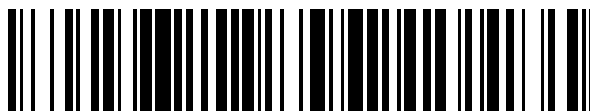


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 843**

51 Int. Cl.:

C04B 9/12

(2006.01)

C04B 28/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01946835 .4**

96 Fecha de presentación: **29.01.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1254083**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.11.2002**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CEMENTOS REACTIVOS DE ÓXIDO DE MAGNESIO.**

30 Prioridad:
27.01.2000 AU PQ527100
01.05.2000 AU PQ718100

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.12.2011

73 Titular/es:
TECECO PTY LTD
497 MAIN ROAD
GLENORCHY, TASMANIA 7010, AU

72 Inventor/es:
HARRISON, Aubry, John, Weston

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 843 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar cementos reactivos de óxido de magnesio

Campo técnico de la invención

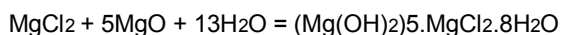
- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición hidráulica que contiene óxido de magnesio (magnesia). En el documento FR-A 890325 se describe un procedimiento para fabricar cemento.

Antecedentes de la invención

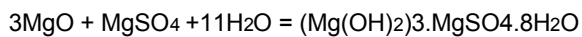
- 10 Se han fabricado previamente varios cementos de magnesia. Si se añade una sal, tal como cloruro o sulfato de magnesio a magnesia reactiva y se deja que la mezcla reaccione se forman oxiclорuros de magnesio hidratos y oxisulfatos de magnesio hidratos que pueden ser muy fuertes pero no son suficientemente hidrófugos y son corrosivos. Aunque hay muchas patentes que describen mejoras para superar estas deficiencias, tales como el uso de fosfatos o de silicatos solubles, en general no son económicas.

Los oxiclорuros de magnesio fueron descubiertos y preparados por Sorel en 1867. Los oxisulfatos de magnesio hidrato fueron descubiertos por Olmer y Delyon en 1934. A los oxiclорuros y oxisulfatos de magnesio se les denomina normalmente cementos Sorel.

- 15 Cuando la magnesia reacciona con cloruro de magnesio para formar oxiclорuros se forman varios compuestos. Las principales fases ligantes hasta ahora encontradas en pastas de cementos endurecidos son $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_5 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_5 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tiene propiedades mecánicas superiores y se forma usando una relación molar de $\text{MgO}:\text{MgCl}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:13$.



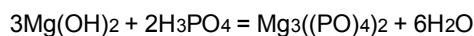
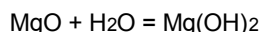
- 20 Si en su lugar se usa sulfato de magnesio se considera que se forman cuatro fases de oxisulfato a temperaturas entre 30 y 120°C; $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_3 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sólo $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_3 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ es estable por debajo de 35°C.



- 25 El zinc, el calcio, el cobre y otros elementos también forman compuestos similares. Los oxiclорuros de magnesio consiguen mayores resistencias a la compresión que los oxisulfatos de magnesio. El principal problema con los cementos Sorel es que los oxiclорuros de magnesio y los oxisulfatos de magnesio tienden a romperse en agua y particularmente en ácidos. También se produce la corrosión del acero reforzado.

- 30 El uso de silicatos solubles tales como el silicato de sodio ha sido descrito como un medio de mejorar la resistencia al agua de cementos tipo Sorel. Sin embargo, estos cementos son de poco uso práctico debido al elevado coste de los silicatos solubles.

La magnesia reacciona con fosfatos solubles para precipitar casi totalmente el fosfato de magnesio insoluble.



- 35 También se ha defendido el uso de fosfatos como un medio de mejorar la resistencia al agua de cementos tipo Sorel. Tales cementos, aunque están descritos en la bibliografía, son caros debido a la escasez de depósitos económicos de fosfatos y como resultado su uso extendido está limitado.

- 40 Se ha usado una gama de cementos basados en fosfato de magnesio, que incluyen fosfato de magnesio y amonio, el cual se piensa que se forma por una reacción ácido-base entre magnesia y di-hidrógeno fosfato de amonio. Esto da lugar a la formación inicial de un gel seguido por la cristalización en un fosfato insoluble, principalmente fosfato de amonio y magnesio hexahidrato, $[\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. El óxido de magnesio usado en este sistema se produce calcinando a mayores temperaturas y en la industria se dice que es "muerto quemado" y no es tan reactivo como la magnesia fabricada a menores temperaturas. También se usa un retardador del fraguado, típicamente bórax o ácido bórico, para obtener un tiempo de fraguado manejable.



- 45 El cemento de magnesio-cromo con alto contenido de cal encuentra uso en materiales refractarios. El cemento está basado en magnesia más cromato – cromita de calcio, un mineral complejo producido por la combinación de cal con óxido de cromo (Cr_2O_3) en un ambiente oxidante. Normalmente, la hidratación se realiza con una disolución acuosa de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) al 30% con un porcentaje en peso del cemento del 8%. Los productos son complejos. Así como en hidratos también consisten en carbonatos, los cuales se forman por los efectos de la carbonatación. Los productos típicos formados pueden incluir brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, varios oxiclорuros de magnesio
- 50

[(Mg(OH)₂)X.MgCl₂.YH₂O], cromato de calcio dihidrato (CaCrO₄.2H₂O), monocromita de calcio (CaCr₂O₄), portlandita [Ca(OH)₂], carbonato secundario de magnesio (MgCO₃), carbonato secundario de calcio (CaCO₃) y carbonatos mixtos de calcio y magnesio [(Ca,Mg)CO₃].

- 5 Otros compuestos de cemento de magnesia conocidos incluyen hidroxi-cloruros y sulfatos tales como Mg(OH)₂.MgCl₂.8H₂O, hidroxi-carbonatos [Mg₅(OH)₂(CO)₄.4H₂O] e hidroxi-cloro-carbonatos [por ejemplo, Mg₂OHClCO₃.3H₂O] así como hidromagnesita y magnesia.

La brucita [Mg(OH)₂] sola no ha encontrado previamente mucho uso comercial como cemento principalmente porque la velocidad de fraguado es demasiado lenta.

Sumario de la invención

- 10 La invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de cemento hidráulico que incluye el mezclado de óxido de magnesio reactivo con uno o más cementos hidráulicos, en el que el óxido de magnesio reactivo se mezcla en una concentración de al menos 5% en peso de los componentes de cemento hidráulico excluyendo la puzolana y el óxido de magnesio reactivo se ha preparado calcinándolo separadamente de los otros componentes de cemento hidráulico a una temperatura de menos que 750°C y moliéndolo antes del mezclado hasta un tamaño de partícula con más que el 95% de las partículas de menos que 120 micrómetros, en el que dicho óxido de magnesio reactivo en la composición se hidrata para formar brucita como ligante en la matriz de cemento hidráulico.

- 20 Los cementos hidráulicos pueden incluir cualquier cemento hidráulico que incluya cementos tipo Portland, cementos tipo aluminato de calcio, cementos de alinita, cementos de belinita, cementos de belita, cementos hidrogranates y cementos ferrari así como otros cementos de magnesio tales como los cementos Sorel. Las puzolanas (que incluyen residuos) y las cargas no se consideran componentes de cemento hidráulico en esta memoria descriptiva. Los cementos Sorel incluyen agua en su composición y por lo tanto se consideran cementos hidráulicos.

Preferiblemente, la composición preparada incluye además al menos 10% de una puzolana.

- 25 Preferiblemente, la composición preparada de cemento hidráulico incluye minerales molidos tipo clínker de cemento Portland.

Descripción detallada de la invención

- 30 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar composiciones de cemento que contienen proporciones sustanciales de magnesia reactiva que se hidrata para formar brucita la cual es un componente útil del cemento. Las composiciones preparadas contienen en general, pero no siempre, una alta proporción de puzolanas, muchas de las cuales son residuos tales como cenizas volantes.

- 35 El procedimiento incluye el mezclado de magnesia reactiva con cementos hidráulicos, preferiblemente cementos Portland pero también otros cementos que incluyen otros cementos de magnesio y/o el uso de varios aceleradores como un medio de mejorar los tiempos de fraguado y endurecimiento y la resistencia inicial. Tanto el mezclado con otros cementos como el uso de aceleradores pueden usarse independientemente como estrategias de formulación, o algunas veces combinadas para hacer a la brucita útil como ligante en una matriz de cemento.

Cuando otros cementos comercialmente útiles se mezclan con magnesia reactiva en las formulaciones preparadas según esta invención también se mejora la resistencia final. La magnesia proporciona a su vez una matriz virtualmente insoluble de alto pH en la cual la mayor parte de los otros cementos son estables y proporciona un grado de protección en disoluciones normalmente agresivas tales como las de sulfatos.

- 40 Se ha descubierto que el mezclado de magnesia reactiva (MgO) con clínker de cemento Portland molido o, más específicamente, productos minerales molidos procedentes de la calcinación de mezclas de caliza y arcillas u otras fuentes de calcio, sílice y aluminio usadas en la fabricación de cemento Portland, tales como silicato dicálcico [Ca₃SiO₅ o alita (hatruita en la naturaleza)], silicato tricálcico [Ca₂SiO₄ o belita (larnita en la naturaleza), aluminato de tricalcio [Ca₃Al₂O₆, ferritas [por ejemplo, Ca₃(Fe,Al)O₆] e Ca(OH)₂ exento de cal en una mezcla (tal como cemento Portland) o individualmente, es una buena estrategia para mejorar la velocidad de ganancia de resistencia y la resistencia final de cementos basados en magnesia reactiva como ligante mineral.

- 50 Aunque virtualmente puede usarse cualquier proporción efectivamente, se ha observado que incluso a una relación muy alta de 80 - 98 % de una puzolana, tal como las cenizas volantes, con 2 - 20% de magnesia reactiva y clínker de cemento Portland molido endurece bien. La relación en peso de óxido de magnesio y clínker Portland molido puede variar dependiendo de la velocidad de ganancia de resistencia y de la resistencia final requerida o deseada sostenidamente. Típicamente, la relación de magnesia reactiva a clínker Portland molido está en el intervalo 1:3 a 2:1. Mayores proporciones del componente magnesia - Portland dan lugar a tiempos de fraguado más rápidos, particularmente cuando la relación de cemento Portland a magnesia reactiva es también mayor.

La adición de puzolanas no es necesaria cuando se produce un cemento resistente mezclando meramente minerales clinker de cemento Portland y magnesia reactiva. Sin embargo, son útiles ya que tienen propiedades de cemento, mucho más frecuentemente solo cuando están activadas, pero algunas veces, dependiendo de su composición, sin activación. También sirven para enmascarar los tiempos de fraguado más lentos del componente magnesia, impidiendo defectos estructurales y, si también son residuos, reducen los costes.

El uso de aceleradores es tanto una técnica adicional como alternativa para mejorar los tiempos iniciales de fraguado y endurecimiento. Si se usan aceleradores, tales como el sulfato ferroso, ya con mezclas de magnesia reactiva y puzolanas solas (una técnica alternativa) o también con otros componentes del cemento (una técnica adicional) se añaden sólo en una proporción pequeña (menos que 20% de la proporción de MgO).

Una realización particular de la estrategia de mezclar magnesia con minerales tipo clinker Portland se hizo con las siguientes proporciones que lograron altas resistencias del orden de 12-20 MPa después de precurar durante 48 horas seguido por tratamiento a 55°C durante 48 horas y a continuación curado adicional durante un período de tres semanas.

La composición se fabricó mezclando como polvos secos 600 g (94% en peso) de cenizas volantes de la central eléctrica de Gladstone Australia, 30 g (4,67 % en peso) de magnesia reactiva molida hasta que el 95% pasó por el tamiz de 45 micrómetros y el 100% pasó por el de 125 micrómetros (marca comercial XLM y de Causmag en Australia) y 12 g (1,87 % en peso) de clinker molido de cemento Portland, molido hasta que el 100% tuvo un tamaño de partícula menor que 125 micrómetros, de Australian Cement en Railton, Tasmania. Se añadió agua para obtener una pasta rígida y a continuación ésta se hizo vibrar en moldes. Después de aproximadamente seis semanas la muestra alcanzó una resistencia que se aproximaba a 20 MPa y fue resistente a los sulfatos y otras disoluciones agresivas para el cemento Portland.

Los cementos Portland que contienen óxido de magnesio son actualmente denominados "defectuosos" y se evita el uso de calizas que contienen magnesio para fabricar cementos Portland. La razón es porque cuando la magnesita o la dolomita, presentes como "impurezas" contenidas en la caliza, se apagan a altas temperaturas durante la fabricación de cemento Portland, se produce un óxido muy inerte denominado "magnesia muerto quemado" el cual se hidrata mucho después de los otros componentes del cemento cuando se añade agua.

La magnesita ($MgCO_3$) comienza a descomponerse al óxido a temperaturas y presiones sustancialmente más bajas que la caliza ($CaCO_3$). Esto es verdad en mezclas de caliza y magnesita así como para el mineral dolomita el cual contiene tanto magnesio como calcio, como carbonatos.

Reacción	Nº atómico del metal	Entalpía ΔH° (Kcal)	Entropía ΔG° (kcal)	T($P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$)
$MgCO_3 = MgO + CO_2$	12	28	16	540°C
$CaCO_3 = CaO + CO_2$	20	42	31	900°C

El cemento Portland se fabrica típicamente entre 1450°C y 1500°C. A estas temperaturas cualquier contenido de carbonato de magnesio se torna inerte debido a la formación de grandes cristales más definidos con menos área específica y menor porosidad que a menores temperaturas. La magnesia producida de esta manera, denominada "muerto quemada", es inerte y se hidrata muy lentamente – usualmente mucho después de que los otros componentes de un cemento, tal como el cemento Portland, se hayan hidratado. Como resultado, se introducen tensiones que dan lugar a lo que con frecuencia se denomina cemento defectuoso. Debido a esto, los óxidos de magnesio han sido condenados durante muchos años en el cemento Portland. La magnesia inerte tampoco es adecuada para usar en la presente invención.

La clave para el éxito de la mezcla de magnesia y los otros cementos, y en particular los cementos tipo Portland, es que las velocidades de hidratación de todos los componentes del cemento tienen que igualarse. Con el fin de conseguir esto, el componente magnesia tiene que calcinarse separadamente a menores temperaturas y en condiciones que sean adecuadas para la fabricación de magnesia reactiva, molerse hasta un tamaño fino que depende de la reactividad requerida y, sólo entonces, mezclarse con los otros componentes del cemento, puzolanas o ambos.

La magnesia adecuada tiene que haber sido calcinada a bajas temperaturas (menos que 750°C) y molido hasta que más que el 95% pase por el tamiz de 120 micrómetros. En general, cuanto menor es la temperatura de calcinación y más fino es el grano, más reactiva es la magnesia y más rápido se hidrata. La magnesia calcinada a 650 °C que pasa por el tamiz de 45 micrómetros o menor es mejor.

Un ensayo de reactividad es el ensayo del ácido cítrico y usando este método la magnesia calcinada a baja temperatura molida hasta que el 95% pasa por el tamiz de 45 micrómetros pasa en aproximadamente 10 segundos, método que usa 0,5 g de benzoato de sodio, 28 g de ácido cítrico monohidrato y 1 g de fenolftaleína disueltos en agua y diluidos a 1 litro.

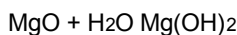
Si las anteriores pequeñas cantidades de benzoato de sodio y fenofaleína no se disuelven también debe usarse una pequeña cantidad de alcoholes metilados. La disolución preparada se observa fijamente en un baño de agua a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

- 5 El método de ensayo consiste en pesar en primer lugar una muestra de 2,00 g de magnesia en un vidrio de reloj. A continuación, se pipetea 100 mL de la disolución preparada en un vaso de precipitados seco de forma alta de 250 mL. Se añaden 2,00 g de muestra en polvo previamente pesada y se agita (preferiblemente con un agitador magnético) inmediatamente. Se registra el tiempo en segundos que la disolución agitada se torna rosa.

- 10 La reactividad y las velocidades de hidratación de cementos hidráulicos, y en particular de productos tipo clínker Portland, magnesia y cal, están afectadas por la temperatura y las condiciones de calcinación así como por la porosidad, la textura y el tamaño del artículo de los componentes entremezclados, tales como puzolanas, que incluyen cenizas volantes, y por lo tanto pueden ajustarse técnicamente para que sean iguales variando principalmente las temperaturas de enfriamiento y los tamaños de molienda.

Es importante que los cambios de volumen sean aproximadamente neutros para impedir que se produzcan defectos estructurales durante el fraguado y los cambios de volumen están relacionados con la reactividad.

- 15 Considérense los cambios de volumen que se producen cuando la magnesia se hidrata:



$$112 + 18,0 = 243 \text{ volúmenes molares.}$$

- 20 Si esta reacción es lenta, como en el caso de la magnesia “muerta-quemada” producida como resultado de la calcinación a alta temperatura, se produce después de que toda el agua libre para mezcla haya sido tomada por los otros minerales de cemento para su hidratación. Por ejemplo, durante la fabricación de clínkers Portland molidos, los minerales producidos son alita y belita. La alita se hidrata más rápidamente que la belita. Sin embargo, la hidratación transcurre mucho más rápidamente con ambos que, por ejemplo, para el componente magnesia “muerto-quemado” presente como impureza contenida en la piedra caliza. Toda la humedad libre se usa antes de que pueda finalizar la hidratación de la magnesia y entonces para que la reacción transcurra la masa tiene que absorber humedad en un
- 25 cantidad mayor que el agua de mezcla original dando lugar a un aumento del volumen neto de $24,3 - 11,2 = 13,1$ volúmenes molares: de ahí que se produzcan grietas y el mal nombre que ha obtenido la magnesia contenida como impureza en los clínkers Portland molidos.

- 30 Si después del proceso de calcinación requerido para la fabricación de la mayoría de los cementos, tales como el cemento Portland, se añade magnesia finamente molida, que es muy reactiva, se producen las mismas reacciones de hidratación pero mucho más rápidamente. Como resultado la humedad se absorbe más rápidamente y principalmente de agua de la mezcla y no hay ninguna absorción neta de humedad que no estuviera contenida en la mezcla original. En términos de volúmenes molares de la ecuación anterior, $\text{MgO} (11.2) + \text{H}_2\text{O} (18.0) = \text{Mg}(\text{OH})_2 (24.3)$, el volumen de los reaccionantes es más que los productos en aproximadamente 4,9 volúmenes molares, y esta pequeña cantidad es tomada del agua de los poros.

- 35 Con la composición preparada según la presente invención, es deseable mantener un ambiente húmedo particularmente después de las primeras horas y se ha determinado que se producen aproximadamente cambios neutros de volumen si este es el caso, dando lugar a escasas tensiones, o ninguna, que tengan que acomodarse.

- 40 La hidratación de la magnesia reactiva añadida durante las etapas finales de mezclado o molienda de la fabricación de un cemento es suficientemente rápida para permitir la mayor parte de los ajustes de volumen que tengan que producirse antes de que se consiga la resistencia de contención mediante los otros componentes del cemento impidiendo que se desarrollen tensiones que causen defectos estructurales.

Cuando el componente magnesia de los cementos preparados según esta invención se hidrata, se forma brucita la cual es muy insoluble ($K_{sp} 1,8 \times 10^{-11}$, equivalente a 0,018 g/litro) y bloquea el acceso del agua para que continúe la hidratación.

- 45 La adición de puzolanas, tales como cenizas volantes, tiende a reducir la cantidad de brucita que se necesita formar para que se desarrolle la resistencia a largo plazo y niega el efecto de bloqueo del frente de reacción de brucita que avanza así como absorbe diminutos cambios de volumen (si los hay) y actúa como un microagregado a escala microscópica.

- 50 Las puzolanas, que incluyen puzolanas naturales y puzolanas artificiales tales como cenizas volantes y otros residuos, también reaccionan con el componente cal libre incluido en los productos de clínker de cemento Portland y formado como resultado de la hidratación de silicatos de calcio para producir más silicatos de calcio que también se hidratan y ligan adicionalmente los componentes del cemento.

La interacción superficial entre partículas también da lugar a enlaces químicos así como físicos entre los granos finos de puzolana en sí mismos. Esto es principalmente debido a las reacciones de hidratación pero también a

reacciones superficiales de hidrólisis y geopoliméricas, particularmente si está presente un álcali tal como el proporcionado por la fase portlandita más soluble (la portlandita o carbonato de calcio tiene una K_{sp} de $5,5 \times 10^{-6}$ o una solubilidad de 1,37 g/litro) del cemento Portland.

- 5 Estas reacciones se producen posteriormente durante el endurecimiento de los cementos descritos mediante esta memoria descriptiva ya que los álcalis más solubles se concentran cuando los otros componentes del cemento, tales como el silicato de calcio y la magnesia, se hidratan y agotan el agua de la mezcla.

Los granos de puzolana también proporcionan sitios de nucleación para la hidratación de los otros componentes del cemento.

- 10 En esta memoria descriptiva, el término puzolana se usa para describir materiales que contienen silicio y aluminio que reaccionan con o son activados por un álcali, y en presencia de agua forman compuestos estables de silicio y aluminio.

Hay dos clases básicas de residuos y ambas pueden usarse efectivamente con el procedimiento de la presente invención.

- 15 Los residuos que son puzolanas y que contribuyen a la resistencia dada en el largo plazo o en períodos más cortos si es acelerada por agentes aceleradores también descritos o calentando preferiblemente en un ambiente húmedo. Ejemplos son residuos producidos por la agricultura y la industria minera en cantidades crecientes tales como cenizas volantes reactivas, residuos de combustión, escoria de mineral de hierro y otros residuos de la industria de producción de metales así como sílice de combustión, ladrillos molidos y cenizas de lodos de alcantarillado.

- 20 Los residuos pasivos, desde un punto de vista químico, no toman parte en la formación de un cemento e incluyen, serrín, cáscaras de arroz no quemadas, algunos residuos de minas, residuos de extracción de minerales, etc., y virtualmente todos pueden usarse como cargas. Puede añadirse una alta proporción sin pérdida de resistencia y aumenta la resistencia a la abrasión (y en muchos casos la trabajabilidad). Si son lo bastante finas actúan como microagregados y con frecuencia dan lugar a una mayor resistencia.

- 25 De los residuos puzolánicos disponibles en cantidad y baratos las cenizas volantes son económicamente los más importantes y se ha encontrado que se fabrica un cemento ligeramente mejor cuando se combinan con magnesia que con escoria vitrificada molida de material de hierro y las razones de esto podrían ser que el tratamiento térmico ha sido más apropiado y que la relación de silicio a alúmina está más próxima a las proporciones ideales.

- 30 Se ha encontrado que la bauxita o el ladrillo molido aumentan la resistencia cuando se añaden a mezclas de magnesia y de cenizas volantes. Como las mezclas de magnesia y sílice de combustión apenas muestran resistencia pero las mezclas de magnesia, sílice de combustión y bauxita incrementan la reactividad debido a que la inclusión de bauxita es probablemente una función de la adición de alúmina, pero esto no ha sido probado ya que también puede ser debido a un efecto de la concentración.

También se ha encontrado que es posible incluir grandes cantidades de residuos que contienen alúmina tales como "barro rojo" el cual es un residuo de la industria del aluminio.

- 35 Los mejores resultados con el "barro rojo" se han obtenido cuando también se añade sulfato ferroso en pequeñas cantidades (1-20% de la proporción de MgO). Puesto que el barro rojo contiene compuestos solubles de sodio, particularmente carbonato de sodio, se produce sulfato de sodio y podría recuperarse efectivamente. Los carbonatos permanecen como siderita, o alternativamente se combinan con el magnesio formando magnesita e hidromagnesita.

- 40 La bauxita también puede usarse como fuente de alúmina dependiendo del contenido de alúmina del residuo primario y está disponible en grandes cantidades a bajo coste. La bauxita consiste principalmente en gibsita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), boehmita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), y diásporo, la cual tiene la misma composición que la boehmita pero es más densa y más dura.

- 45 La ceniza de lodos de alcantarillado, además de ser una fuente de alúmina y de sílice reactiva y, por lo tanto, una puzolana, es una rica fuente de fosfatos solubles. Los fosfatos reaccionan fácilmente con magnesia formando la mayor parte de los fosfatos insolubles estables que tienen buenas propiedades ligantes.

El residuo de quemar residuos orgánicos, tales como cáscaras de arroz, también es reactivo y puede contener cantidades ideales de sílice y alúmina.

- 50 La adición de yeso, piedra caliza y otros aditivos normalmente usados en el cemento Portland es usualmente innecesaria. Puesto que el yeso no parece ser perjudicial e incluso puede tener una pequeña ventaja como regulador del fraguado del componente cemento Portland, acelerador para el componente óxido de magnesio y agente de floculación, el cemento Portland comercial que contiene un pequeño porcentaje de yeso molido puede usarse como alternativa a los materiales puros de clínker Portland molido en virtualmente cualquier relación.

La adición de piedra caliza reactiva, con frecuencia añadida al clínker Portland con el cual tiene algunas reacciones, tiene poco o ningún efecto sobre el componente de magnesia reactiva y esto es una ventaja ya que permite el uso

de magnesita impura para la fabricación de magnesita reactiva para usar siguiendo esta invención. A las bajas temperaturas usadas para producir magnesita reactiva y particularmente con el uso de fundentes tales como fluoruro o cloruro de sodio, la piedra caliza no reacciona y permanece sin apagar e inerte con respecto a la magnesita, actuando meramente como una carga.

5 La mayoría de las fuentes de magnesita contienen pequeñas cantidades de calcio y normalmente a las temperaturas a las cuales se calcina la magnesita reactiva (550 - 750°C) el calcio permanece como carbonato de calcio el cual no interfiere con el fraguado de cementos que contienen una alta proporción de magnesita reactiva descritos en esta invención.

10 La descomposición diferencial de magnesita y dolomita calcárea puede tener una ventaja económica, particularmente si se añaden fundentes tales como cloruro o fluoruro de sodio. Tanto la magnesita como la dolomita calcáreas pueden apagarse a temperaturas insuficientes para deshacer el carbonato de calcio para hacer una mezcla adecuada de magnesita y carbonato de calcio para la fabricación de los cementos descritos en esta invención

15 La magnesita reactiva añadida durante las etapas finales de fabricación de otros cementos, tales como cementos de aluminato de calcio, cementos de escorias, cementos Sorel y cementos geopoliméricos, etc., también puede ser una ventaja.

Como con el cemento Portland, la clave es igualar las velocidades de hidratación y para hacer esto se requiere magnesita reactiva.

Hay tres clases principales de aceleradores que pueden usarse en el procedimiento de la presente invención:

1. Compuestos químicos alcalinos que movilicen la sílice y la alúmina.
- 20 2. Ácidos y sales de ácidos.
3. Aceleradores orgánicos.

Los compuestos químicos alcalinos que aceleran el fraguado del cemento Portland incluyen compuestos químicos tales como hidróxidos, carbonatos, formiatos, aluminatos y silicatos de metales alcalinos y alcalino-térreos.

25 Pequeñas dosis de aceleradores alcalinos funcionan con el procedimiento de la presente invención. Si en la mezcla se incluye cemento Portland, ayudan a la formación no sólo de aluminatos de calcio sino también de silicatos de calcio movilizando la sílice y la alúmina, ambas de las cuales son mucho más solubles en un ambiente alcalino.

Algunos de los aceleradores alcalinos que se han ensayado son listados a continuación en orden de efectividad.

Acelerador	Efectividad (1-10)
Aluminato de sodio	8
Silicato de sodio	8
Carbonato de sodio	7
Hidróxido de sodio	2

30 Los más efectivos de este grupo son el silicato de sodio y el aluminato de sodio, y de éstos se sabe que el silicato de sodio es un acelerador de reacciones geopoliméricas.

Otro grupo de aceleradores son los ácidos y en particular las sales solubles de ácidos y en general tanto el catión como el anión contribuyen al efecto global facilitando la disolución de la magnesita y la cal. Aunque se acelera el fraguado inicial, en general se reduce la resistencia a largo plazo.

35 Según Rodney M. Edmeades y Peter C. Hewlett, los aniones que provocan una aceleración significativa con cementos Portland son los haluros, los nitratos, los nitritos, los formiatos, los tiosulfatos y los tiocianatos. Su actividad también parece depender del cation asociado y la investigación ha mostrado que con cemento Portland los cationes divalentes y trivalentes tales como el calcio, el magnesio, el bario y el aluminio parecen ser más efectivos que los iones monovalentes tales como el sodio, el potasio y el amonio.

40 Otros aceleradores ácidos no mencionados por los anteriores autores incluyen sulfatos tales como sulfato ferroso y sulfato de calcio o de aluminio.

Un acelerador normalmente usado en este grupo con cemento Portland acostumbraba a ser el cloruro de calcio hasta que su uso se prohibió en muchos países debido a problemas de corrosión con el reforzado.

Todos los aceleradores anteriores parece que funcionan con los cementos de alto contenido de magnesio que se preparan según esta solicitud y que tienen el efecto de provocar una disolución más rápida del hidróxido de magnesio y, en el caso de mezclas con cemento Portland, también de los otros componentes del cemento.

- 5 Se han ensayado varias sales y se ha encontrado que funcionan en el orden de efectividad mostrado a continuación en la presente memoria.

Acelerador	Efectividad (1-10)
Cloruro de calcio	8
Sulfato ferroso	8
Nitrato de potasio	8
Sulfato de sodio	8
Nitrato de calcio	8
Sulfato de aluminio y potasio	6
Cloruro de sodio	6
Sulfato de aluminio	43

- 10 De los anteriores, uno de los mejores aceleradores y potencialmente el más barato es el sulfato ferroso. Con aceleradores que son sales de ácidos tal como el sulfato ferroso, es importante advertir que puede acelerarse el fraguado inicial, pero que la adición de demasiada cantidad no contribuye al endurecimiento a largo plazo y puede ser perjudicial.

También se han obtenido buenos resultados con agentes orgánicos que hidrolizan la sílice y la alúmina y un ejemplo es la trietanolamina.

- 15 En el caso del cemento Portland, la trietanolamina funciona combinándose con el aluminio disolviendo el trialuminato de calcio antes de la formación de aluminato de tricalcio hidrato. Demasiada cantidad provoca el retardo del silicato de tricalcio hidrato. Con cementos que también contienen magnesio reactiva, la trietanolamina funciona de una manera similar disolviendo y movilizándolo el aluminato.

Las sales de hierro, que incluyen sulfatos y cloruros y en particular sulfato ferroso, son los aceleradores más recomendados debido al coste y a los beneficios medioambientales ya que muchos de ellos son residuos.

- 20 Como se mencionó previamente, la magnesio reactiva puede mezclarse con una gama de cementos hidráulicos y químicos y en muchas mezclas, que incluyen las mezclas comercialmente más importantes con minerales molidos de clínker Portland ya tratados, también pueden usarse sales de hierro. La cantidad añadida debe mantenerse tan baja como sea posible para conseguir el fraguado inicial requerido. Las sales de hierro no parecen contribuir a la resistencia final, y si se añaden demasiado ésta puede incluso reducirse.

- 25 En muchos casos se recomienda sulfato ferroso porque es menos agresivo que el sulfato férrico o el cloruro ferroso o férrico por ejemplo, y también más barato. Un pequeño porcentaje (0,5 - 20 % del contenido de MgO) de sulfato ferroso es efectivo para acelerar el fraguado inicial de cementos fabricados usando una proporción de óxido de magnesio reactivo añadido y en particular con mezclas de tales cementos con puzolanas que incluyen residuos puzolánicos tales como cenizas volantes. La cantidad añadida depende de varios factores, que incluyen la reactividad de la magnesio y de los otros componentes del cemento.

- 30 El papel específico de las sales de hierro es acelerar el fraguado inicial. No parece que pequeñas cantidades afecten a la resistencia y la dureza final. Sin embargo, si se añade demasiado las reacciones son demasiado rápidas y dan lugar a la formación de grietas y a una mayor susceptibilidad a la intemperie.

- 35 Se cree que inicialmente ocurre una reacción ácido base con el sulfato (o el cloruro) formando sulfato (o cloruro) de magnesio y en presencia de calcio, sulfato (o cloruro) de calcio. Esta reacción ácido base sirve para movilizar el magnesio el cual acaba en su mayor parte como hidróxido de magnesio (brucita). Inicialmente, el hierro forma un hidróxido pero en general acaba en minerales de hierro tales como hematita y magnetita. El hierro también se enlaza en ferro brucita y amaquinita y varios otros compuestos.

El sulfato o el cloruro de magnesio formados entonces reaccionan con hidróxido de magnesio dando lugar a compuestos tales como oxisulfatos u oxiclорuros de magnesio que también actúan ligando el cemento. A medio y

largo plazo la continua hidratación de la brucita constituye el principal mecanismo de fraguado dependiendo de las proporciones.

Una ventaja principal de usar sales de hierro, y en particular sulfato ferroso, como aceleradores es el bajo coste de las sales. El sulfato ferroso no es tan higroscópico como el sulfato o el cloruro de magnesio usados en la fabricación de cementos Sorel y en una atmósfera seca puede molerse hasta un tamaño fino permitiendo la producción económica de mezclas "todo en el saco".

Los experimentos han mostrado que con cementos que contienen una alta proporción de magnesia reactiva (0,5 a 20% del contenido de MgO), pequeñas cantidades de sulfato ferroso reducen los tiempos de fraguado considerablemente y es posible provocar que tales cementos fragüen con suficiente resistencia al moldeo (0,5-5 MPa) en unas pocas horas. Algunas otras sales tipo sulfato o cloruro de elementos con un radio iónico similar al del hierro y de similar carga tienen un efecto similar pero no son efectivos desde el punto de vista de los costes. Por ejemplo, las sales de manganeso.

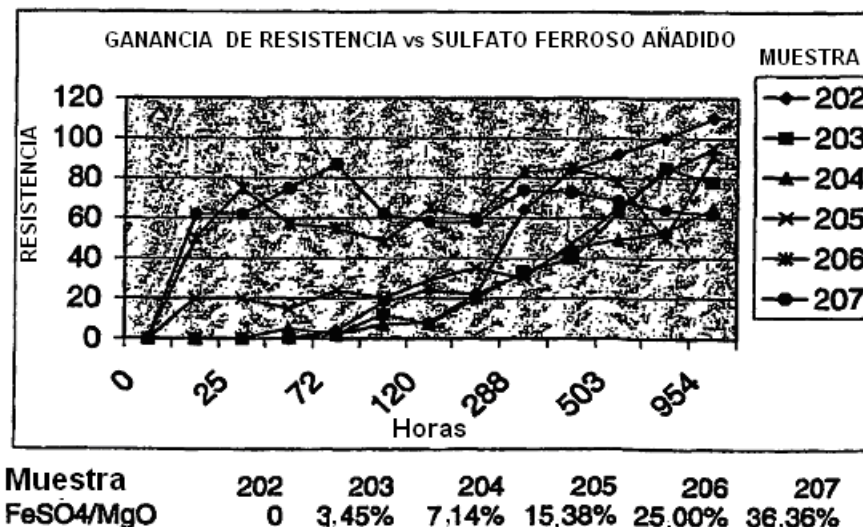
El sulfato férrico reacciona con magnesia más agresivamente que el sulfato ferroso y por lo tanto si se usa sulfato ferroso o férrico depende de la reactividad de la magnesia (la cual a su vez depende de la temperatura de apagado, del tamaño de partícula y de la edad) y de otros materiales añadidos. Lo mismo aplica al cloruro ferroso o férrico, pero los costes y la carencia comparativa de resistencia no favorecen su uso excepto cuando se han de modificar cementos más fuertes de oxiclорuro de magnesio mediante la inclusión de hierro.

Se recomienda que la cantidad y tipo de sal de hierro añadida se determine mediante prueba y error ya que las reacciones en el caso de magnesia pura dependen de la reactividad de la magnesia, del tamaño de partícula, etc., y si también se añaden puzolanas, que incluyen residuos tales como cenizas volantes, son fuertemente enmascaradas. Otros residuos mezclados también pueden tener un efecto enmascarante y puede que se necesite usar más o menos cantidad o más o menos sales de hierro agresivas dependiendo de la naturaleza del residuo, sean cenizas volantes, ceniza de lodos de alcantarillado, cáscaras de arroz, etc., todos los cuales varían en reactividad. Puesto que la reacción de magnesia con sales de hierro es exotérmica, y puede calentarse mucho si se añade demasiada sal de hierro, debe tenerse cuidado. También necesita considerarse si se usa o no vapor de agua o tratamiento en autoclave ya que las velocidades de reacción aproximadamente se duplican con cada 10 grados de aumento de la temperatura, mientras que el aumento de la presión no tiene un efecto tan marcado.

El uso de sales de hierro es más ventajoso con menos magnesia reactiva – de nuevo dependiendo de la reactividad de los otros ingredientes y la cantidad a añadir necesita aumentarse consiguientemente. La reactividad de la magnesia puede medirse efectivamente usando el ensayo del ácido cítrico tratado antes.

Un simple experimento ilustra el efecto de la adición de pequeñas cantidades de sulfato ferroso a un cemento fabricado con magnesia y cenizas volantes. Se compararon varias muestras respecto a su resistencia a lo largo de un período. Cada muestra se fabricó con 50% de cenizas volantes y el resto hasta 100% fue magnesia reactiva (22 segundos en el ensayo del ácido cítrico) molida hasta que un 95% tuvo un tamaño de partícula menor que 45 micrómetros y un 100% menor que 125 micrómetros, con relaciones respecto a sulfato ferroso dadas en la tabla.

El gráfico siguiente muestra en el eje vertical la resistencia determinada en un aparato para medir la resistencia comparativa a la cizalla y la compresiva en una escala lineal arbitraria (la escala es arbitraria porque no ha sido equiparada a unidades de ensayo estándar. Los resultados producidos por el aparato son sin embargo muy consistentes y por lo tanto pueden usarse para fines comparativos). En el eje horizontal se representa el tiempo.



Como puede verse en el gráfico, a alrededor de un 15% de FeSO_4/MgO (muestra 205) se logró una ganancia de resistencia en las primeras horas en comparación con la brucita pura (muestra 202) la cual no ganó resistencia durante varios días.

5 Los minerales que forman el cemento en el ejemplo anterior incluyen brucita, ferro brucita, amaquinita, oxisulfato de hierro, oxisulfato de magnesio (hierro) (véase más adelante), hematita y magnetita y cerca de la superficie, donde es posible el acceso al CO_2 , hidromagnesita y magnesita y un hidroxisulfocarbonato de magnesio. Finalmente, los silicatos y los aluminatos, y sus hidratos, se forman muy lentamente.

10 La brucita es la principal fase de cementación y la estructura consiste en capas de hidroxilos con magnesio entre ellas. El Fe^{++} sustituye al Mg^{++} en la brucita formando un mineral conocido como akmanita y éste puede incluso ser ligeramente más fuerte que la brucita. Con frecuencia, en la estructura también se produce una fina dispersión de magnetita (Fe_3O_4), aumentando posiblemente también la resistencia.

15 Se ha encontrado que la adición de sales de hierro es compatible con cementos Sorel así como Portland y con muchos otros cementos hidráulicos. El sulfato ferroso o el férrico son más compatibles con sulfato de magnesio formando un cemento de oxisulfato de magnesio que contiene hematita. El hierro también puede estar presente como un oxisulfato y puede sustituir al magnesio en oxisulfatos de magnesio .

20 En general, los cloruros de hierro se mezclan mejor con cloruro de magnesio y los sulfatos de hierro con sulfato de magnesio. Sin embargo, como en el caso de los cementos Sorel en los que la adición de sulfato de magnesio y de cloruro de magnesio puede ser mixta, las mezclas de tanto sulfato de hierro y de cloruro de magnesio como cloruro de hierro y sulfato de magnesio fraguan efectivamente, y pueden ser una ventaja si también está presente el calcio ya que el hidróxido de calcio formado reacciona con el sulfato para formar sulfato de calcio el cual a su vez reacciona con hidróxido de magnesio produciendo más cemento Sorel.

25 Cuando una puzolana, tal como las cenizas volantes, o una fuente alternativa de alúmina y sílice reactiva se añade a cementos que contienen magnesia reactiva (con o sin sales de hierro añadidas o sales usadas para fabricar cementos Sorel) la puzolana reacciona de varias formas previamente tratadas que incluyen reaccionar con cal libre produciendo más silicato de calcio hidrato si está presente cal libre tal como la provocada por la adición de clínker Portland así como por las reacciones geopoliméricas y de hidrólisis superficiales que se producen.

30 También se producen muy lentamente otras reacciones que implican Mg^{++} y Fe^{++} cuando se forma un ambiente más adecuado en el cual se produce la formación muy lenta de silicatos y aluminatos de magnesio (hierro). Algunos minerales formados no son de gran resistencia y casi son semejantes a geles tal como la sepiolita, otros son débiles tales como la hidrotalcita y el talco, pero otros son minerales fuertes tales como la enstatita y la forsterita.

Muchas de estas reacciones transcurren más rápidamente con el aumento de la temperatura por medio de la aplicación de calor usando, por ejemplo, vapor de agua.

También pueden añadirse silicatos y aluminatos solubles para favorecer con ventaja la formación de minerales de silicatos y aluminatos, pero, en general, el coste excluye el uso de estos materiales.

35 La ganancia de resistencia a largo plazo continúa en un cemento fabricado predominantemente de magnesia reactiva y es acelerada mediante la aplicación de calor moderado (las velocidades de reacción se duplican aproximadamente con cada 10 grados de aumento de la temperatura). Puesto que demasiado calor descompondrá el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el agua proporciona un medio de reacción y favorece las reacciones posteriores de hidratación que incluyen la hidratación de la magnesia, el uso de vapor de agua es ideal.

40 Otra ventaja de las composiciones preparadas según la presente invención es que son capaces de acomodar una amplia variedad de cationes y aniones extraños. Se piensa que muchos de estos cationes y aniones extraños encuentran su camino en la estructura estratificada abierta de la brucita en la que, si son tóxicos, se toman inertes en tanto y cuanto la brucita no se disuelva.

45 Debido a la alta insolubilidad de la brucita, las composiciones preparadas según la presente invención no son en general atacadas por las aguas blandas. La protección superficial por carbonatos sobreviene con la mayoría de las lluvias ácidas.

50 Las composiciones de cementos preparadas con alto contenido de magnesia reactiva también son muy resistentes al ataque por el agua de mar y las aguas subterráneas y se piensa que esto es porque la brucita, el principal componente, es virtualmente insoluble al pH del agua de mar (8,2) y en la mayor parte de las aguas subterráneas y no sufre reemplazamiento o descomposición de iones de la misma manera que el silicato de calcio hidrato encontrado en el cemento Portland cuando la portlandita es reemplazada o lixiviada.

Los ensayos han confirmado resistencia a agentes tales como sales de glauber, sales de epsom, cloruro de sodio, nitrato de amonio y ácidos orgánicos débiles.

Se ha ensayado el uso de plastificantes, que incluyen Neosyn EA el cual es una sal de sodio de un polímero del ácido naftaleno sulfónico. Éstos parecen funcionar de una manera similar al cemento Portland afectando a la carga superficial. Sin embargo, en la mayor parte de las situaciones no parecen necesitarse.

- 5 En un experimento para reducir el ataque de los microbios sobre los cementos con alto contenido de magnesia preparados según esta memoria descriptiva, se añadió sulfato de cobre en pequeñas proporciones (menos que 5% del contenido MgO). Se encontró que añadiendo sulfato de cobre en pequeñas proporciones a mezclas de óxidos de magnesio y agua, los clínters molidos de cemento Portland y el agua tuvieron un efecto ralentizante sobre el fraguado y por lo tanto podrían ser útiles como retardadores del fraguado para cementos especiales tales como los requeridos para pozos de perforación.
- 10 Otros experimentos con el fin de proporcionar una mayor resistencia inicial y reducir los tiempos iniciales de fraguado incluyeron la adición de polímeros y resinas orgánicas. En particular, se encontró que la adición de poli(acetato de vinilo) (PVA), acetato de vinilo-etileno, estireno-acrilato de butilo, acrilato de butilo-acrilato de metilo y estireno-butadieno era beneficiosa así como la de caucho líquido (látex). También se ensayaron algunas resinas y
- 15 se encontró que eran beneficiosas, pero con todos estos aditivos orgánicos ha de haber un cierto compromiso por el coste.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar una composición de cemento hidráulico, que incluye el mezclado de óxido de magnesio reactivo con uno o más cementos hidráulicos, en el que el óxido de magnesio reactivo se mezcla en una concentración de al menos 5% en peso de los componentes de cemento hidráulico excluyendo la puzolana, y el óxido de magnesio reactivo se ha preparado calcinándolo separadamente de los otros componentes del cemento hidráulico a una temperatura de menos que 750°C y molido antes de mezclarse hasta un tamaño de partícula con más que 95% de las partículas de menos que 120 micrómetros, en el que dicho óxido de magnesio reactivo en la composición se hidrata para formar brucita como ligante en la matriz de cemento hidráulico.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el uno o más componentes del cemento hidráulico incluyen un cemento tipo Portland.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, que además incluye una puzolana.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que al menos se añade un 10% en peso de puzolana.
- 15 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la puzolana incluye al menos una de cenizas volantes, residuos de combustión, escoria de mineral de hierro y otros residuos de la industria de producción de metales, sílice de combustión, ladrillo molido y cenizas de lodos de alcantarillado.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la puzolana incluye cenizas volantes.
- 20 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la composición de cemento incluye además bauxita, barro rojo de la industria del aluminio o el residuo de quemar residuos orgánicos tales como cáscaras de arroz.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la composición de cemento además incluye un acelerador, un retardador del fraguado o un plastificante.