С, являются: каолинит, монтмориллонит, иллит, слюда и аморфные фазы. Эти фазы теряют воду, дегидроксилируются, и поверхность уменьшается. В остатке и летучей золе удаляются горючие компоненты, а также уменьшается поверхность.

[00031] После термической обработки полученный термообработанный материал охлаждается. В большинстве случаев размер частиц полученного охлажденного продукта недостаточно мелкий, или распределение частиц по размерам не является желаемым, в связи с чем охлажденный продукт измельчают и/или сортируют. Часто частицы полученного ДВМ являются недостаточно мелкими из-за желаемого спекания. Измельчение происходит известным способом, возможно, вместе с другими компонентами строительного материала, в частности, с клинкером. Измельчение только ДВМ может быть предпочтительным, если желательно определенное распределение частиц по размерам.

[00032] Полученный ДВМ по изобретению характеризуется следующими свойствами:

- индекс активности по EN 450-1: через 28 дней не менее 70 %, через 90 дней не менее 85 %, предпочтительно через 28 дней не менее 75 %, через 90 дней не менее 90 %, и
- водопотребность согласно Приложению В EN 450-1 не более 110 %, предпочтительно не более 105 %, и

и по крайней мере одно из следующего

- потери при прокаливании в соответствии с EN 196-2: не более 7,0 мас.%, предпочтительно не более 5,0 мас.%, и/или
- постоянство объема в соответствии с EN 196-3 для цементного теста, изготовленного из 30 мас.% ДВМ и 70 мас.% портландцемента СЕМ I, измеренное при величине расширения не более 10 мм, предпочтительно не более 5 мм, и/или
- удельная поверхность, по меньшей мере, 3000 см²/г по Блейну (EN 196-6), предпочтительно 3000 - 4000 см²/г.

[00033] ДВМ согласно изобретению в основном пригоден для изготовления композиционных цементов и других гидравлических строительных материалов, включая его добавление во время смешивания с водой.

[00034] Использование дополнительного вяжущего материала, полученного способом согласно изобретению, для производства гидравлических строительных материалов обычно включает его смешивание с цементом. Цемент предпочтительно выбирают из группы портландцемента, портландцементного клинкера, цемента из сульфоалюмината кальция и белитовых вяжущих, полученных путем гидротермической обработки с последующим отпуском и/или измельчением. Особенно предпочтительными являются портландцемент и портландцементный клинкер. В еще одном варианте осуществления применение согласно изобретению включает смешивание ДВМ с активатором для получения геоплимерного вяжущего или с сульфатом и активатором для получения высокосульфатостойкого цемента.

[00035] Гидравлические строительные материалы, содержащие дополнительный вяжущий материал согласно изобретению, получаемые посредством использования исходного материала, содержащего глину и летучую золу или смесь летучей золы и зольного остатка, гомогенизации исходного материала, термической обработки исходного материала в диапазоне температур от 700°C до 1000 °C, охлаждения и измельчения для получения ДВМ, обычно представляют собой композитные цементы, геоплимерные вяжущие, высокосульфатостойкие виды цемента и строительные химические составы, такие как стяжка, шпаклевка, клей для плитки и т.д.

[00036] Количество ДВМ и цемента в композитных цементах, как правило, составляет 6 - 95 мас.% ДВМ и 5 - 94 мас.% цемента, предпочтительно 6 - 55 мас.%

ДВМ и от 45 до 94 мас.% цемента по отношению к общему весу композитного цемента. Если композитный цемент содержит дополнительные компоненты, такие как дополнительные другие ДВМ и/или добавки (например, заполнители, микрокремнезем, волокна, пигменты) и/или присадки, то естественно, что сумма количества ДВМ согласно изобретению и цемента получится меньше 100 мас.%.

[00037] Гидравлические строительные материалы пригодны для тех же целей, что и аналогичные материалы из портландцемента или других известных цементов, и используются таким же образом. Например, бетон и раствор получают путем смешивания заполнителя и воды. Как известно, обычно в композитный цемент или во время приготовления цементного теста также добавляют присадки и/или добавки. Строительные химические составы обычно содержат присадки и добавки, а при использовании часто также образуют агрегаты, в связи с чем для использования их смешивают только с водой. Точные компоненты таких составов могут сильно отличаться и в основном являются собственным ноу-хау производителя.

[00038] Далее изобретение описывается более подробно со ссылкой на следующие примеры, при этом объем изобретения не ограничивается описанными частными вариантами осуществления изобретения. Настоящее изобретение включает любые комбинации описанных, в особенности, предпочтительных признаков изобретения, которые не исключают друг друга.

[00039] Если не указано иное, любое количество в процентах или в частях подразумевает массовые проценты или части, при наличии сомнений относится к общей массе соответствующей композиции/смеси. При использовании в рамках какого-либо описания термины «приблизительно», «около» и другие подобные выражения, относящиеся к количественным значениям, означают что указанное количество включает значения на 10% выше и на 10% ниже, предпочтительно, на 5% выше и на 5 % ниже, в любом случае, по меньшей мере, на 1% выше и на 1 % ниже, наиболее предпочтительными являются точно указанные значения или предельные диапазоны.

[00040] Термин «в целом не содержит» означает, что конкретный материал не добавляется в состав намеренно и присутствует только в ничтожно малых количествах или в виде примеси. Если не указано иное, при использовании по тексту настоящего документа термин «не содержит» означает, что состав не

включает конкретного материала, т.е. состав содержит 0 массовых процентов такого материала.

[00041] ПРИМЕРЫ

Были испытаны смеси летучей золы и зольного остатка или только летучей золы с добавлением различных видов глины. Для сравнения использовался кварцевый песок. Химический анализ материалов представлен в Таблице 1, а минералогический состав – в Таблице 2.

[00042] Таблица 1

Материалы	Смесь летучей золы + зольного остатка [мас. %]	Летучая зола [мас. %]	Глина 1 [мас. %]	Глина 2 [мас. %]	Кварцевый песок [мас. %]	СЕМ I 42,5R* [мас. %]
LOI 950 °C	13,35	4,05	7,08	3,55	0,76	2,45
SiO ₂	48	30,08	67,73	78,76	90,39	19,79
Al ₂ O ₃	24,48	22,25	11,78	10	4,7	4,96
Fe ₂ O ₃	5,21	8,6	5,23	2,41	0,68	3,54
CaO	1,7	26,64	1,52	0,35	0,31	63,89
MgO	2,11	1,14	1,63	0,82	0,17	1,65
SO ₃	0,19	5,56	0,11	0,09	<0,01	2,95
Cl-	0,013	0,015	0,006	0,004	0,009	0,036
Na ₂ O	0,58	0,08	0,43	0,78	0,84	0,17
K ₂ O	2,84	0,13	2,59	2,08	1,88	0,66
TiO ₂	0,98	0,76	1,21	0,87	0,12	-
MnO	0,07	0,06	0,12	0,02	0,02	-
P ₂ O ₅	0,34	0,26	0,1	0,05	0,03	-
Cr ₂ O ₃	0,04	0,05	0,04	0,03	0,05	-
ZrO ₂	0,02	0,03	0,08	0,1	0,01	-

*100 % портландцемент, содержащий 4,5 мас. % известняка.

[00043] Таблица 2

Материалы	Смесь летучей золы + зольного остатка [мас. %]	Летучая зола [мас. %]	Глина 1 [мас. %]	Глина 2 [мас. %]	Кварцевый песок [мас. %]	СЕМ I 42,5R* [мас. %]
аморфная фаза	79	94	46	74	14	
кварц SiO ₂	8,2	0,9	39,9	21	72	0,6
Иллит KAl ₄ Si ₂ O ₁₂	-	-	6,1	2,3	-	-
Альбит NaAlSi ₃ O ₈	-	-	1,9	2	6,5	-
Микроклин KAlSi ₃ O ₈	-	-	6,1	-	7,9	-
Ортоклаз KAlSi ₃ O ₈	-	-	-	0,7	-	-
Силлиманит Al ₂ SiO ₅	12,2	0,3	-	-	-	-
Муллит Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	-	-	-	-	-
Ангидрит CaSO ₄	-	1,3	-	-	-	1,1
Геленит (мелилит) Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	-	1,8	-	-	-	-
Гематит Fe ₂ O ₃	0,4	0,4	-	-	-	-
Кальцит CaCO ₃	след	-	-	-	-	2,7
CaO	-	0,7	-	-	-	1,5
Алит 3 CaO•SiO ₂	-	-	-	-	-	66
Белит 2CaO•SiO ₂	-	-	-	-	-	7,8
4 CaO•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	4,6
3 CaO•Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	10,9

* 100 % портландцемент, содержащий 4,5 мас. % известняка.

[00044] Пример 1

Различные составы ДВМ были подготовлены из смеси летучей золы и зольного остатка с добавкой глины 1. Материалы смешивали в течение 5 минут в лабораторном смесителе в соответствии с EN 196-1, затем сушили в течение 24 ± 4 часов при температуре 105 °С, нагревали до 850 °С и обжигали в течение 1 часа при 850 °С в лабораторной электропечи. Полученный ДВМ охлаждали на воздухе до температуры окружающей среды и измельчали в кольцевой мельнице до удельной поверхности 3500±500 см²/г. Водопотребность проверяли в соответствии со стандартом EN 450-1 по консистенции раствора, содержащего 70 мас. % обычного портландцемента (СЕМ I 42,5R) и 30 мас. % ДВМ. Индекс активности через 28 и 90 дней проверяли на образцах, приготовленных в виде стандартного строительного раствора с 70 мас. % обычного портландцемента (СЕМ I 42,5R) и 30 мас. % ДВМ, с

учетом поправки на содержание воды, возникающее в связи с водопотребностью. Процедура испытаний соответствовала описанию в EN 450-1. Результаты представлены в Таблице 3.

[00045] Таблица 3

Состав связующего [мас. %]							
СЕМ I 42,5P	70					70	100
ДВМ	30					30	0
Состав ДВМ [мас. %]							
Смесь летучей золы и зольного остатка	100	70	50	30	0	0	0
Глина 1	0	30	50	70	100	0	0
Кварцевый песок	0	0	0	0	0	100	0
Результаты							
Тонкость помола по Блейну [см ² /г]	3690	3480	3210	3640	3370	3230	3750
Потери при прокаливании [мас. %]	13,4	3,4	3,0	2,8	7,1	-	-
Равномерность [мм]	1,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,4
Водопотребность [%]*	108,0	100,0	100,0	104,4	103,6	100	100
Индекс активности на 28 день [%]*	61,2	84,9	78,4	81,4	81,9	64,1	100
Индекс активности на 90 день [%]*	74,3	94,7	90,5	87,4	85,3	65,5	100

* % по отношению к стандартному раствору только с СЕМ I 42,5R

[00046] Из результатов видно, что сама по себе глина имела высокую водопотребность даже несмотря на то, что достаточно высоким был и индекс активности. Смесь летучей золы и зольного остатка имела слишком низкую активность (ниже, чем у кварцевого песка через 28 дней), а также высокую водопотребность. А вот ДВМ от термической обработки 50 или 30 мас. % глины вместе с 50 или 70 % зольной смеси имел нормальную водопотребность и высокие показатели активности на 28 и 90 день. Таким образом, удалось получить полезный ДВМ из непригодной как таковой золы и даже получить ДВМ с улучшенными свойствами по сравнению с «чистой» обожженной глиной для исходных материалов с 50 и 70 мас. % золы.

[00047] Пример 2

Из смеси летучей золы, зольного остатка и глины 2 изготовили различные составы ДВМ. Материалы смешивали в течение 5 минут в лабораторном смесителе в соответствии с EN 196-1, затем сушили в течение 24 ± 4 часов при температуре 105 °С, нагревали до 850 °С и обжигали в течение 1 часа при 850 °С в лабораторной электропечи. Полученный ДВМ охлаждали на воздухе до температуры окружающей среды и измельчали в кольцевой мельнице до удельной поверхности 3500 ± 500 см²/г. Водопопотребность проверяли в соответствии со стандартом EN 450-1 по консистенции раствора, содержащего 70 мас.% обычного портландцемента (СЕМ I 42,5R) и 30 мас.% ДВМ. Индекс активности через 28 и 90 дней проверяли на образцах, приготовленных в виде стандартного строительного раствора с 70 мас.% обычного портландцемента (СЕМ I 42,5R) и 30 мас.% ДВМ, с учетом поправки на содержание воды, возникающее в связи с водопопотребностью. Процедура испытаний соответствовала описанию в EN 450-1. Результаты представлены в Таблице 4.

[00048] Таблица 4

Состав связующего [мас. %]							
СЕМ I 42.5R	70					70	100
ДВМ	30					30	0
Состав ДВМ [мас. %]							
Смесь летучей золы и зольного остатка	100	70	50	30	0	0	0
Глина 2	0	30	50	70	100	0	0
Кварцевый песок	0	0	0	0	0	100	0
Результаты							
Удельная поверхность по Блейну [см ² /г]	3690	3430	3290	3370	3610	3230	3750
Потери при прокаливании [мас. %]	13,4	3,5	3,3	3,0	3,6	-	-
Равномерность [мм]	1,0	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,4
Водопопотребность [%]*	108,0	100	101,8	108,0	104,9	100	100
Индекс активности на 28 день [%]*	61,2	83,6	83,5	74,7	84,1	64,1	100
Индекс активности на 90 день [%]*	74,3	92,3	93,2	81,8	86,0	65,5	100

* % по отношению к стандартному раствору только с СЕМ I 42.5R

[00049] Из результатов видно, что сама по себе глина имела высокую водопотребность даже несмотря на то, что достаточно высоким был и индекс активности. Смесь летучей золы и зольного остатка имела слишком низкую активность (ниже, чем у кварцевого песка через 28 дней), и слишком высокую водопотребность. А вот ДВМ от термической обработки 50 или 30 мас.% глины вместе с 50 или 70 % зольной смеси имел нормальную водопотребность и высокие показатели активности на 28 и 90 день. И снова удалось получить полезный ДВМ из непригодной как таковой золы и даже получить ДВМ с улучшенными свойствами по сравнению с «чистой» обожженной глиной для исходных материалов с 50 и 70 мас.% золы.

[00050] Пример 3

Из летучей золы и глины 2 приготовили различные составы ДВМ. Материалы смешивали в течение 5 минут в лабораторном смесителе в соответствии с EN 196-1, затем сушили в течение 24 ± 4 часов при температуре 105 °С, нагревали до 850 °С и обжигали в течение 1 часа при 850 °С в лабораторной электропечи. Полученный ДВМ охлаждали на воздухе до температуры окружающей среды и измельчали в кольцевой мельнице до удельной поверхности 3500 ± 500 см²/г. Водопотребность проверяли в соответствии со стандартом EN 450-1 по консистенции раствора, содержащего 70 мас.% обычного портландцемента (СЕМ I 42,5R) и 30 мас.% ДВМ. Индекс активности через 28 и 90 дней проверяли на образцах, приготовленных в виде стандартного строительного раствора с 70 мас.% обычного портландцемента (СЕМ I 42,5R) и 30 мас.% ДВМ, с учетом поправки на содержание воды, возникающее в связи с водопотребностью. Процедура испытаний соответствовала описанию в EN 450-1. Результаты представлены в Таблице 5.

[00051] Таблица 5

Состав связующего [мас. %]							
СЕМ I 42,5P	70					70	100
ДВМ	30					30	0
Состав ДВМ [мас. %]							
Известковая летучая зола	100	70	50	30	0	0	0
Глина 2	0	30	50	70	100	0	0
Кварцевый песок	0	0	0	0	0	100	0
Результаты							
Удельная поверхность по Блейну [см ² /г]	3710	3420	3680	3550	3610	3230	3750
Потери при прокаливании [мас. %]	4,1	2,6	2,6	2,4	3,6	-	-
Равномерность [мм]	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
Водопотребность [%]*	118,2	104,0	102,7	106,7	104,9	100	100
Индекс активности на 28 день [%]*	72,5	81,2	93,2	79,3	84,1	64,1	100
Индекс активности на 90 день [%]*	75,6	92,3	99,8	82,8	86,0	65,5	100

* % по отношению к стандартному раствору только с СЕМ I 42,5R

[00052] Из результатов видно, что термическую обработку только глины дает хорошие результаты по индексу активности через 28 дней, но при этом водопотребность все еще довольно высока, а индекс активности через 90 дней существенно не увеличивается. Аналогичным образом, термическую обработку только летучей золы не дала удовлетворительных результатов как с точки зрения водопотребности, так и с точки зрения показателя активности. Обработка смесью, содержащей 50 мас.% глины и 50 мас.% летучей золы, обеспечила получение реакционного ДВМ с приемлемым показателем водопотребности. Таким образом, удалось получить полезный ДВМ из непригодной как таковой летучей золы и даже получить ДВМ со улучшенными свойствами по сравнению с «чистой» обожженной глиной для исходных материалов с 50 и 70 мас.% летучей золы.

[00053] Из Примеров видно, что термическая обработка золы в смеси с глинами обеспечивает получение высокорекреакционного ДВМ с показателями активности, значительно превышающими необходимые. Таким образом, зола, которая непригодна для использования ДВМ как таковая, в том числе после нагревания, из-за, например, высокой водопотребности, высокого показателя ППП, низкого

индекса активности, может использоваться в качестве ДВМ. Глинистая составляющая также часто является более реакционноспособной и/или обладает пониженным показателем водопотребности по сравнению с обжигом одной лишь глины. Кроме того, можно использовать глины, которые трудно или невозможно полностью активировать путем самостоятельного прокаливании. Это экономит ценные ресурсы и энергию и значительно увеличивает возможные количества композитных цементов.

Формула изобретения

1. Способ производства дополнительного вяжущего материала, включающий следующие этапы:
 - предоставление исходного материала, содержащего летучую золу и глину или смесь летучей золы и зольного остатка и глину, причем, по меньшей мере, 70 мас.% исходного материала составляют глина, летучая зола и зольный остаток,
 - гомогенизацию исходного материала,
 - термическую обработку гомогенизированного исходного материала при температуре 700 - 1000 °С, с получением термообработанного материала,
 - охлаждение термообработанного материала, с получением охлажденного продукта, и
 - измельчение охлажденного продукта, с получением дополнительного вяжущего материала.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что летучая зола и/или смесь летучей золы и зольного остатка представляют собой побочный продукт сгорания угольной пыли, предпочтительно смесь летучей золы и зольного остатка, причем все твердые остатки от сгорания угольной пыли смешивают.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что летучая зола или смесь летучей золы и зольного остатка содержит, по меньшей мере, 25 мас.% реакционного SiO₂ и предпочтительно один или несколько из следующих компонентов:
 - сумма SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃, по меньшей мере, 65 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 70 мас.%,
 - менее 10 мас.% CaO, предпочтительно менее 5 мас.%,
 - менее 2,0 мас.% SO₃, предпочтительно менее 1,0 мас.%,
 - менее 0,10 мас.% Cl⁻, предпочтительно менее 0,05 мас.%,
 - потери при прокаливании при 950°С менее 25 мас.%, или менее 20 мас.%, или менее 15 мас.%,

все это относительно общей массы летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что летучая зола или смесь летучей золы и зольного остатка содержит сумму реакционноспособного SiO_2 и реакционноспособного CaO , по меньшей мере, 30 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 40 мас.%, и предпочтительно один или более из следующих компонентов:

- сумма SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 более 40 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 60 мас.%,
- по меньшей мере, 10 мас.% CaO , предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.%,
- менее 6,0 мас.% SO_3 , предпочтительно менее 3,0 мас.%,
- менее 0,10 мас.% Cl^- , предпочтительно менее 0,05 мас.%,
- потери при прокаливании при 950°C менее 10 мас.% или менее 5 мас.%,

все это относительно общей массы летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка.

5. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что глина содержит, по меньшей мере, один из минералов: каолинит, диккит, галлуазит, накрит, монтмориллонит, нонтронит, бейделит, сапонит, иллит, палыгорскит и сепиолит в кристаллической, полукристаллической и/или аморфной форме, предпочтительно глина содержит каолинит, монтмориллонит и/или иллит в кристаллической, полукристаллической и/или аморфной форме.

6. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что глина содержит, по меньшей мере, 15 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 20 мас.%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.% одного или нескольких минералов относительно общей массы глины.

7. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что исходный материал содержит, по меньшей мере, 30 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 35 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 40 мас.%, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.% летучей золы или смеси летучей золы

и зольного остатка, и, по меньшей мере, 20 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 30 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 35 мас.% глины, предпочтительно 50 - 70 мас.% летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка и 30 - 50 мас.% глины.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что температура при термической обработке составляет 800 - 1000°C, предпочтительно 800 - 900°C.

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что термическую обработку проводят до тех пор, пока глина не дегидроксилируется и частично не спечется, с получением термообработанного продукта с более высокой пуццолановой активностью и более низкой водопотребностью по сравнению с исходным материалом, предпочтительно также с меньшими потерями при прокаливании при 950 °C.

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что охлажденный продукт измельчают до удельной поверхности по Блейну, по меньшей мере, 3000 см²/г, предпочтительно 3000 - 4000 см²/г.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что летучая зола или смесь летучей золы и зольного остатка имеют потребность в воде, определенную в соответствии с EN 450-1, выше 105 %, или индекс активности, определенный в соответствии с EN 450-1 на образце, приготовленном с 70 мас.% СЕМ I 42,4 R на 28 день ниже 70 % или на 90 день ниже 85 %, до или после термической обработки при температуре 700 - 1000 °C,

и/или

глина, прокаленная при температуре 700 - 1000 °C, при отсутствии летучей золы или смеси летучей золы и зольного остатка, имеет водопотребность, определенную в соответствии с EN 450-1, выше 105 % или индекс активности, определенный в соответствии с EN 450-1 на образце, приготовленном с 70 мас.% СЕМ I 42,4 R на 90 день ниже 90 %.

12. Применение дополнительного вяжущего материала, который может быть получен способом по любому из пп. 1 - 11 для производства гидравлических строительных материалов.

13. Применение по п. 12, **отличающееся тем**, что гидравлический строительный материал представляет собой композитный цемент, предпочтительно содержащий 6 - 95 мас.% дополнительного вяжущего материала и 5 - 94 мас.% гидравлического цемента, более предпочтительно 6 - 55 мас.% дополнительного вяжущего материала и 45 - 94 мас.% гидравлического цемента, причем сумма всех компонентов в композитном цементе, включая дополнительные компоненты, составляет 100 мас.%, или бетон, содержащий композитный цемент.

14. Применение по п. 12 или 13, **отличающееся тем**, что гидравлический цемент выбран из портландцемента, портландцементного клинкера, цемента из сульфоалюмината кальция и белитовых вяжущих, полученных путем гидротермической обработки с последующим отпуском и/или измельчением, предпочтительно из портландцемента и портландцементного клинкера.

15. Дополнительный вяжущий материал, который может быть получен способом по любому из пп. 1 - 11, имеющий

- индекс активности в соответствии с EN 450-1 через 28 дней не менее 70 %, предпочтительно не менее 75 % и/или через 90 дней не менее 85 %, предпочтительно не менее 90 %, и
- водопотребность согласно Приложению В EN 450-1 не более 110 %, предпочтительно не более 105 %, и

а также:

- потери при прокаливании в соответствии с EN 196-2 не более 7,0 мас.%, предпочтительно не более 5,0 мас.%, и/или
- постоянство объема в соответствии с EN 196-3 для теста, изготовленного из 30 мас.% дополнительного вяжущего материала и 70 мас.% обычного портландцемента, измеренное при величине расширения не более 10 мм, предпочтительно не более 5 мм.