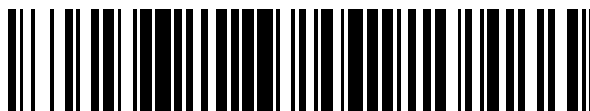


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 198**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/345** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2010 E 10003318 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2243754**

54 Título: **Procedimiento para preparar un aglutinante con contenido de belita**

30 Prioridad:

**23.04.2009 DE 102009018632**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.03.2013**

73 Titular/es:

**KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE  
(100.0%)**

**Kaiserstrasse 12  
76131 Karlsruhe, DE**

72 Inventor/es:

**BEUCHLE, GÜNTER;  
STEMMERMANN, PETER;  
SCHWEIKE, UWE y  
GARBEV, KRASSIMIR**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 398 198 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 un aglutinante con contenido de belita

La invención se refiere a un procedimiento para preparar un aglutinante con contenido de belita, que contiene silicato dicálcico reactivo como, por ejemplo,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S belita y que es hidráulicamente activo, es decir, se endurece con agua y bajo el agua.

En este documento, se usa la notación usual de cemento, en la que C representa CaO, S representa SiO<sub>2</sub>, A representa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y H representa H<sub>2</sub>O. En esta notación, se representa, por ejemplo, el silicato  $\beta$ -dicálcico belita por medio de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, ya que su relación molar Ca:Si presenta un valor de 2:1, lo que equivale en una notación convencional a 2[CaO] [SiO<sub>2</sub>] = Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Los cementos de belita se conocen de la técnica del cemento y se producen por medio del procedimiento convencional para la producción de clinker de cemento para determinadas aplicaciones. Se caracteriza en especial por su bajo calor de hidratación y su elevada resistencia final. Por ello, se usan preferentemente para la producción de componentes macizos tales como, por ejemplo, en la construcción de diques. Sin embargo, los aglutinantes actuales a base de belita son inertes y, por ello, muestran una baja resistencia inicial, con lo cual el avance en la obra se demora de forma considerable. Hasta ahora, no es posible un uso más amplio de cemento Portland, a pesar de que sería deseable por razones de protección ambiental, dado que la emisión específica de CO<sub>2</sub> de la belita es menor.

La producción de aglutinantes con contenido de belita es tan intensa energéticamente como la producción de cemento Portland. Las materias primas cal y silicato se trituran y se mezclan en una relación molar Ca:Si de aproximadamente 2. Luego se desacidifica el producto primero a aproximadamente 800 °C y luego se calcina a aproximadamente 1250 °C en horno tubular rotativo. Después de enfriar, el clinker de belita producido se tritura junto con agentes de fusión.

K. Garbev, Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen), Wiss. Bericht des Forschungszentrums Karlsruhe, FZKA 6877, Cap. 8., p. 178-87, 2004, describe el tratamiento hidrotérmico de pasta de cemento endurecida, donde el material de partida utilizado allí contiene larnita ( $\beta$ -C<sub>2</sub>SH), como es usual para un cemento del tipo CEM IIB6-S. Este cemento se hidrata, es decir, se mezcla con agua y se hace reaccionar para obtener pasta de cemento endurecida. Esta pasta de cemento endurecida presenta como única fase primera de clinker larnita no hidratada, es decir, restos de material de partida. Después de la posterior reacción hidrotérmica llevada a cabo a 150 °C, aún se pueden determinar restos del material de partida, que ya no se pueden comprobar a temperaturas de tratamiento cercanas a las que el rendimiento de la reacción es mayor.

De H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda,  $\alpha$ -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration, J. Am. Ceram. Soc. 76, p. 1707-1712, 1993, se conoce que silicato  $\alpha$ -dicálcico hidratado  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH a 200 °C se produce por tratamiento hidrotérmico de 2 horas de cal calcinada CaO y ácido silícico para síntesis de laboratorio (grado de pureza p.a.). En el rango de temperatura de 390-490 °C, se transforma  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH en distintas modificaciones de C<sub>2</sub>S, que pasan con ulterior calentamiento a 920-960 °C a la fase  $\alpha'$ <sub>L</sub> y que, al enfriarse, forman  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Aquí es desventajoso el uso de ácido silícico más costoso por su elevada reactividad.

Los últimos desarrollos emplean como material de partida sustancias residuales ya desacidificadas como materiales de construcción viejos o cenizas volátiles. Los materiales de construcción viejos provienen de la preparación de aglutinantes que contienen cemento en materiales de construcción, hormigones viejos y cementos viejos. En especial las fracciones granulométricas más finas de esta preparación no se pueden aprovechar actualmente, pero son excelentes para este proceso.

En K. Garbev, B. Gasharova, G. Beuchle, S. Kreis y P. Stemmermann, J. Am. Ceram. Soc. 91, p. 263-271, 2008, se describe una conversión de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH en dellaita a 340-400 °C y luego en  $\alpha'$ <sub>L</sub>-C<sub>2</sub>S a 900 °C. Al enfriar, se forma  $\beta$ -C<sub>2</sub>S.

De acuerdo con el documento WO 2007/017142, se trituran los materiales de partida desacidificados y se mezclan de forma tal que se forma una mezcla con una relación molar Ca/Si de entre 1,5:1 y 2,5:1; se deberá compensar un eventual déficit de CaO por adición de cal viva o aguacal. Por inoculación del material de partida con gérmenes cristalinos de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>[HSiO<sub>4</sub>](OH) y posterior tratamiento hidrotérmico a aproximadamente 200 °C, se obtiene un producto intermedio que contiene  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>. Después de filtrar y secar, este producto intermedio se convierte a temperaturas de calcinación de 600 °C a 900 °C en un aglutinante que contiene belita y luego se tritura. Es desventajoso aquí el requerimiento de dos etapas de tratamiento térmico (hidrotérmico y calcinación). El producto preparado con este procedimiento es inerte tanto como el material producido en el horno tubular rotativo.

A partir de ello, es objeto de la presente invención proponer un procedimiento para la producción de un aglutinante con contenido de belita que no presente las desventajas y limitaciones mencionadas. En especial, se ha de indicar un procedimiento para preparar un aglutinante hidráulico con contenido de belita, donde la reactividad del producto debe ser tan alta que se pueda usar el producto como cemento Portland. Asimismo, se debe reducir la cantidad de las etapas de procedimiento y la demanda energética específica en la fabricación.

Este objeto se soluciona por medio de las etapas de procedimiento de la reivindicación de patente 1. Las reivindicaciones secundarias describen conformaciones ventajosas de la invención.

Según la invención, se produce una deshidratación no térmica de silicatos de calcio como  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH a partir de materiales con contenido de cemento o afwilita para dar un producto intermedio del que se forma por trituración reactiva  $\beta$ -C<sub>2</sub>S evitando un calentamiento de energía intensa, emisiones de dióxido de carbono y reacciones secundarias no deseadas, por ejemplo, formación de cal libre. La baja temperatura de trituración es decisiva para la reactividad del producto.

El procedimiento según la invención usa como materias primas portadores de calcio ya desacidificados y materias primas silicáticas, en donde a lo sumo el 50%, con preferencia hasta el 33,3% de los átomos de silicio están reemplazados por átomos de aluminio. Así también es posible el uso de materiales residuales como hormigón viejo o cenizas volátiles. La síntesis hidrotérmica descrita en el documento DE 10 2005 0137 771 B4 se puede usar para la obtención del producto intermedio de silicato de calcio. Las materias primas se trituran según la etapa de procedimiento a) y se mezclan de forma tal que hay un material con una relación molar definida Ca/(Si + Al) de 1,5:1 a 2,5:1, con preferencia, de 1,9:1 a 2,1:1. En este caso, se tienen en cuenta para el cálculo únicamente los componentes que se disuelven en condiciones hidrotérmicas; al usar mezclas, por ejemplo, materiales de construcción viejos, se disuelven preferentemente las partes que contienen cemento. Cal modal eventualmente contenido (CaCO<sub>3</sub>), sulfato de calcio modal (CaSC<sub>3</sub>) o sulfato de calcio modal (CaSO<sub>4</sub>) no son reactivos y por ello, no se tienen en cuenta en el cálculo. Un déficit de CaO se debe compensar por adición de cal viva o aguacal, por ejemplo, de materiales residuales.

Por adición de agua y un tratamiento hidrotérmico según la etapa de procedimiento b) a una temperatura de 120 °C a 250 °C, en especial de 150 °C a 200 °C, se genera un producto intermedio que contiene uno o varios silicatos de calcio hidratados con unidades de silicato de bajo peso molecular como monómeros o dímeros que llevan grupos silanol, por ejemplo,  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>](OH) o afwilita. Al seleccionar la relación molar de Ca:Si y eventualmente, tal como se describe en el documento DE 10 2005 037 771 B4, por adición de gérmenes cristalinos, se producen fases de silicato de calcio con unidades de silicato de bajo peso molecular, en especial monoméricas o diméricas, que llevan grupos silanol.

Luego se tritura el producto intermedio según la etapa de procedimiento c) ya sea puro o junto con otros materiales con contenido de silicato en un molino (trituración reactiva), en donde bajo reacción y deshidratación, pero sin calentamiento adicional, se forma parcial o totalmente belita,  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, una fase hidráulicamente reactiva. La calcinación necesaria de otra forma del producto intermedio no tiene lugar. El aglutinante con contenido de belita es muy reactivo. Se observó una reacción completa con agua en 3 días.

Le belita se produce en la etapa de trituración cuando la sollicitación entre dos superficies de cuerpos sólidos se determina preponderantemente por fuerzas de compresión y cizallamiento. En estas condiciones, se modifican las áreas cercanas a la superficie de las partículas sollicitadas bajo la acción de la trituración. A pesar de que según Heegn, Mühlen als Mechanoreaktoren, Chemie Ingenieur Technik 73, 1529, 2001, no es posible una caracterización consistente de pasos de molienda y trituración, se deja llegar la acción deseada de la fuerza con velocidades de sollicitación de hasta 5 m/s en distintos tipos de molinos. La trituración de reacción dominada por desgaste, por ejemplo, en un molino oscilante de discos o un molino triturador de rodillos, se produce sin calentamiento adicional. Mediante el calor de ficción producido durante la trituración, se logran con una duración de trituración de 5 a 30 min temperaturas de 100 °C a 200 °C, con preferencia, de 120 °C a 150 °C, en especial de 130 °C. Por ello, es conveniente una regulación de temperatura en un intervalo de 100 °C a 200 °C. En este intervalo de temperaturas, se produce de forma comprobable una reacción del material de partida en belita.

Para una reacción efectiva, se deben regular antes de la trituración reactiva la granulometría, la distribución de los granos y la composición química del material de trabajo. De ser necesario, se añaden al producto intermedio hidrotérmico otras parejas de reacción como sólidos con contenido de Ca o Si para regular una relación molar Ca/Si apropiada o sustancias que influyen sobre la reacción, entre ellos también el agua. Como aditivos apropiados, son adecuados arena de cuarzo puro, pero también arenas contaminadas de baja calidad, aproximadamente con muy pequeña granulometría.

En una forma de realización especial, el producto obtenido se somete a continuación de la etapa c) a un tratamiento térmico entre 300 °C y 600 °C. En este caso, se forman las siguientes sustancias:

- Con un tratamiento térmico de entre 300 y 450 °C, se forma  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bien cristalino.
- Con un tratamiento térmico de entre 451 y 600 °C, se forma, además de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bien cristalino, también  $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

El procedimiento según la invención presenta en especial las siguientes ventajas.

El aglutinante con contenido de belita según la invención reemplaza a los aglutinantes con contenido de cemento convencional o se puede mezclar con ellos. Así se logra una reducción del gasto energético y la emisión de dióxido de carbono, ya que el procedimiento en que se basa la invención trabaja a temperaturas de procedimiento

claramente menores que la fabricación convencional de clinker de cemento y el material empleado no se debe descarbonizar contrariamente a la fabricación convencional de clinker de cemento.

5 Una descarbonización puede ser conveniente únicamente al usar  $\text{CaCO}_3$  o mezclas con contenido de  $\text{CaCO}_3$ , por ejemplo, pasta de cemento endurecida desgastada, es decir, material de construcción viejo, como material de partida. Para ello, se convierte la materia prima a aproximadamente  $900\text{ }^\circ\text{C}$  bajo emisión de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CaO}$ .

10 El cemento de belita se podía fabricar hasta ahora sólo por vía convencional (llamado proceso de clinker) o por tratamiento térmico de precursores hidrotérmicos. Por tratamiento térmico, se produce un crecimiento de partículas que inevitablemente lleva a una reactividad en franca reducción. El procedimiento según la invención permite, contrariamente a ello, la fabricación de un aglutinante comparable con el cemento Portland altamente reactivo con menor calor de reacción y alta resistencia inicial.

El procedimiento según la invención permite la reutilización que evita las emisiones energéticas eficientes y de dióxido de carbono de materiales residuales que se debían eliminar. Al reemplazar aglutinantes de cementos convencionales, es posible ahorrar materias primas al usar materiales residuales.

15 La invención se explica a continuación por medio de dos ejemplos de realización en escala de laboratorio y las figuras. En este caso, las figuras muestran lo siguiente en detalle:

20 Fig. 1 difractogramas por rayos X del producto intermedio (A) después de la fabricación hidrotérmica y los productos después del proceso de trituración. P 6m: duración de la trituración 6 min, P 12m: duración de la trituración 12 min; P 18m: duración de la trituración 18 min. La formación de  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (belita) en el curso del proceso de trituración se comprueba por medio de los reflejos a  $0,278\text{ nm}$ ,  $0,274\text{ nm}$ ,  $0,219\text{ nm}$ , así como por en total muy buena concordancia del perfil de rayos X con la tarjeta ICDD 83-0461 [ $d$  = distancia interplanar,  $1\text{ \AA} = 0,1\text{ nm}$ ].

Fig. 2 pérdida de peso  $\Delta m(\%)$  en el intervalo de temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  del producto intermedio (A) después de la preparación hidrotérmica y los productos después del proceso de trituración. P 6m: duración de la trituración 6 min.; P 12m: duración de la trituración 12 min.; P 18m: duración de la trituración 18 min.

25 Fig. 3 difractogramas por rayos X del producto intermedio (A) y los productos triturados (P 6m, P 12m, P 18m) después de un tratamiento térmico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , donde el producto intermedio (A) tratado térmicamente está compuesto por  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  (reconocible por la elevada intensidad del reflejo a  $0,305\text{ nm}$ ), mientras que los productos triturados contienen exclusivamente  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (belita) [ $d$  = distancia interplanar,  $1\text{ \AA} = 0,1\text{ nm}$ ]. La cristalinidad del  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  aumenta con mayor duración de la trituración. La muestra P 18m muestra después del tratamiento a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  una perfecta concordancia con la tarjeta ICDD 83-0461.

35 Fig. 4 difractogramas por rayos X del producto intermedio (A) y los productos triturados (P 6m, P 12m, P 18m) después de un tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . El producto intermedio (A) tratado está compuesto por una mezcla de  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  y  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Los productos triturados no muestran  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  (reconocible por la falta de intensidad del reflejo a  $0,305\text{ nm}$ ). Contienen, además de  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (belita) también  $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$  (reconocible por el reflejo a  $0,27\text{ nm}$  [ $d$  = distancia interplanar,  $1\text{ \AA} = 0,1\text{ nm}$ ]).

40 Fig. 5 espectros infrarrojos en el intervalo de las oscilaciones por estiramiento de Si-O del producto intermedio (A) así como los productos triturados con relaciones de producto intermedio/arena de 50/50 (P 50/50), 70/30 (P 70/30) y 85/15 (P 85/15) triturados cada uno 12 min. Además, el espectro IR de belita pura  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  está representado como línea de puntos. Las bandas identificadas con una "Q" se asignan al cuarzo. Las flechas designan el desarrollo de bandas adicionales o bien la reducción de la intensidad de bandas determinadas, en especial aquellas con una participación de protones [ $\nu$  = frecuencia de oscilación en números de onda].

#### Ejemplo de realización 1

En el presente procedimiento de fabricación de dos etapas, se fabricó primero un producto intermedio, que luego se convirtió en el aglutinante con contenido de belita.

45 El producto intermedio se preparó a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , cuarzo,  $\text{NaOH}$  1 M, así como  $\text{H}_2\text{O}$  en un autoclave de acero de forma hidrotérmica a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas y luego se secó. Como producto intermedio se obtuvo una mezcla de  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  y componentes secundarios. A partir de una difracción cuantitativa por rayos X resultó la composición del 80% en peso de  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , aproximadamente 7% en peso de jafeíta, 4% en peso de cuarzo y escasas cantidades de portlandita y  $\text{CaCO}_3$  (ver la Tabla 1).

50 Cada 26 g de esta mezcla se trituraron en un molino oscilatorio de discos durante 6 minutos, 12 minutos o 18 minutos. De esta manera, se formaron los productos que se designaron en la Tabla 1 según la duración de su trituración.

Tabla 1: Composición de fases a partir del análisis cuantitativo de Rietveld (todos los datos se indican en % en peso, las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.)

Fase	Producto intermedio	Producto 6 min	Producto 12 min	Producto 18 min
amorfo	1,2(8)	54,7(5)	62,8(3)	66,0(3)
cuarzo	3,9(1)	2,9(1)	3,8(3)	3,7(3)
$\alpha$ -C <sub>2</sub> SH	80,5(2)	35,4(2)	20,4(1)	11,8(2)
jafeíta	6,6(2)	2,7(2)	2,5(3)	3,1(3)
portlandita	7,2(1)	-	-	-
calcita	0,6(1)	-	-	-
belita	-	4,3(2)	10,4(2)	15,4(8)

5 La Fig. 1 muestra un difractograma por rayos X del producto intermedio A, que está dominado por reflejos de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (identificación según la tarjeta del International Centre for Diffraction Data (ICDD) N.º 82-1211), así como los difractogramas por rayos X de los productos P 6m, P 12m y P 18m, en donde el componente principal  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH se reduce con mayor duración de la trituration. La portlandita (tarjeta ICDD N.º 441481) ya no es detectable por rayos X después de 6 minutos de trituration.

10 Además, la Fig. 1 muestra nuevos reflejos generados a 0,278 nm, 0,274 nm y 0,219 nm. Son asignados unívocamente a los reflejos (200, 022), (-121, -103) y (031) de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, belita, (tarjeta ICDD N.º 83-0461). La intensidad de estos reflejos se muestra claramente con mayor duración de la trituration. Equivale al aumento de belita determinado por análisis cuantitativo de Rietveld de aproximadamente el 4% en peso (6 minutos) al 15% en peso (18 minutos). Con mayor duración de la trituration, además aumenta la proporción amorfa.

### Termogravimetría y DTA

15 El producto intermedio y los productos triturados muestran claras diferencias en el comportamiento térmico. La Fig. 2 reproduce la pérdida porcentual en peso  $\Delta m(\%)$  de las muestras en función de la temperatura en el intervalo de 25 °C a 1000 °C. La pérdida de peso principal del producto intermedio A se realiza entre 400 °C y 600 °C, lo cual equivale a la deshidratación del componente principal  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Todos los productos triturados P 6m, P 12m y P 18m presentan, por el contrario, una pérdida de peso reducida en este intervalo de temperaturas. Además, se puede reconocer un cambio del máximo de pérdida de peso a menores temperaturas en el intervalo por encima de los 100 °C. Esto documenta una reestructuración del contenido de agua, sobre todo en  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, de hidroxilo-OH a H<sub>2</sub>O molecular como consecuencia de la trituration. Toda la pérdida de peso se reduce con el aumento de la duración de la trituration del 11,1% en el producto intermedio A, más del 11% en el producto de 6 min. P 6m, 10% en el producto de 12 min. P 12m al 9.4% en el producto de 18 min. P 18m.

25 Como consecuencia del proceso de trituration, tiene lugar una deshidratación parcial, lo cual lleva a una conversión de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH en  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Una comparación de las diferencias de los termoanálisis muestra que la temperatura de toda la conversión del producto intermedio en  $\beta$ -C<sub>2</sub>S depende de la duración de la trituration. De esta manera, para el producto intermedio es de 640 °C y para los productos triturados es de 590 °C.

### Calorimetría de conducción del calor

30 Por calorimetría de conducción del calor, se puede comprobar una liberación del calor neto característica para el producto triturado generado durante la hidratación. En este caso, se produce en los primeros segundos después de la adición de agua la liberación de calor de humectación. Después de un período de calor neto muy bajo, denominado período de reposo, comienza el proceso de hidratación propiamente dicho. En este caso, la liberación del calor neto aumenta primero de forma exponencial, luego de forma decreciente, alcanzando un máximo a las 5-10 horas. En las siguientes horas, se reduce la liberación de calor neto de forma continua hasta la aproximación asintótica a la línea cero.

### Sinterización del producto triturado

40 El producto triturado se puede seguir modificando por medio de un tratamiento térmico, donde por modificación de la distribución del tamaño de los granos de la belita se influye sobre su reactividad. El producto de 18 min. se calentó para ello en una cámara de calentamiento, de temperatura ambiente a 1000 °C con 10 K/min, y se investigó en cada caso a distintas temperaturas de mantenimiento por rayos X, de temperatura ambiente a 300 °C cada 10 °C, a partir de 300 °C cada 50 °C.

En todos los difractogramas de temperatura ambiente a 600 °C hay belita. A partir de 400 °C, aumenta el tamaño de los cristalitas determinado por rayos X. De 500 °C a 1700 °C, aparece  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S. Pero después de enfriar, la belita es la fase estable.

5 Además, se calentaron el producto intermedio, así como los productos P6m, P12m y P18m a 100 °C y 500 °C, cada uno durante 5 horas y luego se enfriaron. Luego se investigaron las muestras con ayuda de difracción de rayos X. Tras calentar a 400 °C (y enfriar a temperatura ambiente), el producto intermedio (A en la Fig. 3) está compuesto principalmente de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, tarjeta ICDD N.º 87-1257). Los componentes secundarios son cuarzo y jafeíta. De esta manera, el producto intermedio tratado a 100 °C no es hidráulicamente reactivo. Los productos P6m, P12m y P18m contienen después de un tratamiento a 100 °C, por el contrario, con una mayor duración de la trituración más  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S, tarjeta N.º 83-0461) (Fig. 3). En especial, la muestra P18m está compuesta exclusivamente por  $\beta$ -C<sub>2</sub>S bien cristalino. Esta observación comprueba que tiene lugar una estabilización de la fase hidráulicamente reactiva  $\beta$ -C<sub>2</sub>S mediante el proceso de trituración y por un posterior tratamiento térmico a 400 °C. La trituración y posterior tratamiento térmico permiten un control de la cristalinidad del producto.

15 Después de calentar a 500 °C (y enfriar a temperatura ambiente), el producto intermedio (en la Fig. 4 designado como A) está compuesto por una mezcla de  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Los productos tratados a 500 °C P6m, P12m y P18m no contienen, por el contrario,  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Esto se comprueba por la fuerte reducción de la intensidad del reflejo a  $d = 0,305$  nm (indicado como 1 3 0) en los difractogramas de los productos triturados. Con mayor duración de la trituración, las muestras calentadas hasta 500 °C muestran mayores reflejos de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Además, aparecen nuevos reflejos, que pertenecen a una modificación de  $\alpha'_L$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> estabilizada a temperatura ambiente (denominada  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S).

20 Caracteriza a esta fase el reflejo a  $d = 0,270$  nm (indicado como 130). La modificación  $\alpha'_L$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> es normalmente estable sólo a altas temperaturas (675 °C - 1177 °C). Así,  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S también queda estable a temperatura ambiente, pero se debe estabilizar por la incorporación estructural de iones ajenos o por rápido enfriamiento de 1300 °C a temperatura ambiente. La investigación de los productos triturados primero a temperatura ambiente P6m, P12m y P18m, que luego se calentaron hasta 500 °C, muestra que se produce una estabilización de  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S mediante el proceso de trituración.

#### Ejemplo de realización 2

En otro ejemplo de realización, se trató el producto intermedio, que se había preparado como en el Ejemplo de realización 1, junto con distintas cantidades de arena durante 12 min en un molino oscilatorio de discos. En este caso, se investigaron tres diferentes relaciones en peso de producto intermedio/arena: 50/50, 70/30 y 85/15.

35 El difractograma por rayos X del producto intermedio muestra que el componente principal es  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Los difractogramas por rayos X de los productos muestran, además de cuarzo como componente principal, una clara reducción de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Los nuevos reflejos creados a 0,278 nm, 0,274 nm y 0,219 nm equivalen claramente a los reflejos (200, 022)-, (-121, -103) y (031)- de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. La intensidad de estos reflejos es tanto más alta cuando mayor era el contenido del producto intermedio en la mezcla inicial.

#### Termogravimetría y DTA

Como en el ejemplo de realización 1, las investigaciones termogravimétricas muestran grandes diferencias en el comportamiento térmico del producto intermedio o bien los productos del proceso de trituración. La pérdida de peso principal del producto intermedio entre 400 °C y 600 °C equivale a la deshidratación de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH.

40 Los productos de trituración muestran, por el contrario, una reducida pérdida de peso en este intervalo de temperaturas, por un lado por la reducción de la proporción de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, por el otro, por una deshidratación parcial durante la trituración.

45 Como en el ejemplo de realización 1, se puede ver un cambio de la pérdida de peso de los productos a menores temperaturas en el intervalo por encima de los 100 °C. Esto equivale a una reestructuración del contenido de agua (grupos OH) de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH como consecuencia de la trituración. Toda la pérdida de peso se reduce del 11,1% en el producto intermedio, más del 7,9% en el producto P 50/50, 6% en el producto P 70/30 a 4,3% en el producto P 85/15.

50 Este resultado muestra que tiene lugar una deshidratación parcial como consecuencia del proceso de trituración. Esto lleva a una conversión total de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH en  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Una comparación de los datos correspondientes de las diferencias de termoanálisis muestra que la temperatura de toda la conversión en silicato dicálcico representa una función de la duración de la trituración. Así, esta temperatura para el producto intermedio es de 640 °C y se reduce en los productos triturados a 590 °C.

#### Espectroscopia infrarroja

55 El espectro IR del producto intermedio está marcado por las bandas típicas para  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH a 754 cm<sup>-1</sup> (oscilaciones por estiramiento de Si-O(H)), 985 cm<sup>-1</sup> (oscilaciones por estiramiento de Si-O), 1270 cm<sup>-1</sup> (oscilación por flexión de  $\delta$ -OH(Si)), así como 3540 cm<sup>-1</sup> (oscilación por estiramiento de OH(Ca)).

La Fig. 5 muestra los espectros IR del producto previo A y los productos triturados P 50/50, P 70/30 y P 85/15 en el intervalo de 730 a 1070  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, en el intervalo de las oscilaciones por estiramiento de Si-O. Además, se representa el espectro IR de belita pura  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Las bandas identificadas con una Q se asignan al cuarzo.

- 5 Los espectros IR de los productos se caracterizan por bandas de  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  más débiles con la duración de la trituración. En especial, esta reducción de la intensidad se refiere a las bandas con una participación de protones, por ejemplo, la oscilación por estiramiento  $\nu_1\text{-[Si-O(H)]}$  a 760  $\text{cm}^{-1}$ . Más allá de ello, las bandas a 860  $\text{cm}^{-1}$ , 945  $\text{cm}^{-1}$  y 985  $\text{cm}^{-1}$  (oscilaciones por estiramiento de SiO) están claramente ampliadas por la trituración. Además, hay una mayor absorción a 840  $\text{cm}^{-1}$  y en el intervalo de 870 a 940  $\text{cm}^{-1}$ , que se caracteriza en la Fig. 5 con las flechas dirigidas hacia arriba. Esto remite a la generación de  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Después de la trituración, hay una mayor absorción de
- 10 entre 3200 y 3750  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual se ha de remitir a una reestructuración de los grupos OH del  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  y grupos silanol generados ligados de forma más débil y  $\text{H}_2\text{O}$  molecular.

Después de mezclar con agua e hidratar el aglutinante hidráulico según la invención, se observó una clara formación de las bandas principales C-S-H en 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

### Reactividad hidráulica

- 15 Todos los productos preparados en los ejemplos de realización se investigaron en un calorímetro de flujo térmico respecto de su reactividad hidráulica. Al mezclar una muestra con agua y registrar la entalpía liberada o consumida (calor), se mostró después de algunos minutos a horas una reacción que puede retardar o acelerar por medio de la composición del aglutinante hidráulico según la invención, por variación de los parámetros de procedimiento (por ejemplo, duración de la trituración) o por medio de retardadores o aceleradores convencionales, tal como se usan en
- 20 cementos Portland. A pesar de que la reacción no influida está ligada a una menor liberación de calor que la reacción en el caso de los cementos Portland, es decir, discurre de manera menos firme, se logran, sin embargo, resistencias considerables ya después de algunas horas.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para preparar un aglutinante con contenido de belita, que comprende las etapas:
- 5 a) preparación de un material de partida que contiene átomos de calcio (Ca), silicio (Si) y oxígeno, o un material de partida que contiene átomos de calcio (Ca), silicio (Si) y oxígeno, en el que hasta el 50% de los átomos de silicio están reemplazados por átomos de aluminio (Al), que se hallan en una relación molar de
- $$\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}),$$
- en cuyo cálculo sólo se tienen en cuenta las proporciones de cal  $\text{CaCO}_3$ , sulfito de calcio  $\text{CaSO}_3$  y sulfato de calcio  $\text{CaSO}_4$  que se disuelven durante el tratamiento hidrotérmico, de 1,5:1 a 2,5:1,
- 10 b) mezcla del material de partida con agua y tratamiento hidrotérmico del material de partida mezclado con agua a una temperatura de 120 °C a 250 °C, con lo cual se convierte el material de partida sobre todo en un producto intermedio,
- c) trituración reactiva del producto intermedio a una temperatura de 100 °C a 200 °C durante un período de 5 minutos a 30 minutos puro o junto con otros materiales con contenido de silicato en un molino, en donde bajo reacción y deshidratación se forma al menos en parte el aglutinante con contenido de belita.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde hasta el 33% de los átomos de silicio están reemplazados por átomos de aluminio.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el material de partida preparado en la etapa a) presenta una relación molar  $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$  de 2,1:1 a 1,9:1.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el tratamiento hidrotérmico del material de partida mezclado con agua se realiza en la etapa b) a una temperatura de entre 150 °C y 200 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la trituración reactiva del producto intermedio se realiza en la etapa c) a una temperatura de 120 °C a 150 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el producto obtenido se somete a continuación de la etapa c) a un tratamiento térmico de entre 300 °C y 600 °C.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el producto obtenido se somete a continuación de la etapa c) a un tratamiento térmico de entre 350 °C y 520 °C.



Fig. 1

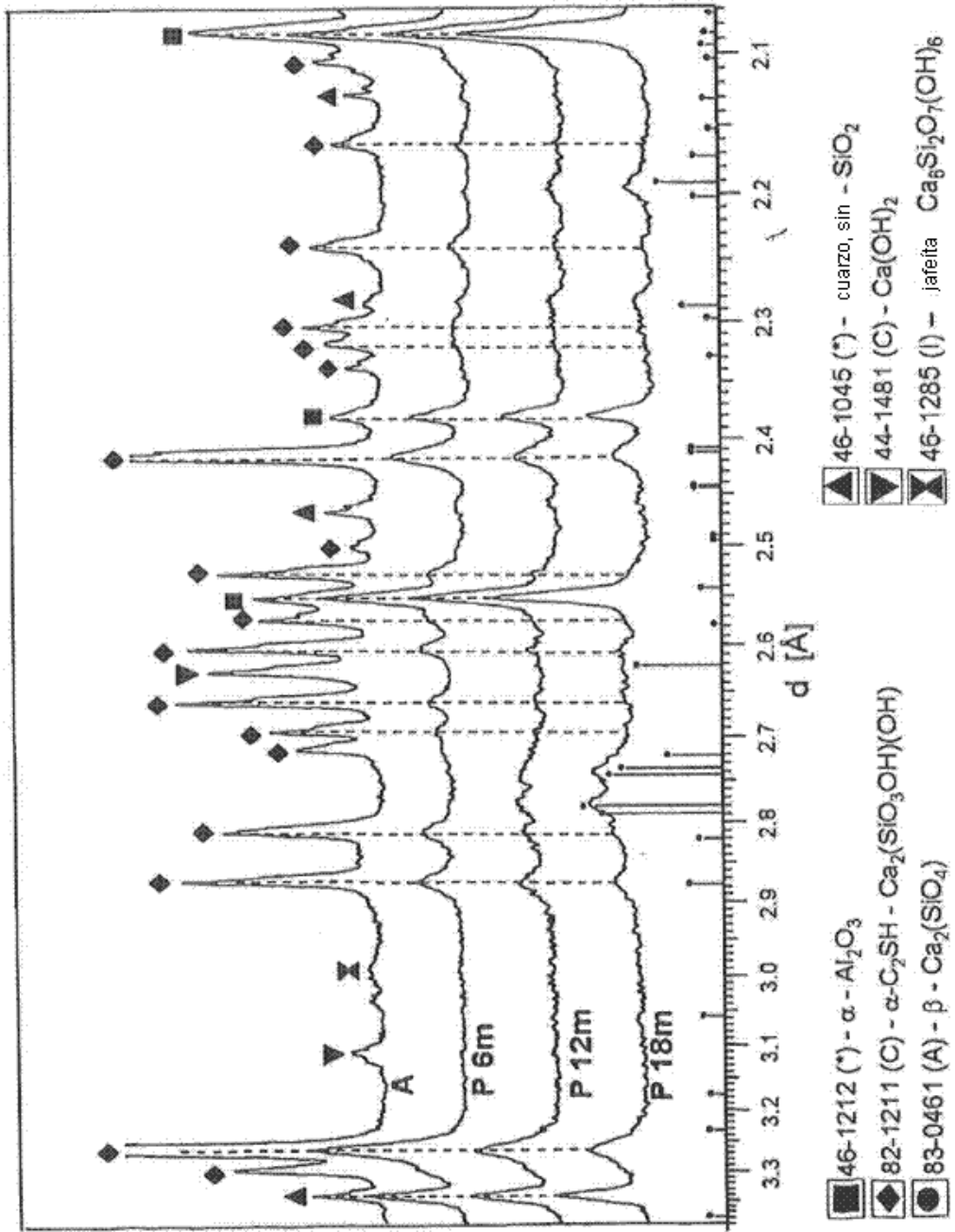


Fig. 2

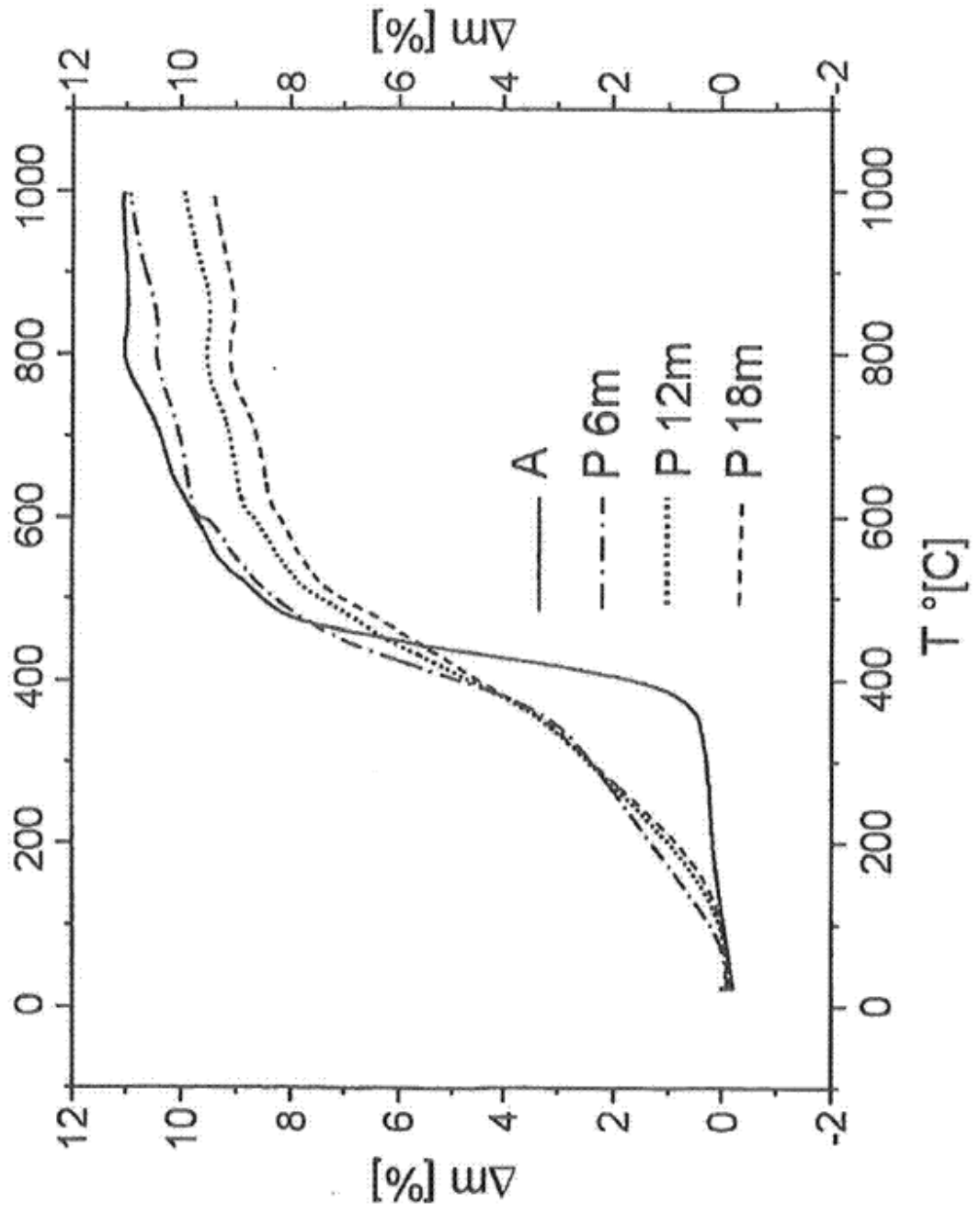


Fig. 3

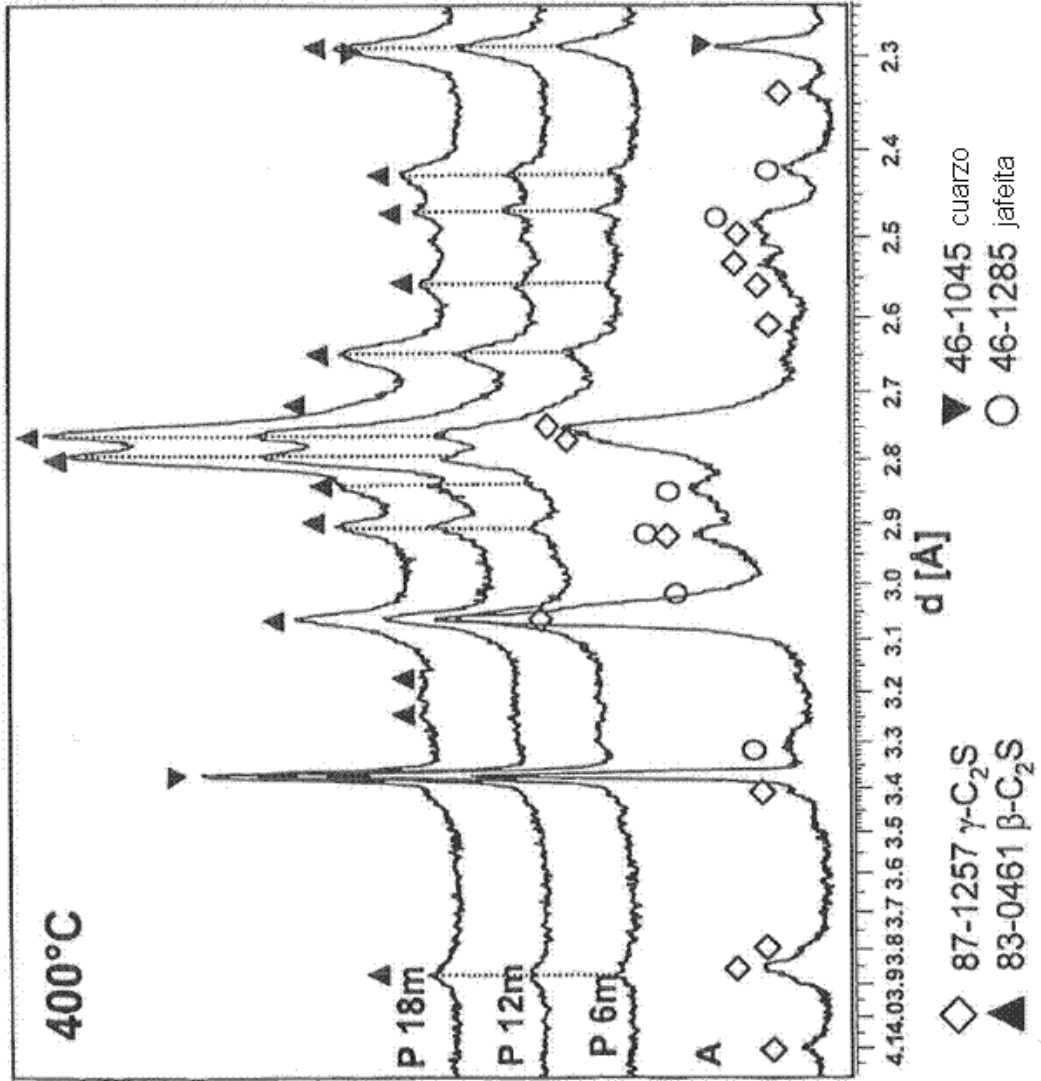


Fig. 4

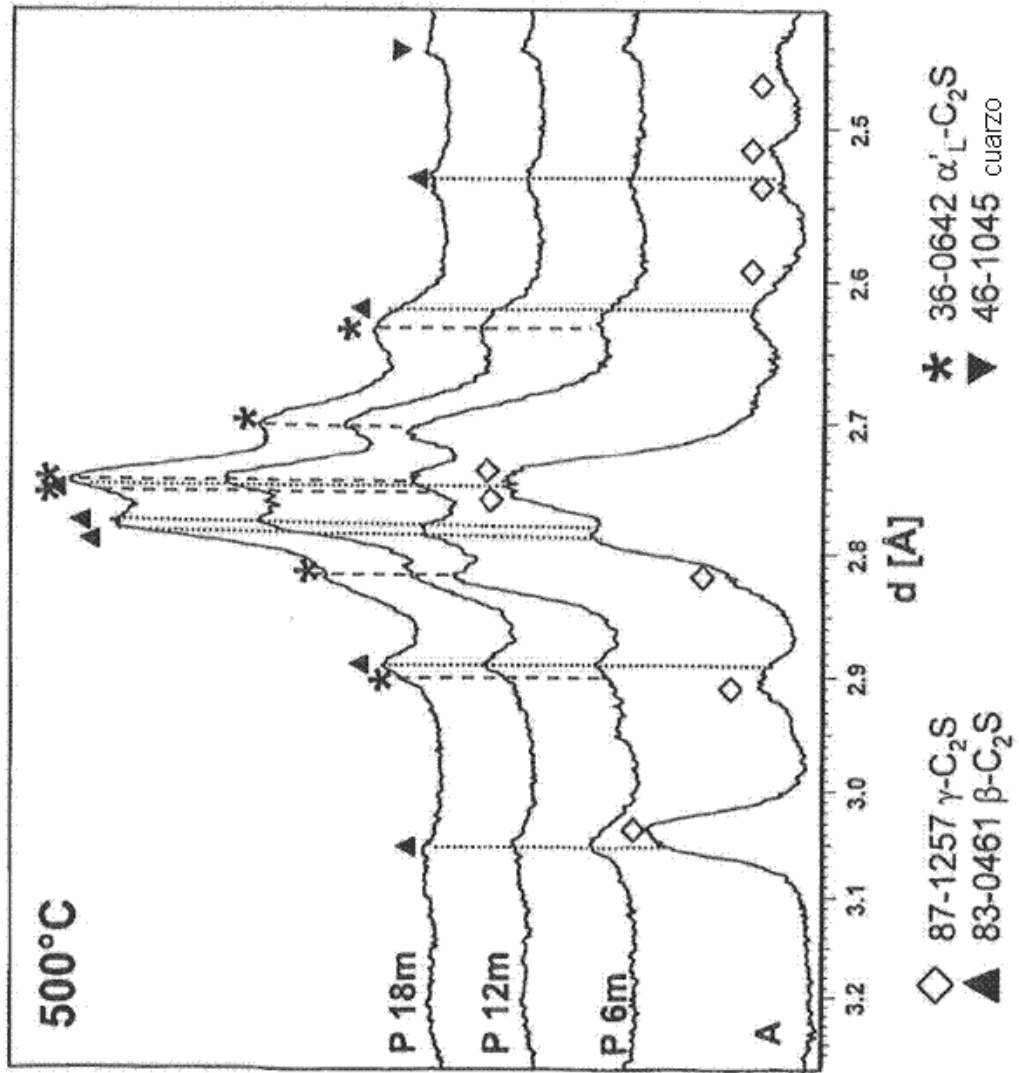


Fig. 5

