

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 469**

51 Int. Cl.:

C04B 7/345 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2013 E 13005291 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2801558**

54 Título: **Belita-aluminato de calcio como aditivo**

30 Prioridad:

11.05.2013 EP 13002496

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

12.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 559 469 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

Belita-aluminato de calcio como aditivo

5 La presente invención se refiere al empleo de belita-aluminato de calcio como acelerador para cemento Portland, a un procedimiento para la aceleración de la solidificación y/o el endurecimiento de agentes aglutinantes que contienen cemento Portland, así como agentes aglutinantes que contienen cemento de Portland y el acelerador.

10 Cemento como agente aglutinante hidráulico es un importante producto industrial, que está constituido casi siempre por clinker de cemento Portland en fracciones considerables. Este Clinker se obtiene mediante sinterización de una mezcla de cal, arena, arcilla y substancias correctoras a aproximadamente 1450°C. Tras la reacción a alta temperatura, se presentan las siguientes fases que contienen óxido ajeno: alita (Ca_3SiO_5 , se denomina también C_3S), belita (Ca_2SiO_4 , se denomina también C_2S), aluminato ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, se denomina también C_3A bezeichnet) y ferrita ($\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, con x de alrededor de 0,4 a 0,6 se denomina también C_4AF). En este caso, se produce belita principalmente en forma de β -polimorfo. Esta fase se considera relativamente inerte con una contribución reducida a la estabilidad en edad temprana.

15 La reactividad hidráulica describe la reacción de un agente aglutinante con agua bajo formación de un material sólido, que puede desarrollar, o bien conserva su estabilidad también bajo agua. En contrapartida a la hidratación de alita, la hidratación de belita se efectúa durante varios meses y años.

20 Es sabido que la reactividad de belita con agua se puede mejorar mediante activación mecanoquímica (DD 138197 A1), un rápido enfriamiento tras el proceso de combustión (DD 138197 y DE 3414196A1), así como la incorporación de óxidos ajenos (US 5509962 y DE 3414196A1). Además, aparte de la variante β de belita son conocidos otros polimorfos, que presentan una mayor (α , α' , α'' y x) o menor reactividad (γ).

25 Por H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda, [alpha]-Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration, J. Am. Ceram. Soc. 76, S. 1707-1712, 1993, es conocido un procedimiento para la obtención de hidrato de silicato α -dicálcico ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) a 200 °C mediante un tratamiento hidrotérmico de dos horas de cal calcinada (CaO) y ácido silícico para síntesis de laboratorio (grado de pureza p.a.). En el intervalo de temperaturas de 390-490°C, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ se transforma en diversas modificaciones de C_2S , que pasan a la fase α' L en el caso de calentamiento adicional a 920-960°C, y forman $\beta\text{-C}_2\text{S}$ en el enfriamiento. Es desfavorable la fracción elevada de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ inerte.

30 En el documento DE 10 2009 018 632 se da a conocer un procedimiento para la obtención de un agente aglutinante que contiene belita, en el que un producto intermedio, que se obtuvo a 120-250°C mediante tratamiento hidrotérmico del material de partida con una proporción molar Ca/(Si+Al) entre 1,5 y 2,5, se somete a una molturación de reacción a 100-200°C entre 5 min y 30 min. Es desfavorable que la molturación de reacción es un paso ineficiente desde el punto de vista energético. Además, sólo en el caso de adición de agentes de fluidez se puede alcanzar una resistencia a la presión suficiente tras el endurecimiento.

35 El documento DE 10 2005 037 771 da a conocer un procedimiento para la obtención de cemento de belita, en el que se produce hidrato de silicato α -dicálcico ($\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) a 100-300 °C mediante un tratamiento hidrotérmico del material de partida, que contiene CaO y SiO_2 en proporción molar de Ca/Si 1,5-2,5. En el intervalo de temperaturas entre 500 y 1000°C, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ se transforma en modificaciones de C_2S reactivas hidráulicamente (cemento de belita). Es desfavorable que el proceso de combustión se debe llevar a cabo a temperatura relativamente elevada (por encima de 500°C). Estas altas temperaturas conducen además a la reducción de la reactividad del agente aglutinante.

40 Jiang et al., "Hydrothermal Processing of New Fly Ash Cement", Ceramic Bulletin, 71, 1992, páginas 642 a 647 describen una reacción de cenizas volantes y CaO para dar C_2S y C_{12}A_7 mediante tratamiento hidrotérmico (4h a 200 °C) y calcinación a 500 a 900 °C. La alta temperatura en la calcinación influye negativamente sobre la reactividad del producto. Además es necesario un tratamiento previo de diez horas a 80°C.

45 El documento no prepublicado EP 12004620.6 describe un procedimiento para la obtención de un agente aglutinante, que comprende los pasos:

a) puesta a disposición de un material de partida que presenta una proporción molar Ca/Si de 1,5 a 2,5, en cuya determinación quedan sin considerar aquellos componentes que presentan comportamiento inerte en un tratamiento hidrotérmico en el autoclave, a partir de materias primas,

50 b) mezclado de las materias primas,

c) tratamiento hidrotérmico de la mezcla de materiales de partida obtenida en el paso b) en el autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, y en un tiempo de residencia de 0,1 a 24 h, ascendiendo la proporción de agua/producto sólido a 0,1 hasta 100,

5 d) temperado del producto intermedio obtenido en el paso c) a 350 hasta 495°C, con una velocidad de calefacción de 10-6000°C/min y durante un tiempo de residencia de 0,01-600 min, añadiéndose un 0,1 a un 30 % en peso de elementos adicionales y/u óxidos durante el mezclado y/o en los siguientes pasos.

10 Pimraksa et al., „Synthesis of belite cement from lignite fly ash“, Ceram. Int. 35 (2009) 2415-2425 indican que la ceniza volante es apropiada como educto para la obtención de cemento de belita mediante tratamiento hidrotérmico y calcinación. El tratamiento hidrotérmico tiene lugar a 130°C preferentemente en presencia de NaOH para la creación de condiciones alcalinas. Los productos de tratamiento hidrotérmico se calcinan entonces a 750 hasta 950°C 30 minutos, ascendiendo la velocidad de calefacción a 8°C/min hasta 600° y por encima a 4°C/min. Como producto se cita C₂S (β y α) y C₁₂A₇.

15 Estas propuestas tienen como objetivo la obtención de agentes aglutinantes, los productos por sí mismos deben substituir completamente cemento Portland (clinker). Es desfavorable que tales cementos y agentes aglutinantes novedosos no están normalizados, lo que reduce considerablemente su aceptación en la industria de la construcción. Son necesarios procedimientos de admisión costosos.

20 Además se sabe que los aditivos pueden acelerar el endurecimiento/solidificación y la consolidación de cemento Portland. Los aceleradores más ampliamente extendidos comprenden materiales fuertemente alcalinos, como hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, silicatos alcalinos, y cloruros alcalinos, así como alcalinotérreos. Substancias fuertemente alcalinas pueden irritar la piel y quemar los ojos. Mediante inhalación del polvo producido en la elaboración se pueden producir también efectos nocivos en las vías respiratorias. Aceleradores altamente alcalinos reducen también la resistencia final y aumentan la contracción. Esto ocasiona grietas, y por este motivo pone en cuestión la estabilidad de las estructuras. Aceleradores que contienen cloruro son generalmente indeseables en una obra, ya que pueden conducir a corrosión, tanto en el refuerzo en cemento, como también en las máquinas y herramientas.

25 Son conocidos aceleradores de solidificación exentos de álcali para agentes aglutinantes hidráulicos, como Al₂(SO₄)₃, Al(NO₃)₃, Al(OH)₃ y mezclas de los mismos, que evitan estos inconvenientes. El documento EP 0 076 927 B1 muestra hidróxido de aluminio como acelerador especialmente apropiado para la solidificación y el endurecimiento de mortero de inyección y hormigón. El documento EP 0 946 451 B1 describe una disolución de aluminio, sales de aluminio y ácidos carboxílicos. Por el documento DE 25 48 687 es conocida una mezcla de aluminato, óxido de aluminio, una substancia que emite iones carbonato, y una substancia que favorece la tixotropía como acelerador de endurecimiento. El inconveniente de este acelerador de endurecimiento es la insuficiente estabilidad de las suspensiones, ya que las substancias no son suficientemente hidrosolubles.

35 Además es conocido añadir aditivos reactivos desde el punto de vista hidráulico, como por ejemplo aluminato de calcio amorfo, con una composición próxima a C₁₂A₇ en mezcla con anhídrita o sulfoaluminatos de calcio, basada en yeelimita, cal libre y anhídrita, véase, a modo de ejemplo, Le Saoût et al. en "Cement and Concrete Research" 43, páginas 81-94, 2013; Ping et al en "A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement/high alumina cement pastes", J. Material Sciences, 32, páginas 3875-3881, 1997 y Takehiro et al en "Quick setting property and hydration of Portland cement with accelerating agent based on calciumaluminate", J. Material Science, 49, páginas 209 - 214, 2000. El empleo de aluminato de calcio amorfo ocasiona una aceleración del endurecimiento y/o de la solidificación de cemento Portland a base de una formación de ettringita rápida mediante reacción de C₁₂A₇ con anhídrita. Las fases de C-S-H formadas tienen una mineralogía similar a la del cemento Portland puro, pero con otras proporciones cuantitativas. La cantidad de ettringita aumenta. La obtención de aluminatos de calcio requiere un empleo de energía elevado, y frecuentemente también materias primas de valor elevado.

40 Por lo tanto, existe además la tarea de encontrar aditivos a través de los cuales se pueda alcanzar una reactividad elevada del agente aglutinante, para obtener de este modo cementos efectivos.

45 Sorprendentemente, ahora se descubrió que belita-aluminato de calcio es apropiado como acelerador para cemento Portland, que es obtenible a partir de materias primas, que contienen Ca, Si y Al, así como, en caso dado, Fe, mediante tratamiento hidrotérmico y subsiguiente temperado a 350 hasta un máximo de 600°C, idealmente a menos de 500°C.

Por lo tanto, la tarea se soluciona mediante el empleo de belita-aluminato de calcio como acelerador para cemento Portland, siendo obtenible el acelerador mediante:

a) puesta a disposición de un material de partida constituido por materias primas que contienen CaO, SiO₂, Al₂O₃ y

Fe_2O_3 , u otros compuestos de estos elementos, y presentan una proporción molar $(\text{Ca})/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})$ de 1 a 3,5, y una proporción molar $(\text{Al}+\text{Fe})/\text{Si}$ de 100 a 0,1, no estando contenido más de un 10 % en peso de Mg,

b) mezclado de las materias primas,

5 c) tratamiento hidrotérmico de la mezcla de materiales de partida obtenida en el paso b) en el autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, y durante un tiempo de residencia de 0,1 a 24 h, ascendiendo la proporción agua/producto sólido a 0,1 hasta 100,

d) temperado del producto intermedio obtenido en el paso c) a 350 hasta 600°C, ascendiendo la velocidad de calefacción a 10-6000°C/min, y el tiempo de residencia a 0,01-600 min.

10 Durante el mezclado b) y/o en los siguientes pasos se puede añadir preferentemente un 0,1 a un 30 % en peso de elementos y/u óxidos adicionales. La tarea se soluciona además mediante un procedimiento para la aceleración del endurecimiento/de la solidificación y de la consolidación de cemento Portland, en el que se añade belita-aluminato de calcio, obtenible como se explica anteriormente, a un agente aglutinante que contiene cemento Portland.

15 En el procedimiento, la proporción molar de la suma de calcio respecto a la suma de silicio, aluminio y hierro, debe ascender a 1,0 hasta 3,5, preferentemente 1,5 a 2,5, de modo especialmente preferente aproximadamente 2. La proporción de la suma de aluminio y hierro respecto a silicio asciende a 0,01 hasta 100. Para un contenido en aluminio elevado es preferente una proporción de suma de aluminio y hierro respecto a silicio de 100 a 10, para un contenido en aluminio medio de 1 a 20, y para un contenido en aluminio reducido de 0,01 a 2. En el cálculo de las proporciones se incluyen también fracciones no transformadas de elementos/óxidos en las materias primas. El contenido en Mg debía ascender como máximo a un 10 % en peso o por debajo, preferentemente un máximo de un 20 5 % en peso o por debajo.

25 Como material de partida se pueden emplear materias primas primarias y/o secundarias. En un acondicionamiento preferente se emplean cuarzos, arenas o gravas, hormigón usado y cenizas volantes como materias primas para el material de partida. La proporción $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})$, o bien Al/Si deseada se puede presentar ya según materia prima, si no, los materiales se deben ajustar antes del tratamiento adicional respecto a la composición química mediante adición de otros reactivos, como productos sólidos que contienen Ca, Al, Fe o Si para el ajuste de la proporción 30 $\text{Ca}:(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})$ necesaria de 1 a 3,5, de la proporción de Ca deseada de 0,1 a 100, o bien de la proporción $\text{Al}+\text{Fe}:\text{Si}$ deseada de 100 a 0,1. Para el aumento de la fracción de Ca son apropiados, a modo de ejemplo pero no exclusivamente, portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o cal viva, cenizas con alto contenido químico en CaO y/o cal libre, clinker de cemento, así como escoria granulada de alto horno. Para el aumento de la fracción de Al son convenientemente apropiadas cenizas volantes ricas en aluminio, pero también arcillas, a modo de ejemplo arcillas calcinadas, bauxita, 35 materiales de desecho que contienen aluminio, y residuos.

Por regla general, las materias primas se optimizan respecto a tamaño de grano y distribución de tamaño de grano. A tal efecto son apropiados tratamientos mecánicos o térmicos, pudiendo conducir el tratamiento térmico también a una mejora/optimización de la composición (química) mineralógica. Son ejemplos a tal efecto la combustión de 40 carbono (por ejemplo a partir de cenizas), o la reacción de fases no reactivas en compuestos más reactivos, como por ejemplo SiO_2 o C_2AS en C_2S , lo que puede conducir a su vez a una reacción mejorada durante el tratamiento en autoclave.

45 En un acondicionamiento preferente se selecciona, o bien se genera mediante tratamiento previo un material de partida cuyo grano máximo asciende a lo sumo a 0,1 mm. A tal efecto se emplean en especial las fracciones de grano más finas de la reelaboración de agentes aglutinantes que contiene cemento en materiales de construcción, como hormigón y cementos usados. Un material de partida más fino es ventajoso tanto en relación con la velocidad de reacción, como también respecto al gasto para la molturación del cemento acabado. En el caso de material de partida correspondientemente fino puede ser prescindible una molturación tras el tratamiento hidrotérmico y el 50 temperado. Una molturación del cemento obtenido no es necesaria en la mayor parte de los casos, o bien se limita a la consecución de finuras de cemento habituales. No es necesario ni tiene lugar una molturación intensiva „activante“.

55 Durante el mezclado de las materias primas b) o los siguientes pasos de proceso se efectúa preferentemente una adición de elementos u óxidos adicionales en una cantidad de un 0,1 a un 30 % en peso. Como estos elementos/óxidos adicionales, que se denominan también óxidos ajenos de manera sinóptica, son preferentes sodio, potasio, boro, azufre, fósforo, o su combinación. A tal efecto son apropiadas sales alcalinas y/o alcalinotérreas y/o hidróxidos, con excepción de compuestos de Mg, a modo de ejemplo, pero no exclusivamente, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ y mezclas de dos, tres o aún más de éstos. En una forma de ejecución preferente, la mezcla de materiales de partida presenta una proporción molar P/Si de aproximadamente 0,05 y/o S/Si de

aproximadamente 0,05 y/o Ca/K de aproximadamente 0,05.

5 La mezcla de materias primas, opcionalmente pretratada como se ha descrito, se puede mezclar, es decir, inocular, en caso dado con gérmenes de cristalización, que contienen, a modo de ejemplo hidrato de silicato de calcio, clinker de Portland, escoria granulada de alto horno, cemento de sulfatoaluminato de calcio (belita), vidrio soluble, polvo de vidrio, etc. En este caso, la reacción se puede acelerar mediante inoculación con un 0,01 – 30 % en peso de gérmenes de cristalización, en especial diversos compuestos que contienen silicato de calcio e hidrato de silicato de calcio, en especial con α -2CaO·SiO₂·H₂O, afwillita, condrodita de calcio, α - y β -Ca₂SiO₄ y otros compuestos.

10 La mezcla de materias primas obtenida, que es inoculada, en caso dado, como se describe anteriormente, se somete a continuación a un tratamiento hidrotérmico en el autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, preferentemente de 150°C a 250°C en el paso c). En este caso se selecciona preferentemente una proporción de agua/producto sólido de 0,1 a 100, preferentemente de 2 a 20. Los tiempos de residencia ascienden preferentemente a 0,1 hasta 24 horas, preferentemente de 1 a 16 horas.

15 Como componente de materia prima, al menos uno, en el paso de tratamiento en autoclave se puede emplear harina de horno o calefacción. La ventaja consiste en que este material se presenta ya desacidificado en gran parte, y a consecuencia de ello se puede ahorrar energía, pero también equipamiento adicional. Adicionalmente, esto posibilita una „solución en la propia planta“, ya que las corrientes, o bien cantidades de calor de escape se pueden utilizar selectivamente para el proceso de tratamiento en autoclave y temperado.

20 La mezcla de materiales de partida generada mediante mezclado de las materias primas se transforma correspondientemente al paso c) en el producto intermedio que contiene al menos un hidrato de silicato de calcio o hidrato de aluminato de calcio, o hidrato de silicato de calcio y aluminio o hidrato de silicato (de aluminio, hierro), o silicato de calcio(aluminio, hierro), y en caso dado otros compuestos, mediante tratamiento hidrotérmico. Esto se efectúa en un autoclave, a una temperatura de 100 a 300°C y en un tiempo de residencia de 0,1 a 24 h, ascendiendo la proporción agua/producto sólido a 0,1 hasta 100. La presión en el autoclave depende de la temperatura, cuanto más elevada es la temperatura más elevada es la presión. La presión asciende típicamente a 0,5 hasta 10 Mpa. Una presión elevada posibilita tiempos de residencia más cortos.

El producto intermedio obtenido en el paso c) contiene al menos uno, normalmente varios de los silicatos, o bien hidratos de aluminatos de calcio citados, típicamente:

- un 0,01 a un 80 % en peso de α -C₂SH, diversas formas C-S-H, incluyendo dellaíta y fases C-S-H parcialmente carbonatadas, así como fases amorfas y poco cristalinas de las mismas,
- 30 - un 0,01 a un 80 % en peso de katoíta, katoíta de Si, katoíta de Fe, como también mono- y hemicarbonatos, así como a modo de fases amorfas y poco cristalinas,
- un 0,01 a un 80 % en peso de silicatos de calcio (aluminio, hierro),
- hidratos de silicato, así como fases amorfas y poco cristalinas de los mismos,
- 35 - un 0,01 a un 80 % en peso de silicatos e hidratos de silicato de aluminio y/o hierro, así como fases amorfas y poco cristalinas de los mismos,
- componentes en trazas y secundarios, como óxidos e hidróxidos de aluminio/hierro, C₂AS, CH, cuarzo y calcita.

40 En el caso de fases amorfas y poco cristalinas se trata en general de una etapa previa a las fases cristalinas, como por ejemplo silicatos de calcio (belita), aluminatos de calcio (aluminatos de monocalcio, mayenita), silicatos (de aluminio, hierro), etc, que no presentan o presentan sólo un orden de corto alcance atómico reducida. Esto se refleja en la deficiente formación de reflejos en rayos X, o bien la formación de reflejos de intensidades menores extendidos en gran medida. Un buen ejemplo a tal efecto representa una escoria granulada de alto horno con fracción amorfa elevada (> 95 %). Es típico un denominado „abombamiento de vidrio“ muy pronunciado por encima de un intervalo de 2 Theta en el que, según composición, se sitúan el (los) pico(s) principal(es) de las fases cristalinas, por ejemplo akermanita o gehlenita. El grado de cristalización depende de diversos parámetros, como por ejemplo el tipo de material de partida, la temperatura, la presión, y la incorporación de iones ajenos.

50 En el siguiente paso d), el producto intermedio se tempera a una temperatura de 350°C a 600°C. En este caso, la velocidad de calefacción asciende a 10-6000°C/min, preferentemente 20-100°C/min, y de modo especialmente preferente unos 40°C/min, y el tiempo de residencia a 0,01-600 min, preferentemente 1-120 min, y de modo especialmente preferente de 5-60 min. No tiene lugar una molturación de reacción. La temperatura asciende preferentemente a 400 hasta 550°C, en especial 400 a 495°C. Cuanto más elevada es la temperatura en la

combustión, tanto más reducido es preferentemente el tiempo de combustión. Temperaturas de combustión por debajo de 500°C conducen a material especialmente reactivo, pero temperaturas de combustión más elevadas son posible y pueden ser razonables según material de partida. La temperatura y el tiempo de combustión se debían seleccionar tan elevados que, en lo posible, se hiciera reaccionar todo el material de partida. Por otra parte, la temperatura debía ser lo más reducida posible, ya que la reactividad del producto es más elevada, y esto limita además la energía necesaria, y con ello costes, así como deterioro medioambiental.

5

Tras el enfriamiento se obtiene un producto que comprende al menos un silicato de calcio C_2S , al menos un aluminato de calcio, y al menos una fase amorfa en rayos X. Por regla general, el producto contiene los siguientes componentes:

10 - un 1-95 % en peso de aluminatos de calcio reactivos, preferentemente en forma de $C_{12}A_7$ cristalino, o de fases de aluminato poco cristalinas o amorfas,

- un 1-80 % en peso de C_2S polimorfo, como fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas,

- un 1-80 % en peso de aluminatosilicatos de calcio, como fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas,

15 - hasta un 30 % en peso de componentes en trazas y secundarios, en especial C_5A_3 , CA, óxido de calcio, óxido de γ -aluminio y otros óxidos de aluminio, cuarzo y/o caliza, CaO, sulfato de calcio, Fe_3O_4 , silicatos de hierro, como Fe_2SiO_4 , fases amorfas que contienen hierro, y

- un 0-30 % en peso de hidratos del tratamiento hidrotérmico,

20 sumándose todas las fracciones de producto a un 100 %, y ascendiendo la suma de silicatos de calcio, aluminatos de calcio y silicatos de calcio y aluminio al menos a un 30 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, en la mayor parte de los casos preferentemente al menos un 70 % en peso.

En tanto la finura del producto sea ya suficiente (empleo de materias primas finas con distribución de grano apropiada), el producto es ya el acelerador deseado. Si la finura no es suficiente o se desea un agente aglutinante con finura especialmente elevada, el producto se puede molturar de modo conocido en sí, con o sin aditivos, a una finura, o bien distribución de grano deseada. Finuras apropiadas son, a modo de ejemplo, 2000 a 10000 cm^2/g (según Blaine).

25

El acelerador se añade en una cantidad de un 2 a un 20 % en peso, preferentemente un 5 a un 10 % en peso, a un agente aglutinante que contiene cemento Portland. El cemento Portland está contenido típicamente en una cantidad en el intervalo de un 80 a un 98 % en peso, preferentemente un 90 a un 95 % en peso.

30 Mediante la adición del acelerador según la invención se introducen en parte cantidades significativas de aluminio. Por lo tanto es preferente adaptar la cantidad de sulfato de calcio en el agente aglutinante, es decir, en el caso de un acelerador con contenido en aluminio elevado y medio, al agente aglutinante se alimenta preferentemente también sulfato de calcio adicional. Han dado buen resultado cantidades de un 10 a un 40 % en peso, de modo preferente aproximadamente un 30 % en peso, referido al acelerador. La cantidad de sulfato de calcio se ajusta al contenido en óxido de aluminio, de modo que ambos están contenidos en el agente aglutinante en una proporción equilibrada, es decir, una proporción molar SO_3 a Al_2O_3 de 2,5 a 3,0, preferentemente de 2,9 a 3,0.

35

Además del acelerador según la invención y cemento Portland, el agente aglutinante puede contener adicionalmente uno o varios componentes adicionales. Sobre todo son apropiadas puzolanas, en especial cenizas volantes. Otros posibles componentes son metacaolín y caliza. Estos componentes se pueden añadir en la finura deseada, o molturar junto con el acelerador y/o el cemento Portland.

40 La superficie BET del agente aglutinante debe ascender a 1 hasta 30 m^2/g .

El agente aglutinante es apropiado para todas las aplicaciones para las que se emplea cemento Portland. A modo de ejemplo para hormigón para la obtención de componentes acabados, como placas, soportes, partes de carreteras, y como hormigón en obra en la construcción de edificios, insonorizaciones, etc. También para mortero, revoque, pavimento, el agente aglutinante es convenientemente apropiado. En la elaboración se pueden aplicar de modo conocido en sí aditivos, substancias adicionales y granulados de rocas. Los aditivos son, a modo de ejemplo, licuadores, inhibidores, agentes anticorrosivos, inhibidores de contracción, agentes aireantes. Los aditivos se emplean en las cantidades habituales.

45

Mediante el acelerador según la invención, su empleo y el procedimiento según la invención, se pueden obtener agentes aglutinantes altamente reactivos desde el punto de vista hidráulico a base de cemento Portland y C_2S ,

C₁₂A₇, y fases amorfas. Los aceleradores se distinguen por que están contenidos polimorfos muy reactivos de C₂S, silicatos de calcio (aluminio, hierro) altamente reactivos, C₁₂A₇, y fases amorfas en rayos X, así como poco cristalinas.

5 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 una molturación de reacción, ya que este paso requiere mucha energía, y los productos obtenidos de tal manera presentan una reactividad menor que los productos obtenidos con el procedimiento aquí descrito a partir de materias primas de otra composición.

10 En contrapartida a las propuestas previas para la obtención de agentes aglutinantes de belita con un empleo de materias primas que contienen aluminio, la temperatura en el temperado se limita a menos de 600°C, preferentemente menos de 550°C, y en especial menos de 500°C, de modo que se obtienen polimorfos de C₂S y C₁₂A₇ muy reactivos, y otras fases y una fase amorfa en rayos X. De este modo resulta una reactividad muy elevada y una hidratación especialmente rápida, basada en los hidratos de silicato de calcio y aluminio formados.

15 A diferencia de los aceleradores conocidos, como aluminato de calcio, cemento de alúmina, cemento de sulfoaluminato de calcio, el acelerador según la invención requiere menos energía en la obtención (tratamiento hidrotérmico y temperado en lugar de sinterización a $\geq 1200^\circ\text{C}$). En comparación con sales de aluminio, es posible el empleo como sustancia seca, no hay problemas con la estabilidad de las suspensiones.

La invención se debe explicar por medio de los siguientes ejemplos, pero sin estar limitada a las formas de ejecución descritas especialmente. En tanto no se indique lo contrario, o del contexto no se desprenda forzosamente algo diferente, datos en porcentaje se refieren al peso, en caso de duda al peso total de la mezcla.

20 La invención se refiere a todas las combinaciones de acondicionamientos preferentes, en tanto éstos no se excluyan recíprocamente. Los datos „aproximadamente“ o „ca“ en relación con un dato numérico significan que están incluidos valores en un 10 % más elevados o más reducidos, o valores en un 5 % más elevados o más reducidos, y en cualquier caso valores en un 1 % más elevados o más reducidos.

Ejemplo 1

25 A partir de las materias primas alistadas en la tabla 1 se obtuvo una mezcla de materiales de partida con un 35,44 % de CaO y un 64,56 % de Geloxal.

Tabla 1

Materia prima	CaO	Geloxal
Pérdida por calcinación 1050°C	0%	45,65%
SiO ₂		
Al ₂ O ₃		50%
TiO ₂		
MnO		
Fe ₂ O ₃		
CaO	100%	0,14%
MgO		0,10%
K ₂ O		

ES 2 559 469 T3

Materia prima	CaO	Geloxal
Na ₂ O		1,14%
SO ₃		0,38%
P ₂ O ₅		

- 5 La mezcla de materiales de partida se mezcló con agua en una proporción agua/producto sólido de 10, y se trató 16 horas a 185°C y 1,1 Mpa en un autoclave de acero refinado. El producto intermedio se temperó 1 hora a 500°C. Se hicieron reaccionar mezclas constituidas por un 10 % de acelerador obtenido con cemento Portland, así como por un 10 % de acelerador y un 3 % de yeso con cemento Portland, para el control de la reactividad hidráulica, con una proporción de agua-producto sólido de 0,5 en un calorímetro. Como comparación se recurrió al cemento Portland puro con la misma proporción de agua-producto sólido. El flujo de calor obtenido y el flujo de calor acumulado se representan en la figura 1. En la figura, OPC designa el cemento Portland puro, OPC + acelerador la mezcla de OPC y el acelerador según la invención, y OPC + acelerador + yeso la mezcla constituida por OPC, acelerador y yeso.
- 10 Se identifica que el agente aglutinante acelerado según la invención es muy reactivo, y ya cantidades reducidas de acelerador aceleran la hidratación de cemento Portland. El pico principal de desprendimiento de calor está claramente desplazado hacia la izquierda, el desprendimiento de calor se establece más rápidamente. El flujo de calor acumulado para el agente aglutinante con acelerador y yeso, determinado después de 8 horas, es el doble que para cemento Portland puro. Después de 16 horas son aún un 40 % más elevados.

15 Ejemplo 2

A partir de las materias primas alistadas en la tabla 2 se obtuvo una mezcla de materiales de partida con un 62,5 % de portlandita, un 20,27 % de cuarzo y un 17,23 % de Geloxal, y se hizo reaccionar para dar un acelerador correspondientemente al ejemplo 1.

Tabla 2

Materia prima	Portlandita	Cuarzo	Geloxal
Pérdida por calcinación 1050°C	24,33%		45,65%
SiO ₂		100%	
Al ₂ O ₃			50%
TiO ₂			
MnO			
Fe ₂ O ₃			
CaO	75,67%		0,14%
MgO			0,10%
K ₂ O			

Materia prima	Portlandita	Cuarzo	Geloxal
Na ₂ O			1,14%
SO ₃			0,38%
P ₂ O ₅			

El control de la reactividad hidráulica se efectuó del mismo modo que en el ejemplo 1. Los flujos de calor medidos, o bien flujos de calor acumulados, se representan en la figura 2.

5 Se observa que a su vez el pico principal de flujo de calor se sitúa anteriormente, el desprendimiento de calor se establece más rápidamente. El flujo de calor acumulado para el agente aglutinante con acelerador y yeso asciende, después de 8 horas, a un 113 % del valor que se midió para el cemento Portland puro. Después de 16 horas, éste es aún un 38 % más elevado.

Ejemplo 3

10 A partir de las materias primas alistadas en la tabla 2 se obtuvo una mezcla de materiales de partida con un 66,55 % de portlandita, un 24,28 % de cuarzo y un 9,17 % de Geloxal, y se hizo reaccionar para dar un acelerador correspondientemente al ejemplo 1. El control de la reactividad hidráulica se efectuó del mismo modo que en el ejemplo 1. Los flujos de calor medidos, o bien flujos de calor acumulados, se representan en la figura 3.

15 Se observa que también aquí el pico principal de flujo de calor se sitúa anteriormente, el desprendimiento de calor se establece más rápidamente. El flujo de calor acumulado para el agente aglutinante con acelerador y yeso asciende, después de 8 horas, a un 72 % del valor que se midió para el cemento Portland puro. Después de 16 horas, éste es aún un 25 % más elevado.

A partir de los ejemplos se evidencia que el acelerador según la invención conduce a agentes aglutinantes a base de cemento Portland con resistencia inicial elevada, el endurecimiento se puede acelerar significativamente. Empleo de energía y emisión de CO₂ se pueden reducir en comparación, por ejemplo, con aceleradores basados en yeelimita.

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Empleo de un belita-aluminato de calcio obtenible mediante un procedimiento que comprende los pasos:
- a) puesta a disposición de un material de partida constituido por materias primas que contienen CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, u otros compuestos de estos elementos, y presentando el material de partida una proporción molar (Ca)/(Si+Al+Fe) de 1,0 a 3,5, y una proporción molar A/Si de 100 a 0,1,
- b) mezclado de las materias primas para dar una mezcla de materiales de partida,
- c) tratamiento hidrotérmico de la mezcla de materiales de partida obtenida en el paso b) en el autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, y durante un tiempo de residencia de 0,1 a 24 h, ascendiendo la proporción agua/producto sólido a 0,1 hasta 100, y
- d) temperado del producto intermedio obtenido en el paso c) a 350 hasta 600°C, ascendiendo la velocidad de calefacción a 10-6000°C/min, y el tiempo de residencia a 0,01-600 min,
- como acelerador de la solidificación/endurecimiento y/o de la consolidación de cemento Portland.
- 2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que durante el mezclado b) y/o en los siguientes pasos se añade un 0,1 a un 30 % en peso de elementos y/u óxidos adicionales.
- 3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las materias primas son seleccionadas a partir de CaO, Ca(OH)₂, carbonatos de calcio, hidratos de carbonato de calcio, cenizas, clinkers de cemento Portland, cemento Portland, pastas de cemento endurecidas elaboradas, CSAB, CAC, polvo de vidrio, vidrio soluble y minerales molturados naturales (por ejemplo basalto, granito, etc.) en mezcla apropiada.
- 4.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que entre el mezclado de las sustancias de partida b) y el tratamiento hidrotérmico c) se lleva a cabo un paso de combustión adicional a temperaturas de 350 a 1400°C, preferentemente de 750 a 1100°C.
- 5.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, para la deshidratación en el paso d), se ajusta un tiempo de espera de 1 – 120 min durante el calentamiento a una temperatura de 350-600°C.
- 6.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que se emplean sodio, potasio, boro, azufre, cloro, nitrógeno, carbono o fósforo, o combinaciones de los mismos como elementos adicionales.
- 7.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que se emplean sales alcalinas y/o alcalinotérricas y/o hidróxidos alcalinos y/o alcalinotérricos como fuente para los elementos y/u óxidos adicionales, seleccionados preferentemente entre sales alcalinas y/o alcalinotérricas y/o hidróxidos del grupo constituido por CaSO₄ · 2H₂O, CaO₄ · ½ H₂O, CaSO₄, CaHPO₂ · 2H₂O, Ca₃P₂O₈, NaOH, KOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, Na₂Al₂O₄, Na₃PO₄, K₃PO₄, Na₂[B₄O₅(OH)₄] · 8H₂O, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, AlCl₃, Al(NO₃)₃, FeCl₃, Fe(NO₃)₃, Ca(CH₃COO)₂, Al(CH₃COO)₃, Ca(HCOO)₂, Al(HCOO)₃, o sus mezclas.
- 8.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que al cemento Portland se añade sulfato de calcio, preferentemente en una cantidad de un 10 a un 40 % en peso, referido al acelerador.
- 9.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que antes del tratamiento hidrotérmico c) se añade a la mezcla un 0,01 a un 30 % en peso de gérmenes de inoculación que contienen hidratos de silicato de calcio, clinkers para cemento Portland, cemento de sulfatoaluminato de calcio (belita), vidrio soluble y/o polvo de vidrio.
- 10.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende al menos un silicato de calcio, aluminato de calcio, silicato de calcio y aluminio, silicato de calcio(aluminio, hierro) o/y al menos una fase amorfa en rayos X, ascendiendo la suma de silicatos de calcio, aluminatos de calcio, silicatos de calcio y aluminio y silicatos de calcio(aluminio, hierro) al menos a un 30 % en peso.
- 11.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que comprende los siguientes componentes:
- un 1-95 % en peso de aluminatos de calcio reactivos, preferentemente en forma de C₁₂A₇ cristalino, o de fases de aluminato poco cristalinas o amorfas,

un 1-80 % en peso de silicatos de calcio(aluminio, hierro) como fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas, que pueden contener iones ajenos, como Ca, Fe, Al,

un 1-80 % en peso de C_2S polimorfo, como fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas,

un 1-80 % en peso de aluminatosilicatos de calcio, como fases cristalinas, poco cristalinas o amorfas,

5 y hasta un 30 % en peso de componentes en trazas y secundarios, en especial C_5A_3 , CA, óxido de calcio, óxido de γ -aluminio y otros óxidos de aluminio, cuarzo y/o caliza, CaO, sulfato de calcio, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , silicatos de hierro, como Fe_2SiO_4 , fases amorfas que contienen hierro, y un 0-30 % en peso de hidratos del tratamiento hidrotérmico.

10 12.- Procedimiento para la aceleración del endurecimiento/la solidificación y/o de la consolidación de cemento Portland, caracterizado por que se emplea un belita-aluminato de calcio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 como acelerador.

13.- Agente aglutinante que contiene cemento Portland y un acelerador constituido por belita-aluminato de calcio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.

15 14.- Agente aglutinante según la reivindicación 13, caracterizado por que la superficie BET del agente aglutinante se sitúa en el intervalo de 1 a $30\text{ m}^2/\text{g}$.

15.- Agente aglutinante según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que están contenidos materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolanas, en especial cenizas volantes.

16.- Agente aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque está contenido metacaolín y/o caliza.

20

Fig.1

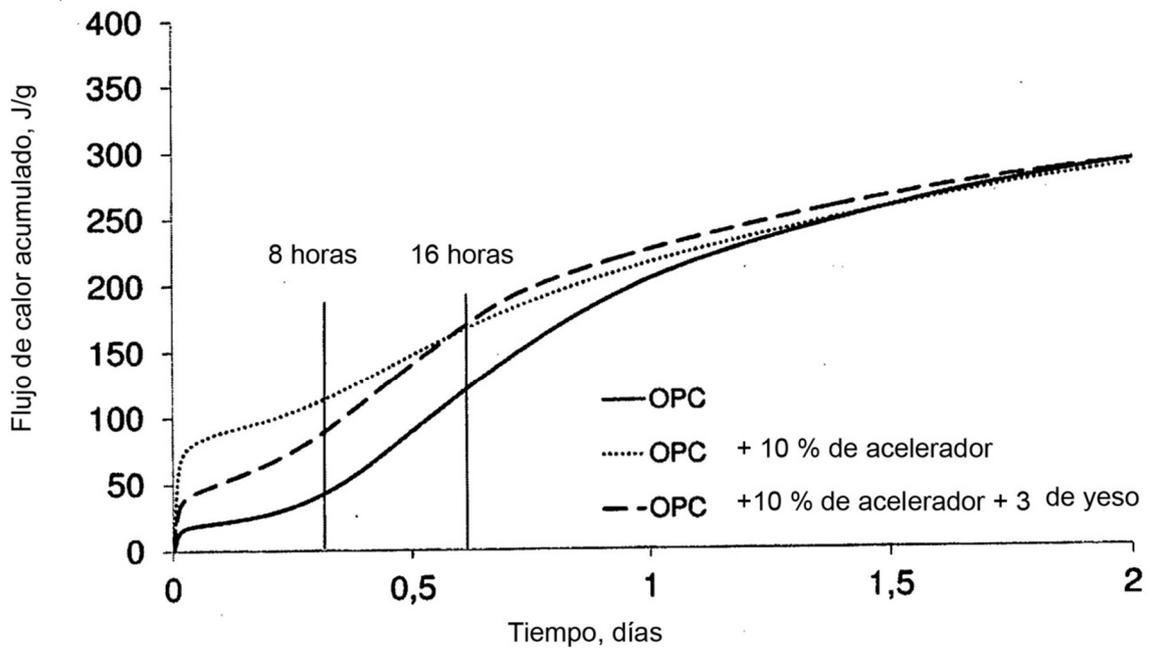
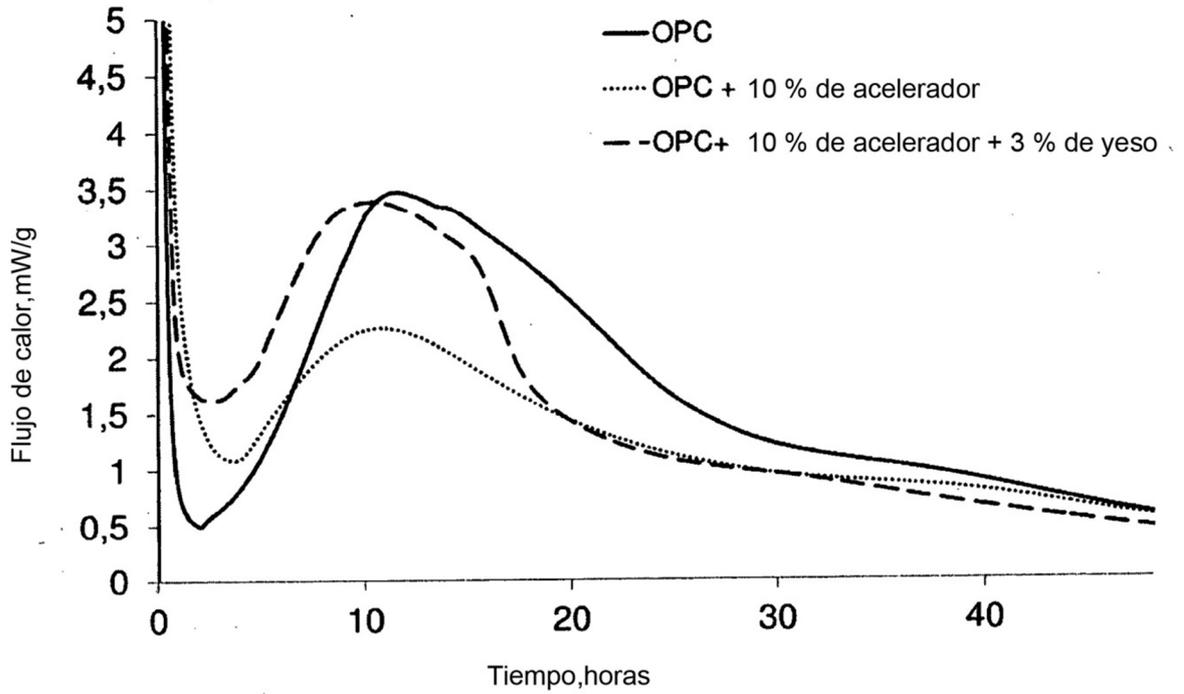


Fig. 2

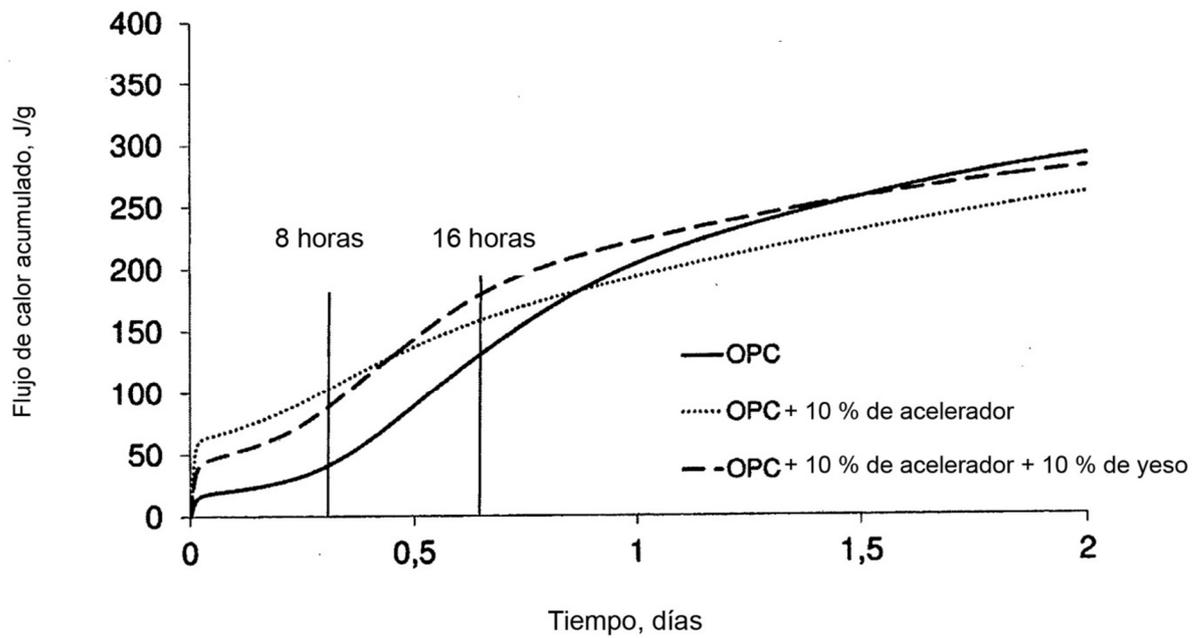
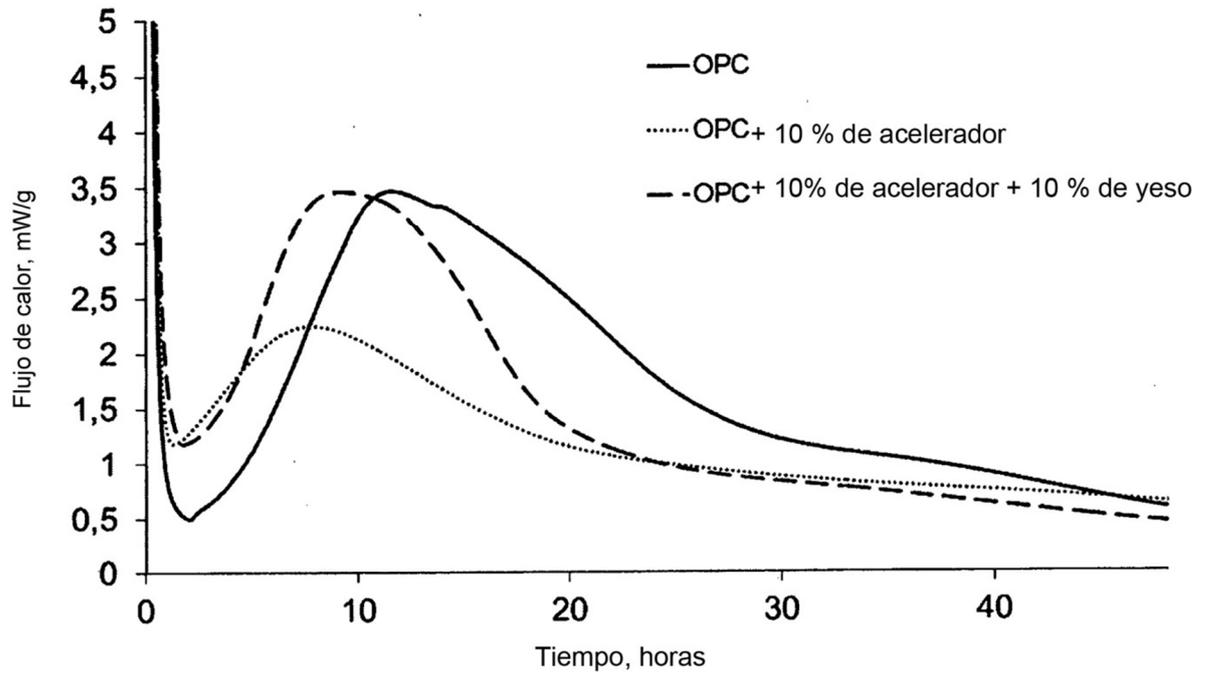


Fig. 3

