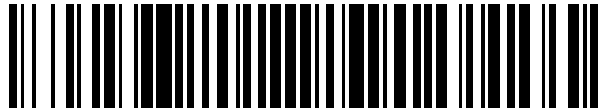


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 241**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/345**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2013 E 13002496 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2801557**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un cemento de silicato de magnesio, belita y aluminato de calcio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.12.2015**

73 Titular/es:

**HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)  
Berliner Strasse 6  
69120 Heidelberg, DE**

72 Inventor/es:

**BULLERJAHN, FRANK;  
SPENCER, NICOLAS;  
BEN HAH, MOHSEN;  
ITUL, ANCA y  
SCHMITT, DIRK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 553 241 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 cemento de silicato de magnesio, belita y aluminato de calcio

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de un agente aglutinante para materiales de construcción, tales como un hormigón, un mortero o un revoque, y a un agente aglutinante producido de acuerdo con este procedimiento, así como a su utilización.

El cemento usado como agente aglutinante hidráulico es un importante producto industrial, que se compone, en unas proporciones esenciales, de un clinker de cemento Portland. Este clinker se produce por sinterización de una mezcla, que está constituida a base de cal, arena, arcilla y unos materiales de corrección, a aproximadamente 1.450 °C. Después de la reacción a una alta temperatura, se presentan las siguientes fases que contienen óxidos ajenos: una de alita ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , que se designa también como  $\text{C}_3\text{S}$ ), una de belita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , que se designa también como  $\text{C}_2\text{S}$ ), una de aluminato ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , que se designa también como  $\text{C}_3\text{A}$ ) y una de ferrita ( $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$ , que se designa también como  $\text{C}_4\text{AF}$ ). En este contexto, la belita se presenta principalmente en la forma del polimorfo  $\beta$ . Esta fase es considerada como relativamente inerte con una pequeña contribución a la resistencia mecánica en una edad temprana.

La reactividad hidráulica describe la reacción de un agente aglutinante con agua mediando formación de un material sólido. Al contrario que la de la alita, la hidratación de la belita se efectúa lentamente a lo largo de varios meses y años.

Es conocido que la reactividad de la belita con agua se puede mejorar mediante una activación mecano-química (véase el documento de patente de la República Democrática Alemana DD 138197 A1), mediante un enfriamiento rápido después del proceso de calcinación (véanse el documento DD 138197 A1 y el documento de solicitud de patente alemana DE 3414196 A1), así como mediante la incorporación de óxidos ajenos (véanse el documento de patente de los EE.UU. US 5509962 A y el documento DE 3414196 A1). Además de ello, junto a la variante  $\beta$  de la belita, se conocen otros polimorfos que presentan una reactividad mejor (los  $\alpha$ ,  $\alpha'$ H,  $\alpha'$ L y x) o peor (el  $\gamma$ ).

A partir de la referencia de H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda, [alpha]-Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and its Hydration, [ = [alfa] hidrato de silicato de dicalcio: Preparación, fase descompuesta y su hidratación], J. Am. Ceram. Soc. 76, páginas 1707-1712, 1993, se conoce un procedimiento para la producción del  $\alpha$  - hidrato de silicato de dicalcio ( $\alpha$ - $\text{C}_2\text{SH}$ ) a 200 °C mediante un tratamiento hidrotérmico durante dos horas de una cal calcinada ( $\text{CaO}$ ) y de un ácido silícico para realizar las síntesis en el laboratorio (con un grado de pureza p.a. (= analíticamente puro)). En el intervalo de temperaturas de 390-490 °C el  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{SH}$  se convierte en diferentes modificaciones del  $\text{C}_2\text{S}$ , que, al continuar el calentamiento hasta 920-960 °C, se convierten en la fase  $\alpha'$ L, y al enfriar forman el  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Es desventajosa en este contexto la alta proporción de  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  que es lento para reaccionar.

En el documento DE 10 2009 018 632 se divulga un procedimiento para la producción de un agente aglutinante que contiene belita, en el que un producto intermedio, que se había producido a 120-250 °C por medio de un tratamiento hidrotérmico del material de partida que tiene una relación molar de  $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$  que está comprendida entre 1,5 y 2,5, es sometido a una molienda reactiva a 100 - 200 °C durante un período de tiempo que está comprendido entre 5 min y 30 min. Es desventajoso en este contexto el hecho de que la molienda reactiva es una etapa energéticamente ineficaz. Por lo demás, solamente en el caso de la adición de unos agentes fluidificantes se puede conseguir una suficiente resistencia a la compresión después del endurecimiento.

El documento DE 10 2005 037 771 divulga un procedimiento para la producción de un cemento belítico, en el que se forma el  $\alpha$  - hidrato de silicato de dicalcio ( $\alpha$ - $\text{C}_2\text{SH}$ ) a 100-300 °C mediante un tratamiento hidrotérmico del material de partida, que contiene  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$  en la relación molar de  $\text{Ca}/\text{Si}$  de 1,5-2,5. En el intervalo de temperaturas comprendidas entre 500 y 1.000 °C, el  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{SH}$  se transforma en unas modificaciones del  $\text{C}_2\text{S}$  que son reactivas hidráulicamente (cemento belítico). En este contexto resulta desventajoso el hecho de que el proceso de calcinación se debe de llevar a cabo a una temperatura relativamente alta (por encima de 500 °C). Estas altas temperaturas conducen, por lo demás, a la disminución de la reactividad del agente aglutinante.

Jiang y colaboradores, "Hydrothermal Processing of New Fly Ash Cement" [Tratamiento hidrotérmico de un nuevo cemento con cenizas volantes], Ceramic Bulletin, 71, 1992, páginas 642 hasta 647 describen la reacción de una ceniza volante y  $\text{CaO}$  para formar  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  mediante un tratamiento hidrotérmico (durante 4 h a 200 °C) y una calcinación a 500 hasta 900 °C. La alta temperatura que se presenta al realizar la calcinación repercute negativamente sobre la reactividad del producto. Además de ello, es necesario un tratamiento previo durante diez horas a 80 °C.

El documento de solicitud de patente europea EP 12004620.6, que no se ha publicado con anterioridad, describe un procedimiento para la producción de un agente aglutinante, que comprende las etapas de:

- a) Poner a disposición un material de partida que tiene una relación molar de Ca/Si de 1,5 a 2,5 en el caso de cuya determinación permanecen sin considerar aquellos componentes que se comportan de una manera inerte dentro del autoclave al realizar un tratamiento hidrotérmico, a partir de unas materias primas,
- 5 b) Mezclar las materias primas,
- c) Tratar hidrotérmicamente la mezcla de materiales de partida que se ha producido en la etapa b), dentro de un autoclave a una temperatura de 100 a 300 °C y con un período de tiempo de permanencia de 0,1 a 24 h, siendo de 0,1 a 100 la relación de agua / material sólido,
- 10 d) Atemperar el producto intermedio que se ha obtenido en la etapa c) a 350 hasta 495 °C, con una velocidad de calentamiento de 10-6.000 °C/min y con un período de tiempo de permanencia de 0,01-600 min,

añadiéndose, durante la mezcladura y/o en las siguientes etapas, de 0,1 a 30 % en peso de unos elementos adicionales y/o unos óxidos.

- 15 Pimraksa y colaboradores, en "Synthesis of belite cement from lignite fly ash" [Síntesis de un cemento belítico a partir de una ceniza volante de lignito], Ceram. Int. 35 (2009) 2415-2425 comprobaron que una ceniza volante es apropiada como educto para la producción de un cemento belítico mediante un tratamiento hidrotérmico y una calcinación. El tratamiento hidrotérmico tiene lugar a 130 °C de manera preferida en presencia de NaOH para proporcionar unas condiciones alcalinas. Los productos del tratamiento hidrotérmico se calcinan luego a 750 hasta 950 °C durante 30 minutos, siendo la velocidad de calentamiento de 8 °C/min hasta llegar a 600 °C y de 4 °C/min por encima de esta temperatura. Como productos se mencionan C<sub>2</sub>S (β y α) y C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.

- 20 La mayor parte de estas propuestas parten de unas materias primas de alto valor. Además de ello, se necesita predominantemente una calcinación a unas temperaturas, que siguen siendo todavía muy altas, y/o una activación de la mezcla de materias primas y productos intermedios mediante una molienda reactiva que tiene un intenso consumo energético.

- 25 Subsistía por lo tanto la misión de proponer un procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes, mediante el cual se pueda conseguir una alta reactividad del agente aglutinante, con el fin de producir de esta manera unos cementos eficientes. En este contexto debería conseguirse también una emisión de dióxido de carbono manifiestamente más pequeña que en el caso de los convencionales cementos Portland que tienen una alta proporción de alita. Además de ello, se pretende una conservación de unas materias primas naturales muy valiosas, es decir que éstas deben poder ser reemplazadas, por lo menos parcialmente, de manera preferida ampliamente
- 30 hasta por completo por medio de unas materias primas secundarias.

De modo sorprendente, se encontró por fin que unas materias primas que, junto a Ca y Si, también contienen Mg y Al así como eventualmente Fe, mediante un tratamiento hidrotérmico y un subsiguiente atemperamiento a 350 a hasta como máximo 600 °C, idealmente a una temperatura por debajo de 500 °C, proporcionan unos agentes aglutinantes muy reactivos.

- 35 Por lo tanto, el problema planteado por la misión se resuelve mediante un procedimiento para la producción de un agente aglutinante, que comprende las etapas de:

- 40 a) Poner a disposición un material de partida a partir de unas materias primas, que contienen CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u otros compuestos de estos elementos, y presentan una relación molar de (Ca+Mg)/(Si+Al+Fe) de 1 a 3,5, una relación molar de Ca:Mg de 0,1 a 100 y una relación molar de (Al+Fe)/Si de 100 a 0,1, permaneciendo sin tomar en consideración, al realizar la determinación de las relaciones, aquellos componentes que se comportan de una manera inerte al realizar el tratamiento hidrotérmico dentro del autoclave,
- b) Mezclar las materias primas,
- 45 c) Tratar hidrotérmicamente la mezcla de materiales de partida, que se han producido en la etapa b), dentro del autoclave a una temperatura de 100 a 300 °C y con un período de tiempo de permanencia de 0,1 a 24 h, siendo de 0,1 a 100 la relación de agua / los materiales sólidos,
- d) Atemperar el producto intermedio, que se ha obtenido en la etapa c), a 350 hasta 600 °C, siendo la velocidad de calentamiento de 10 - 6.000 °C/min y el período de tiempo de permanencia de 0,01 - 600 min.

- 50 De manera preferida, durante la mezcladura en b) y/o en las siguientes etapas se añade de 0,1 a 30 % en peso de unos elementos y/u óxidos adicionales.

- De acuerdo con el procedimiento conforme al invento, la relación molar de la suma de calcio y magnesio a la suma de silicio, aluminio y hierro debe de ser de 1,0 a 3,5, de manera preferida de 1,5 a 2,5, de manera especialmente preferida de aproximadamente 2. La relación de calcio a magnesio es de 0,1 a 100, de manera preferida de 0,2 a 20, de manera más preferida de 0,5 a 5. La relación de la suma de aluminio y hierro a silicio es de 0,01 a 100. Para un alto contenido de aluminio se prefiere una relación de la suma de aluminio y hierro a silicio de 100 a 10 y para un contenido mediano de aluminio se prefiere una relación de 1 a 20 y para un contenido bajo de aluminio se prefiere

una relación de 0,01 a 2. Al realizar la determinación de estas relaciones no se toman en consideración aquellos compuestos que se comportan de una manera inerte en el caso del procedimiento de producción.

5 Como un material de partida se pueden emplear unas materias primarias y/o secundarias. En una forma de realización preferida, se utilizan cuarzos, arenas o gravas, un hormigón antiguo y cenizas volantes como materias primas para el material de partida. La deseada relación de  $(Ca+Mg)/(Si+Al+Fe)$ , de Ca:Mg o respectivamente de Al/Si se puede presentar ya según sea la materia prima, y cuando no se presenta, los materiales, antes del tratamiento ulterior, deben de ser ajustados en lo que se refiere a la composición química mediante una adición de otros participantes en la reacción, tales como unos materiales sólidos que contienen Ca, Mg, Al, Fe o Si con el fin de ajustar la necesaria relación de  $(Ca+Mg):(Si+Al+Fe)$  de 1 a 3,5, la deseada relación de Ca:Mg de 0,1 a 100 o respectivamente la deseada relación de Al+Fe:Si de 100 a 0,1. Con el fin de aumentar la proporción de Ca, se adecuan por ejemplo, pero no exclusivamente, una portlandita  $Ca(OH)_2$  o una cal calcinada, unas cenizas con un alto contenido químico de CaO y/o de cal libre, un clinker de cemento así como una arena metalúrgica. Para la elevación de la proporción de Mg es apropiada p.ej. una dolomita calcinada (calcinada a  $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Con el fin de aumentar la proporción de Al son apropiadas unas cenizas volantes ricas en aluminio pero también unas arcillas, por ejemplo unas arcillas calcinadas, una bauxita, unos materiales de desecho que contienen Al y unos residuos.

20 Por regla general, las materias primas son optimizadas en lo que se refiere al tamaño de granos y a la distribución de los tamaños de granos. Para esto son apropiados unos tratamientos mecánicos o térmicos, pudiendo el tratamiento térmico conducir también a un mejoramiento y a una optimización de la composición mineralógica (química). Unos ejemplos de esto son la combustión de carbono (p. ej. procedente de cenizas) o la conversión química de unas fases no reactivas en unos compuestos más reactivos, tal como por ejemplo la conversión de  $SiO_2$  o  $C_2As$  en  $C_2S$ , lo cual a su vez puede conducir a una conversión química mejorada durante el autoclavado.

25 En una forma de realización preferida, se escoge o respectivamente se produce por tratamiento previo un material de partida, cuyo tamaño más alto de granos es a lo sumo de 0,1 mm. Para esto pasan a emplearse en particular las fracciones de granos más finos que proceden del enriquecimiento renovado de agentes aglutinantes que contienen cemento en unos materiales de construcción tales como hormigones y cementos antiguos. Un material de partida más fino es ventajoso tanto en lo que se refiere a la velocidad de reacción como también en lo que se refiere al gasto para la molienda del cemento terminado. En el caso de un material de partida correspondientemente fino puede prescindirse de una molienda después del tratamiento hidrotérmico y del atemperamiento. Una molienda del cemento obtenido no es necesaria en la mayor parte de los casos o respectivamente se limita al logro de las finuras usuales de los cementos. Una molienda intensiva "activadora" no es necesaria y de manera preferible no tiene lugar.

35 Durante la mezclado de las materias primas b) o las subsiguientes etapas del proceso se efectúa de manera preferida una adición de elementos u óxidos adicionales en una proporción de 0,1 a 30 % en peso. El sodio, el potasio, el boro, el azufre, el fósforo o una combinación de ellos son preferidos como estos elementos u óxidos adicionales, que también se designan resumidamente como óxidos ajenos. Para esto, se adecuan unas sales y/o unos hidróxidos de metales alcalinos y/o de metales alcalino-térreos, por ejemplo, pero no exclusivamente,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca_3P_2O_8$ , NaOH, KOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $Na_2Al_2O_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3Ca(CH_3COO)_2$ ,  $Mg(CH_3COO)_2$ ,  $Al(CH_3COO)_3$ ,  $Ca(HCOO)_2$ ,  $Mg(HCOO)_2$ ,  $Al(HCOO)_3$ , y unas mezclas de dos, tres o todavía más de estos compuestos. En una forma de realización preferida, la mezcla de materiales de partida tiene una relación molar de P/Si de aproximadamente 0,05 y/o una de S/Si de aproximadamente 0,05 y/o una de Ca/K de aproximadamente 0,05.

45 La mezcla de materias primas, que opcionalmente ha sido tratada previamente tal como se ha descrito, puede opcionalmente ser reunida, es decir inoculada, con unos núcleos de cristalización que contienen por ejemplo unos hidratos de silicatos de calcio, un clinker de Portland, una arena metalúrgica, unos silicatos de magnesio, un cemento de sulfato-aluminato de calcio (belita), un vidrio soluble, unos polvos de vidrio, etc. La reacción puede ser acelerada en este caso por medio de una inoculación con una proporción de 0,01 - 30 % en peso de núcleos de cristalización, en particular de diferentes compuestos que contienen un silicato de calcio y un hidrato de silicato de calcio, en particular con  $\alpha\text{-}2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ , afwillita, calcio-condrodita,  $\alpha$  y  $\beta\text{-}Ca_2SiO_4$  y otros compuestos.

50 La mezcla producida de las materias primas, que eventualmente ha sido inoculada tal como se ha descrito anteriormente, es sometida a continuación en la etapa c) a un tratamiento hidrotérmico en un autoclave a una temperatura de 100 a 300  $^\circ\text{C}$ , de manera preferida de 150  $^\circ\text{C}$  a 250  $^\circ\text{C}$ . En este caso se escoge preferiblemente una relación de agua / materiales sólidos de 0,1 a 100, de manera preferida de 2 a 20. Los períodos de tiempo de permanencia duran de manera preferida de 0,1 a 24 horas, de manera más preferida de 1 a 16 horas.

55 La mezcla de las materias primas puede ser calcinada en una etapa adicional conectada previamente. Esta etapa es apropiada de manera especialmente preferida en el caso de la utilización de unos productos secundarios industriales o de unos materiales relativamente poco reactivos o respectivamente gruesos como materias primas. En este caso son apropiadas unas temperaturas de 350 a 1.400  $^\circ\text{C}$ , de manera preferida de 750 a 1.100  $^\circ\text{C}$ . La duración de la calcinación es de 0,1 - 6 horas, de manera preferida de aproximadamente 1 hora. Mediante la calcinación de las

5 materias primas se pueden hacer utilizables deliberadamente unos materiales que de lo contrario apenas se pueden utilizar o no se pueden utilizar en absoluto (p.ej. unas cenizas cristalinas, una piedra caliza, una dolomita y unas escorias, etc.). En este caso el polvo fino en bruto puede ser optimizado, antes de la calcinación del clinker, en lo que se refiere a su composición química, y se garantiza una convertibilidad mejorada o mayor en el autoclave. Por lo  
 10 demás, se presenta la ventaja de que se pueden producir deliberadamente unas fases reactivas (p.ej. unos aluminatos de calcio y/o de magnesio, unos silicatos de calcio y/o de magnesio, unas ferritas y unos óxidos de calcio y/o de magnesio), cuyos productos, después de las etapas c) y d), tienen unos contenidos especialmente altos de  $x\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , silicatos de Mg, MgO y/o de por lo menos una fase reactiva, que amorfa frente a los rayos X, y/o una fase poco cristalina. Una ventaja de la utilización de belita como materia prima para el proceso en autoclave es una composición de fases del agente aglutinante final, que está mejorada en comparación con unas materias primas no calcinadas.

15 Como por lo menos un componente de las materias primas para la calcinación del clinker conectada previamente o, de manera preferida, directamente para la etapa de autoclavado, se puede utilizar un polvo fino procedente de un horno o caliente. La ventaja consiste en que este material ya se presenta en una condición desacidificada en grandes porciones y, como consecuencia de ello se puede ahorrar energía pero también un equipamiento adicional. Adicionalmente a ello, esto hace posible una "solución de fabricación autosuficiente en la propia fábrica", puesto que las corrientes o respectivamente cantidades de calor residual se pueden aprovechar deliberadamente para el proceso de autoclavado y atemperamiento.

20 La mezcla de materiales de partida, que se ha producido por mezcladura y eventualmente calcinación de las materias primas, es transformada mediante un tratamiento hidrotérmico, de un modo correspondiente a la etapa c), en el producto intermedio que contiene por lo menos un hidrato de silicato de calcio o un hidrato de aluminato de calcio o un hidrato de silicato de aluminio y calcio o un hidrato de silicato de magnesio o un hidrato de silicato de calcio y magnesio o un hidrato de silicato de magnesio (aluminio, hierro) o un silicato de magnesio (calcio, aluminio, hierro) y eventualmente otros compuestos. Esto se efectúa en un autoclave, a una temperatura de 100 a 300 °C y  
 25 durante un período de tiempo de permanencia de 0,1 a 24 h, siendo de 0,1 a 100 la relación de agua / materiales sólidos.

El producto intermedio obtenido en la etapa c) contiene por lo menos uno, y normalmente varios, de los mencionados hidratos de silicatos o respectivamente aluminatos de calcio y/o magnesio, típicamente:

- 30 - de 0,01 a 80 % en peso de  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , diferentes formas de C-S-H, incluyendo a la dellaita, y unas fases de C-S-H parcialmente carbonatadas así como unas fases amorfas y poco cristalinas de las mismas.
- de 0,01 a 80 % en peso de katoita, Si-katoita, Fe-katoita, también en forma de unos mono- y hemi-carbonatos al igual que en forma de fases amorfas y poco cristalinas,
- de 0,01 a 80 % en peso de unos silicatos de magnesio (calcio, aluminio, hierro), de unos hidratos de estos silicatos así como unas fases amorfas y poco cristalinas de los mismos,
- 35 - de 0,01 a 80 % en peso de silicatos e hidratos de silicatos de aluminio y/o hierro así como fases amorfas y poco cristalinas de los mismos
- unos componentes trazas y secundarios tales como óxidos e hidróxidos de aluminio / de hierro,  $\text{C}_2\text{AS}$ , CH,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ , cuarzo y calcita.

40 En el caso de las fases amorfas y poco cristalinas se trata por lo general de un compuesto precursor para las fases cristalinas, tales como por ejemplo unos silicatos de calcio (belita), unos aluminatos de calcio (aluminatos de monocalcio, mayenita), unos silicatos de magnesio (aluminio, hierro) (serpentintitas, talco), etc., que no tienen ninguna ordenación (cercana) atómica o tienen solamente una pequeña ordenación. Esto se refleja en la ausencia de formación de reflejos de rayos X o en la formación de unos reflejos muy fuertemente diseminados de intensidades más pequeñas. Un buen ejemplo de ello, lo constituye una arena metalúrgica con una alta proporción  
 45 (> 95 %) amorfa. Son típicas unas denominadas "jorobas de vidrio" muy pronunciados a lo largo de un intervalo de  $2\theta$  junto a las que, según sea la composición química, se presentan el (o los) pico(s) principal(es) de las fases cristalinas, por ejemplo la akermannita o la gehlenita. El grado de la cristalización depende de diversos parámetros, tales como, por ejemplo, los del tipo del material de partida, la temperatura, la presión y la incorporación de iones ajenos.

50 En la siguiente etapa d), el producto intermedio es atemperado a una temperatura de 350 °C a 600 °C. En este caso las velocidades de calentamiento son de 10 - 6.000 °C/min, de manera preferida de 20 - 100 °C/min y de manera especialmente preferida de aproximadamente 40 °C/min, y el período de tiempo de permanencia es de 0,01 - 600 min, de manera preferida de 1 - 120 min y de manera especialmente preferida de 5 - 60 min. Para la disminución de la proporción del  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , que es más lento para reaccionar, se ha acreditado un período de tiempo de retención  
 55 adicional, durante el calentamiento a 400 - 440 °C, de 1 - 120 min, de manera preferida de 10 - 60 min. No tiene lugar ninguna molienda reactiva. La temperatura es de preferiblemente de 400 a 550 °C, en particular de 400 a 495 °C. Cuanto más alta sea la temperatura al calcinar, tanto más pequeña será preferiblemente la duración de la calcinación. Unas temperaturas de calcinación situadas por debajo de 500 °C conducen a un material especialmente reactivo, pero unas temperaturas de calcinación más altas son sin embargo posibles y pueden ser convenientes

según sea el material de partida. La temperatura y la duración de la calcinación deberían escogerse tan altas que en lo posible se convierta químicamente todo el material de partida. Por otro lado, la temperatura deberá ser tan baja como resulte posible, puesto que la reactividad del producto es más alta y esto limita, además de ello, la energía necesaria y por consiguiente los costos así como el perjuicio para el medio ambiente.

5 Después del enfriamiento se obtiene un producto que comprende por lo menos un silicato de calcio  $C_2S$ , por lo menos un aluminato de calcio y por lo menos una fase amorfa frente a los rayos X. Por regla general, el producto contiene los siguientes componentes:

- 1 - 95 % en peso de unos aluminatos de calcio reactivos, de manera preferida en forma de un  $C_{12}A_7$  cristalino, o de unas fases de aluminatos poco cristalinas o amorfas
- 10 • 1 - 80 % en peso de unos silicatos de magnesio (calcio, aluminio, hierro) en forma de unas fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas que pueden contener iones ajenos, tales como los de Fe, Al, Ca
- 1 - 80 % en peso de unos polimorfos de  $C_2S$ , en forma de fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas
- 1 - 80 % en peso de unos aluminatos silicatos de calcio en forma de fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas
- 15 • 1 - 80 % en peso de unos aluminatos silicatos de calcio y magnesio, en forma de fases cristalinas poco cristalinas o amorfas
- hasta 30 % en peso de unos componentes trazas y secundarios, en particular  $C_5A_3$ , CA, un óxido de calcio, el  $\gamma$ -óxido de aluminio y otros óxidos de aluminio, cuarzo y/o piedra caliza, CaO, sulfato de calcio,  $MgCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Fe_3O_4$ , unos silicatos de hierro, tales como  $Fe_2SiO_4$ , fases amorfas que contienen hierro y
- 20 • 0 - 30 % en peso de unos hidratos procedentes del tratamiento hidrotérmico,

sumándose hasta 100 % todas las proporciones del producto, y siendo la suma de los silicatos de calcio, aluminatos de calcio, aluminio-silicatos de calcio, silicatos de magnesio y silicatos de calcio y magnesio por lo menos de 30 % en peso, de manera preferida de por lo menos 50 % en peso y de manera sumamente preferida de por lo menos 70 % en peso.

25 Si la finura del producto ya es suficiente (el empleo de unas materias primas finas con una apropiada distribución de tamaños de granos) el producto ya es el deseado agente aglutinante reactivo hidráulicamente o respectivamente un componente del mismo. Si no es suficiente la finura o si se desea un agente aglutinante con una finura especialmente alta, el producto puede ser molido de una manera en sí conocida, con o sin aditivos, hasta llegar a una deseada finura o respectivamente distribución de tamaños de granos. Unas apropiadas finuras son por ejemplo

30 las de 2.000 a 10.000  $cm^2/g$  (según Blaine).

El agente aglutinante puede contener, junto al producto conforme al invento, adicionalmente uno o varios otros componentes seleccionados entre un cemento Portland, una ceniza volante, un metacaolín, una arena metalúrgica y una piedra caliza. Estos componentes pueden ser añadidos en la finura deseada o pueden ser molidos en común con el producto conforme al invento.

35 La superficie específica según BET del agente aglutinante debe de ser 1 a 30  $m^2/g$ . El contenido de agua en el agente aglutinante es por regla general como máximo de 20 % en peso, de manera preferida de menos que 15 % en peso y en particular de menos que 10 % en peso.

40 Mediante el procedimiento conforme al invento se pueden producir unos agentes aglutinantes altamente reactivos hidráulicamente, que están constituidos sobre la base de  $C_2S$ ,  $C_{12}A_7$ , unos silicatos de magnesio y unas fases amorfas. Éstos se distinguen por el hecho de que están contenidos unos polimorfos de  $C_2S$  muy reactivos, un(os) silicato(s) de magnesio (calcio, aluminio, hierro) altamente reactivo(s),  $C_{12}A_7$  y unas fases amorfas frente a los rayos X así como poco cristalinas.

45 Por lo demás, el agente aglutinante puede contener también el  $\gamma$ - $Ca_2SiO_4$ . La formación de este polimorfo es evitada en el caso de la producción de un cemento Portland mediante un enfriamiento rápido del clinker, puesto que este polimorfo, según la opinión actual, no presta ninguna contribución al desarrollo de resistencia mecánica. De modo sorprendente, se encontró que esta fase, producida mediante el procedimiento conforme al invento a una temperatura  $< 500$  °C, muestra una buena reactividad diferenciándose de los procedimientos de producción usados hasta ahora.

50 A diferencia de los documentos DE 10 2009 018 632, DE 10 2007 035 257, DE 10 2007 035 258 y DE 10 2007 035 259 no se efectúa ninguna molienda reactiva, puesto que esta etapa tiene un intenso consumo de energía y los productos producidos de esta manera presentan una reactividad más pequeña que la de los productos que se han producido con el procedimiento que aquí se describe a partir de unas materias primas que están compuestas de una manera distinta.

5 Al contrario que las propuestas actuales con una utilización de unas materias primas que contienen aluminio, la temperatura existente al atemperar está limitada a por debajo de 600 °C, de manera preferida por debajo de 550 °C y en particular por debajo de 500 °C, de manera tal que se obtienen unos polimorfos muy reactivos de unas fases que contienen Mg, C<sub>2</sub>S y otras, y se obtiene una fase amorfa frente a los rayos X. De esta manera se establecen una muy alta reactividad y una hidratación y un desarrollo de resistencia mecánica relativamente rápida/o basándose en los hidratos de silicatos de calcio y magnesio que se han formado.

10 El invento debe de ser explicado con ayuda de los siguientes Ejemplos, pero sin estar limitados a las formas de realización que se han descrito especialmente. Siempre y cuando que no se indique o que no se establezca imperativamente otra cosa distinta a partir de la serie de circunstancias, los datos porcentuales se refieren al peso, en el caso de duda al peso total de la mezcla.

El invento se refiere también a todas las combinaciones de formas de realización preferidas, siempre y cuando que éstas no se excluyan recíprocamente. Los datos "aproximadamente" o "aprox." en unión con un dato numérico significan que están incluidos unos valores más altos o más bajos por lo menos en un 10 % o unos valores más altos o más bajos en un 5 % y en cualquier caso unos valores más altos o más bajos en torno a un 1 %.

15 Ejemplo 1

A partir de las materias primas expuestas en forma de lista en la Tabla 1 se produjeron unas mezclas de materiales de partida, una de ellas con 37,8 % de portlandita, 29 % de brucita y 32,6 % de un polvo fino de sílice, así como, para comparación, una segunda mezcla con 63,7 % de CaO y 36,3 % de un polvo fino de sílice.

Tabla 1

Materia prima	Portlandita	CaO	Brucita	Polvo fino de sílice
Pérdida por calcinación 1.050°C	24,33		31,04	2,73 %
SiO <sub>2</sub>				94,05 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,61 %
TiO <sub>2</sub>				0
MnO				0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,40 %
CaO	75,67 %	100 %		0,31 %
MgO			68,96 %	0,59 %
K <sub>2</sub> O				1,12 %
Na <sub>2</sub> O				0,21 %
SO <sub>3</sub>				0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,04 %

20 Las dos mezclas de materiales de partida se mezclaron en cada caso con agua en una relación de agua / materiales sólidos de 10 y se trataron en un autoclave durante 16 horas a 185 °C. Los productos intermedios fueron atemperados a 500 °C durante 1 hora. Los productos obtenidos se llevaron a reacción en un calorímetro con una relación de agua / materiales sólidos de 0,5 para la comprobación de la reactividad hidráulica. Los flujos de calor y flujos de calor acumulados que se obtuvieron se representan en las Figuras 1 y 2. Se reconoce que el producto con el contenido de magnesio conforme al invento tiene unos componentes más reactivos.

Ejemplo 2

30 A partir de las materias primas expuestas en forma de lista en la Tabla 2 se produjo una mezcla de materiales de partida con 27,65 % de portlandita y 72,24 % de una arena metalúrgica y ésta se hizo reaccionar de un modo correspondiente al Ejemplo 1 para dar un agente aglutinante. El producto se llevó a reacción en un calorímetro con una relación de agua / materiales sólidos de 0,5, para la comprobación de la reactividad hidráulica. Además de ello, como comparación, los mismos materiales fueron llevados a reacción en un calorímetro sin el tratamiento hidrotérmico ni el atemperamiento con una relación de agua / materiales sólidos de 0,5. Los flujos de calor o respectivamente los flujos de calor acumulados que se midieron están representados en las Figuras 3 o respectivamente 4.

Tabla 2

Materia prima	Portlandita	Arena metalúrgica
Pérdida por calcinación 1.050°C	24,33	1,37 %
SiO <sub>2</sub>		35,84 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		11,06 %
TiO <sub>2</sub>		0,99 %
MnO		0,34 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,44 %
CaO	75,67 %	38,99 %
MgO		8,19 %
K <sub>2</sub> O		0,49 %
Na <sub>2</sub> O		0,15 %
SO <sub>3</sub>		3,18 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,00 %
Fases amorfas		92,6 %

5 A partir de los Ejemplos se pone en claro que el procedimiento conforme al invento conduce a unos productos que tienen una alta reactividad, los cuales se pueden emplear, como tales o en mezcla con otras sustancias, como un agente aglutinante. En comparación con la producción de un cemento Portland se disminuye, en parte se disminuye muy fuertemente, el empleo de energía. Además de ello se pueden emplear en una extensión mucho mayor unos productos secundarios y unos materiales de desecho.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un agente aglutinante, que comprende las etapas de
  - a) poner a disposición un material de partida a partir de una o varias materias primas, que contienen CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u otros compuestos de estos elementos. y teniendo el material de partida una relación molar de (Ca+Mg)/(Si+Al+Fe) de 1,0 a 3,5, una relación molar de Ca/Mg de 0,1 a 100 y una relación molar de Al/Si de 100 a 0,1, en el caso de cuya determinación permanecen sin tomar en consideración aquellos componentes que se comportan de una manera inerte al realizar un tratamiento hidrotérmico en un autoclave,
  - b) mezclar las materias primas para dar una mezcla de materiales de partida,
  - c) tratar hidrotérmicamente la mezcla de materiales de partida que se ha producido en la etapa b) dentro de un autoclave a una temperatura de 100 a 300 °C y con un período de tiempo de permanencia de 0,1 a 24 h, siendo de 0,1 a 100 la relación de agua / materiales sólidos, y
  - d) atemperar el producto intermedio que se ha obtenido en la etapa c) a 350 hasta 600 °C, siendo la velocidad de calentamiento de 10-6.000 °C/min y el período de tiempo de permanencia de 0,01-600 min.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** durante la mezcladura en b) y/o en las siguientes etapas se añade de 0,1 a 30 % en peso de unos elementos y/u óxidos adicionales.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** las materias primas se escogen entre CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, unos (hidratos de) carbonatos (hidróxidos) de Ca así como de Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, unas escorias / arenas metalúrgicas, cenizas, unos clinkers de cemento Portland, un cemento Portland, unos ladrillos de cemento elaborados, CSAB, CAC, unos polvos de vidrio, un vidrio soluble y unos polvos finos de piedras naturales (p.ej. basalto, granito, etc.) en una mezcla apropiada.
4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado por que** entre la mezcladura de los materiales de partida en b) y el tratamiento hidrotérmico en c) se lleva a cabo un proceso de calcinación adicional a unas temperaturas de 350 a 1.400 ° de manera preferida de 750 a 1.100 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado por que** para la deshidratación en la etapa d) se ajusta, durante el calentamiento a una temperatura de 350 - 600 °C, un período de tiempo de retención de 1 - 120 min.
6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 2 hasta 5, **caracterizado por que** se utilizan sodio, potasio, boro, azufre, cloro, nitrógeno o fósforo o unas combinaciones de los mismos como elementos adicionales.
7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 2 hasta 6, **caracterizado por que** se utilizan unas sales y/o unos hidróxidos de metales alcalinos y/o de metales alcalino-térreos como fuente para los elementos y/u óxidos adicionales.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** las sales y/o hidróxidos de metales alcalinos y/o de metales alcalino-térreos se escogen entre el conjunto que se compone de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]·8H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Al(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Ca(HCOO)<sub>2</sub>, Mg(HCOO)<sub>2</sub>, Al(HCOO)<sub>3</sub>, o sus mezclas.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizado por que** antes del tratamiento hidrotérmico en c) se le añade a la mezcla de 0,01 a 30 % en peso de unos núcleos de inoculación que contienen hidratos de silicatos de calcio, un clinker de Portland, una arena metalúrgica, silicatos de magnesio, un cemento de aluminato sulfato de calcio (belita), un vidrio soluble y/o un polvo de vidrio.
10. Un agente aglutinante, que es obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9.
11. Un agente aglutinante de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** el agente aglutinante comprende por lo menos un silicato de aluminio, un aluminato de calcio, un silicato de calcio y aluminio, un silicato de magnesio (calcio, aluminio, hierro) o un silicato de calcio y magnesio y por lo menos una fase amorfa frente a los rayos X, siendo de por lo menos 30 % en peso la suma de los silicatos de calcio, los aluminatos de calcio, los silicatos de aluminio y calcio, los silicatos de magnesio (calcio, aluminio, hierro) y los silicatos de calcio y magnesio.
12. Un agente aglutinante de acuerdo con la reivindicación 12, estando **caracterizado** el agente aglutinante **por que** comprende los siguientes componentes:

- 1 - 95 % en peso de unos aluminatos de calcio reactivos, de manera preferida en forma de un  $C_{12}A_7$  cristalino, o de unas fases de aluminatos poco cristalinas o amorfas
- 5 1 - 80 % en peso de unos silicatos de magnesio (calcio, aluminio, hierro) en forma de unas fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas que pueden contener iones ajenos tales como los de Ca, Fe, Al,
- 1 - 80 % en peso de unos polimorfos de  $C_2S$  en forma de fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas
- 1 - 80 % en peso de unos silicatos aluminatos de calcio en forma de fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas
- 10 1 - 80 % en peso de unos silicatos aluminatos de calcio y magnesio, en forma de fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas y hasta 30 % en peso de unos componentes trazas y secundarios, en particular  $C_5A_3$ , CA, un óxido de calcio, el  $\gamma$ -óxido de aluminio y otros óxidos de aluminio, cuarzo y/o piedra caliza, CaO, un silicato de calcio,  $MgCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ , FeO,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , unos silicatos de hierro tales como el  $Fe_2SiO_4$ , unas fases amorfas que contienen hierro y
- 0 - 30 % en peso de unos hidratos procedentes del tratamiento hidrotérmico.
- 15 13. Un agente aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 12, **caracterizado por que** la superficie específica según BET del agente aglutinante está situada en el intervalo de 1 a 30  $m^2/g$ .
14. Un agente aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 13, **caracterizado por que** el contenido de agua combinada químicamente es como máximo de 20 % en peso, de manera preferida de menos que 15 % en peso, de manera especialmente preferida de menos que 10 % en peso.
- 20 15. Utilización del agente aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 14, para la producción de unos materiales de construcción, en particular de un hormigón, un mortero o un revoque.

Figura 1

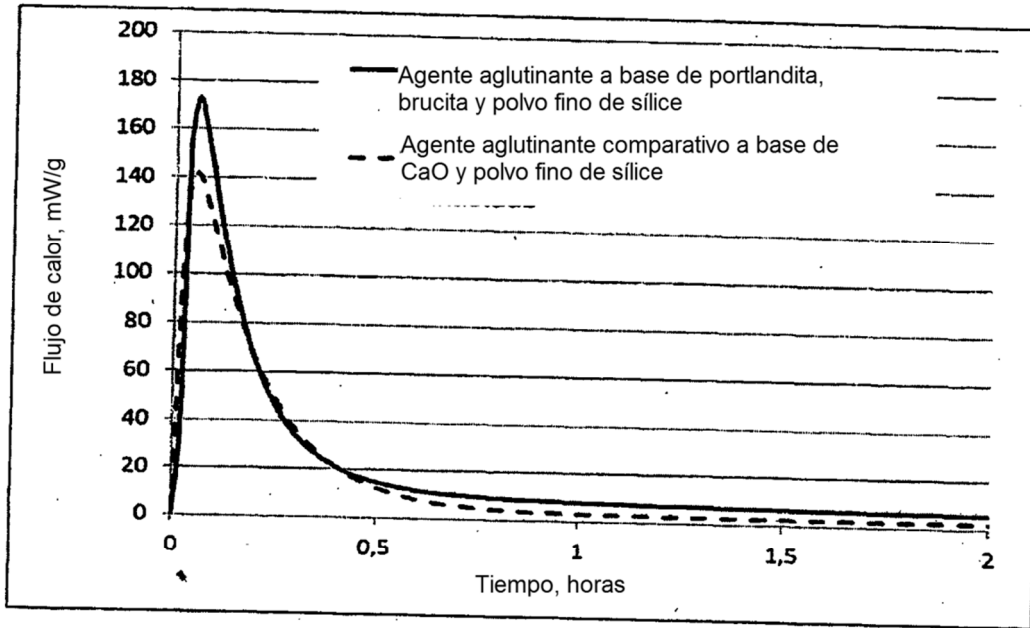


Figura 2

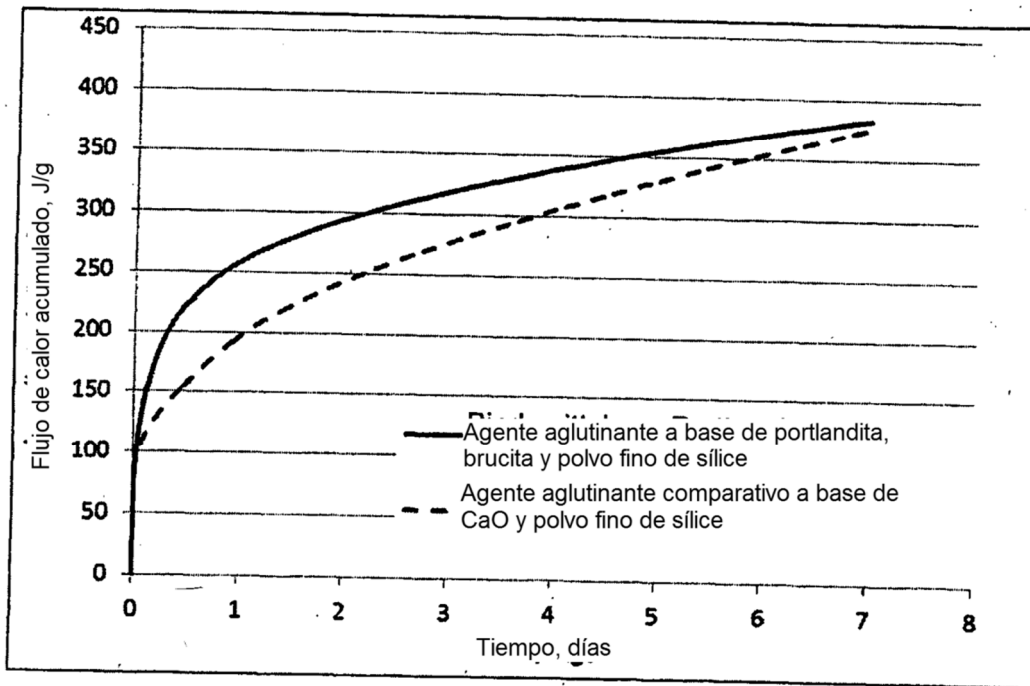


Figura 3

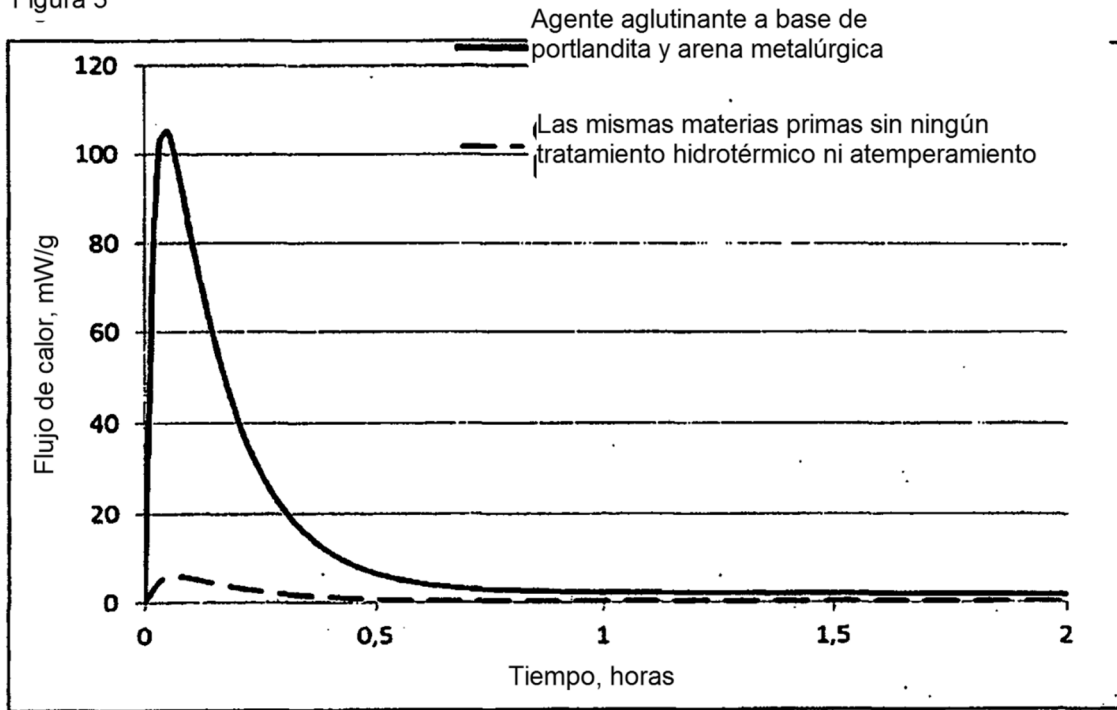


Figura 4

