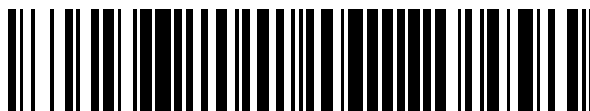


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 127**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011** **E 11799243 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014** **EP 2640673**

54 Título: **Clínker sulfoaluminoso de alto rendimiento**

30 Prioridad:

15.11.2010 IT MI20102110

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

17.02.2015

73 Titular/es:

ITALCEMENTI S.P.A. (100.0%)

Via G. Camozzi, 124

24121 Bergamo, IT

72 Inventor/es:

MARCHI, MAURIZIO ILER y

ALLEVI, STEFANO

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

ES 2 529 127 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

Clínker sulfoaluminoso de alto rendimiento

5 Campo de la invención

[0001] En los últimos años, el nivel de emisiones de CO₂ en la atmósfera ha aumentado considerablemente y continúa creciendo con rapidez, lo que contribuye sustancialmente al cambio climático. La industria del cemento contribuye significativamente a estas emisiones, produciendo aproximadamente el 5 %. Por esta razón, se han adoptado diferentes iniciativas para reducir el impacto medioambiental de la producción del cemento.

Técnica anterior

[0002] En la producción del hormigón, normalmente se usan aglutinantes hidráulicos obtenidos a partir del clínker Portland. Estos clínker se producen usando una mezcla finamente molida de caliza, arcilla, sílice y óxidos de hierro, calentada hasta una temperatura superior a 1400 °C en hornos rotatorios.

[0003] La mezcla cocida, o clínker, que se obtiene en forma de nódulos duros, se enfría y se tritura con sulfato de calcio y otros minerales, obteniéndose el aglutinante hidráulico o cemento Portland.

[0004] En los cementos Portland, la reactividad, sobre todo a corto plazo, está vinculada a la cantidad de alita, una solución sólida de silicato tricálcico (convencionalmente abreviada como C₃S) del clínker, que en los cementos actuales debe ser, en general, superior al 50 % para cumplir las especificaciones descritas en las legislaciones. Para obtener este clínker, la mezcla de partida debe contener cantidades elevadas de caliza.

[0005] Las emisiones de CO₂ ligadas a la producción de cemento Portland se pueden separar en dos categorías principales: las emisiones causadas por la composición de las materias primas; y las emisiones inherentes al proceso de producción, causadas por el consumo de energía y de combustible.

[0006] Por lo tanto, para reducir las emisiones de CO₂, por un lado, se ha de reducir el contenido de caliza de las materias primas, lo que limita los rendimientos (como es el caso de los cementos belíticos), o se han de considerar otros sistemas distintos del cemento Portland.

[0007] En cambio, la reducción del consumo de energía necesario para la producción provocaría una reducción de la temperatura de cocción o un aumento de la eficacia del proceso. En este sentido, se han considerado diversos métodos tales como el uso de mineralizadores adecuados para reducir la temperatura de clínkerización. También, en este caso, se pueden considerar sistemas distintos del Portland.

[0008] Recientemente, el ECRA (Instituto Europeo de Investigación del Cemento) elaboró un documento titulado "Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead", encargado por la CSI (Iniciativa de Sostenibilidad del Cemento), un miembro del Consejo Empresarial Mundial para el Desarrollo Sostenible (WBCSD), que tiene en cuenta todas las tecnologías disponibles en la actualidad que son adecuadas para reducir significativamente las emisiones de CO₂ en la producción de cemento.

[0009] Entre las diversas soluciones, se consideraron interesantes los cementos a base de sulfoaluminato de calcio, o CSA, la categoría que forma la materia objeto de la presente invención.

[0010] En este sentido, a continuación, se exponen algunas de las abreviaturas convencionales usadas en la industria del cemento, ya que se usan en la presente descripción, en forma de glosario también con referencia a la presente invención.

Glosario

[0011]

C significa CaO
S significa SiO₂
A significa Al₂O₃
F significa Fe₂O₃
\$ significa SO₃
T significa TiO₂
M significa MgO

[0012] Este tipo de cemento, desarrollado en China desde hace más de 30 años, se caracteriza por la presencia de una fase, de hecho, definida como sulfoaluminato de calcio o C₄A₃\$, también conocido como compuesto de Klein o ye'elimita. En general, las otras fases presentes son C₂S, C₄AF, CA, CA₂, C₁₂A₇, C\$ y cal libre.

- 5 **[0013]** Las materias primas de partida usadas para preparar el CSA son una fuente de cal (CaO), normalmente caliza, una fuente de sulfato (SO₃), normalmente yeso natural o subproductos de otros procesos, tales como fosfoyeso, una fuente de alúmina (Al₂O₃), generalmente bauxita de alto o bajo grado, dependiendo del contenido de Al₂O₃, caolín u otros subproductos tales como escoria de alto horno, cenizas volantes. En general, éstas se producen en hornos rotativos convencionales.
- [0014]** Se han propuesto numerosos ejemplos de producción de cementos de sulfoaluminio para diferentes aplicaciones, usando diferentes materias primas de partida.
- 10 **[0015]** La patente de EE.UU. N° 3.155.526 (Klein), describe aglutinantes expansivos producidos a partir de clínker sulfoaluminoso constituido por C₄A₃\$ y altas cantidades de CaO.
- 15 **[0016]** La patente de EE.UU. N° 4.798.628 (Mills) describe la producción y el uso de un clínker sulfoaluminoso particularmente rico en alúmina, que contiene del 15 al 68 % de C₄A₃\$ y contenidos importantes de otras fases del cemento de aluminio, tales como CA, CA₂ y C₂AS. El contenido de cal libre se mantiene por debajo del 1 %.
- 20 **[0017]** La patente de EE.UU. N° 6.695.910 (Classen) describe la preparación de un clínker sulfoaluminoso que contiene más del 55 % de C₄A₃\$, más del 10 % de belita (C₂S) y menos del 10 % de C\$ (anhidrita), donde el contenido de hierro (Fe₂O₃) se mantiene muy bajo (hasta el 0,3 %) con el objeto de obtenerse un clínker de color claro para su uso en aglutinantes blancos. También en este caso, el contenido de cal libre se mantiene muy bajo (<0,5 %).
- 25 **[0018]** En estos casos, es necesario el uso de bauxita de alta calidad y alto grado para mantener bajos contenidos de sílice y de hierro. La temperatura de cocción debe ser alta (> 1300 °C).
- 30 **[0019]** Los clínker sulfoaluminosos desarrollados por el CBMA (Instituto Chino de Materiales de Construcción), regulados por una serie de normas nacionales y también conocidos como tercera serie de cementos (TCS), fueron descritos por Zang L. et al. en la publicación "Advances in Cement Research", Volumen 11, 1, 1999. En general, están constituidos por C₄A₃\$, C₂S y C₄AF. En función del contenido de C₄AF, se dividen en sulfoaluminosos (C₄AF del 3 al 10 %) y ferroaluminosos (C₄AF del 15 al 25 %). Por lo general, la materia prima de partida es bauxita con un contenido variable de hierro en función del tipo de producto. En el caso de altos contenidos de hierro, se dificulta la producción de estos clínker en hornos rotativos convencionales, dado el efecto de alta fusión del hierro que provoca la formación de depósitos en el horno, lo que conduce a la obstrucción completa del mismo.
- 35 **[0020]** También hay ejemplos de cementos sulfoaluminosos, denominados cementos sulfobelíticos, en los que el contenido de C₄A₃\$ se mantiene en valores inferiores al 50 %, permitiendo el uso de menores cantidades de bauxita o el uso de materias primas menos nobles tales como las arcillas y los caolines.
- 40 **[0021]** La patente de EE.UU. N° 3.860.433 (Ost) describe un cemento de alta resistencia inicial y de fraguado rápido constituido por del 20 al 40 % de C₄A₃\$, 10-35 % de C\$ y belita (C₂S) producido usando caolines.
- 45 **[0022]** De igual modo, la patente de EE.UU. N° 3.857.714 (Mehta) describe un cemento sulfobelítico con composición similar a la de Ost, pero con un mayor contenido de hierro, lo que conduce a la formación del 15 al 20 % de C₄AF. Estos cementos tienen rendimientos similares a los del cemento Portland, por lo que no son comparables con los chinos.
- 50 **[0023]** Otro ejemplo de clínker sulfobelítico, con alto contenido de hierro, se describe en la patente de EE.UU. N° 2007/0266903 (Gartner), en la que, para resolver el problema del bajo desarrollo de las resistencias de los cementos, se usa un activador tal como boro, añadido a las materias primas en forma de bórax, para permitir la estabilización de la forma α' de alta temperatura de la belita, que, de acuerdo con dicha patente, es más hidráulicamente activa. En este caso, la composición es del 10 al 20 % de C₄AF, 20-30 % de C₄A₃\$, 14-65 % de C₂S, preferentemente en la forma α'.
- 55 **[0024]** Además, hay ejemplos del uso de los residuos de procesamiento como materias primas en sustitución total o parcial de la caliza, la bauxita o el yeso. Arjunan P. ofrece un ejemplo en *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999) pág. 305-1311, en el que se usan cenizas volantes. Singh M. ofrece otro ejemplo en "Journal of Hazardous Materials" 157 (2000) pág. 106-113, en el que se usan los residuos de la producción de fertilizantes en sustitución del yeso y cenizas volantes.
- 60 **[0025]** En todos estos casos, dado el bajo contenido de alúmina de las materias primas, solo se pueden obtener clínker sulfobelíticos con bajo contenido de C₄A₃\$ y, por tanto, con rendimientos limitados.
- 65 **[0026]** La patente de EE.UU. N° 6.113.684 (Kunbargi) también describe un clínker producido usando fosfoyeso como materia prima, pero que, en cualquier caso, contiene bauxita. De acuerdo con dicha patente, el uso de fosfoyeso permite la obtención de un clínker que contiene simultáneamente C₄A₃\$, C₅S₂\$ y 3C₂S 3C\$ CaX₂, lo que hace que este clínker sea más reactivo que el análogo sin fosfoyeso. Sin embargo, también en este caso, la

reactividad del clinker es muy inferior, ya que, de acuerdo con dicha patente, para obtenerse actividad hidráulica, se ha de mezclar con al menos un 60 % de cemento Portland.

[0027] Recientemente, un artículo de Marroccoli et al., presentado en la II Conferencia sobre Tecnologías Sostenibles de Materiales de Construcción (28-30 junio de 2010 - Univ. Politécnica delle Marche), describía la síntesis de un clinker sulfoaluminoso usando los subproductos de la industria del aluminio en sustitución parcial o total de la bauxita. El artículo desvela cómo, de esta manera, se aumenta la velocidad de formación de $C_4A_3\$$ y se puede reducir la temperatura de síntesis óptima de esta fase de 1350 a 1250 °C. El clinker producido se compone principalmente de $C_4A_3\$$, C_2S , anhidrita (C\$), C_4AF , $C_5S_2\$$, C_3A y $C_{12}A_7$.

[0028] El documento XP154551 (Dragoi, I., et al. en "MATERIALE DE CONSTRUCTII", Vol. XIX, Nº 2, 1989) desvela un clinker de $C_{11}A_7CaX_2$ preparado mediante la sinterización de $CaCO_3$, Al_2O_3 y $CaCl_2$ o CaF_2 a 1.050-1150 °C y 1150-1200 °C.

[0029] El documento DE19644654A1 desvela la fabricación de clinker de sulfoaluminato que tiene un alto contenido de $C_4A_3\$$ en sustitución de materias primas principales tales como la bauxita, con residuos tales como escorias salinas y espumas de aluminio procedentes de la extracción de aluminio (secundario) como fuentes de aluminio.

Sumario de la invención

[0030] El objeto de la presente invención es proporcionar un clinker sulfoaluminoso con alto contenido de $C_4A_3\$$, de entre 50-70 %, con tiempos óptimos de fraguado, con un rápido desarrollo de la resistencia y altas resistencias a la compresión a corto plazo.

[0031] Para lograr este objeto, y otras ventajas que se describirán más adelante, la presente invención propone un clinker sulfoaluminoso con un tiempo de fraguado óptimo y resistencias a la compresión a corto plazo, que comprende una mezcla de las siguientes fases:

- sulfoaluminato de calcio, o $C_4A_3\$$, en cantidades superiores al 50 % en peso de la mezcla;
- belita, o C_2S , en cantidades de entre el 2 y el 23 %;
- $3C_2S\ 3C\$ CaX_2$, siendo X flúor o cloro, de entre el 3 y el 15 %;
- $C_{11}A_7CaX_2$, siendo X flúor o cloro, de entre el 2 y el 12 %,

estando tanto el flúor como el cloro presentes en la mezcla, y estando la fase $C_5S_2\$$ ausente.

[0032] En una realización preferida, la mezcla comprende $3C_2S3C\$ CaF_2$ y $C_{11}A_7CaCl_2$.

[0033] En una realización preferida diferente, la mezcla comprende $3C_2S3C\$ CaF_2$, $C_{11}A_7CaCl_2$ y $C_{11}A_7CaF_2$.

[0034] Sin embargo, las mezclas de estas dos fases, cada una con contenidos variables de $X = F$ o Cl , son posibles, en cualquier caso, respetando la condición de que tanto el flúor como el cloro estén presentes en la mezcla final del clinker.

[0035] En una realización preferida, el clinker de acuerdo con la invención comprende una cantidad total de entre el 5 y el 25 % en peso de dichas fases $3C_2S3C\$ CaX_2$ y $C_{11}A_7CaX_2$.

[0036] El clinker de acuerdo con la invención también puede comprender una cantidad total de entre el 0,01 y el 10 % en peso de una o más de las siguientes fases: sulfato de calcio o anhidrita (C\$), aluminatos de calcio (Ca, CA_2 , C_3At), gehlenita (C_2AS), perovskita (CT), titanato de hierro y calcio (o CFT), merwinita (o CMS_2), periclase, cal libre, ferrita (C_4AF o C_2F).

[0037] En una realización preferida, un clinker de acuerdo con la invención comprende la siguiente composición: sulfoaluminato de calcio o $C_4A_3\$$ del 52 % al 72 %; del 5 al 18 % de belita o C_2S ; del 6 al 12 % de $3C_2S\ 3C\$ CaX_2$ con $X =$ flúor, del 2 al 8 % de $C_{11}A_7CaX_2$ con $X =$ cloro.

[0038] El clinker de acuerdo con la invención tiene preferentemente la siguiente composición en óxidos principales:

- CaO entre 30-45 %, preferentemente entre 35-45 %;
- Al_2O_3 entre 20-35 %, preferentemente entre 27-33 %;
- Fe_2O_3 entre 0,1-5 %, preferentemente entre 1-3 %;
- SiO_2 entre el 5-10 %, preferentemente entre 5-7 %;
- SO_3 entre 10-18 %, preferentemente entre 12-15 %;

y en óxidos secundarios:

MgO entre 0,1-6 %, preferentemente entre 3-5 %;
 TiO₂ entre 0,1-3 %, preferentemente entre 1-3 %;
 Na₂O entre 0,05-1 %, preferentemente entre 0,1-0,8 %;
 K₂O entre 0,05-1 %, preferentemente entre 0,1-0,8 %;
 P₂O₅ entre 0,05-0,5 %, preferentemente entre 0,1-0,3 %;
 SrO entre 0,05-1 %,

y también puede comprender Mn.

10 **[0039]** También están presentes el flúor y el cloro, distribuidos en dichas fases $3C_2S$ $3C\$$ CaX_2 y $C_{11}A_7CaX_2$.

[0040] En el clínker final, el flúor es preferentemente de entre 0,01-1 %, más preferentemente de entre 0,1-0,8 %. El cloro es preferentemente de entre 0,01-1 %, más preferentemente de entre 0,1-0,6 %.

15 **[0041]** Se añaden a la mezcla de partida en forma de componentes de las mismas materias primas usadas, por ejemplo, alúmina, o se añaden específicamente, por ejemplo, en forma de fluorita, cloruro de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio o mezclas de los mismos.

20 **[0042]** La invención también se refiere a un método de producción de clínker sulfoaluminoso como se ha definido anteriormente, que comprende la etapa de someter una mezcla de partida que comprende una mezcla exenta de bauxita que comprende alúmina a cocción a una temperatura no superior a 1200 °C. Preferentemente, esta alúmina procede de la producción de aluminio secundario.

25 **[0043]** Esta mezcla de partida exenta de bauxita que comprende alúmina también puede comprender caliza, sílice, yeso natural.

[0044] De acuerdo con la invención, el clínker se puede obtener mediante la cocción de una mezcla de partida que también comprende una o más sustancias seleccionadas entre dolomita, marga, arcilla, caolín, yeso químico, fosfoyeso, fluoroyeso y fluorita.

30 **[0045]** Dicha mezcla de partida se somete preferentemente a una etapa de precalcinación previa a la cocción.

[0046] En una realización preferida a nivel industrial, las materias primas se trituran y se mezclan adecuadamente, y después se someten a cocción en un horno rotatorio.

35 **[0047]** En una realización diferente, el método de acuerdo con la invención comprende las etapas en las que dicha mezcla se trata:

- a) triturando la caliza, la sílice, el yeso natural y la alúmina hasta una determinada distribución del tamaño de grano;
- b) mezclando los componentes con agua, obteniéndose un mortero líquido;
- c) secando dicho mortero;
- d) sometiendo el mortero seco a dicha etapa de precalcinación a 950 °C;
- e) sometiendo la mezcla precalcificada a cocción a una temperatura no superior a 1200 °C.

45 **[0048]** De acuerdo con la invención, la cocción de la mezcla de partida se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de entre 1000 y 1200 °C. La elección de la temperatura de cocción es fundamental para que se puedan estabilizar, en el clínker final, las fases que caracterizan el clínker de la presente invención, en particular, la fase $3C_2S$ $3C\$$ CaX_2 , sin influir excesivamente en el contenido de la fase $C_4A_3\$$.

50 **[0049]** $3C_2S$ $3C\$$ CaX_2 , definida como fluorellestadita o cloroellestadita dependiendo de si X es flúor o cloro, se estabiliza por la presencia de flúor o cloro y sulfatos. La fluorellestadita es una fase con una estructura similar a la apatita, estable hasta 1240 °C, temperatura a la que se funde de manera discontinua, formando C_2S y líquido. Se pueden formar soluciones sólidas con la fase ternesita, que tiene la fórmula $C_5S_2\$$, también denominada sulfospurrita, análogo sulfatado de la fase silicocarnotita. Esta fase se encuentra comúnmente presente en los clínker sulfoaluminosos.

60 **[0050]** De acuerdo con la invención, las condiciones de temperatura de cocción controlada y la presencia de halógenos en la mezcla (flúor y/o cloro) permiten la estabilización de la fluorellestadita $3C_2S$ $3C\$$ CaX_2 , eliminando la fase ternesita $C_5S_2\$$, obteniéndose como resultado altos rendimientos del clínker final.

65 **[0051]** Otra consecuencia favorable de la estabilización de la fase fluorellestadita de acuerdo con la invención es la de atrapar en esta fase el flúor, evitando así la formación de fluoroaluminato o $C_{11}A_7CaF_2$ y, en cambio, potenciando la formación del análogo clorado $C_{11}A_7CaCl_2$. El fluoroaluminato $C_{11}A_7CaF_2$ es una fase muy reactiva, presente en los cementos de inyección. Es el análogo fluorado correspondiente de $C_{12}A_7$ o mayenita. Por lo general, la presencia de mayenita o $C_{12}A_7$ en el clínker sulfoaluminoso implica tiempos de endurecimiento no controlados, por lo que, al

minimizar el contenido de la misma, la invención también resuelve este problema.

[0052] Otro aspecto importante vinculado a la elección de la temperatura en el método de acuerdo con la invención se refiere al control de la pérdida de sulfatos debido a la evaporación en forma de SO_2 , que en la mezcla considerada en la presente invención podría ser significativa si la temperatura fuera a superar los 1200°C . Esta pérdida de sulfatos provocaría una reducción drástica del contenido de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ del clinker, que caería por debajo del 50 % y, por lo tanto, quedaría fuera del alcance de la presente invención.

[0053] La cocción a una temperatura no superior a 1200°C ($100\text{--}200^\circ\text{C}$ inferior a las usadas en la técnica anterior para producir los clinker sulfoaluminosos; $300\text{--}400^\circ\text{C}$ inferior a las que se requieren normalmente para preparar los cementos Portland) requerida para preparar el clinker de la presente invención permite una reducción drástica del consumo de combustible, lo que reduce considerablemente las emisiones de CO_2 .

[0054] La invención también se refiere a un aglutinante hidráulico que comprende una mezcla de un clinker como se ha definido anteriormente con óxido de calcio (por ejemplo, cemento Portland) y/o sulfato de calcio (por ejemplo, anhidrita y/o yeso).

[0055] De acuerdo con las proporciones de estos tres componentes principales, se pueden obtener aglutinantes con propiedades diferentes.

[0056] Preferentemente, el clinker de acuerdo con la invención se debe triturar hasta obtenerse una superficie específica (Blaine) superior a $3.000\text{ cm}^2/\text{g}$, preferentemente superior a $4.000\text{ cm}^2/\text{g}$.

Breve descripción de las figuras

[0057] Las características y ventajas de las composiciones de acuerdo con la presente invención se ilustran detalladamente en la descripción que figura a continuación, también con referencia a los gráficos de las Fig. 1 a 4 de las figuras adjuntas, que muestran los difractogramas del mismo número de muestras del clinker producido de acuerdo con la descripción detallada que se presenta a continuación.

Las Fig. 1, 2 y 3 muestran difractogramas del mismo número de muestras del clinker de acuerdo con la invención.

La Fig. 4 muestra el difractograma de una muestra de comparación de clinker no producido de acuerdo con la invención.

La Fig. 5 muestra los difractogramas de las Fig. 1 a 4 superpuestos entre sí con el fin de proporcionar un marco sinóptico de su comparación.

Descripción detallada de la invención

[0058] En este sentido, se proporcionan los siguientes ejemplos meramente a modo ilustrativo no limitante de la presente invención.

EJEMPLO 1

Técnicas analíticas para la caracterización del clinker sulfoaluminoso de acuerdo con la invención

[0059] Los clinker sulfoaluminosos producidos de acuerdo con la invención se caracterizaron a través de análisis de espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF), de difracción de rayos X (XRD) y de microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de XRF permite la identificación de los elementos químicos que constituyen un material y de los óxidos principales.

[0060] También se determinó químicamente la cantidad de iones de Cl y de iones de F.

[0061] Las fases estabilizadas durante el proceso de cocción, responsables del rendimiento del clinker, requieren una caracterización específica. Esta caracterización se obtiene mediante el análisis de difracción de rayos X (XRD) de polvos.

[0062] Las muestras se sometieron a análisis XRD usando un difractómetro convencional con geometría de Bragg-Brentano.

[0063] Los espectros de difracción se recogieron en el intervalo de 5° a 70° de 2θ (radiación de cobre) con un paso de barrido de $0,01$ y tiempos de recuento de 2 s por paso. Los espectros así obtenidos se analizaron usando un programa informático que permite la caracterización de las muestras en cuanto a la asociación de fases.

[0064] La identificación tiene lugar a través del reconocimiento de las posiciones y de las intensidades relativas de los picos característicos de cada fase usando la base de datos de estructuras conocidas, el Archivo de Difracción de

Polvo (PDF-2) del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).

[0065] Las referencias de la base de datos útiles para la identificación de las fases presentes en las muestras del clínker de acuerdo con la invención se resumen en la siguiente Tabla 1:

5

Tabla 1		
Nombre del mineral/fase	Fórmula completa	Número de PDF
Ye'elimita/C ₄ A ₃ \$ cúbica	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄	033-0256
C ₄ A ₃ \$ ortorrómbica	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄	085-2210
Larnita β-C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	033-0302
Fluorellestadita (3C ₂ S 3C\$ CaF ₂)	Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ F ₂	045-0009
Anhidrita/C\$	CaSO ₄	037-1496
Ternesita (C ₅ S ₂ \$)	Ca ₅ (SiO ₂) ₂ SO ₃	070-1847
Periclase/MgO	MgO	045-0946
Q ₁₁ A ₇ CaF ₂	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₂ F ₂	087-2492
CFT	Ca ₃ TiFe ₂ O ₈	084-2068
Merwinita/CMS ₂	CaMg(SiO ₄) ₂	035-0591
C ₄ AF	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	030-0226

[0066] Las muestras también se observaron al microscopio electrónico de barrido (SEM) dotado de un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) para el microanálisis elemental. El análisis combinado de XRD y EDS permite definir la presencia de una fase de manera inequívoca y caracterizarla en términos de composición, identificando la presencia de elementos traza sustitutivos o definiendo cualquier solución sólida presente.

10

[0067] La observación al microscopio electrónico también permite describir los materiales que se están analizando desde el punto de vista de la textura y la morfología. De hecho, las diferentes morfologías y dimensiones de las fases estabilizadas pueden determinar una reactividad diferente del clínker producido.

15

[0068] La caracterización completa de los materiales que se están analizando se puede obtener mediante la mejora de los perfiles de difracción obtenidos a través de XRD usando el método de Rietveld (Rietveld H. M., *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71, 1969).

20

[0069] Este método permite la cuantificación de las fases presentes en el material sin la necesidad de usar patrones, a partir de un modelo estructural teórico de las fases identificadas durante el análisis cualitativo de los perfiles de difracción. Los datos fundamentales de las fases usadas para mejorar los perfiles de difracción para las muestras de clínker de acuerdo con la invención se resumen en la Tabla 2:

Tabla 2				
Nombre	Grupo espacial y N° de tablas internacionales*	Parámetros de celda	Referencia de ICSD**	Referencia bibliográfica
α'C ₂ S	Pnma ortorrómbico (61)	a = 6,8709(4) b = 5,6010(4) c = 9,5563(7) V = 367,8 Z = 4	82997	Mumme, W., Cranswick, L., Chakoumakos, B' <i>Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen</i> , 169, 1, 35-68 (1995)
β C ₂ S	P21/n monoclinico (14)	a = 5,502(1) b = 6,745(1) c = 9,297(1) β = 94,59(2) V = 343,9 Z = 4	963	Jost, K. H., Ziemer, B., Seydel, R. <i>Acta Crystallographica B</i> , 33, 1696-1700 (1977)

Tabla 2				
Nombre	Grupo espacial y N° de tablas internacionales*	Parámetros de celda	Referencia de ICSD**	Referencia bibliográfica
C ₄ A ₃ \$	Pcc2 ortorrómbico (27)	a = 13,028(3) b = 13,037(3) c = 9,161(2) V = 1555,96 Z = 4	80361	Calos, N. J., Kennard, C. H. L., Whittaker, A. K., Davis, R. L. <i>Journal of Solid State Chemistry</i> (1995) 119 1-7
C ₄ A ₃ \$	I4132 cúbico (214)	a = 18,392 V = 6221,38 Z = 16	28480	Saalfeld H., Depmeier W. <i>Kristall, Und Technik</i> 7 (1972)
C\$	Amma ortorrómbico (63)	a = 6,993(2) b = 6,995(2) c = 6,245(1) V = 305,48 Z = 4	40043	Hawthorne, F. C., Ferguson, R. B. <i>Canadian Mineralogist</i> , 13, 289-292 (1975)
CFT*	Pcm21 ortorrómbico (26)	a = 5,392 b = 11,473 c = 5,409 V = 334,7 Z = 2	203100	Motzet y Poellmann, "Proceedings of the Twentieth International Conference On Cement Microscopy", 19-23 de abril de 1998 Guadalajara, México 187-206
Fluorellestadita 3C ₂ S3C\$CaF ₂	P63/m hexagonal (176)	a = 9,441(7) c = 6,939(3) V = 535,73 Z = 1	-	Pajares I., De la Torre A. G., Martinez-Ramirez S., Puertas F., Blanco-Varela M. T., Aranda M. A. G. (2002); * Powder Diffraction, 17, 281-286;
Ternesita C ₅ S ₂ \$	Pcmn ortorrómbico (62)	a: 10,182 b: 15,398 c: 6,85 V: 1073,96 Z: 4	-	Brotherton, P. D., Epstein, J. M., Pryce, M. W., White, A. H., (1974), <i>Aust. J. Chem.</i> , volumen 27, 657
Merwinita CMS ₂	P21/a monoclinico (14)	a = 13,298 b = 5,304(6) c = 9,352 V = 659,26 Z = 4	26002	P. B. Moore, T. Araki (1972); * <i>Amer. Mineral.</i> , 57, 1355-1374
Periclasa	Fm3m cúbico (225)	a = 4,211(2) V = 74,68 Z = 4	-	Sasaki ., Fujino K., Takeuchi Y. (1979); * <i>Proc. Jpn. Acad.</i> , 55, 43
C ₁₁ A ₇ CaF ₂	I43d cúbico (220)	a = 11,9629 V = 1711,93 Z = 2	92042	Costa U., Ballirano P., "Powder Diffraction", 15 (2000)
* "International tables for Crystallography", Volumen A, Ed, Kluwer ** Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) - FIZ Karlsruhe & National Institute of Standards and Technology (NIST)				

EJEMPLO 2*Preparación de un clínker sulfoaluminoso de acuerdo con la invención*

5 **[0070]** Para preparar un clínker sulfoaluminoso de acuerdo con la invención, se usó una mezcla de caliza, sílice, yeso natural y alúmina, esta última procedente del ciclo de producción de aluminio secundario, como material de partida.

10 **[0071]** En la Tabla 3, se indica la composición química de los materiales de partida:

Tabla 3		Nd = no determinada			
		Caliza	Yeso	Sílice	Alúmina
Pérdida en ignición	%	41,53	19,9	0,38	15,64
SiO ₂	%	1,56	4,25	95,04	6,20
Al ₂ O ₃	%	3,95	1,95	1,91	63,39
Fe ₂ O ₃	%	0,28	0,56	0,50	1,56
CaO	%	51,28	28,00	0,11	1,85
MgO	%	0,68	3,03	< 0,07	7,38
SO ₃	%	< 0,06	39,2	0,17	0,14
Na ₂ O	%	0,18	0	< 0,08	1,29
K ₂ O	%	0,10	0,57	1,14	0,81
SrO	%	< 0,03	Nd	< 0,03	Nd
Mn ₂ O ₃	%	< 0,04	Nd	0,05	Nd
P ₂ O ₅	%	0,12	Nd	0,04	Nd
TiO ₂	%	0,13	Nd	0,55	Nd
Cl ⁻	%	Nd	Nd	Nd	0,36
F ⁻	%	Nd	Nd	Nd	0,95

15 **[0072]** Se trituraron caliza, sílice, yeso natural y alúmina para que pudieran pasar completamente a través de un tamiz de 90 micrómetros. Se obtuvo la mezcla de partida mediante la mezcla de los componentes, pesados en las proporciones indicadas en la Tabla 4, con agua, obteniéndose un mortero líquido. Tras mezclar durante 30 minutos, se vertió la mezcla obtenida en un recipiente, se decantó y, finalmente, se secó a 60 °C durante 24 horas.

Tabla 4		
Caliza	%	41,0
Yeso	%	25,4
Sílice	%	0,7
Alúmina	%	32,9

[0073] Se dispuso la mezcla así obtenida en crisoles de platino y se coció en un horno eléctrico.

20 **[0074]** El proceso térmico implicó una etapa de precalcinación a 950 °C durante aproximadamente 45 minutos, seguida de una etapa de calentamiento de aproximadamente 1,5 horas hasta alcanzarse la temperatura de 1200 °C. Tras alcanzarse esta temperatura, se mantuvo durante aproximadamente 1 hora.

25 **[0075]** El clínker producido de este modo se caracterizó de acuerdo con la descripción del Ejemplo 1.

[0076] La Tabla 5 indica la composición de las fases del clínker. La Tabla 6 indica la composición química del clínker. La Tabla 7 indica los resultados correspondientes del microanálisis elemental.

Tabla 5		
Fases principales		
C ₄ A ₃ \$ ortorrómbica	%	61,2
βC ₂ S	%	14,8
Fluorellestadita - 3C ₂ S3C\$CaF ₂	%	9,6
C ₁₁ A ₇ CaF ₂	%	2,9

Fases adicionales		
Anhidrita (C\$)	%	2,9
CFT	%	1,5
Periclase	%	4,7

Tabla 6		
Pérdida en ignición	%	0,44
Cal libre*	%	0,14
F ⁻	%	0,69
Cl	%	0,33
SiO ₂	%	6,17
Al ₂ O ₃	%	29,7
Fe ₂ O ₃	%	1,17
CaO	%	41,0
MgO	%	3,20
SO ₃	%	14,1
Na ₂ O	%	0,80
K ₂ O	%	0,55
SrO	%	0,43
Mn ₂ O ₃	%	0,16
P ₂ O ₅	%	0,10
TiO ₂	%	0,45
*determinada de acuerdo con el método de Franke.		

Tabla 7									
	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)	F (%)	Cl (%)
C ₄ A ₃ \$	0,8	43,5	0,8	9,0	45,1	-	0,9	-	-
C ₂ S	0,5	2,1	24,0	1,9	70,0	0,6	0,5	-	-
3C ₂ S3C\$CaF ₂	0,0	0,7	14,4	14,8	66,1	0,1	0,0	3,9	-
C ₁₁ A ₇ CaCl ₂	-	32,5	3,1	1,9	55,7	0,0	4,7	-	2,1

5 **[0077]** Por lo tanto, el clinker de acuerdo con la invención resultó contener aproximadamente el 61 % de C₄A₃\$, aproximadamente el 15 % de C₂S (exclusivamente en forma β), aproximadamente el 3 % de anhidrita (C\$), aproximadamente el 10 % de fluorellestadita (3C₂S3C\$CaF₂), aproximadamente el 3 % de C₁₁A₇CaCl₂ (determinado por medio de SEM-EDS, véase la Tabla 7). También contiene periclase, C₄AF y CFT.

10 **[0078]** No se detectó la presencia de la fase C₅S₂\$.

EJEMPLO 3

Preparación de un clinker sulfoaluminoso de comparación

15 **[0079]** Para preparar el clinker sulfoaluminoso de comparación, se usó una mezcla de caliza, sílice y yeso como se ha descrito en el Ejemplo 2, pero sin alúmina, como material de partida. Se usó bauxita calcinada de alto grado como fuente de Al₂O₃. En la Tabla 8, se indica la composición química de la bauxita usada.

Tabla 8		
Pérdida en ignición	%	0,67
SiO ₂	%	4,96
Al ₂ O ₃	%	87,79
Fe ₂ O ₃	%	1,44
CaO	%	0,67

MgO	%	0,12
SO ₃	%	0,01
Na ₂ O	%	0,12
K ₂ O	%	0,52
SrO	%	0,00
Mn ₂ O ₃	%	0,00
P ₂ O ₅	%	0,00
TiO ₂	%	0,00
Cl ⁻	%	0,00
F ⁻	%	0,00

[0080] Se preparó la mezcla de partida como se ha descrito en el Ejemplo 1, pesando las materias primas en las proporciones indicadas en la Tabla 9:

Tabla 9		
Caliza	%	44,9
Yeso	%	27,7
Sílice	%	1,7
Bauxita	%	25,7

5 **[0081]** El proceso de preparación fue el siguiente: etapa de precalcinación a 950 °C durante 45 minutos, etapa de cocción hasta 1330 °C durante 2 horas y mantenimiento de esta temperatura durante 1 hora.

[0082] El clínker producido de este modo se caracterizó como se ha descrito en el Ejemplo 1.

10 **[0083]** En la Tabla 10, se indica la composición mineralógica del clínker. La Tabla 11 indica el análisis químico. La Tabla 12 ofrece los resultados de los microanálisis elementales:

Tabla 10		
C ₄ A ₃ \$	%	65,7
β C ₂ S	%	8,7
α' C ₂ S	%	8,5
Anhidrita (C\$)	%	7,4
C ₅ S ₂ \$	%	5,5
CFT	%	3,2
Periclasa	%	0,9

Tabla 11		
Pérdida en ignición	%	0,40
Cal libre*	%	0,10
F ⁻	%	0,08
Cl	%	0,01
SiO ₂	%	5,46
Al ₂ O ₃	%	31,0
Fe ₂ O ₃	%	0,83
CaO	%	44,7
MgO	%	0,55
SO ₃	%	14,7
Na ₂ O	%	0,06
K ₂ O	%	0,37
SrO	%	0,36
Mn ₂ O ₃	%	< 0,04
P ₂ O ₅	%	0,11

TiO ₂	%	1,25
*Determinada de acuerdo con el método de Franke		

Tabla 12									
	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)	Mn (%)	Zn (%)
C ₄ A ₃ \$	0,8	42,7	-	9,3	46,1	0,2	0,8	-	-
C ₂ S	0,4	3,2	17,6	2,7	70,8	3,9	1,1	-	-
CFT	2,0	11,1	2,1	1,2	52,6	18,2	8,7	0,5	3,6

[0084] Por lo tanto, el clinker de comparación se compone de aproximadamente el 65 % de C₄A₃\$, de aproximadamente el 17 % de C₂S en formas β y α' , de aproximadamente el 7 % de anhidrita (C\$) y del 3,2 % de CFT.

[0085] También se encontró un 5,5 % de fase C₅S₂\$.

EJEMPLO 4

Preparación de los cementos sulfoaluminosos

[0086] Se trituraron los clinker sulfoaluminosos preparados de acuerdo con el Ejemplo 2 (invención) y 3 (comparación) hasta obtenerse una superficie específica (método de Blaine) de 4.500 cm²/g.

[0087] Se añadió el 15 % de una fuente de sulfato de calcio, en este caso particular, de anhidrita, a los dos clinker.

EJEMPLO 5

Ensayos comparativos sobre los cementos

[0088] Se sometieron a ensayo los cementos preparados de acuerdo con el Ejemplo 4 en mortero, de acuerdo con la norma EN 196-1.

[0089] Con respecto a los tiempos de fraguado, éstos se determinaron de acuerdo a la norma EN 196-3, pero manteniendo una proporción fija de agua/cemento de 0,35.

[0090] La Tabla 13 indica los resultados de los ensayos físico-mecánicos realizados sobre las muestras de cemento.

Tabla 13		
	Ejemplo de clinker 3	Ejemplo de clinker 2
Tiempos de fraguado (min) a/c = 0,35 %		
Inicial	31	15
Final	39	20
Resistencia a la compresión (MPa)		
3 h	2,7	13,8
8 h	8,3	26,4
24 h	25,4	41,1
2 d	46,9	46,8
7 d	56,6	59,2
28 d	60,8	63,8

[0091] La comparación de los rendimientos muestra una mayor reactividad del clinker producido de acuerdo con la invención, lo que conduce a cementos con tiempos de fraguado inferiores y resistencias mecánicas a corto plazo que son decididamente superiores a las del clinker de comparación del Ejemplo 3.

EJEMPLO 6

Efecto de la temperatura de cocción en el clínker final

- 5 **[0092]** Se sometió a cocción la mezcla de partida usada como se ha descrito en el Ejemplo 2 para preparar el clínker de acuerdo con la invención a diferentes temperaturas, a 1000, 1100, 1200 y 1300 °C, respectivamente, durante 2 horas. Se sometieron los clínker obtenidos a análisis de difracción para determinar la composición mineralógica, como se ha descrito en el Ejemplo 1.
- 10 **[0093]** Mediante la comparación de los perfiles de difracción, como se muestra en los gráficos de las Fig. 1 a 5 de las figuras adjuntas, fue posible establecer que la temperatura de cocción del clínker de acuerdo con la invención no debe superar los 1200 °C para obtenerse un clínker que contenga simultáneamente C_4A_3 , $C_{11}A_7CaX_2$ y $3C_2S3C$ CaX_2 y ausencia sustancial de fase C_5S_2 .
- 15 **[0094]** En los gráficos de las Fig. 1 a 5, el ángulo de barrido en 2- θ se indica en el eje de abscisas, mientras que la intensidad de la señal de difracción expresada en recuentos lineales (Lin (Recuentos)) se indica en el eje de ordenadas.
- 20 **[0095]** Al examinar los difractogramas de las Fig. 1, 2 y 3, se puede observar que al aumentar las temperaturas hasta 1200 °C, concretamente a 1000 °C (Fig. 1), 1100 °C (Fig. 2), 1200 °C (Fig. 3), se modifica gradualmente el contenido relativo de las tres fases principales del clínker producido. En particular, a medida que va aumentando la temperatura de 1000 a 1200 °C, aumenta el contenido de la fase C_4A_3 y disminuye el contenido de la fase $3C_2S3C$ CaX_2 .
- 25 **[0096]** En cambio, la Fig. 4 muestra que, operando a 1300 °C, la fase $C_{11}A_7CaX_2$ está totalmente ausente, la fase $3C_2S3C$ CaX_2 disminuye drásticamente, y aparece la fase C_5S_2 no deseada, produciendo un clínker inadecuado de acuerdo con la presente invención.
- 30 **[0097]** Como se puede entender a partir de los ejemplos indicados anteriormente, el clínker de acuerdo con la invención conduce a aglutinantes hidráulicos con bajos tiempos de fraguado y resistencias mecánicas a corto plazo decididamente superiores en comparación con los clínker sulfoaluminosos de la técnica anterior. En resumen, el flúor y el cloro permiten la estabilización de las dos fases que caracterizan el clínker de la invención, $3C_2S3C$ CaX_2 y $C_{11}A_7CaX_2$, a expensas de la fase C_5S_2 , que es eliminada del clínker.
- 35 **[0098]** La temperatura de cocción inferior y la posibilidad de partir de alúmina secundaria y no de bauxita permite proteger el medio ambiente mediante la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y el consumo de materias primas naturales, resolviendo también el problema de la eliminación de residuos de otros procesos industriales.

REIVINDICACIONES

1. Un clinker sulfoaluminoso con un tiempo de fraguado óptimo y resistencias a la compresión a corto plazo, que comprende una mezcla de las siguientes fases:

- sulfoaluminato de calcio, o C_4A_3S , en cantidades superiores al 50 % en peso de la mezcla,
- belita, o C_2S , en cantidades entre el 2 y el 23 %,
- $3C_2S \cdot 3C\$ CaX_2$, siendo X flúor o cloro, entre el 3 y el 15 %;
- $C_{11}A_7CaX_2$, siendo X flúor o cloro, ente el 2 y el 12 %,

estando tanto el flúor como el cloro presentes en la mezcla, y estando ausente la fase $C_5S_2\$$.

2. Un clinker de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las fases $3C_2S \cdot 3C\$ CaX_2$ con X = flúor y $C_{11}A_7CaX_2$ con X = cloro.

3. Un clinker de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las fases $3C_2S_3C\$CaF_2$, $C_{11}A_7CaCl_2$ y $C_{11}A_7CaF_2$.

4. Un clinker de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una cantidad total del 5 al 25 % en peso de dichas fases $3C_2S_3C\$CaX_2$ y $C_{11}A_7CaX_2$.

5. Un clinker de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una cantidad total del 0,01 al 10 % en peso de una o más de las siguientes fases: sulfato de calcio o anhidrita ($C\$$), aluminatos de calcio (CA , CA_2 , C_3At), gehlenita (C_2AS), perovskita (CT), titanato de hierro y calcio (o CFT), merwinita (o CMS_2), periclase, cal libre, ferrita (C_4AF o C_2F).

6. Un clinker de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende sulfoaluminato de calcio o C_4A_3S del 52 % al 72 %; del 5 al 18 % de belita o C_2S ; del 6 al 12 % de $3C_2S \cdot 3C\$ CaX_2$ con X = flúor, del 2 al 8 % de $C_{11}A_7CaX_2$ con X = cloro.

7. Un clinker de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la siguiente composición de óxidos: 30-45 % de CaO , 20-35 % de Al_2O_3 , 0,1-5 % de Fe_2O_3 , 5-10 % de SiO_2 , 10-18 % de SO_3 , 0,1-6 % de MgO , 0,1-3 % de TiO_2 , 0,05-1 % de Na_2O , 0,05-1 % de K_2O , 0,05-0,5 % de P_2O_5 , 0,05-1 % de SrO .

8. Un clinker de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el flúor es del 0,01 al 1 % y el cloro es del 0,01 al 1 % en el clinker final.

9. Un aglutinante hidráulico que comprende una mezcla de un clinker de acuerdo con la reivindicación 1 con óxido de calcio y/o sulfato de calcio.

10. Un método de producción del clinker sulfoaluminoso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la etapa de someter una mezcla exenta de bauxita, que comprende una fuente de cal (CaO), de sulfato (SO_3), alúmina (Al_2O_3) y una fuente de F y Cl, a cocción a una temperatura no superior a 1200 °C.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la alúmina procede de la producción de aluminio secundario.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha mezcla comprende caliza, sílice, yeso natural y alúmina.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha fuente de F y Cl es dicha alúmina.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha fuente de F y Cl se selecciona entre fluorita, cloruro de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio o mezclas de los mismos.

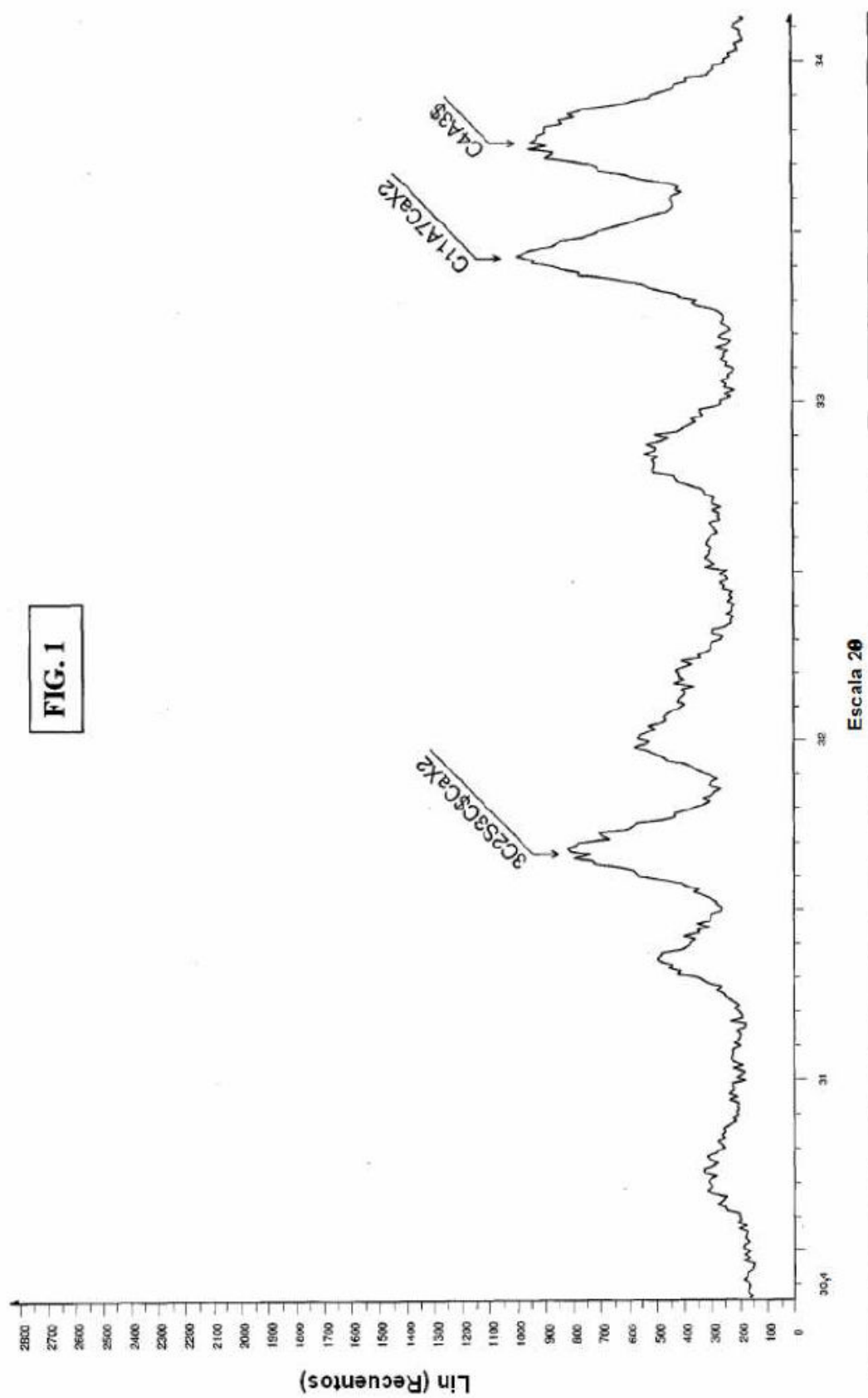
15. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha mezcla comprende una o más sustancias seleccionadas entre dolomita, marga, arcilla, caolín, yeso químico, fosfoyeso, fluoroyeso y fluorita.

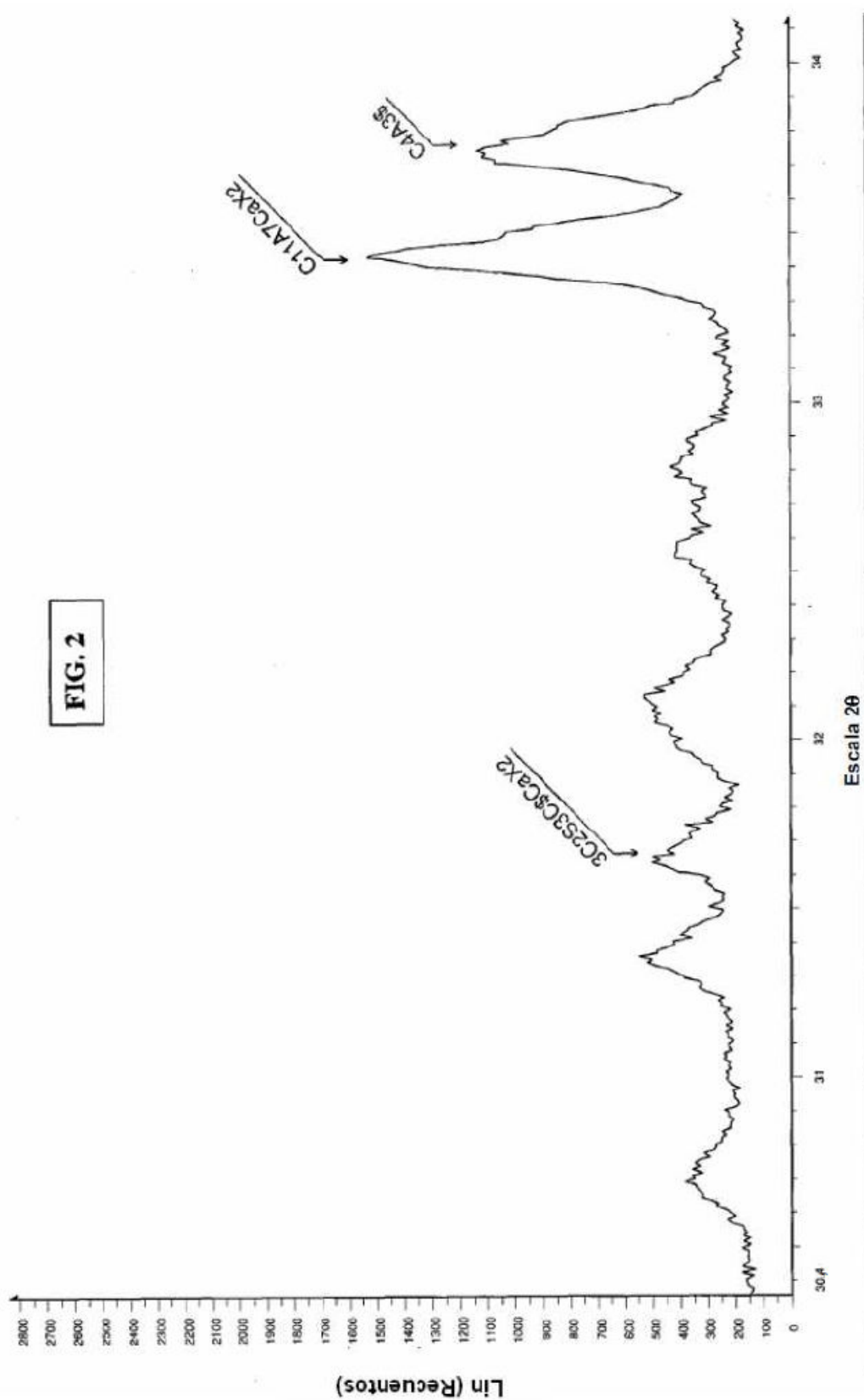
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha mezcla se somete a cocción en un horno rotatorio.

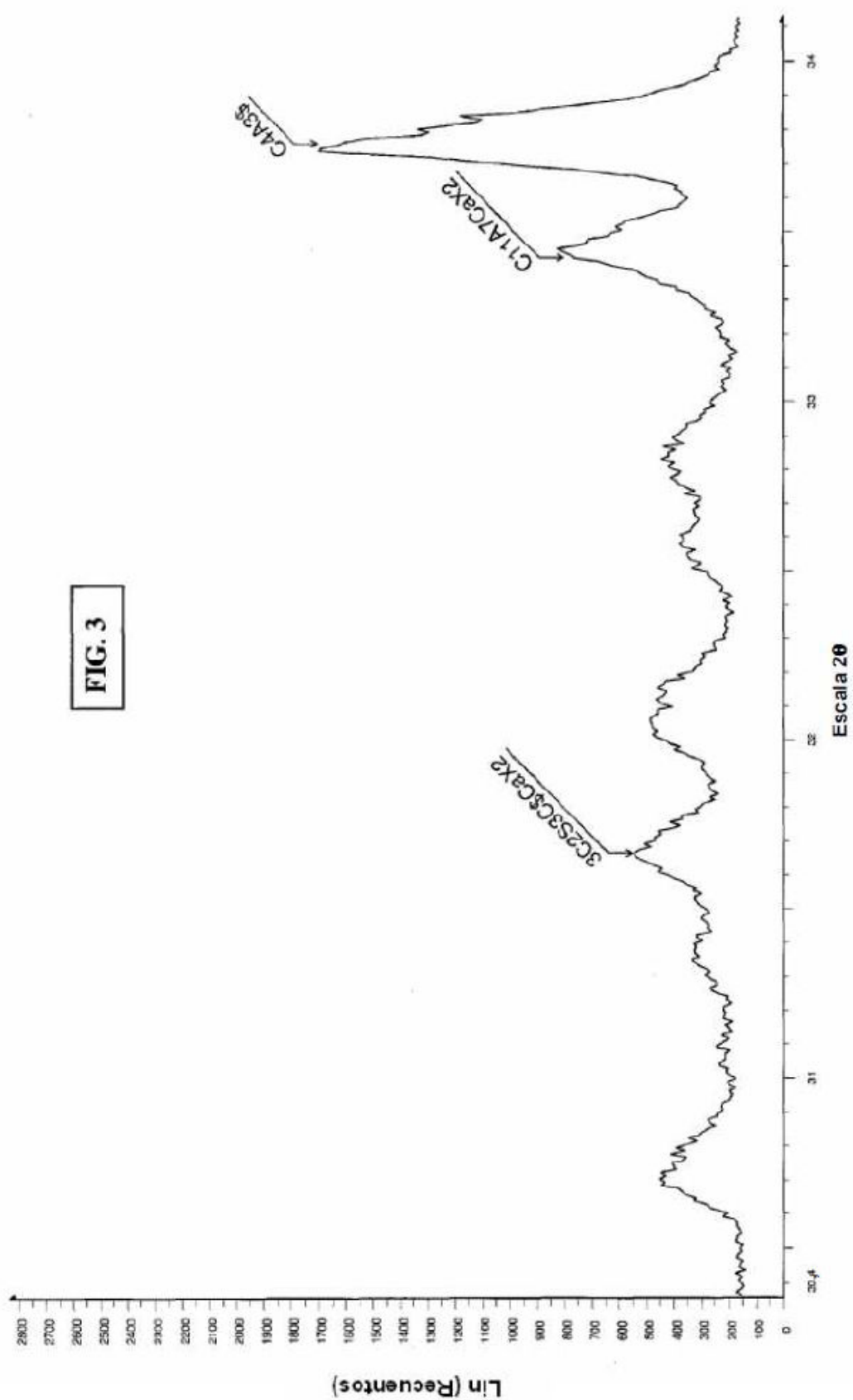
17. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha mezcla se somete a una etapa de precalcificación previa a la cocción.

18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicha mezcla se prepara:

- a) triturando la caliza, la sílice, el yeso natural y la alúmina hasta una determinada distribución del tamaño de grano;
- b) mezclando los componentes con agua, obteniéndose un mortero líquido;
- c) secando dicho mortero;
- 5 d) sometiendo el mortero seco a dicha etapa de precalcinación a 950 °C;
- e) sometiendo la mezcla precalcificada a cocción a una temperatura no superior a 1200 °C.







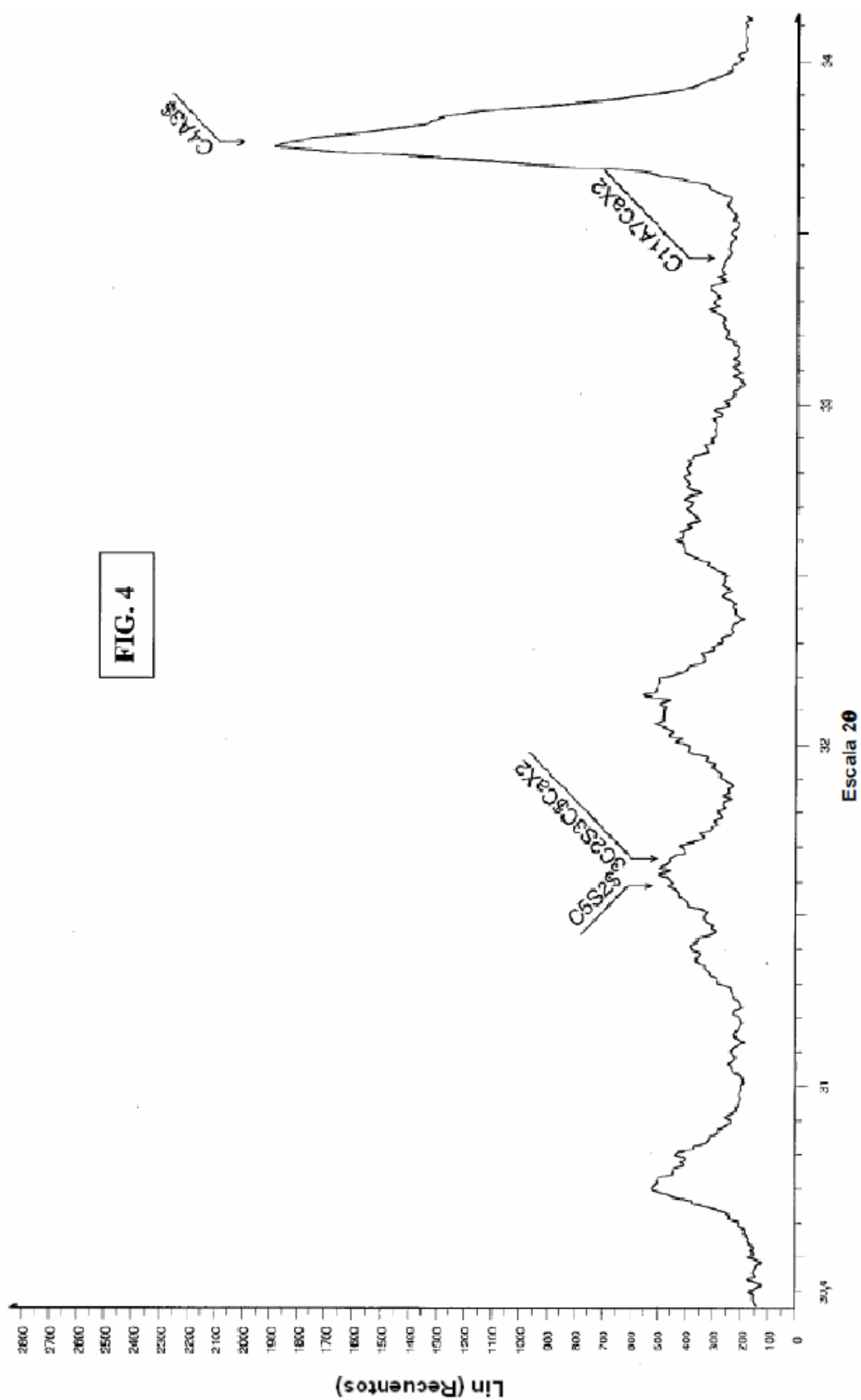


FIG. 4

