(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101765571 A
(43)申请公布日 2010.06.30

(21)申请号 200880100310.3

(22)申请日 2008.05.23

(30)优先权数据
60/931657 2007.05.24 US
60/937786 2007.06.28 US
61/017371 2007.12.28 US
61/017419 2007.12.28 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.01.25

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2008/064783 2008.05.23

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/148055 EN 2008.12.04

(71)申请人 卡勒拉公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 B·康斯坦茨 C·瑞安 L·克洛蒂

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 吕彩霞 韦欣华

(51)Int.Cl.
C04B 35/03(2006.01)
C04B 9/00(2006.01)

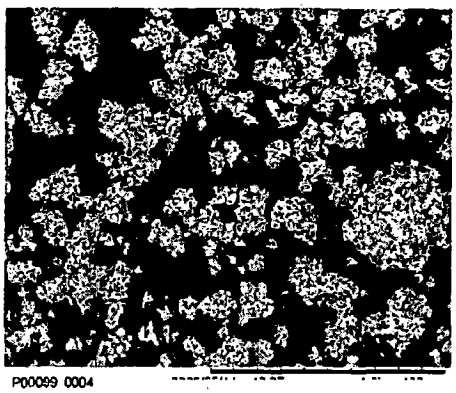
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 8 页

(54)发明名称

包含碳酸盐化合物组合物的水硬水泥

(57)摘要

提供包括碳酸盐化合物组合物，如盐水衍生的含结晶和/或非晶碳酸盐化合物的碳酸盐化合物组合物的水硬水泥的组合物。还提供制造和应用该水硬水泥的方法，及由其制成的可固化组合物如混凝土和灰浆。水泥和由其制成的组合物具有很多应用，包括用于各种各样的建筑材料和建筑应用中。



CN 101765571 A

1. 水硬水泥，其包含从含碱土金属的水中沉淀的碳酸盐化合物组合物。

2. 按照权利要求 1 的水硬水泥，其中所述含碱土金属的水是盐水。

3. 按照权利要求 2 的水硬水泥，其中所述盐水是海水。

4. 按照权利要求 3 的水硬水泥，其中所述盐水衍生的碳酸盐化合物组合物包含至少一种下列化合物：碳酸钙化合物、碳酸镁化合物和碳酸钙镁化合物。

5. 按照权利要求 1 的水硬水泥，其中所述碳酸盐化合物组合物包含氢氧化物化合物。

6. 按照权利要求 5 的水硬水泥，其中所述氢氧化物化合物是氢氧化钙矿或氢氧化镁矿。

7. 按照权利要求 1 的水硬水泥，其中所述水泥还包含卜特兰水泥熔块。

8. 按照权利要求 1 的水硬水泥，其中所述水泥还包含聚集体。

9. 可固化组合物，包含：

包含从含碱土金属的水中沉淀的碳酸盐化合物组合物的水硬水泥；

聚集体；和

水。

10. 按照权利要求 9 的可固化组合物，其中所述水硬水泥是按照权利要求 1 ～ 8 中任何一项的水泥。

11. 按照权利要求 10 的可固化组合物，其中所述组合物是混凝土。

12. 按照权利要求 10 的可固化组合物，其中可固化组合物是灰浆。

13. 按照权利要求 10 的可固化组合物，其中所述可固化组合物包含至少一种掺加剂。

14. 制造水泥的方法，所述方法包括：

使一定体积含碱土金属的水经受碳酸盐化合物沉淀条件，以生成沉淀碳酸盐化合物组合物和母液；和

从所述母液中分离出所述的沉淀碳酸盐化合物组合物，以产生所述水泥。

15. 按照权利要求 14 的方法所产生的碳酸盐化合物组合物。

16. 一种方法，包括：

混合按照权利要求 1 ～ 8 中任意一项的水硬水泥与水，以生成水合水泥组合物；和

让所述水合水泥组合物固化成固体产物。

17. 按照权利要求 16 的方法，其中所述方法还包括混合所述水泥与聚集体。

18. 按照权利要求 16 的方法，其中所述固体产物是结构产物。

19. 按照权利要求 16 的方法，其中所述水硬水泥是通过以下步骤制备的：使一定体积的含碱土金属的水经受碳酸盐化合物沉淀条件，以生成沉淀碳酸盐化合物组合物和母液；并且从所述母液中分离出沉淀碳酸盐化合物组合物，以产生所述水泥。

20. 生产水硬水泥的系统，所述系统包括：

含碱土金属的水的入口；和

使所述水经受碳酸盐化合物沉淀条件并产生沉淀碳酸盐化合物组合物的碳酸盐化合物沉淀站。

21. 按照权利要求 20 的系统，其中所述入口与海水源流体相连。

22. 按照权利要求 20 的系统，其中所述系统还包括用来干燥所述沉淀碳酸盐化合物组合物的干燥站。

23. 按照权利要求 21 的系统，其中所述干燥站包括过滤单元。

24. 按照权利要求 20 的系统，其中所述系统存在于陆地上。

25. 按照权利要求 20 的系统，其中所述系统存在于水上或水中。

包含碳酸盐化合物组合物的水硬水泥

[0001] 相关申请交互参考

[0002] 遵照 35U.S.C. §119(e)，本申请要求下列提交日期的专利申请的优先权：2007 年 5 月 24 日提交的美国临时专利申请系列号 60/931,657；2007 年 6 月 28 日提交的美国临时专利申请系列号 60/937,786；2007 年 12 月 28 日提交的美国临时专利申请系列号 61/017,419；2007 年 12 月 28 日提交的美国临时专利申请系列号 61/017,371；这些申请的公开内容引于此供参考。

[0003] 引言

[0004] 混凝土是世界上应用最广泛的工程材料。据估计，目前混凝土的世界消耗量是每年 110 亿公吨。(Concrete，Microstructure，Properties andMaterials(混凝土，微观结构，性能和材料)(2006，McGraw-Hill))。混凝土是这样一个术语，其指在其中已包埋了聚集体颗粒或碎片的粘结介质的复合材料。在当今使用的大多数结构混凝土中，粘结介质由水硬水泥与水的混合物形成。

[0005] 水硬水泥是与水混合后固化并硬化的组合物。硬化后，组合物保持强度和稳定性，即使在水下。该特性的关键要求是由水泥组分与水反应时所形成的水合物基本不溶于水。水泥可使用其本身或与粗和细聚集体混合使用，在后一情况下，可以把这种组合物称做混凝土或灰浆。

[0006] 水硬水泥的固化和硬化是水泥组分与水反应而形成含水化合物的结果。反应和反应产物分别称做水合作用和水合物或水合物相。由于立即开始反应，可以观察到一开始很少，但随时间增加的硬化过程。达到一定水平之后，把该时刻称做固化开始。进一步的不断凝固称做固化，之后硬化阶段开始。然后材料的压缩强度，在“超速硬化”水泥情况下为数天直至普通水泥情况下为数年的时间范围内，稳定增长。

[0007] 如今使用的大多数水硬水泥都以卜特兰水泥为基础。卜特兰水泥主要由石灰石、某些粘土材料和石膏，以高温工艺制成，该工艺除去二氧化碳并把主要成分化合成新的化合物。燃烧该混合物所需的能量消耗约 4GJ/ 吨所生产的水泥。

[0008] 由于水泥生产工艺本身和为进行该生产工艺而发电的发电厂都产生二氧化碳，所以水泥生产是当前二氧化碳大气排放的主要来源。据估计，在全球二氧化碳排放量中，水泥厂占 5%。由于全球变暖和海洋酸化已变成越来越严重的问题和不断希望减少二氧化碳气体排放（全球变暖的主要原因），所以水泥生产工业将受到越来越严格的检查。

[0009] 除了与卜特兰水泥生产相关的污染问题外，用卜特兰水泥所生产的结构的耐久性还需要昂贵的维修费用，主要因为从卜特兰水泥生产的固化产品不稳定。

[0010] 发明概述

[0011] 本申请提供包括碳酸盐化合物组合物，如盐水衍生的含结晶和 / 或非晶碳酸盐化合物的碳酸盐化合物组合物的水硬水泥组合物。还提供制造和应用该水硬水泥的方法以及由其制成的可固化组合物如混凝土和灰浆。水泥和由其制成的组合物具有许多应用，包括用于各种各样的建筑材料和房屋应用中。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 给出按照本发明实施方案的沉淀工艺流程图。

[0014] 图 2 给出按照本发明的一个实施方案的系统示意图。

[0015] 图 3 给出以下实验部分所报告的 P00099 沉淀物的 XRD 分析。

[0016] 图 4 给出以下实验部分所报告的 P00099 沉淀物的 FT-IR 分析。

[0017] 图 5A 和 5B 给出以下实验部分所报告的 P00099 沉淀物的 SEM 观察。

[0018] 图 6 给出 P00099 沉淀物粒度分布的目测代表。

[0019] 图 7 和 8 给出对按照本发明实施方案的混合水泥进行的强度研究的结果。

[0020] 图 9 给出对按照本发明实施方案的混合水泥进行的收缩率研究的结果。

[0021] 发明详述

[0022] 本申请提供包括碳酸盐化合物组合物，如盐水衍生的含结晶和 / 或非晶碳酸盐化合物的碳酸盐化合物组合物的水硬水泥组合物。还提供制造和应用该水硬水泥的方法以及由其制成的可固化组合物如混凝土和灰浆。水泥和由其制成的组合物具有许多应用，包括用于各种各样的建筑材料和房屋应用中。

[0023] 在更详细地阐述本发明之前，应理解，本发明不限于所述的具体实施方案，因为这些方案当然可以改变。还应理解，本文所用的术语仅是为了阐明具体实施方案，而无意成为限制性的，因为本发明的范围将仅受所附权利要求的限制。

[0024] 在给出数值范围之处，应理解，除非文中另有清楚说明，该范围上、下限之间小至下限单位十分之一的每个中间值和所述范围内任何其它所述值或中间值都包括在本发明内。这些较小范围的上、下限可以被独立地包括在较小范围内，而且也包括在本发明内，条件是在所述范围内没有任何特别被排除的极限。凡在所述范围包括一个或两个极限之处，不包括一个或两个这些所包括极限的范围也包括在本发明内。

[0025] 文中有些范围用冠以术语“约”的数值给出。术语“约”在本文中用来对它所修饰的精确数字和接近于或近似于该术语所修饰数字的数字提供字面支持。在确定一个数字是否接近或近似于具体所述的数字时，接近或近似的未述数字可以是它所存在的上文中提供基本等于具体所述数字的数字。

[0026] 除非另有定义，本文所用的所有技术和科学术语都具有本发明所属领域内普通技术人员常理解的相同意义。虽然在实施或试验本发明中也可以用类似于或等同于本文所述的任何材料和方法，但下面将描述典型的示例性方法和材料。

[0027] 本说明书中所引用的所有出版物和专利都引于此供参考，恰如各出版物或专利已具体并单独给出供引用参考，并引于此供参考，以公开和描述与所引用出版物相关的方法和 / 或材料。任何出版物的引用都是为了给出本申请提交日期之前的公开，不应认为本发明无权先于先有发明的出版物。此外，所提供的出版日期可能不同于实际出版日期，后者可能需要独立地确认。

[0028] 需注意 :如本文和所附权利要求中所用，单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数事物在内，除非文中另有清楚地说明。还需注意 :权利要求可以撰写到排除任何任选元素。因此，对于与所述权利要求元素有关的诸如“仅仅”之类的排斥性术语的使用或“负”限制的使用，本说明书旨在起先行基础的作用。

[0029] 正如本领域技术人员在阅读本公开时将明确的，本文中所述和列举的每个单独实施方案都具有独立的组分和特征，它们可以容易地与任何其它一些实施方案的特征分离或

组合而不偏离本发明的范围和精神。任何所述的方法都能按所述的事件顺序或按逻辑上可能的任何其它顺序进行。

[0030] 在进一步叙述本发明时，将首先更详细地描述水硬水泥组合物及其生产方法和系统。然后将进一步综述由本发明的水硬水泥所制成的混凝土及其使用方法。

[0031] 包含碳酸盐沉淀物组分的水硬水泥

[0032] 本发明的发明点包括水硬水泥。术语“水硬水泥”，按其传统意义，用来指在与水或水作溶剂的溶液，如掺加剂溶液，混合后固化和硬化的组合物。通过混合本发明的水泥与含水液体而得到的产物的固化和硬化是因为产生了水泥与水反应时所形成的水合物，其中该水合物基本不溶于水。

[0033] 水硬水泥组合物是干燥的颗粒状组合物，如粉末。在有些实施方案中，干燥的颗粒状组合物由平均粒度为 0.1 ～ 100μm，如 10 ～ 40μm 的颗粒组成，粒度用任何便利的粒度测试法，如多探头激光散射仪或筛分法（即＜ 38μm）测定。在有些实施方案中，存在多峰，如双峰或其它多峰分布。双峰分布可以使表面积最小化，从而允许水泥有较低的液 / 固质量比，且为早期反应提供较小的反应性颗粒。在这些情况下，较大尺寸类的平均粒度可大至 1000μm(1mm)。构成水泥的组分的表面积可以变化。给定水泥可具有为产生可固化组合物（如下面更详细地描述）而与液体混合时足以提供液 / 固比的平均表面积 :0.5m^2/gm ～ 50m^2/gm，如 0.75 ～ 20m^2/gm，包括 0.80 ～ 10m^2/gm 在内。在有些实施方案中，水泥的表面积为 0.9 ～ 5m^2/gm，如 0.95 ～ 2m^2/gm，包括 1 ～ 2m^2/gm 在内，表面积用 Breunner，Emmit 和 Teller 1953 年所述的表面积测定法测定。

[0034] 本发明的水硬水泥包括碳酸盐化合物组合物。水泥的碳酸盐化合物组合物是从水中，如从含碱土金属的水中，如从盐水中沉淀下来的介稳定碳酸盐化合物，如下文更详细地描述。本发明的碳酸盐化合物组合物包括沉淀的结晶和 / 或非晶碳酸盐化合物。

[0035] 本发明中所用的水是含碱土金属的水。因此，工艺中所用的水是一种包括一种或多种碱土金属，如镁、钙等的水。所感兴趣的水包括钙含量为 50 ～ 20,000ppm，如 100 ～ 10,000ppm，包括 200 ～ 5000ppm 在内的水。所感兴趣的水包括镁含量为 50 ～ 20,000ppm，如 200 ～ 10,000ppm，包括 500 ～ 5000ppm 在内的水。

[0036] 在有些实施方案中，从中沉淀碳酸盐化合物组合物的水是盐水。在这类实施方案中，可以把碳酸盐化合物组合物看成是盐水衍生的碳酸盐化合物组合物。如本文所用，“盐水衍生的碳酸盐化合物组合物”是指衍生自盐水并由一种或多种不同的碳酸盐结晶和 / 或非晶化合物组成，含或不含一种或多种氢氧化物结晶或非晶化合物的组合物。术语“盐水”，按其常规意思，用来指淡水以外的许多不同类含水液体，其中术语“盐水”包括半咸水、海水和咸水（包括人造咸水，如地热厂废水，脱盐废水等）以及咸度大于淡水的其它盐水。咸水是已被盐饱和或几乎饱和且咸度为 50ppt（每千份中份数）或更高的水。半咸水是比淡水更咸但不如海水咸，其咸度为 0.5 ～ 35ppt 的水。海水是来自海或洋且咸度为 35 ～ 50ppt 的水。从其衍生出本发明水泥的无机组合物的盐水源可以是天然存在的源，如海、洋、湖、湿地、港湾、泻湖等，或人造源。在有些实施方案中，无机组合物的盐水源是海水。

[0037] 虽然本发明主要以盐水源进行描述，但在有些实施方案中，本发明中所用的水可以是富矿的，如富钙和 / 或富镁的淡水源。

[0038] 水泥实施方案的盐水衍生的无机组合物是衍生自盐水的组合物。因此它们是以某

种方式获自盐水的组合物，例如通过处理一定体积的盐水，其方式要足以从起始体积的盐水产生所需要的碳酸盐化合物组合物。在有些实施方案中，水泥的盐水衍生的碳酸盐化合物组合物衍生自盐水，通过从盐水中沉淀出来。在有些实施方案中，把碳酸盐化合物组合物以固体形式从盐水中分离出来，如用试剂，如下文更详细地展开。

[0039] 本发明的水硬水泥的化合物是包括碳酸盐化合物和 / 或氢氧化物化合物的化合物，它们在与淡水混合时，溶解并产生在淡水中比盐水衍生的碳酸盐化合物组合物更稳定的不同化合物。碳酸盐组合物的化合物可以是在盐水中比它们在淡水中更稳定的化合物，因此可以把它们看作盐水介稳定化合物。

[0040] 盐水衍生的碳酸盐化合物组合物可包括一种或多种不同的碳酸盐化合物，如两种或更多种不同的碳酸盐化合物，例如，3 种或更多种不同的碳酸盐化合物，五种或更多种不同的碳酸盐化合物等等，而且还可以包括一种或多种，如 2 种或更多种，例如，3 种或更多种，不同的氢氧化物化合物。在给定的碳酸盐化合物组合物中，具体的化合物特征，即不同碳酸盐和 / 或氢氧化物化合物的不同类别的特性和每一种的含量，可以变化，并将取决于从其衍生的水的具体性质以及用来衍生其的具体条件。

[0041] 如上所示，碳酸盐化合物组合物的化合物是在盐水中比在淡水中更稳定的介稳定碳酸盐化合物（而且可能包括一种或多种介稳定的氢氧化物化合物），因此，在与任意 pH 值的淡水接触时，它们溶解并再沉淀进其它淡水稳定的化合物，如矿物内。碳酸盐化合物可以是非晶或结晶的。在有些实施方案中，碳酸盐化合物以小颗粒存在，例如，晶体尺寸为 0.1 μm ～ 100 μm，如 0.5 ～ 10 μm，正如用扫描电镜测定。在有些实施方案中，晶体具有高表面积，例如，0.5 ～ 50m^2/gm，如 0.5 ～ 2.0m^2/gm，正如按 Brauner，Emmit 和 Teller(BET) 表面积分析法测定。

[0042] 水泥的碳酸盐和氢氧化物化合物可包括很多不同的阳离子，例如但不限于：钙、镁、钠、钾、硫、硼、硅、锶和它们的组合，其中所感兴趣的具体碳酸盐矿包括但不限于：碳酸钙矿、碳酸镁矿和碳酸钙镁矿。所感兴趣的碳酸钙矿包括但不限于：方解石 ($CaCO_3$)、文石 ($CaCO_3$)、球霰石 ($CaCO_3$)、六水碳钙石 ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) 和非晶碳酸钙 ($CaCO_3 \cdot nH_2O$)。所感兴趣的碳酸镁矿包括但不限于：菱镁矿 ($MgCO_3$)、二菱镁矿 ($MgCO_3 \cdot 2H_2O$)、三水菱镁矿 ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$)、五水菱镁矿 ($MgCO_3 \cdot 5H_2O$) 和非晶碳酸钙镁 ($MgCO_3 \cdot nH_2O$)。所感兴趣的碳酸钙镁矿包括但不限于：白云石 ($CaMgCO_3$)、huntitte($CaMg(CO_3)_4$) 和水碳镁钙石 ($Ca_2Mg_{11}(CO_3)_{13} \cdot H_2O$)。所感兴趣的主要氢氧化钙矿是氢氧钙石 ($Ca(OH)_2$) 及其非晶水合类似物。所感兴趣的主要氢氧化镁矿是水镁石 ($Mg(OH)_2$) 及其非晶水合类似物。

[0043] 由于本发明实施方案的碳酸盐化合物衍生自盐水源，所以它们将包括一种或多种盐水源中存在的组分并标记来自盐水源的化合物组合物，其中这些标记组分及其含量在本文中统称为盐水源标志物。例如，如果盐水源是海水，则可能存在于碳酸盐和氢氧化物矿组合物中的标志物包括但不限于：氯化物、钠、硫、钾、溴化物、硅、锶等。任何这类源 - 识别物或“标记”元素一般都以少量存在，例如，20,000ppm 或更少，如 2000ppm 或更少。在有些实施方案中，“标记”化合物是锶，它可存在于掺进文石晶格的沉淀物内，并占 10,000ppm 或更少，在有些实施方案中是 3 ～ 10,000ppm，如 5 ～ 5000ppm，包括 5 ～ 1000ppm 在内，例如，5 ～ 500ppm，包括 5 ～ 100ppm 在内。另一种所感兴趣的“标记”化合物是镁，其存在量可以至多置换碳酸盐化合物中 20mol％钙。组合物的盐水源识别物可随用来生产盐水衍生的碳

酸盐组合物的具体盐水源而变。在有些实施方案中，水泥的碳酸钙含量是25％ w/w或更高，如40％ w/w或更高，包括50％ w/w或更高在内，如60％ w/w。在有些实施方案中，碳酸盐化合物组合物中的钙/镁之比受从中沉淀的水源的影响，并因此反映水源。在有些实施方案中，钙/镁之摩尔比为10/1～1/5Ca/Mg，如5/1～1/3Ca/Mg。在有些实施方案中，碳酸盐组合物用水源标记碳酸盐与氢氧化物化合物之比表征，其中在有些实施方案中，该比例是100比1，如10比1，包括1比1在内。

[0044] 属于沉淀碳酸盐化合物组合物的水泥的比例可变。在有些实施方案中，水泥包括5～50％ w/w，如5～25％ w/w，包括5～10％ w/w在内的碳酸盐化合物组合物。在有些实施方案中，碳酸盐化合物组合物构成水泥的50％以上。在有些实施方案中，水泥包括25～80％ w/w，如50～75％ w/w，包括75～80％ w/w在内的碳酸盐化合物组合物。在有些实施方案中，碳酸盐化合物组合物构成水泥的80％ w/w以上或更多，例如，水泥的90％ w/w或更多。水泥可以全由盐水衍生的碳酸盐化合物组合物构成，或包括一种或多种附加组分。

[0045] 在有些实施方案中，水泥是混合物，因为它们不仅包括碳酸盐化合物组合物组分，而且还包括一种或多种为改变水泥性能而加进的附加组分，例如，为了得到理想的强度，理想的固化时间等。在本发明的混合水泥中可存在的所感兴趣的组分包括但不限于：高炉矿渣、飞尘、硅藻土和其它天然或人造的火山灰、硅灰、石灰石、石膏、熟石灰、加气剂、延迟剂、防水剂和着色剂。在本发明给定的混合水泥中，这类组分的存在量可变，在有些实施方案中，这些组分的用量是1～50％ w/w，如2～10％ w/w。

[0046] 在有些实施方案中，所感兴趣的是卜特兰水泥混合物。词组“卜特兰水泥混合物”是指包括卜特兰水泥组分和大量非卜特兰水泥组分的水硬水泥组合物。由于本发明的水泥是卜特兰水泥混合物，所以这种水泥包括卜特兰水泥组分。卜特兰水泥组分可以是任何方便的卜特兰水泥。正如本领域所知，卜特兰水泥是通过碾磨卜特兰水泥熔块（超过90％）、有限量的控制固化时间的硫酸钙和至多5％的少数组分（如多种标准所允许）所产生的粉末组合物。如欧洲标准EN197.1定义，“卜特兰水泥熔块是水硬材料，由至少2/3质量的硅酸钙（$3CaO.SiO_2$和$2CaO.SiO_2$）组成，其余部分由含铝和含铁的熔块相和其它化合物组成。CaO与SiO_2之比将小于2.0。镁含量（MgO）将不超过5.0质量％。”在有些实施方案中，本发明的卜特兰水泥组分是满足ASTM标准和美国材料试验协会C150规范（I～VIII型）（ASTM C50-卜特兰水泥的标准规范）的任何卜特兰水泥。ASTM C150覆盖8类卜特兰水泥，每一类都有不同的性能，并具体地应用这些性能。

[0047] 在本发明的给定卜特兰水泥混合物组合物中，卜特兰水泥组分的含量可变。在有些实施方案中，混合物中卜特兰水泥的量是10～90％（w/w），如30～70％（w/w），包括40～60％（w/w）在内，例如，80％ OPC和20％本发明的碳酸盐化合物水泥的混合物。

[0048] 在有些实施方案中，水泥还包括pH调节剂，它在混合水泥与水时影响从水泥生产的可固化组合物（例如灰浆或混凝土）流体组分的pH值。所感兴趣的是在与水混合时提供碱性环境的试剂，例如其中水合水泥的pH值是12或更高，如13或更高，包括13.5或更高在内。在有些实施方案中，pH调节（即调控）剂是氧化物或氢氧化物，如氧化钙、氢氧化钙、氧化镁或氢氧化镁。当存在这类试剂时，其存在量可以是1～10％ w/w，如2～5％ w/w。

[0049] 在有些实施方案中，水泥包括一定量的聚集体。聚集体可包括在水泥状组合物内

以提供包括细聚集体的灰浆和还包括粗聚集体的混凝土。细聚集体是几乎全部都通过 4 号筛 (ASTM C 125 和 ASTM C 33) 的材料，如硅砂。粗聚集体是大部分留在 4 号筛 (ASTM C 125 和 ASTM C 33) 上的材料，如二氧化硅、石英、破碎的圆大理石、玻璃球、花岗岩、石灰岩、方解石、长石、冲积沙，沙或任何其它耐久聚集体，以及它们的混合物。因此，术语“聚集体”用来泛指很多不同类型的粗和细粒状材料，包括但不限于 :沙、沙砾、碎石、熔渣和回收混凝土。聚集体的量和性质可变化很大。在有些实施方案中，聚集体的量可以是由水泥组分和聚集体所组成的组合物总量的 25 ～ 80％，如 40 ～ 70％，包括 50 ～ 70％ w/w 在内。

[0050] 所感兴趣的具体水硬水泥配方将在下面实验部分更详细地描述。盐水衍生的矿物组分的生产

[0051] 如以上综述，水硬水泥是包括碳酸盐化合物组合物，如盐水衍生的碳酸盐化合物组合物的水泥。因此，水泥的碳酸盐化合物组合物由一种或多种可以是非晶或结晶的不同碳酸盐化合物组成。如以上综述，水泥的碳酸盐化合物组合物可包括一种或多种氢氧化物化合物。

[0052] 如以上综述，碳酸盐化合物组合物是通过从含碱土金属的水，如盐水，沉淀而生成的。在这些方法中所用的盐水可变。如以上综述，所感兴趣的盐水包括半咸水、海水和咸水以及咸度大于淡水咸度的其它盐水 (其咸度小于 5ppt 的已溶盐)。

[0053] 在生产本发明水泥的碳酸盐化合物组合物的方法中，使一定体积的水经受足以产生沉淀碳酸盐化合物组合物和母液 (即在碳酸盐化合物沉淀出来后留在上部的那部分水) 的碳酸盐化合物沉淀条件。任何方便的沉淀条件都可用，这些条件导致生成碳酸盐化合物组合物。

[0054] 所感兴趣的沉淀条件可变。例如，水温可以在所需矿物发生沉淀的适当范围内。在有些实施方案中，水温可以在 5 ～ 70℃范围内，如 20 ～ 50℃，包括 25 ～ 45℃在内。所以，虽然给定的一组沉淀条件中，温度可以是 0 ～ 100℃，但在有些实施方案中，可能必须调节水温才能产生所需的沉淀。

[0055] 在普通海水中，93％已溶解的 CO_2 呈碳酸氢根离子 (HCO_3^-) 形式和 6％呈碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 形式。当碳酸钙从普通海水中沉淀时，释出 CO_2。pH 高于 10.33 时，90％以上的碳酸盐呈碳酸根离子形式，而且在碳酸钙沉淀期间无 CO_2 释出。虽然在给定沉淀工艺期间方法中所用水的 pH 值可以是 5 ～ 14，但在有些实施方案中，为推动碳酸盐化合物和其它化合物，如氢氧化物化合物的沉淀，要按需要把 pH 值升高到碱性水平。在有些这类实施方案中，把 pH 值升到如下水平 :在沉淀期间即使不消除也尽量减少 CO_2 的产生，使已溶解 CO_2，例如，以碳酸盐或碳酸氢盐形式的 CO_2 被包裹在碳酸盐化合物沉淀物内。在这些实施方案中，可以把 pH 值升到 10 或更高，如 11 或更高。

[0056] 水的 pH 值可以用任何便利的方法来升高。在有些实施方案中，可以用 pH 值升高剂，其中这类试剂的实例包括氧化物、氢氧化物 (例如，氢氧化钾、氢氧化钠、水镁石 ($Mg(OH)_2$) 等)、碳酸盐 (如碳酸钠) 及类似物。一种这样的方法要用来自燃煤发电厂的含很多氧化物的煤灰来提高海水的 pH 值。其它煤加工法，如为产生合成气，也产生氢气和一氧化碳的煤的气化，也可用作氢氧化物的源。有些天然存在的矿物，如木纹石，含氢氧化物并能被溶解，从而产生氢氧化物源。pH 值升高剂在水中的加入量将取决于试剂的具体性质和被调节盐水的体积，而且要足以把水的 pH 值升到期望值。或者，盐水源的 pH 值可以通过

水的电解来升到所需水平。用电解法时，可采取很多不同的方案，如用水银电池法（也称做 Castner-Kellner 法）；隔膜电池法和膜电池法。需要时，还可以收获水解产物的副产物，如 H_2、钠金属等，并可按需要用于其它目的。

[0057] 为影响所产生沉淀物的性质，也可以在水中加进 pH 升高剂以外的添加剂。因此，这些方法的有些实施方案包括在水经受沉淀条件之前或期间在水中提供添加剂。痕量的某些添加剂可能有利于某些碳酸钙的同质多晶。例如，球霰石，即以很多种不同形态沉淀下来并迅速转化为方解石的一种很不稳定的 $CaCO_3$ 同质多晶，可以通过在碳酸钙的过饱和溶液中加入痕量镧，如氯化镧，而以很高的产率获得。除镧以外的其它所感兴趣的添加剂包括但不限于过渡金属及类似物。例如，已知铁有利于形成原本不会形成的无序白云石（原白云石）。

[0058] 也可以通过选择适当的主要离子比来影响沉淀物的性质。主要离子比对同质多晶的形成也有重大影响。例如，随水中镁 / 钙之比的增大，文石会变成超过低镁方解石的优势碳酸钙同质多晶。在低的镁钙之比下，低镁方解石是优选的同质多晶。

[0059] 沉淀速率也影响化合物相的形成并可以用足以产生所需沉淀产物的方式加以控制。最快的沉淀可以通过用所需相播种溶液的方法来实现。不播种时，可以通过迅速升高海水 pH 的方法来实现快速沉淀，这导致更多非晶组分。pH 值越高，则沉淀越快，而且沉淀物越是非晶的。

[0060] 因此，要从水中产生所需的沉淀物，一组沉淀条件，在有些实施方案中包括水温和 pH 值，在有些情况下还包括水中的添加剂和离子物质的浓度。沉淀条件还可以包括如下因素：混合速率、超声之类的搅拌形式和种晶、催化剂、膜或底基的存在。在有些实施方案中，沉淀条件包括过饱和条件、温度、pH 值和 / 或浓度梯度，或循环或改变任何这些参数。用来制造按照本发明的碳酸盐化合物沉淀物的方法可以是间歇法或连续法。应该理解，为了产生给定的沉淀物，在连续流动系统中的沉淀条件可以与间歇法中的不同。

[0061] 在有些实施方案中，这些方法还包括使要经受矿物沉淀条件的一定体积的水与 CO_2 源相接触。水与 CO_2 源的接触可发生在使水经受 CO_2 沉淀条件之前和 / 或期间。因此，本发明的实施方案包括如下方法：在其中使一定体积的水在接触 CO_2 源后再使该体积的盐水经受矿物沉淀条件。本发明的实施方案包括如下方法：在其中使一定体积的盐水在接触 CO_2 源的同时使该体积的盐水经受矿物沉淀条件。本发明的实施方案包括如下方法：在其中在使一定体积的水经受矿物沉淀条件之前和在使一定体积的水经受碳酸盐化合物沉淀条件的同时使该体积的水都接触 CO_2 源。

[0062] 在这些实施方案中，与一定体积的水接触的 CO_2 源可以是任何便利的 CO_2 源。CO_2 源可以是液态、固态（如干冰）或气态 CO_2 源。在有些实施方案中，CO_2 源是气态 CO_2 源。在有些情况下，气态 CO_2 源是来自工厂的废流或产物。在这些实施方案中，工厂的性质可变，其中所感兴趣的工厂包括发电厂、化工厂和产生 CO_2 作为副产物的其它工厂。废气流是指作为工厂主动工艺副产物生成的气流（或类似气流）。气流可以是基本纯 CO_2 或包括 CO_2 和一种或多种附加气体的多组分气流。可作为 CO_2 源用于本方法实施方案中的多组分气流（含 CO_2）包括还原条件气流，如合成气、变换 (shifted) 合成气、天然气和氢气及类似物，以及氧化条件气流，如来自燃烧的烟道气。可按照本发明处理的所感兴趣的具体多组分气流包括：含氧的火电厂烟道气、涡轮增压锅炉产物气体、煤气化产物气体、变换煤气化产物气体、

厌气消化池产物气体、泉源天然气流、重整天然气或甲烷水合物及类似物。

[0063] 可以用任何便利的方法使一定体积的水与 CO_2 源接触。当 CO_2 是气体时，所感兴趣的接触法包括但不限于：直接接触法，例如，使气体鼓泡通过该体积的盐水，顺流接触法，即在单向流动的气相和液相流之间接触，逆流接触法，即在反向流动的气相和液相流之间接触，和类似方法。因此，接触可以通过使用注入器、打泡器、流体文丘反应器、分布器、气体过滤器、喷雾器、盘或填装塔反应器等实现，按方便使用。

[0064] 在从水中产生了碳酸盐化合物沉淀物之后，就把所产生的沉淀碳酸盐化合物组合物从母液中分离出来，以得到分离的碳酸盐化合物沉淀产物。沉淀物的分离可以用任何方便的方法来实现，包括机械法，例如，其中排去沉淀物中大量的过剩水，例如，单靠重力或还施加真空、机械压缩，通过从母液中过滤出沉淀物而产生滤出物等。大量水的分离产生潮湿的脱水沉淀物。

[0065] 然后使所产生的脱水沉淀物干燥，以形成产物。干燥可通过空气干燥滤出物而实现。空气干燥滤出物时，空气干燥可按需在 -70 ～ 120℃的温度下进行。在有些实施方案，干燥用冷冻干燥法（即冻干法）实现，其中冷冻沉淀物，降低环境压力并施加足够的热量，以允许材料内的冷冻水从冷冻沉淀相直接升华成气体。在另一个实施方案中，喷雾干燥沉淀物以干燥该沉淀物，其中使含沉淀物的液体通过把它喂过热气体（如来自发电厂的废气流）而进行干燥，例如，其中把液体喂料泵过雾化器进入主干燥室并使热气体顺流或逆流于雾化器方向通过。取决于系统的具体干燥方案，干燥站可包括过滤单元、冷冻干燥结构、喷雾干燥结构等。

[0066] 需要时，可以在沉淀之后和例如通过干燥法分离之前，把沉淀物储存在母液内一段时间。例如，可以把沉淀物在 1 ～ 40℃，如 20 ～ 25℃的母液内储存 1 ～ 1000 天或更长，如 1 ～ 10 天或更长。

[0067] 图 1 给出了按照本发明实施方案的碳酸盐沉淀工艺的示意流程图。在图 1 中，来自盐水源 10 的盐水在沉淀步骤 20 中经受碳酸盐化合物沉淀条件。如以上综述，术语“盐水”按其常用意思用来指淡水以外的很多不同类含水流体，其中术语“盐水”包括半咸水，海水和咸水（包括人造咸水，例如地热厂废水，脱盐废水等），以及咸度大于淡水的其它盐水。从中衍生本发明水泥的碳酸盐化合物组合物的盐水源可以是天然存在的源，如海、洋、湖、湿地、港湾、泻湖等，或人造源。

[0068] 在有些实施方案中，水可获自也供应废气流的发电厂。例如，在水冷发电厂中，如海水冷却发电厂中，可以把发电厂已用过的水输送至沉淀系统并用作沉淀反应中的水。在有些此类实施方案中，可以使水冷却后再进入沉淀反应器。

[0069] 在图 1 所示的实施方案中，首先在来自盐水源 10 的水中加进 CO_2，以生成含 CO_2 的水。然后使 CO_2 经受碳酸盐化合物沉淀条件。如图 1 所示，在沉淀步骤 20 中，使 CO_2 气流 30 与水接触。在沉淀步骤 20 中，使所提供的气流 30 与适当的水接触，以生成含 CO_2 的水。含 CO_2 的水是指已使 CO_2 气体与之接触的水，其中 CO_2 分子已与水分子结合，生成例如碳酸、碳酸氢根和碳酸根离子。在这一步中把 CO_2 加进水中导致水中例如以碳酸、碳酸氢根和碳酸根离子形式的“CO_2 含量”增加，同时减少了与水接触的废流中的 pCO_2。含 CO_2 的水呈酸性，其 pH 值为 6 或更低，如 5 或更低，包括 4 或更低在内。在有些实施方案中，用于加进水中的气体的 CO_2 浓度是 10％或更高，如 25％或更高，包括 50％或更高在内，如 75％或甚至更高。

所感兴趣的接触法包括但不限于：直接接触法，例如，使气体鼓泡通过该体积的水，顺流接触法，即在单向流动的气相和液相流之间接触，逆流接触法，即在反向流动的气相和液相流之间接触，等等。因此接触可通过使用注入器、打泡器、流体文丘反应器、分布器、气体过滤器、喷雾器、盘或填装塔反应器等来实现，按方便使用。

[0070] 在沉淀步骤 20 中，可以是非晶或结晶的碳酸盐化合物被沉淀下来。所感兴趣的沉淀条件包括改变水的物理环境以产生所需沉淀产物的那些条件。例如，可以提高水温到使所需碳酸盐化合物发生沉淀的适当值。在这类实施方案中，可以把水温提高到 5 ～ 70℃，如 20 ～ 50℃，包括 25 ～ 45℃在内的值。所以，尽管一组给定的沉淀条件可包括 0 ～ 100℃的温度，但在有些实施方案中，可提高水温，以产生所需的沉淀。在有些实施方案中，使用从低或零二氧化碳排放源，如太阳能源、风能源、水电能源等产生的能量来升高温度。虽然在给定沉淀工艺期间，水的 pH 值可以是 7 ～ 14，但在有些实施方案中，把 pH 值提高到碱性水平，目的是按需要推动碳酸盐化合物的沉淀。在有些这类实施方案中，把 pH 值升到沉淀期间即使不消除也尽可能减少 CO_2 气体产生的水平。在这些实施方案中，可以把 pH 值提高到 10 或更高，如 11 或更高。需要时，可以用任何方便的方法来提高水的 pH 值。在有些实施方案中，可以采用 pH 升高剂，其中这类试剂的实例包括氧化物、氢氧化物（如氢氧化钠、氢氧化钾、水镁石），碳酸盐（如碳酸钠）等。pH 值升高剂在盐水源中的加入量将取决于试剂的具体性质和被调节盐水的体积，而且要足以把盐水源的 pH 值升到所需的值。或者，也可以通过水的电解法来把盐水源的 pH 值提高到所需的水平。

[0071] CO_2 的加入和碳酸盐化合物的沉淀能以连续法或分步法进行。因此，按照本发明的一些实施方案，加入 CO_2 和沉淀可以发生在系统的同一反应器内，如图 1 所示，在步骤 20 中。在本发明的另一些实施方案中，这两步可发生在不同的反应器内，因而先在加料反应器内把 CO_2 加进水中，然后使所产生的含 CO_2 的水在另一个反应器内经受沉淀条件。

[0072] 在从水中产生碳酸盐沉淀物后，从母液中分离出所产生的沉淀碳酸盐化合物组合物，以得到分离的碳酸盐化合物沉淀产物，如图 1 的步骤 40 所示。沉淀物的分离可以用任何便利的方法实现，包括机械法，例如，其中从沉淀物中排出大量的过剩水，例如通过单靠重力或还施以真空、机械压缩，通过从母液中过滤出沉淀物以产生过滤物等。大量水的分离产生潮湿的脱水沉淀物。

[0073] 然后使所得的脱水沉淀物干燥，以形成产物，如图 1 的步骤 60 所示。干燥可以通过空气干燥过滤物的方法来实现。当用空气干燥过滤物时，空气干燥可以在室温或高温下进行。在另一个实施方案中，喷雾干燥沉淀物以干燥该沉淀物，其中使含沉淀物的液体通过把它喂过热气体（如来自发电厂的废气流）而进行干燥，例如，其中把液体喂料泵过雾化器进入主干燥室，而且让热气体按顺流或逆流于雾化器的方向通过。取决于系统的具体干燥方案，干燥站可包括过滤单元、冷冻干燥结构、喷雾干燥结构等。

[0074] 需要时，来自分离反应器 40 的脱水沉淀产物可以在干燥之前进行清洗，如图 1 的任选步骤 50 所示。例如，沉淀物可以用淡水清洗，以除去来自脱水沉淀物的盐（如 NaCl）。用过的洗涤水可以按方便废弃，例如，废弃在尾矿池内等。

[0075] 在步骤 70 中，精制干燥的沉淀物，例如，以得到所需的物理特性，如粒度、表面积等，或把一种或多种组分加进沉淀物，如掺加剂、聚集体、辅助水泥状材料等，以产生最终产品 80。

[0076] 在有些实施方案中，采用系统来实现以上方法，其中这类系统包括以下更详细描述的系统。

[0077] 可固化组合物

[0078] 本发明的其它发明点是可固化组合物，例如，纯水泥、混凝土和灰浆，它们包括本发明的水硬水泥，水硬水泥包括碳酸盐化合物组合物组分，如以上所述的盐水衍生的碳酸盐化合物组分、聚集体和含水流体，如水。本发明的可固化组合物，如混凝土和灰浆，通过如下步骤生产：混合水泥和一定量的聚集体（对于灰浆，用细聚集体，如沙；对于混凝土，用粗聚集体，加或不加细聚集体）与水，同时混合，或预先混合水泥和聚集体，再混合所得的干组分与水。对于使用本发明水泥组合物的混凝土混合物所选的粗聚集体材料可以具有的最小尺寸为约 3/8 英寸，且尺寸可从最小至 1 英寸或更大变化，包括在这些极限之间的粒级。破碎的石灰岩和其它岩石、砂砾等都是所感兴趣的粗聚集体。细分的聚集体的尺寸小于 3/8 英寸，也可以再被分级出小至约 200 筛的更细尺寸。碾磨石灰岩和其它岩石、沙等是所感兴趣的细聚集体。细聚集体可存在于本发明的灰浆和混凝土中。在水泥的干组分中，水泥与聚集体的重量之比可变，在有些实施方案中是 1 ： 10 ～ 4 ： 10，如 2 ： 10 ～ 5 ： 10，包括 55 ： 1000 ～ 70 ： 100 在内。

[0079] 为产生可固化组合物如混凝土而与干组分混合的液相，如含水流体，可按需从纯水变至包括一种或多种溶质、添加剂、共溶剂等的水。在制备可固化组合物时，被混合的干组分与液相之比可变，在有些实施方案中是 2 ： 10 ～ 7 ： 10，如 3 ： 10 ～ 6 ： 10，包括 4 ： 10 ～ 6 ： 10 在内。

[0080] 在有些实施方案中，水泥可以与一种或多种掺加剂一起使用。掺加剂是加进混凝土的组合物，目的是使后者具有用基本混凝土混合物得不到的所需特性，或改变混凝土的性能，使之更易使用或更适用于特定目的或降低成本。如本领域所知，掺加剂是水硬水泥、聚集体和水之外的任何材料或组合物，把它用作混凝土或灰浆的组分是为了提高某些特性或降低其成本。掺加剂的用量可随掺加剂的性质而变。在有些实施方案中，这些组分的用量是 1 ～ 50％ w/w，如 2 ～ 10％ w/w。

[0081] 使用掺加剂的主要原因是：(1) 为了在所得固化混凝土中实现某些结构改进；(2) 为了改进混凝土在不利气候或交通条件下通过混合、输运、灌筑和固化等相继阶段的质量；(3) 为了克服凝固操作期间的某些紧急情况；和 (4) 为了降低混凝土结构的成本。在有些情况下，所需的混凝土的性能特点可仅靠使用掺加剂而实现。在有些情况下，使用掺加剂允许使用较便宜的构造方法或设计，由此带来的节约能更多补偿掺加剂的成本。

[0082] 所感兴趣的掺加剂包括细分的矿物掺加剂。细分矿物掺加剂是在混合工艺之前或期间加进混凝土的粉末或粉碎形式的材料，目的是提高或改变卜特兰水泥混凝土的一些塑性或硬化性能。细分矿物掺加剂可以按它们的化学或物理性能分类如下：水泥状材料；火山灰；火山灰和水泥状材料；以及标称惰性材料。火山灰是硅质或铝硅质材料，几乎没有或没有水泥价值，但在有水存在下并处于细分状时，会与卜特兰水泥水合时所释出的氢氧化钙发生化学反应，形成具有水泥性能的材料。火山灰也可用来降低水在压力下通过混凝土的传输速率。硅藻土、蛋白燧石、粘土、页岩、飞尘、硅灰、火山凝灰岩和浮石是一些已知的火山灰。有些碾磨分级的高炉熔渣和高钙飞尘兼具火山灰和水泥性能。标称惰性材料也可包括细分的原料石英、白云石、石灰岩、大理石、花岗岩等等。飞尘已定义在 ASTM C618 中。

[0083] 一类所感兴趣的掺加剂是增塑剂。可以把增塑剂加进混凝土使后者具有易灌筑和易凝固的改进的施工性，还可加进要求均匀流动而不会在增强棒下留下空隙的增强混凝土。也令人感兴趣的掺加剂是促进剂、延迟剂、加气剂、发泡剂、减水剂、缓蚀剂和颜料。促进剂用来提高混凝土配方的固化（水合）速率，在需要混凝土迅速硬化的应用中和在低温应用中特别重要。延迟剂的作用是降低水合速率和延长倾倒混凝土使之形成所需形状的有效时间。延迟剂在混凝土要用在炎热气候的应用中特别重要。加气剂用来使混凝土中遍布细空气泡。加气剂对于在经历寒冷气候的区域中的应用特别有价值，因为夹带进的小气泡有助于允许一定的收缩和膨胀，以保护混凝土免受冻－融的损伤。颜料也可加进混凝土以使之具有美观所需的颜色特性。

[0084] 所以，所感兴趣要的掺加剂包括但不限于：固化促进剂、固化延迟剂、加气剂、消泡剂、碱反应性降低剂、粘结掺加剂、分散剂、着色掺加剂、缓蚀剂、防潮掺加剂、发气剂、渗透性减速剂、泵送助剂、收缩补偿掺加剂、杀真菌掺加剂、杀菌掺加剂、杀虫掺加剂、流变改性剂、细分矿物掺加剂、火山灰、聚集体、湿润剂、增强剂、斥水剂和任何其它混凝土或灰浆掺加剂或添加剂。当使用掺加剂时，加进了掺加剂原料的新鲜水泥状组合物要混合足够长时间才能使掺加剂原料较均匀地分散在整个新鲜混凝土中。

[0085] 固化促进剂用来加速混凝土的固化和早硬强度发展。能与掺加剂体系一起使用的固化促进剂可以是但不限于碱金属、碱土金属或铝的硝酸盐；碱金属、碱土金属或铝的亚硝酸盐；碱金属、碱土金属或铝的硫代氰酸盐；烷醇胺；碱金属、碱土金属或铝的硫代硫酸盐；碱金属、碱土金属或铝的氢氧化物；碱金属、碱土金属或铝的羧酸盐（优选甲酸钙）；多羟基烷基胺；碱金属或碱土金属的卤化物（如氯化物）盐。能用于本配料法中的固化促进剂的实例包括但不限于POZZOLITH®NC534，即非氯化物型固化促进剂，和/或RHEOCRETE®CNI亚硝酸钙基缓蚀剂，两者都由 BASF Admixtures Inc. of Cleveland，Ohio 以上述商标销售。

[0086] 同样令人感兴趣的是固化延迟掺加剂。固化延迟掺加剂，也称做推迟－固化或水合控制掺加剂，用来延迟、推迟或减慢混凝土的固化速率。它们可以在起始分批时或有时在水合工艺已开始后加进混凝土混合物。固化延迟剂用来抵消炎热气候对混凝土固化的促进作用，或在出现困难的灌筑条件时，或输送到施工现场有问题时，推迟混凝土或薄泥浆的起始固化，或允许进行特殊后处理的时间。大多数固化延迟剂也起低水平减水剂的作用，而且还能用来把一些空气夹带进混凝土。能用的延迟剂包括但不限于：氧－硼化合物、玉米糖浆、木质素、多磷酸、羧酸、羟基羧酸、聚羧酸、羟基化羧酸，如富马酸、衣康酸、丙二酸、硼砂、葡萄糖酸和酒石酸、木素磺酸盐、抗坏血酸、异抗坏血酸、磺酸－丙烯酸共聚物和它们相应的盐、多羟基硅烷、聚丙烯酰胺、碳水化合物和它们的混合物。延迟剂的典型实例已罗列在 U.S. 专利号 5,427,617 和 5,203,919 中，引于此供参考。适用于掺加剂体系的延迟剂的又一个实例是 BASFAdmixtures Inc. of Cleveland，Ohio 以商标DELVO®销售的水合控制掺加剂。

[0087] 作为掺加剂同样令人感兴趣的是加气剂。术语加气剂包括将把空气夹带进水泥组合物的任何物质。有些加气剂也能在低浓度下减小组合物的表面张力。加气掺加剂用来故意把微观空气泡夹带进混凝土。加气作用大大提高暴露在湿气中的混凝土在冻－融循环期间的耐久性。此外被夹带进的空气大大提高混凝土耐化学除冰剂所引起的表面利落性。加

气作用也提高新鲜混凝土的可施工性，同时消除或减少分离和渗色。用来实现这些所需效果的材料可选自木树脂、天然树脂、合成树脂、磺化木质素、石油酸、蛋白质材料、脂肪酸、树脂酸、烷基苯磺酸盐、磺化烃、松香皂树脂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、天然松香、合成松香、无机加气剂、合成清洗剂和它们的相应盐以及它们的混合物。加气剂的加入量应在水泥组合物内产生所需的空气含量。能用于掺加剂体系的加气剂的实例包括但不限于 MB AE 90、MB VR 和 MICRO AIR®，全都能获自 BASF Admixtures Inc. of Cleveland，Ohio。

[0088] 作为掺加剂同样令人感兴趣的是脱泡剂。脱泡剂用来减少水泥组合物中的空气含量。能用于水泥组合物的脱泡剂的实例包括但不限于矿物油，植物油、脂肪酸、脂肪酸酯、羟基官能化合物、酰胺、磷酸酯、金属皂、聚硅氧烷、含环氧丙烷部分的聚合物、烃、烷氧基化烃、烷氧基化聚环氧烷、磷酸三丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、辛醇、碳酸和硼酸的水不溶性酯、炔二醇、环氧乙烷－环氧丙烷嵌段共聚物和聚硅氧烷。

[0089] 作为掺加剂同样令人感兴趣的是分散剂。术语分散剂，如本说明书通篇所用，特别包括聚羧酸盐分散剂，不论有无聚醚单元。术语分散剂也意在包括对水泥组合物也起增塑剂、高效减水剂之类的减水剂、流化剂、抗絮凝剂或超增塑剂作用的那些化学品，如木素磺酸盐、磺化萘磺酸盐缩合物的盐、磺化蜜胺磺酸盐缩合物的盐、β 萘磺酸盐、磺化蜜胺甲醛缩合物、萘磺酸盐甲醛缩合物树脂例如 LOMAR D® 分散剂 (CognisInc.，Cincinnati，Ohio)、聚天冬氨酸盐或齐聚物分散剂。可以使用聚羧酸盐分散剂，这是指具有碳骨架和悬挂侧链的分散剂，其中至少一部分侧链通过羧基或醚基连接到骨架上。聚羧酸盐分散剂的实例能在下列出版物中找到：U.S. Pub. 号 2002/0019459A1、U.S. 专利号 6,267,814、U.S. 专利号 6,290,770、U.S. 专利号 6,310,143、U.S. 专利号 6,187,841、U.S. 专利号 5,158,996、U.S. 专利号 6,008,275、U.S. 专利号 6,136,950、U.S. 专利号 6,284,867、U.S. 专利号 5,609,681、U.S. 专利号 5,494,516、U.S. 专利号 5,674,929、U.S. 专利号 5,660,626、U.S. 专利号 5,668,195、U.S. 专利号 5,661,206、U.S. 专利号 5,358,566、U.S. 专利号 5,162,402、U.S. 专利号 5,798,425、U.S. 专利号 5,612,396、U.S. 专利号 6,063,184、U.S. 专利号 5,912,284、U.S. 专利号 5,840,114、U.S. 专利号 5,753,744、U.S. 专利号 5,728,207、U.S. 专利号 5,725,657、U.S. 专利号 5,703,174、U.S. 专利号 5,665,158、U.S. 专利号 5,643,978、U.S. 专利号 5,633,298、U.S. 专利号 5,583,183 和 U.S. 专利号 5,393,343，这些文献全引于此供参考，恰如全文写在下面。所感兴趣的聚羧酸盐分散剂包括但不限于以下列商标销售的分散剂或减水剂：GLENIUM®3030NS、GLENIUM® 3200 HES、GLENIUM 3000NS® (BASF Admixtures Inc.，Cleveland，Ohio)、ADVA® (W.R.Grace Inc.，Cambridge，Mass.)、VISCOCRETE® (Sika，Zurich，Switzerland) 和 SUPERFLUX® (Axim Concrete Technologies Inc.，Middlebranch，Ohio)。

[0090] 作为掺加剂同样令人感兴趣的是碱反应性降低剂。碱反应性降低剂能降低碱－聚集体反应并限制该反应在硬化混凝土中能产生的破坏性膨胀力。碱反应性降低剂包括火山灰（飞尘、硅灰）、高炉熔渣、锂和钡的盐，以及其它加气剂。

[0091] 天然和合成掺加剂用来为美观和安全原因而着色混凝土。这些着色掺加剂通常由

颜料组成并包括炭黑、氧化铁、酞菁、棕土、氧化铬、氧化钛、钴蓝和有机着色剂。

[0092] 作为掺加剂同样令人感兴趣的是缓蚀剂。缓蚀剂在混凝土中起保护所包埋增强钢免受因混凝土的高碱性所引起的腐蚀。混凝土的高碱性导致在钢上形成钝化和非腐蚀的保护性氧化物膜。但是，碳酸盐化或来自除冰剂或海水的氯化物离子的存在会破坏或穿透该膜并导致腐蚀。缓蚀掺加剂在化学上阻止该腐蚀反应。最常用来缓解腐蚀的材料是亚硝酸钙、亚硝酸钠、苯甲酸钠、某些磷酸盐或氟代硅酸盐、氟代铝氧石、胺和相关化学品。

[0093] 同样令人感兴趣的是防潮掺加剂。防潮掺加剂减少水泥含量低、水－水泥之比高或细聚集体不足的混凝土的可渗透性。这些掺加剂阻止水份渗透进干燥混凝土，包括某些皂、硬脂酸酯和石油产品。

[0094] 同样令人感兴趣的是成气掺加剂。有时在混凝土和薄泥浆中加进很少量的气体形成物或成气剂，以在硬化前略有膨胀。膨胀量取决于成气材料的用量和新鲜混合物的温度。铝粉、树脂皂和植物或动物胶、皂角苷或水解蛋白都可用作成气剂。

[0095] 同样令人感兴趣的是减渗剂。减渗剂用来降低水在压力下透过混凝土的速率。硅灰、飞尘、碾磨熔渣、天然火山灰、减水剂和胶乳都能用来减小混凝土的可渗透性。

[0096] 同样令人感兴趣的是流变改性剂掺加剂。流变改性剂可用来提高水泥组合物的粘度。流变改性剂的适用实例包括硬化二氧化硅、胶态二氧化硅、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、飞尘（如 ASTM C618 中定义）、矿物油（如轻环烷烃）、锂蒙脱土、聚环氧烷、多糖、天然树胶，或它们的混合物。

[0097] 同样令人感兴趣的是收缩补偿掺加剂。能用于水泥组合物的收缩补偿剂可包括但不限于 $RO(AO)_{1-10}H$，其中 R 是 C_{1-5} 烷基或 C_{5-6} 环烷基，A 是 C_{2-3} 亚烷基；碱金属硫酸盐、碱土金属硫酸盐、碱土金属氧化物，优选硫酸钠和氧化钙。TETRAGUARD® 是减收缩剂的一个实例，可获自 BASF Admixtures Inc. of Cleveland, Ohio。

[0098] 在硬化混凝土之上或之中生长的细菌和真菌可通过使用杀真菌和杀菌掺加剂得到部分控制。为这些目的最有效的材料是多卤酚、狄氏剂乳液和铜化合物。

[0099] 在有些实施方案中，同样令人感兴趣的是施工改进掺加剂。夹带进的空气，起润滑作用，能用作施工改性剂。其它施工改性剂是减水剂和某些细分的掺加剂。

[0100] 在有些实施方案中，本发明的水泥与纤维一起用，例如，在需要纤维增强混凝土的地方。纤维能由含氧化锆的材料、钢、炭、纤维玻璃或合成材料，例如聚丙烯、尼龙、聚乙烯、聚酯、人造丝、高强度芳纶（即 Kevlar®）或它们的混合物制成。

[0101] 可固化组合物的组分可以用任何便利的方法进行混合。每种材料都可以在施工时进行混合，或者也可先预混部分或所有材料。或者，先混合一些材料与水，不论有无掺加剂，如高效减水掺加剂，然后再与其余材料混合。至于混合设备，任何方便的设备都能用。例如，Hobart 混合机、斜塔式混合机、Omni 混合机、Henschel 混合机、V- 型混合机和 Nauta 混合机都能用。

[0102] 在把各组分混合成可固化组合物（如混凝土）之后，该可固化组合物将在一定时间后固化。固化时间可变，在有些实施方案中，是 30min ～ 48h，如 30min ～ 24h，包括 1h ～ 4h 在内。

[0103] 固化产品的强度也可变。在有些实施方案中，固化水泥的强度可以是 5MPa ～ 70MPa，如 10MPa ～ 50MPa，包括 20MPa ～ 40MPa 在内。在有些实施方案中，由本发明的水泥

所生产的固化产品特别耐久，例如，正如用 ASTM C1157 所述的试验法所测定。

[0104] 本发明的发明点还包括由本发明的水泥和可固化组合物生产的结构。由于这些结构是由本发明的水泥生产的，它们将包括标记它们是从水沉淀碳酸盐化合物组合物所获得的标记或组分，如在起始盐水源中存在的多种痕量元素，如前所述。例如，当混凝土水泥组分的矿物组分是已从海水产生的组分时，固化产物将含有标记量的不同元素，如镁、钾、硫、硼、钠和氯化物等的海水标记分布曲线。

[0105] 应用性

[0106] 本水泥和包括其的可固化组合物可用于许多不同应用中，尤其作为建筑或结构材料。在其中能用本发明可固化组合物的具体结构包括但不限于：人行道、大厦之类的建筑结构、地基、公路、高架通道、停车场结构、砖 / 板墙和门基脚、栅栏和电线杆。本发明的灰浆能用来把砖之类的结构块粘结在一起和填充在结构块之间的缝隙。灰浆也可用来固定已有的结构，例如，代替原有灰浆已变弱或受腐蚀部分等应用。

[0107] 系统

[0108] 本发明的发明点还包括生产碳酸盐化合物组合物，例如，盐水衍生的碳酸盐和氢氧化物的矿物组合物和本发明的水泥以及包括本发明的水泥的混凝土和灰浆的系统，例如，加工设备或工厂。本发明的系统可具有能实践所感兴趣的具体生产方法的任何构型。

[0109] 图 2 给出了按照本发明一个实施方案的系统示意图。在图 2 中，系统 100 包括水源 110。在有些实施方案中，水源 110 包括具有盐水入口的结构，如来自海洋的管子或通道等。当用本系统加工以生成碳酸盐化合物组合物的盐水源是海水时，入口与海水源流通，例如，其中入口是从海水至陆基系统的导管或喂料或船体内的入口，例如，其中系统是船的一部分，例如，在海基系统中。

[0110] 图 2 也示意了 CO_2 气流源 130。该源可变，例如，工厂气流源等，如前所述。水源和 CO_2 气流源都连接到 CO_2 加料器和沉淀反应器 120。加料器和沉淀反应器 120 可包括任意多个不同的单元，如温度调节器（如构造成把水加热到所需温度）、化学添加剂单元，例如，用来把化学 pH 升高剂（如 NaOH）加进水中，电解单元，例如，阴极 / 阳极等。该反应器 120 可以间歇法或连续法操作。

[0111] 然后在大型脱水站 140 处加工沉淀反应的产物，如淤浆，如图 2 所示。脱水站 140 可以使用很多不同的除水法，包括连续离心法、离心法、离心过滤法、重力沉降法等方法在内。

[0112] 图 2 中所示的系统还包括干燥站 160，用来干燥在站 140 所产生的脱水沉淀物。取决于系统的具体干燥方案，干燥站 160 可包括过滤单元、冷冻干燥结构、烘箱干燥、喷雾干燥结构等，如以上更详细地描述。

[0113] 图中还示意了任选的清洗站 150，在其中清洗来自分离站 140 的大量脱水沉淀物，例如，除去来自沉淀物的盐和其它溶质，然后在干燥站 160 干燥。

[0114] 然后把来自站 160 的干燥沉淀物送到精制站 180，在其中可以机械加工沉淀物和 / 或把一种或多种组分加进沉淀物（例如，如以上综述），以形成最终产物。

[0115] 如上所示，该系统可存在于陆地上或海上。例如，该系统可以是海岸区内，例如，接近于海水源，或甚至在内地的陆 - 基系统，其中水从海洋之类的盐水源被管道引进系统。或者，该系统也可以是水基系统，即存在于水上或水内的系统。这样的系统可按需要存在于

船、海基平台等上。

[0116] 下列实施例是为了向本领域普通技术人员提供如何实践和利用本发明的完整公开和说明书而给出的，无意限制本发明人对本发明所认识的范围，也无意代表下列实验是全部或仅进行的实验。对所用的数字（例如，量、温度等）已努力确保其精确性，但应考虑某些实验误差和离散性。除非另有所示，份数是重量份，分子量是重均分子量，温度是摄氏度以及压力是或约是大气压。

[0117] 实验

[0118] 在以下实施例中，描述用来从海水生产碳酸盐沉淀物（即 P00099 沉淀物）的方法以及所生成沉淀物的化学和物理特性。此外，还综述由 80％普通卜特兰水泥 (OPC) 和 20％ P00099 制成的混合水泥的压缩强度和收缩性能。

[0119] I. P00099 沉淀法

[0120] 用下述方法来生产 P00099 沉淀物。把 380L 过滤海水泵进圆柱状聚乙

[0121] 烯 60° 锥底刻度罐。该反应罐是敞开系统，暴露于环境气氛中。反应罐用罐顶混合器不断搅拌。在整个反应过程中持续监控 pH 值、室温和水温。

[0122] 在海水中混进 25g 粒状 (Ca,Mg)O(a.k.a.，煅烧白云石）。为便于充分混合并溶解反应物，以手工操作使沉降到罐底的煅烧白云石从罐底再循环再次通过罐顶。以同样的方法第二次加进 25g 煅烧白云石，包括沉降反应物的手工再循环在内。当水的 pH 值达到 9.2 时，使含 10％ CO_2（和 90％压缩空气）的气体混合物慢慢扩散通过陶瓷多孔石，进入溶液。当溶液的 pH 值降到 9.0 时，再在反应罐内加进另外 25g 煅烧白云石，使 pH 值再次升高。每当溶液的 pH 值降到 9.0（或以下）时就重复加入煅烧白云石，直到总加入量为 225g。在每次加过煅烧白云石后都要手工再循环沉降的反应物。

[0123] 在最后一次加入煅烧白云石后，停止气体继续扩散通过溶液。再搅拌该反应 2h。在此期间，pH 值不断升高。为保持 pH 值在 9.0 与 9.2 之间，在 pH 值升到 9.2 以上时，就让另外的气体扩散通过反应，直到 pH 值达到 9.0。在此整个 2h 期间，也要手工再循环沉降反应物 4 次。

[0124] 在离最后一次加煅烧白云石后 2h，停止搅拌、气体扩散和沉降反应物的再循环。让反应罐静止 15h（敞开在大气中）。

[0125] 15h 之后，用沉没式泵从反应罐上部除去上层清液。从罐底排出剩余的混合物。让收集到的混合物沉降 2h。沉降后，滗去上层清液。把留下的淤浆真空过滤过 Büchner 漏斗内孔尺寸为 11μm 的滤纸。把收集的滤饼放进 Pyrex Ⅲ并在 110℃焙烘 24h。

[0126] 在球磨机内碾磨干燥的产物并通过一系列筛子进行尺寸分级，以得到 P00099 沉淀物。

[0127] II. 材料分析

[0128] 在收集的不同过筛级分中，只采用含有留在 38μm 开孔筛上而通过 75μm 开孔筛的颗粒的级分。

[0129] A. 化学特性

[0130] 用 XRF 对用于混合物的 P00099 分析元素组成。对于该混合物中所用的 Quikrete I/II 型卜特兰水泥和 P00099 沉淀物，主要元素的结果报告在下表 1 内。

[0131] 表 1 :混合物中所用的 I/II 型卜特兰水泥和 P00099-002 的 XRF 分析

[0132]

表1

试样	Na_2O %	MgO %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	P_2O_5 ppm	SO_3 %	Cl %	K_2O %	CaO %	Fe_2O_3 %	Sr ppm	CO_3 % diff.
OPC1	2.15	1.95	4.32	20.31	2336	2.54	0.072	0.36	62.88	3.88	1099	0.002
P00099	1.36	3.44	0.14	0.083	462	0.65	1.123	0.04	45.75	0.12	3589	46.82

[0133] 该沉淀物的XRF分析表明存在文石和镁方解石（组成接近于$Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$）和少量水镁石和石盐（表2和图3）。P00099沉淀物的FT-IR分析证实存在文石、方解石和水镁石（图4）。

[0134]

表2

试样	文石	镁方解石	水镁石	石盐
POOO99	79.9	17.1	2.8	0.2

[0135] 用库仑法测得的无机碳总含量与从XRD Rietveld估计的组成联合XRF元素组成推导出来的相同值吻合良好。表3给出了P00099的库仑分析与从XRD/XRF数据推导的%C的对比。

[0136]

表3

从库仑法得到的总C含量	从其它分析数据推导的总C含量
10.93 ± 0.16%	11.5%

[0137] B. 物理特性

[0138] 对沉淀物的SEM观察（见图5A和5B）证实了以文石（针状）为主和颗粒聚集体的尺寸。所测得的卜特兰水泥和P00099沉淀物的BET比表面积（“SSA”）示于表4。

[0139]

表4

I/II型 Quikrete 卜特兰水泥	P00099
1.18 ± 0.04 m^2/g	8.31 ± 0.04 m^2/g

[0140] 粒度分布在用预声波振荡法解离附聚的颗粒2min后进行测量。图6给出了P00099沉淀物粒度分布的目测代表。

[0141] III. OPC/P00099混合水泥

[0142] 手混P00099沉淀物和普通卜特兰水泥（OPC）约2min后，紧接着混合灰浆。该混合水泥由20%（w/w）P00099和80%（w/w）OPC组成。

[0143] A. 压缩强度

[0144] 按 ASTM C109 测定压缩强度的发展。用边长为 2"的灰浆立方体进行压缩试验。对于该沉淀物研究了 20%置换量并与纯卜特兰 I/II 型水泥灰浆以及被飞尘 F 置换的卜特兰 I/II 型水泥进行比较。把水与水泥之比调节到 0.58，以满足 110% ±5%（值：107%）的流动标准。

[0145] 用混合物制备 6 个立方体。对 ASTM C511 储存条件作如下变化：

[0146] ●在湿毛巾下固化这些立方体 24h（估计的相对湿度为 95%）

[0147] ●脱模后，把立方体储存在相对湿度为 30 ～ 40%实验室内，而非石灰浴内。

[0148] 结果示于图 7。

[0149] 还用复制沉淀物 (P00100，BET 比表面积为约 11m^2/g) 研究了置换量为 5%时的数据。把水与水泥之比调节到 0.54，以满足 110%的流动要求。结果汇总在图 8 内。置换量为 5%时，强度发展与纯卜特兰水泥的类似。

[0150] B. 收缩率

[0151] 按 ASTM C596 对 P00099 沉淀研究了置换量为 20%时灰浆试棒的干

[0152] 燥收缩率。把它与仅由卜特兰 I/II 型水泥或卜特兰水泥和飞尘 F 的混合物所制成的类似试棒进行比较。把水与水泥之比调节到 0.58，以满足 110% ±5%（值：107%）的流动标准。对 ASTM C511 储存条件作如下变化：实验室内的相对湿度更接近于 30 ～ 40%，而非 ASTM C596 所推荐的 50%，由此提高了干燥能力。结果示于图 9 内。

[0153] P00099 混合物因较大的水与水泥之比，较之纯卜特兰或卜特兰 - 飞尘对比物更易干燥收缩。

[0154]

混合描述	近似组成	w/c	BET SSA (m^2/g)	流动	时间(周数)				
					1	2	3	4	6
100%OPC 基线		0.40	1.2	105%	0.034%	0.052%	0.056%		0.075%
80%OPC-20%FAF1-1		0.40	0.59	118%	0.034%	0.054%	0.067%		
80%OPC-20%P0099	80%文石 17%镁方解石 <3%水镁石 <1%石盐	0.5	8.3	118%	0.043%	0.080%	0.099%		

[0155] 虽然为清楚地理解，已通过举例说明和实施例较详细地描述了上述发明，但对于本领域的技术人员来说，根据本发明的教导，很明显，可对其作一些变化和修改而不偏离所附权利要求的精神和范围。

[0156] 因此前文仅举例说明了本发明的原理。应理解，本领域的技术人员将能想出文中虽未明确描述或示出但体现本发明原理的多种安排，并包括在本发明的精神和范围内。此

外，本文所述的所有实施例和条件原则上都意在帮助读者理解本发明的原理和本发明人为推动该领域所贡献的理念，而不该认为仅限于这些具体所述的实施例和条件。而且，文中说明本发明的原理、发明点和实施方案及其具体实施例的所有叙述都意在包括其结构及其功能的等代体。此外，意在这些等代体包括目前已知的等代体和将来发展的等代体，即开发出来起相同作用的任何单元，不论结构如何。因此无意将本发明的范围限于本文所示和所述的典型实施方案。相反，本发明的范围和精神都体现在所附权利要求中。

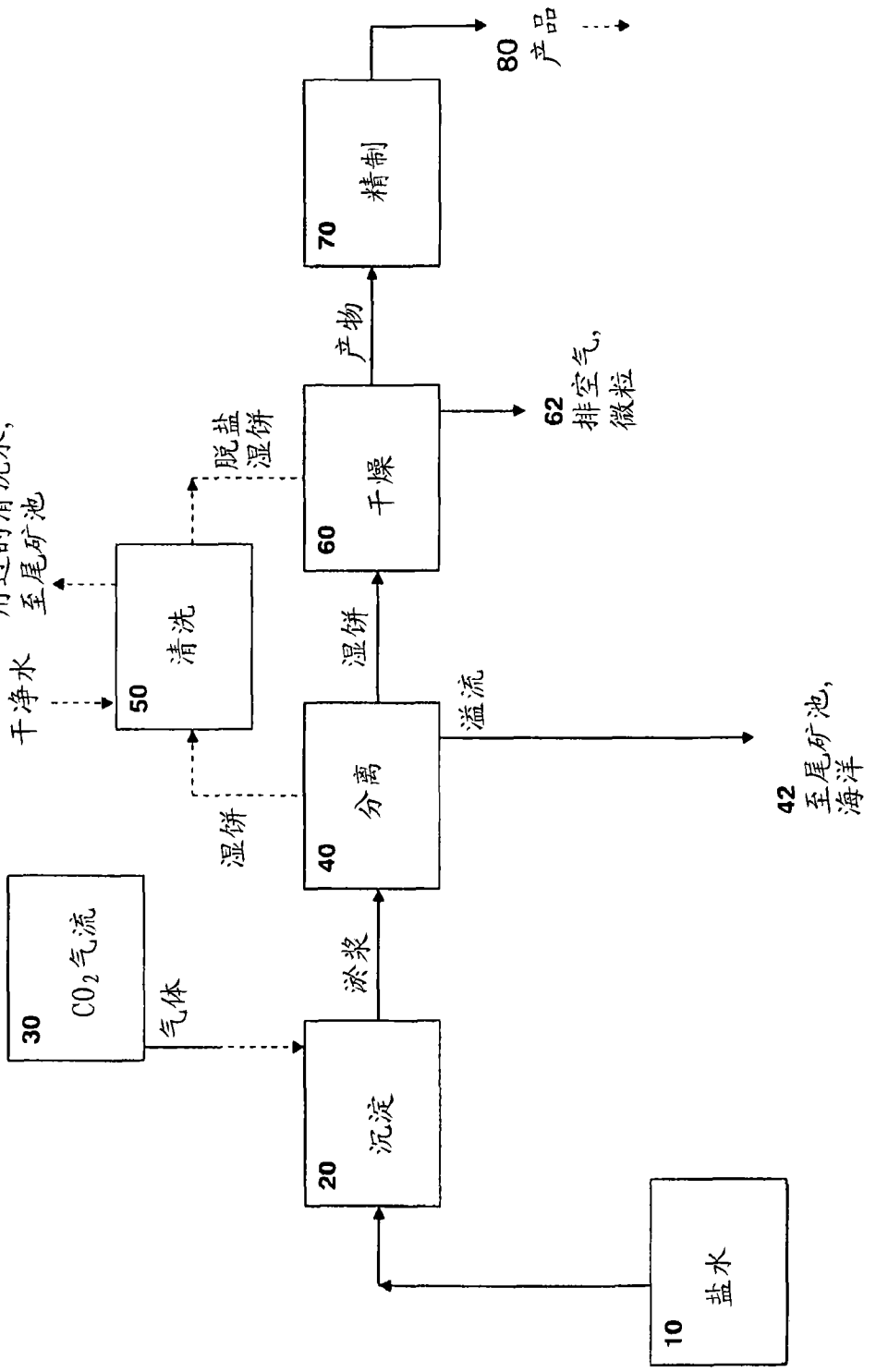

10
盐水
20
沉淀
30
CO_2气流
气体
淤浆
40
分离
湿饼
溢流
42
至尾矿池，
海洋
50
清洗
干净水
用过的清洗水，
至尾矿池
脱盐
湿饼
60
干燥
湿饼
62
排空气，
微粒
产物
70
精制
80
产品

图 1

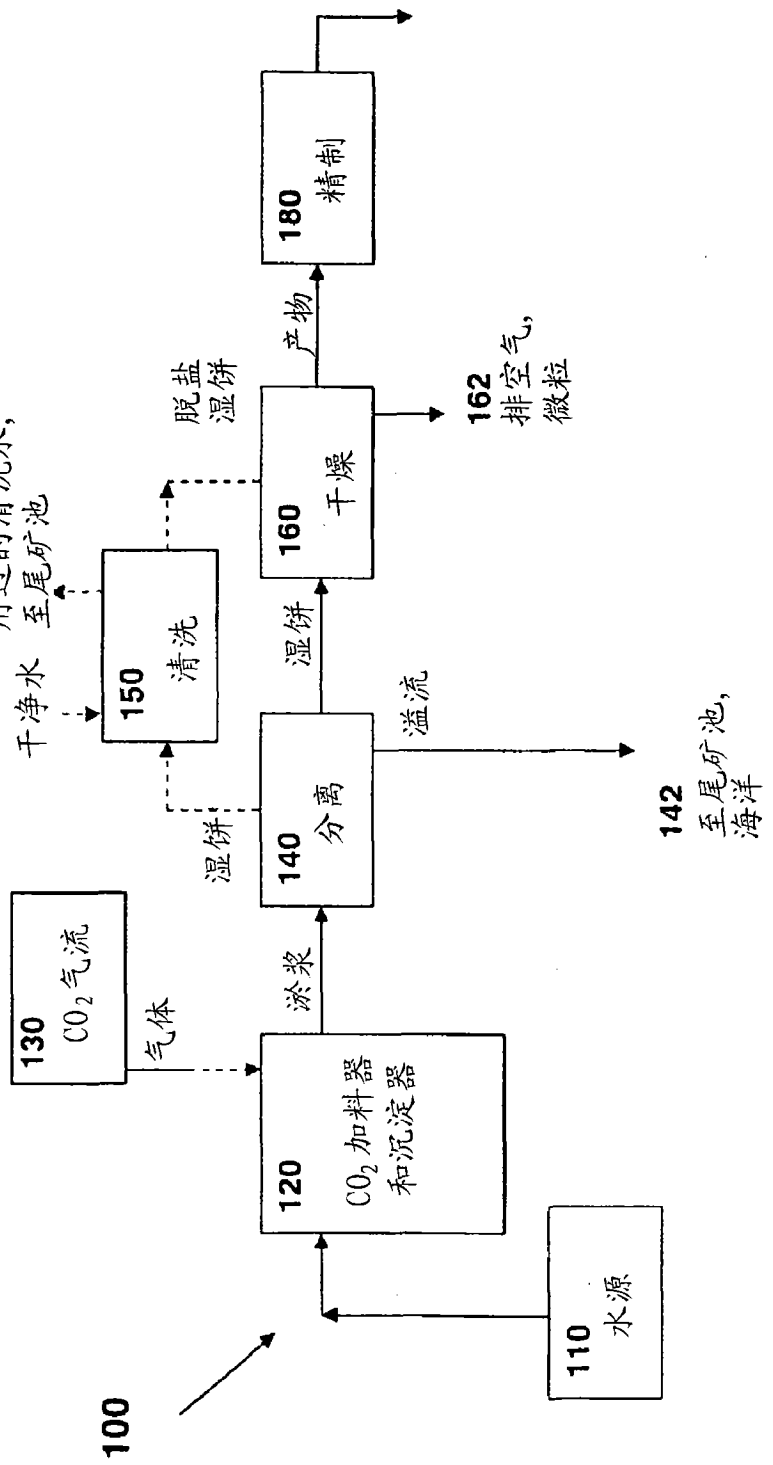

100
110
水源
120
CO_2 加料器和沉淀器
130
CO_2 气流
气体
淤浆
140
分离
湿饼
湿饼
溢流
142
至尾矿池，海洋
150
清洗
干净水
用过的清洗水，至尾矿池
160
干燥
脱盐湿饼
产物
162
排空气，微粒
180
精制

图 2

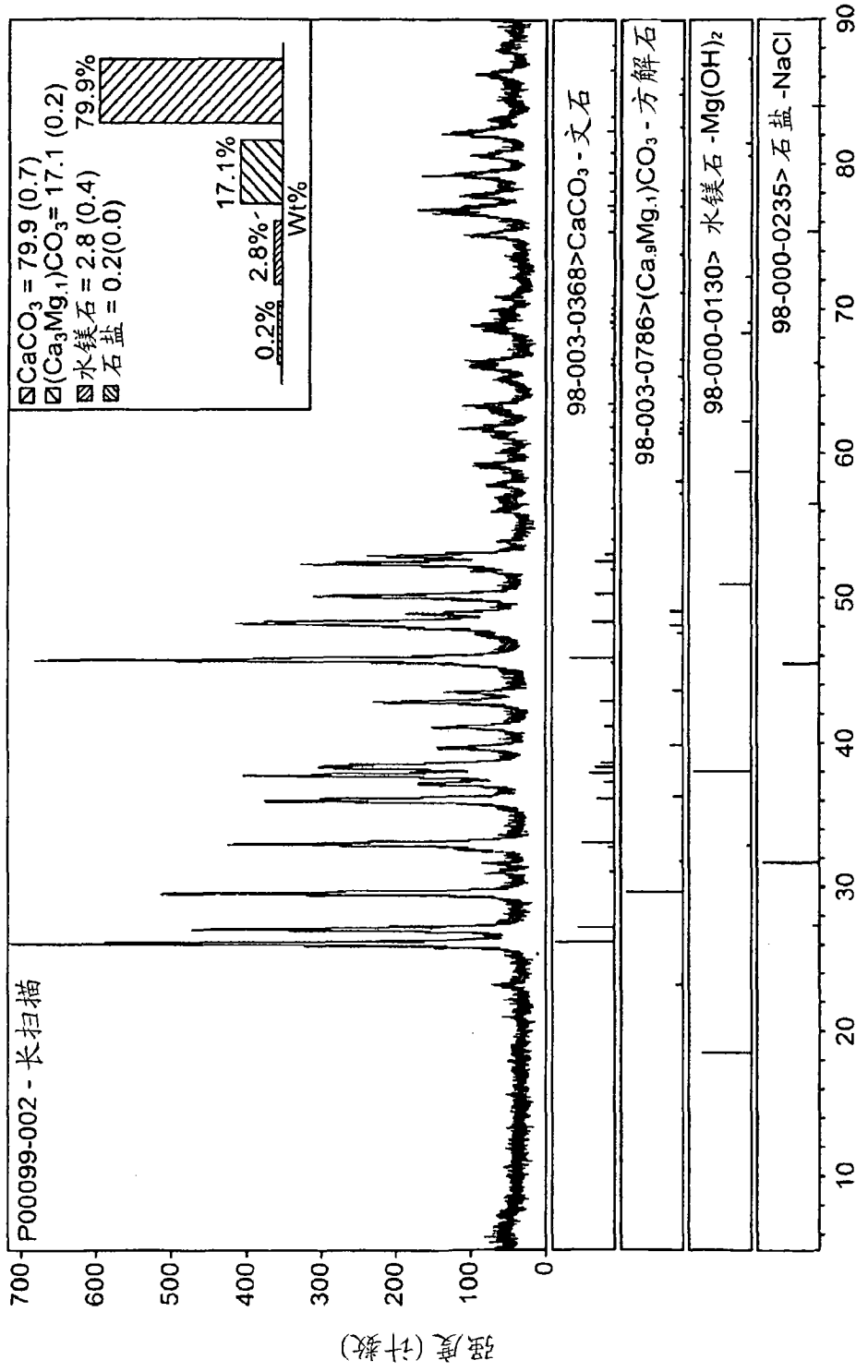

P00099-002 - 长扫描
CaCO3 = 79.9 (0.7)
(Ca3Mg.1)CO3= 17.1 (0.2)
水镁石 = 2.8 (0.4)
石盐 = 0.2(0.0)
79.9%
17.1%
2.8%
0.2%
Wt%
98-003-0368>CaCO3 - 文石
98-003-0786>(Ca.9Mg.1)CO3 - 方解石
98-000-0130> 水镁石 -Mg(OH)2
98-000-0235> 石盐 -NaCl
强度 (计数)
2θ (°)

图 3

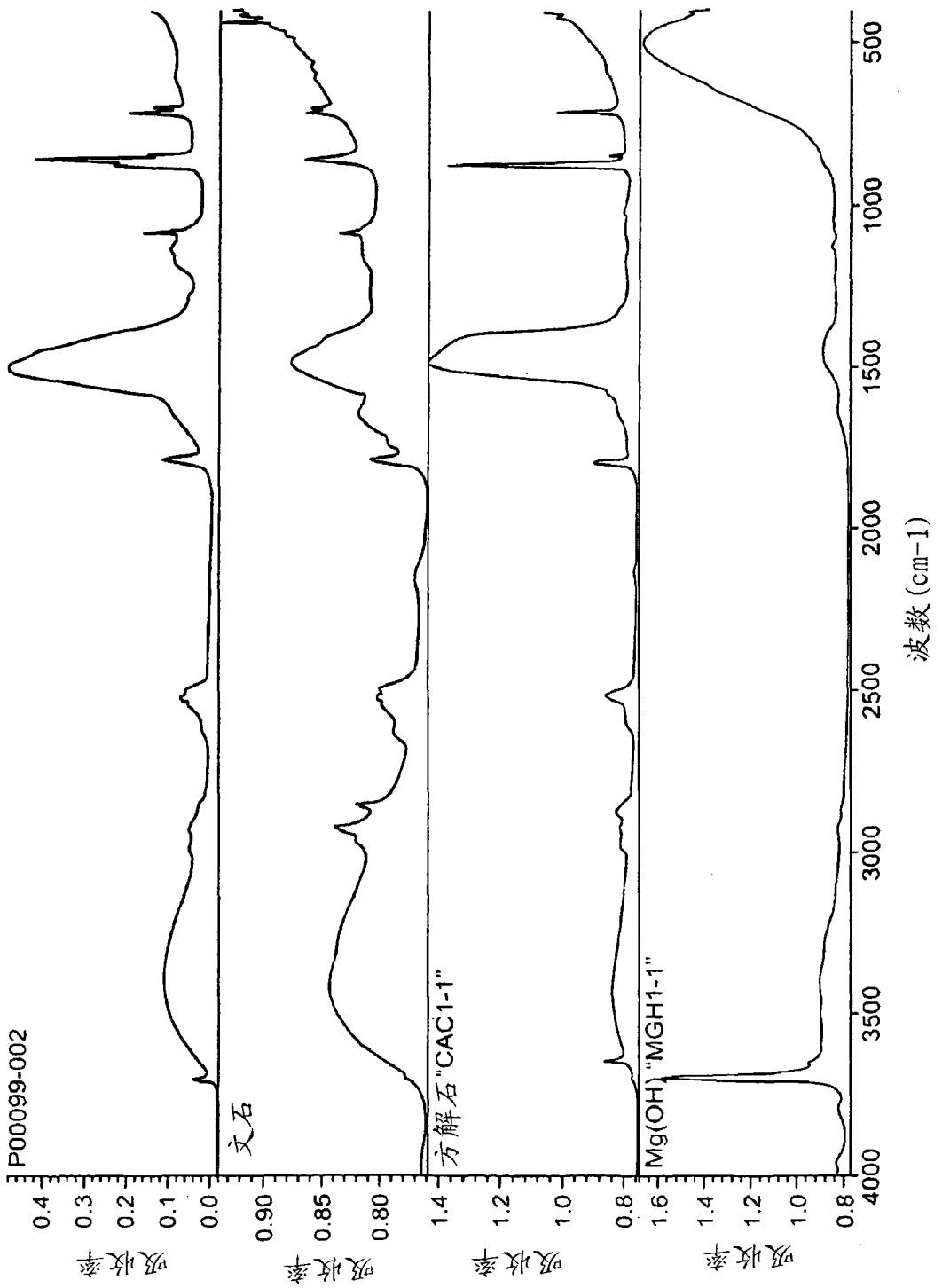

P00099-002
文石
方解石"CAC1-1"
Mg(OH)"MGH1-1"
吸收率
波数(cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

图 4

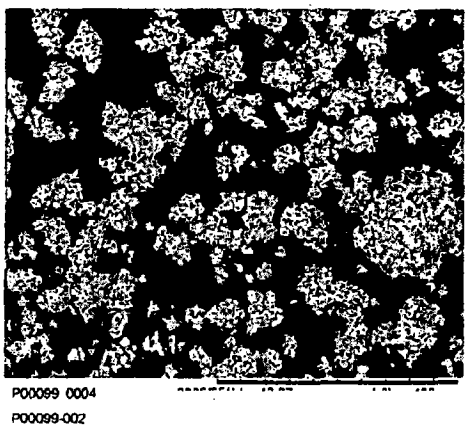


图 5A

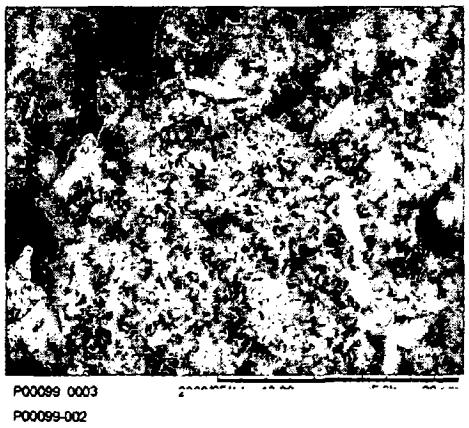


图 5B

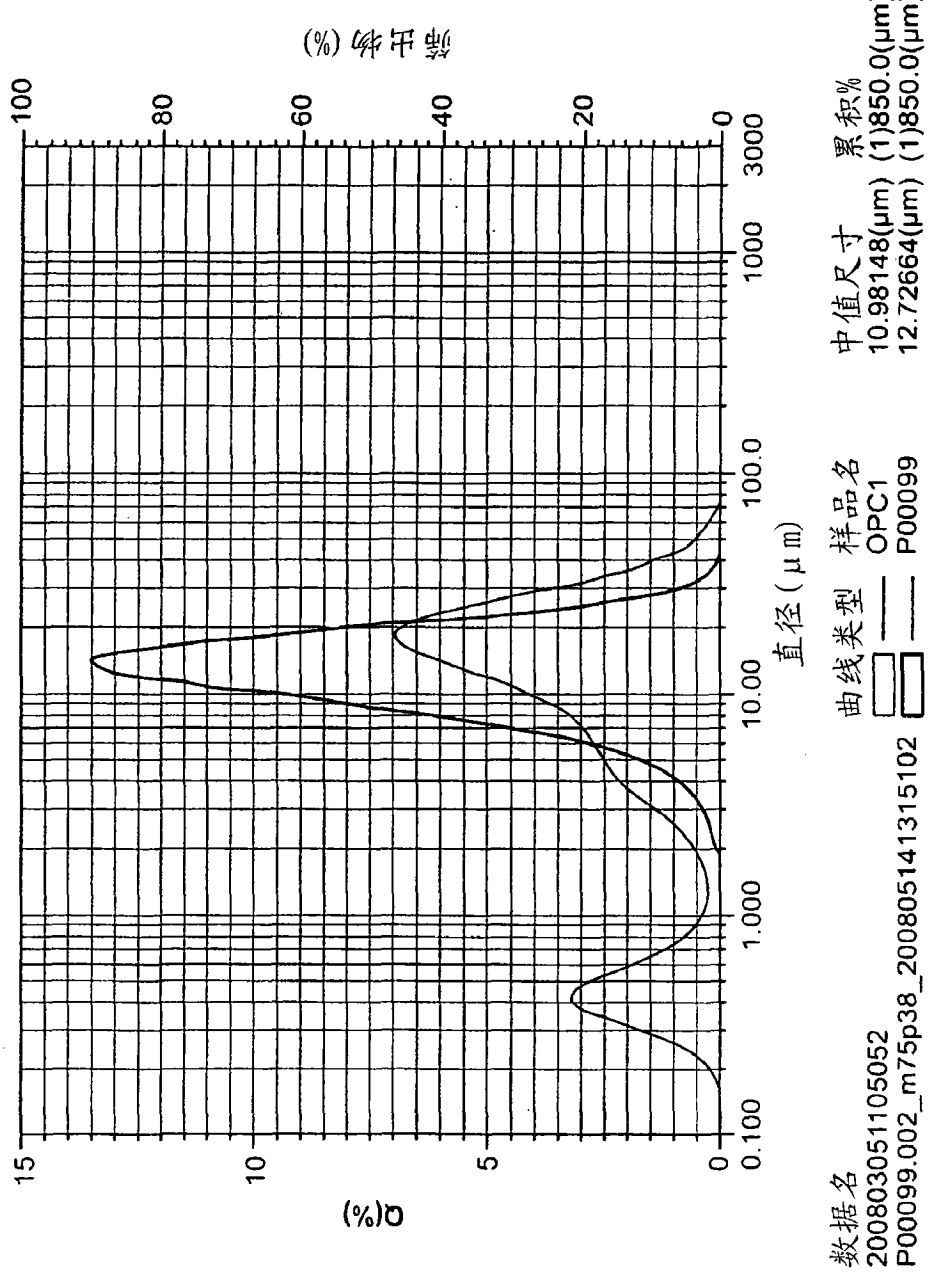

筛出物(%)
100
80
60
40
20
0
3000
1000
100.0
10.00
1.000
0.100
直径(μm)
Q(%)
15
10
5
0
累积%
中值尺寸
样品名
曲线类型
数据名
(1)850.0(μm)
10.98148(μm)
OPC1
2008030511105052
(1)850.0(μm)
12.72664(μm)
P00099
P00099.002_m75p38_2008051413151102

图 6

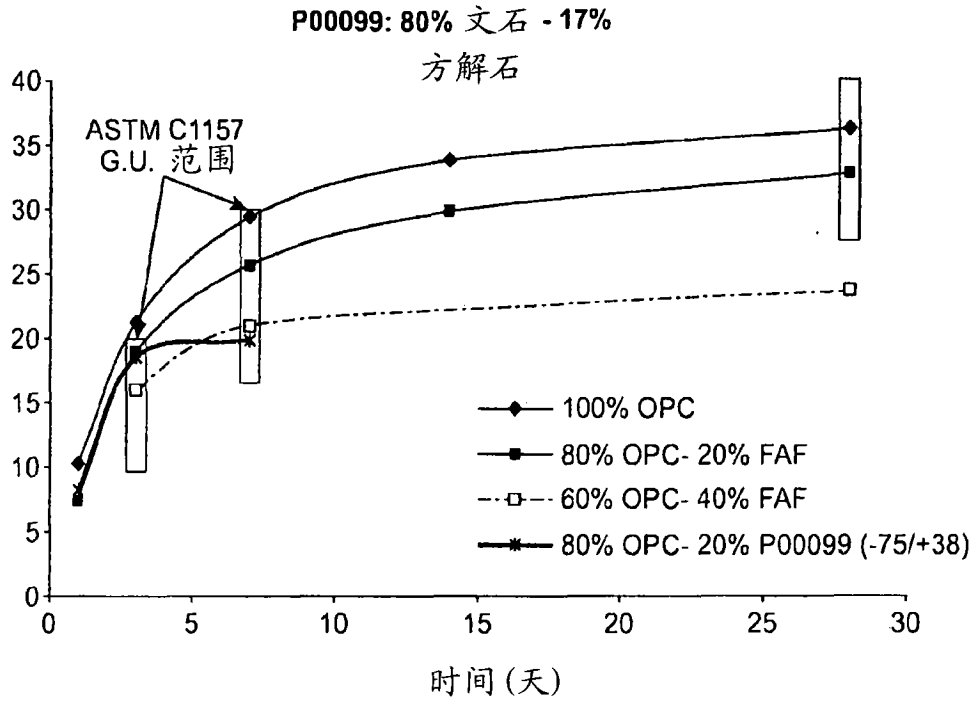

P00099: 80% 文石 - 17%
方解石
ASTM C1157
G.U. 范围
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
30
100% OPC
80% OPC- 20% FAF
60% OPC- 40% FAF
80% OPC- 20% P00099 (-75/+38)
时间 (天)

图 7

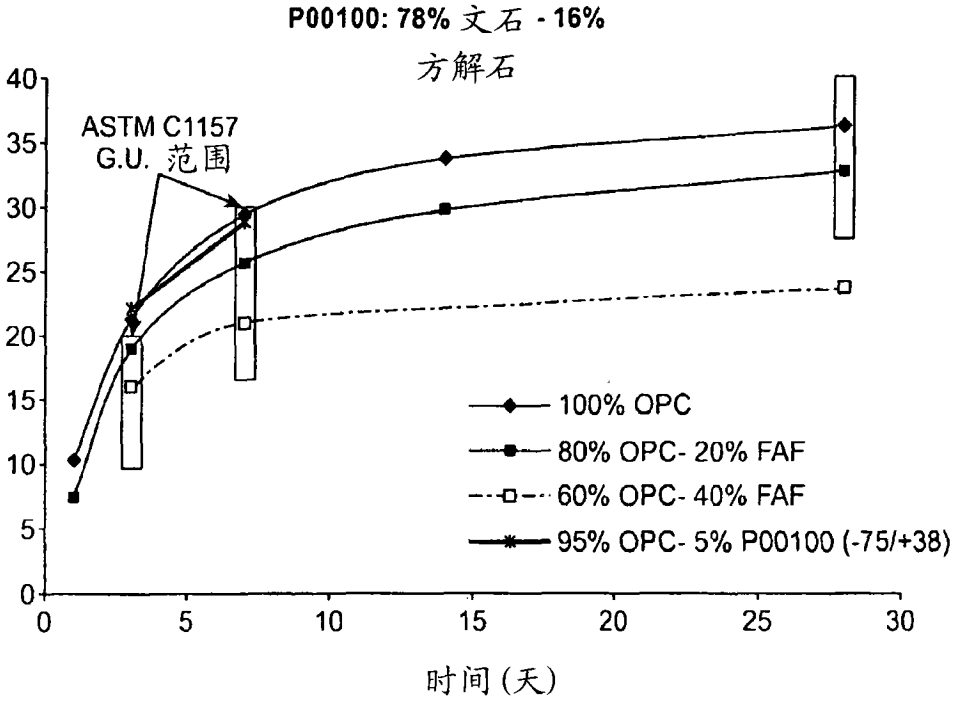

P00100: 78% 文石 - 16%
方解石
ASTM C1157
G.U. 范围
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
30
100% OPC
80% OPC- 20% FAF
60% OPC- 40% FAF
95% OPC- 5% P00100 (-75/+38)
时间 (天)

图 8

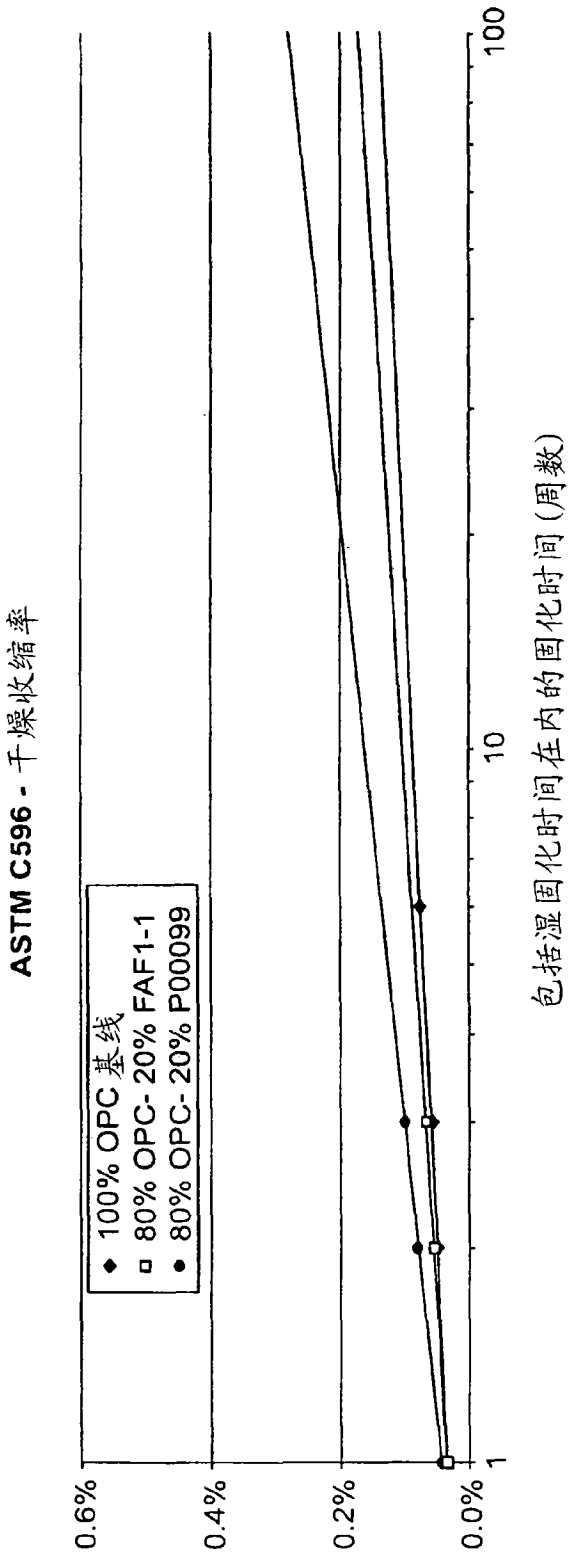

ASTM C596 - 干燥收缩率
100% OPC 基线
80% OPC- 20% FAF1-1
80% OPC- 20% P00099
0.6%
0.4%
0.2%
0.0%
1
10
100
包括湿固化时间在内的固化时间(周数)

图 9