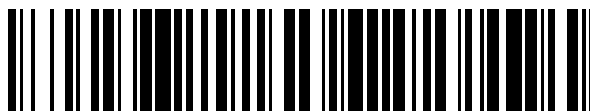


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 565**

51 Int. Cl.:

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2006 E 06724138 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 1871720**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un ligante hidráulico**

30 Prioridad:

08.04.2005 EP 05007769

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

20.03.2014

73 Titular/es:

SACHTLEBEN PIGMENT GMBH (50.0%)
Rheinuferstrasse 7-9
47829 Krefeld, DE y
KEHRMANN, ALEXANDER (50.0%)

72 Inventor/es:

AUER, GERHARD;
LAUBACH, BENNO y
VÖSSING, MICHAEL

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 449 565 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 la producción de un ligante hidráulico

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un ligante hidráulico, que contiene cemento como componente principal, añadiéndose al cemento para la reducción de cromato un agente reductor que contiene sulfato de hierro (II).

10 El cemento es un ligante hidráulico molido finamente para mortero y hormigón, que consiste esencialmente en compuestos de óxido de calcio con dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro, que se han producido mediante sinterización o fusión. Los componentes principales del cemento se obtienen a partir de materias primas que contienen cal y arcilla (piedra caliza, creta y arcilla) o preferiblemente a partir de marga. Las materias primas se secan, se muelen finamente y se mezclan (procedimiento en seco) o se muelen en estado húmedo y se mezclan como lechada de cemento (procedimiento en húmedo). Después se calcan la harina cruda o lechada de cemento
15 en un horno de cuba u horno rotativo tubular a temperaturas de desde 1.400 hasta 1.500°C. A este respecto, se genera mediante sinterización el denominado clínker de cemento. Éste se muele entonces finamente para dar el cemento.

20 El contenido en cromo del cemento se encuentra habitualmente según la base de materia prima usada entre 2 ppm y 100 ppm. El cromo contenido en el cemento puede disolverse como cromo (VI) al mezclarse con agua y en caso de contacto frecuente puede sensibilizar la piel y provocar desde reacciones alérgicas hasta eccemas, los denominados eccemas de albañiles. Para la protección frente a las alergias al cromo se considera reducir el cromo (VI) a cromo (III) y reducir con ello considerablemente la solubilidad.

25 En la industria del cemento se utiliza como agente reductor principalmente sulfato de hierro (II), y concretamente tanto heptahidratado como monohidratado. Sobre esto se encuentran en la bibliografía diferentes tratados, por ejemplo en "Locher, Friedrich Wilhelm; Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik GmbH, Düsseldorf 2000". También en "Manns W.; Laskowski, Ch.: Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromatreduzierung in BE-Z: Beton, H.2 1999" se describe el uso de sulfato de hierro (II) seco en forma de polvo
30 para la reducción de cromato.

Los documentos DE 201 19 021 U1 y EP A 1 314 706 describen un ligante hidráulico con el componente principal cemento, al que para la reducción de cromato se le añade una mezcla de sal verde húmeda y un material de soporte inerte, debiendo presentar la mezcla una granulometría con un residuo de tamiz, medido en un tamiz de 0,2 mm,
35 menor de o igual al 30%.

El sulfato de hierro (II) heptahidratado tiene buenas propiedades de disolución, pero tiene sólo una estabilidad en almacenamiento moderada. Por consiguiente, para alcanzar el efecto pretendido debe realizarse una dosificación comparativamente alta.

40 El sulfato de hierro (II) monohidratado es, en comparación con el sulfato de hierro (II) heptahidratado considerablemente más estable y se disuelve de manera retardada. Esto tiene como consecuencia que el sulfato de hierro (II) monohidratado al principio en caso de entrar en contacto con agua durante la producción del ligante hidráulico eventualmente apenas provoca o sólo provoca una capacidad de reducción reducida para los compuestos de cromo (VI).
45

Un problema básico en la adición de componentes de sulfato de hierro (II) para la reducción de cromato radica en el peligro de que debido a las partículas relativamente grandes de los componentes de sulfato de hierro (II) en el cemento terminado puede producirse un enriquecimiento local de hierro con la consecuencia de manchas marrones debido a procesos de oxidación, las denominadas "motas". El problema aparece en particular cuando se añade poca arena o nada de arena en el procesamiento del cemento, tal como por ejemplo en el caso de la pasta autonivelante. Esta coloración marrón local del cemento o de un objeto producido usando un cemento de este tipo se considera desventajosa.

55 Partiendo del estado de la técnica, la invención se basa en el objetivo de mostrar un procedimiento para la producción de un ligante hidráulico con bajo contenido en cromato mejorado desde el punto de vista de la técnica de aplicación.

La solución de este objetivo consiste en un procedimiento con las medidas de la reivindicación 1.

60 El punto clave de la invención está constituido por la medida de que el agente reductor que contiene sulfato de hierro (II) contiene al menos en proporción sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) y al menos una parte del agente reductor se muele junto con el clínker de cemento durante la producción del cemento. Preferiblemente se muele todo el agente reductor junto con el clínker de cemento.

65 El molino usado para el procedimiento según la invención no está especialmente limitado. Pueden utilizarse por

ejemplo molinos de bolas o molinos de cilindros, tal como por ejemplo molinos de cilindros con lecho de material o molinos de cilindros verticales. Los molinos pueden funcionar en un circuito cerrado con clasificadores ajustables en los que se separa el material de molienda con la finura requerida. El material grueso de clasificación se lleva de vuelta al molino. También pueden emplearse diferentes molinos, por ejemplo un molino de cilindros con lecho de material al que se alimenta el material nuevo, que funciona en circuito cerrado con dado el caso un desaglomerador y un clasificador. El material fino de clasificación puede suministrarse entonces a una etapa de molienda adicional, por ejemplo en un molino de bolas.

De esta manera se obtiene una trituración y un mezclado íntimo del agente reductor con la harina de cemento. La finura del agente reductor se adapta en función de la técnica del proceso a la harina de cemento, lo que tiene un efecto ventajoso tanto para el procesamiento del ligante hidráulico como para la capacidad de reacción del agente reductor. Pueden suprimirse medidas de preparación adicionales en parte complejas para el ajuste a la granulometría o huso granulométrico del agente reductor. Mediante el mezclado homogéneo del agente reductor con la harina de cemento se garantiza una distribución uniforme del agente reductor en el ligante hidráulico. De este modo pueden evitarse los enriquecimientos locales de los componentes de sulfato de hierro (II) en una medida suficiente y evitarse las manchas marrones desventajosas por lo demás posibles debido a los procesos de oxidación de los componentes de hierro en el ligante hidráulico.

Básicamente, el agente reductor puede añadirse durante el proceso de molienda en curso del clínker de cemento. Desde el punto de vista del procedimiento es ventajoso que el agente reductor y el clínker de cemento se combinen y a continuación se pasen al molino, tal como prevé la reivindicación 2.

Como proveedor de sulfato de hierro (II) monohidratado especialmente ventajoso para la práctica se considera sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio. Por consiguiente, el agente reductor contendrá sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio, pudiendo haberse añadido a este agente reductor básicamente componentes de sulfato de hierro (II) adicionales o agentes reductores de cromo adicionales (reivindicación 3).

De manera especialmente preferible se utiliza una sal de filtración con un tamaño de cristalita medio inferior a $2 \mu\text{m}$, preferiblemente en el intervalo de desde $0,01$ hasta $1,0 \mu\text{m}$. En una forma de realización especialmente preferida el tamaño de cristalita medio se encuentra en el intervalo de desde $0,02$ hasta $0,5 \mu\text{m}$. El tamaño de cristalita medio se determina de la siguiente manera: las muestras se miden bajo una lámina Kapton (para la eliminación de humedad) en un difractómetro PW 1800 de Philips. La determinación del tamaño de cristalita tiene lugar por medio del programa Fit de Philips a partir de la reflexión del 100% del espectro medido.

Para la sal de filtración, del intervalo de medición de 2θ de 25° - 28° se usó la reflexión del 100% hkl 200 a un 2θ de $25,879^\circ$ para la determinación del tamaño de cristalita.

Para el agente reductor correspondiente al estado de la técnica, sal verde de la empresa KRONOS (sulfato de hierro (II) heptahidratado), del intervalo de medición de 2θ de $17,5^\circ$ - $18,75^\circ$ se usó la reflexión del 100% hkl 111 a un 2θ de $18,088^\circ$ para la determinación del tamaño de cristalita.

A este respecto, el tamaño de cristalita no es idéntico al tamaño de la partícula primaria tal como puede reconocerse a partir de imágenes de microscopio electrónico. Sin embargo, en las imágenes de microscopio electrónico también se muestran diferencias claras: el tamaño de partícula primaria medio para el agente reductor que contiene sulfato de hierro (II) según la invención asciende a aproximadamente $5 \mu\text{m}$; para el agente reductor correspondiente al estado de la técnica (sal verde de la empresa KRONOS) el tamaño de partícula primaria asciende a aproximadamente $50 \mu\text{m}$.

El sulfato de hierro monohidratado usado según la invención contiene del 5 al 15% en peso, preferiblemente del 7 al 13% en peso de titanio, con respecto al hierro. El agente reductor que contiene sulfato de hierro (II) que va a usarse según la invención contiene además preferiblemente del 1,5 al 4,0% en peso, de manera especialmente preferible del 2,0 al 3,5% en peso de manganeso, con respecto al hierro.

La producción y caracterización de sal de filtración se describe por ejemplo en el documento DE 103 32 530. La ventaja de la sal de filtración consiste, además de la cantidad reducida de agua de cristalización y la reactividad reducida por ello con el cemento, en el contenido en ácido existente en las cristalitas, que reduce claramente la velocidad de oxidación del Fe (II) a Fe (III). Esta estabilización por ácido es especialmente ventajosa debido al intensivo mezclado y trituración en la molienda de cemento y las elevadas temperaturas durante la molienda de cemento.

Según las medidas de la reivindicación 4, como agente reductor se emplea exclusivamente sulfato de hierro (II) monohidratado, en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio.

Por el contrario, la reivindicación 5 prevé que el agente reductor se añada como mezcla de sulfato de hierro (II)

monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio, y sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal verde.

5 Ambos componentes, sal de filtración y sal verde, se complementan de manera sinérgica en el sentido según la invención. La reducción de cromato en el cemento vista a lo largo del tiempo se consigue al principio mediante el sulfato de hierro (II) heptahidratado (sal verde) debido a sus buenas propiedades de solubilidad. La estabilidad a largo plazo del reductor de cromato se consigue por el contrario mediante el sulfato de hierro (II) monohidratado (sal de filtración). Por tanto, el reductor de cromato, compuesto por una mezcla de sulfato de hierro (II) heptahidratado y sulfato de hierro (II) monohidratado garantiza por un lado una reducción de cromato inmediata durante el procesamiento del cemento y por otro lado una estabilidad en almacenamiento del cemento a lo largo de un largo periodo de tiempo.

15 Naturalmente, también es posible una adición por separado de ambos proveedores de sulfato de hierro (II), es decir del sulfato de hierro (II) monohidratado y del sulfato de hierro (II) heptahidratado. Por consiguiente, según la reivindicación 6 está previsto que como agente reductor adicional, además de sulfato de hierro (II) monohidratado se añada adicionalmente sulfato de hierro (II) heptahidratado.

20 Dado que también el sulfato de zinc (ZnSO_4) provoca una reducción de cromato en el cemento, según la reivindicación 7 puede añadirse sulfato de zinc, y concretamente como mezcla con sulfato de hierro (II) monohidratado. Naturalmente, también es concebible una dosificación por separado del sulfato de zinc como agente reductor adicional (reivindicación 8).

25 Según la base de material de partida usada para la producción del cemento, la propiedad de reducción pretendida y la calidad del ligante hidráulico, el agente reductor puede contener sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio, y sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal verde, encontrándose la razón de masa entre 5:95 y 95:5 (reivindicación 9).

30 Según las medidas de la reivindicación 10 está previsto que el sulfato de hierro (II) monohidratado contenga ácido sulfúrico y concretamente en un porcentaje de desde el 5% en peso hasta el 35% en peso. Mediante la adición de un agente acidificante puede prolongarse la capacidad de reacción del sulfato de hierro (II) y con ello la resistencia al almacenamiento del cemento o del ligante hidráulico.

35 El sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) puede contener adicionalmente un material de soporte tal como gel de sílice, alúmina, arena seca o polvo de catalizador o uno o varios reguladores de la acidez minerales, tales como por ejemplo compuestos alcalinos en forma de polvo, en particular CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2 , MgO y/o Mg(OH)_2 o sus suspensiones, tal como lechada de cal.

40 En el marco de la invención se prevé en particular que el sulfato de hierro (II) monohidratado se obtenga mediante la cristalización de sales que contienen sulfato de hierro (II) a partir de ácido sulfúrico que contiene sulfato de hierro (II), tal como lo prevé la reivindicación 12. La obtención tiene lugar preferiblemente a partir de un ácido sulfúrico a más del 50%. A continuación tiene lugar la separación de las sales que contienen sulfato de hierro (II).

45 La invención se refiere también a cemento que contiene un reductor de cromato, pudiendo producirse esta mezcla según un procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores. La cantidad total de reductor de cromato en este cemento asciende preferiblemente a del 0,01 al 5,0% en peso, de manera especialmente preferible del 0,2 al 1,5% en peso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un ligante hidráulico, que contiene cemento como componente principal, en el que para la reducción de cromato se le añade al cemento un agente reductor que contiene sulfato de hierro (II), caracterizado porque el agente reductor contiene sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) con un contenido en titanio de desde el 5 hasta el 15% en peso, con respecto al hierro, y se muele al menos una parte del agente reductor junto con el clínker de cemento.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor se añade antes de moler el clínker de cemento.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el agente reductor contiene sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como agente reductor se añade exclusivamente sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente reductor se añade como mezcla de sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio, y sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal verde.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como agente reductor adicional además de sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) se añade adicionalmente sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$).
- 35 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5 y 6, caracterizado porque como agente reductor se añade una mezcla de un componente de sulfato de hierro (II) y sulfato de zinc (SnSO_4).
- 40 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como agente reductor adicional se añade adicionalmente sulfato de zinc (SnSO_4).
- 45 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 ó 5 y 6, caracterizado porque el agente reductor contiene sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal de filtración procedente de la producción de dióxido de titanio, y sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), en particular en forma de sal verde, encontrándose la razón de masa entre 5:95 y 95:5.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) contiene del 5 al 35% en peso de ácido sulfúrico.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) contiene adicionalmente un material de soporte tal como gel de sílice, alúmina, arena seca o polvo de catalizador o uno o varios reguladores de la acidez minerales, tal como por ejemplo compuestos alcalinos en forma de polvo, en particular CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2 , MgO y/o Mg(OH)_2 o sus suspensiones, tal como lechada de cal.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el sulfato de hierro (II) monohidratado ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) puede obtenerse mediante la cristalización de sales que contienen sulfato de hierro (II) a partir de ácido sulfúrico que contiene sulfato de hierro (II), preferiblemente un ácido sulfúrico a más del 50%, y la separación por exclusión de las sales que contienen sulfato de hierro (II).
13. Cemento que contiene un reductor de cromato, que puede producirse según un procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores.