

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 432**

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: **28.11.2013 E 13005528 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 2801559**

54 Título: **Método para mejorar la reactividad hidráulica latente y/o puzolánica de materiales**

30 Prioridad:

11.05.2013 EP 13002496

11.11.2013 EP 13005291

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

22.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 564 432 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

Método para mejorar la reactividad hidráulica latente y/o puzolánica de materiales

La presente invención se refiere a un método para mejorar la reactividad hidráulica latente y/o puzolánica de materiales, especialmente residuos y subproductos, para obtener materiales cementosos complementarios útiles que se pueden usar como componentes en aglutinantes hidráulicos.

La industria del cemento es una de las industrias con una alta demanda de energía. La producción de clínker así como la trituración son procedimientos con un alto consumo de energía. Por otra parte, las materias primas naturales son reconocidas hoy en día como recursos valiosos y finitos que se deben conservar tanto como sea posible. Por último, si bien no menos importante, la cantidad total de CO₂ liberada por la fabricación de cemento asciende a 5 - 8% de las emisiones artificiales totales de CO₂ debido a la enorme cantidad de cemento producida. Se conocen varios enfoques para reducir el consumo de energía y materias primas así como las emisiones de CO₂ mientras se cubre la demanda siempre creciente de cemento, hormigón y otros materiales de construcción que fraguan hidráulicamente y productos elaborados a partir de los mismos.

La energía y las materias primas naturales se ahorran usando materiales cementosos complementarios (abreviados SCM, por sus siglas en inglés) para sustituir partes del clínker en el cemento. Se usan ampliamente materiales hidráulicos latentes, específicamente escoria de altos hornos granulada triturada, así como puzolanas naturales y artificiales. Su uso conduce a que se requiera una cantidad menor de clínker. Así, son capaces de reducir el consumo tanto de energía como de las materias primas naturales requerido por unidad de material de construcción. Reducen considerablemente las emisiones de CO₂, ya que la descarbonatación de caliza para la producción de clínker es una de las etapas que contribuyen principalmente a ello. El problema con los aglutinantes compuestos que comprenden SCM es un retardo del desarrollo de la resistencia en comparación con el aglutinante procedente de clínker "puro".

Además, la calidad de los materiales usados como SCM puede variar significativamente, especialmente en lo que concierne a las cenizas volantes. Por esta razón, la cantidad de SCM en un aglutinante compuesto se restringe. Muchos residuos y subproductos no son en absoluto adecuados como SCM debido a una reactividad puzolánica o hidráulica latente insuficiente, respectivamente. Así, hay una necesidad de optimizar este enfoque tanto con respecto a la reactividad de los aglutinantes elaborados con el cemento como en el ámbito de materiales usados como SCM.

También se conoce bien el uso de residuos y subproductos en lugar de las materias primas naturales para producir clínker. El ahorro de recursos naturales es la principal ventaja de ese enfoque. Además, usar, p. ej., hormigón residual como materia prima también reduce la demanda de energía, puesto que la descarbonatación de caliza es uno de los procedimientos químicos que contribuyen significativamente a la alta demanda de energía global. Sin embargo, en comparación con el uso de los mismos materiales que SCM, es decir sin un procedimiento de quemarlos hasta clínker, la energía requerida en un uso como materia prima es muy superior, lo que no es deseable.

Una última propuesta es la búsqueda de materiales alternativos que muestren la reactividad hidráulica deseada para sustituir completamente cemento como cemento Portland o cemento de aluminato cálcico. A este fin, se han desarrollado cementos con belita como fase principal. Puesto que usan mucha menos o nada de caliza, reducen la emisión de CO₂.

Específicamente, se conoce generalmente el suministro de materiales hidráulicamente reactivos basados en belita como alternativa al cemento Portland mediante tratamiento térmico y calcinación de materiales que contienen SiO₂ y CaO y a veces también Al₂O₃ y/o Fe₂O₃, véase, p. ej., H. Ishida y cols., "alpha Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and its Hydration", J.Am.Chem.Soc. 76, p. 1707-1712, 1993; Jiang y cols., "Hydrothermal Processing of New Fly-ash Cement", Ceramic Bulletin 71, p. 642-647, 1992; Pimraksa y cols., "Synthesis of belite cement from lignite fly-ash", Ceram. Int. 35, p. 2415-2425, 2009; Kacimi y cols., "Synthesis of α'L - C2S cement from fly-ash ...", J. Haz. Mat., 181, p. 593-601, 2010; S. Goñi y A. Guerrero en 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and in Eco-Energy, Madrid, 12-13 Nov. 2009, p. 119-122 y en J.Am.Chem.Soc. 90, p. 3915-3922, 2007; ES 2 223 275; Mazouzi y cols., "Synthese d'un clinker belitique reactif a partir d'un melange de dechets industriels", XXIXe Rencontres Universitaires de Genie Civil, Tlemcen, 29-31 de mayo de 2011, p. 411-418; Stevulova y cols., "Coal cenizas volantes as raw material for low energy belite cement preparing", Proc. of the 11th Int. Conf. on Environmental Science and Technology, Chania, 3.-5. Sept. 2009, p. B-908 - B-914; y Stevulova y cols., "Influence of Hydrothermal Pre-Treatment of Coal Fly on the Synthesis of Belite Phase", J. of Environ. Science and Engineering 5, p.816-823, 2011.

El documento WO 2007/017142 A2 divulga un método para mejorar la actividad hidráulica latente y/o puzolánica de materiales, en donde un procedimiento de tratamiento térmico transforma α-C2SH en belita (C2S) a 500-1.000°C.

La mayoría de estas propuestas usan cenizas volantes combinadas predominantemente con cal o cal hidratada para añadir suficiente CaO. El objetivo es siempre el suministro de un producto útil como el propio cemento, principalmente se obtiene un cemento de belita. Las propuestas requieren principalmente una etapa de calentamiento a alta temperatura, típicamente usando al menos 800°C, para convertir los hidratos producidos

mediante tratamiento hidrotérmico en fases hidráulicamente reactivas, es decir un cemento. Tales nuevos cementos no son fácilmente aceptados en la industria de la construcción. Sin ninguna regulación por una normativa o una aprobación oficial específica, la industria de la construcción no puede aplicar un nuevo producto. Cambiar una normativa es un procedimiento largo y tedioso. Obtener una aprobación oficial también requiere tiempo y supone costes. En resumen, dependiendo del método para elaborarlos, los cementos alternativos todavía pueden necesitar materias primas naturales valiosas y/o una cantidad considerable de energía. Los cementos completamente nuevos tienen la desventaja de carecer de normativas y/o aprobaciones para ser usados ampliamente en lugar del cemento Portland.

Se ha encontrado ahora que la aplicación de las etapas tratamiento hidrotreatamiento y preferiblemente atemperación posterior a de 350 a 600°C, es decir una temperatura inferior que la considerada útil para proporcionar cemento de belita según la bibliografía mencionada, permite sorprendentemente una activación significativa de residuos y subproductos. De este modo, se pueden usar para elaborar aglutinantes compuestos para los que está establecida una normativa, por ejemplo EN 197. Ninguna de las propuestas anteriores considera usar el producto obtenido mediante tratamiento hidrotérmico – con o sin una etapa de calentamiento posterior – como material cementoso complementario, es decir mezclarlo con cemento Portland (OPC) para obtener un aglutinante compuesto o como un componente de aglutinantes alternativos establecidos, como cemento supersulfatado. En cambio, pretenden proporcionar cementos completamente nuevos.

La invención resuelve así el objetivo anterior mediante un método para mejorar la reactividad hidráulica latente y/o puzolánica de materiales, especialmente residuos y subproductos, que comprende las etapas:

- proporcionar una materia prima, preferiblemente procedente de uno o más residuos y/o subproductos, que contiene fuentes para CaO y al menos uno de SiO₂ y Al₂O₃
- mezclar la materia prima con agua con una relación de agua/sólidos de 0,1 a 100 y
- tratar hidrotérmicamente la materia prima mezclada con agua en un autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, una presión de 0,5-5 MPa y un tiempo de permanencia de 0,1 a 50 horas para proporcionar un producto tratado en autoclave.

Preferiblemente, el método comprende además la etapa de atemperar el producto tratado en autoclave a una temperatura de 350 a 600°C, en donde la velocidad de calentamiento varía de 10 a 6.000°C/minuto y el tiempo de permanencia varía de 0,01 a 600 minutos, para proporcionar un producto tratado en autoclave y atemperado. Ambos, el producto tratado en autoclave y el producto tratado en autoclave y atemperado, son útiles como material cementoso complementario y muestran una reactividad mejorada en comparación con la materia prima. En algunos casos, en la presente memoria, ambos se resumen como SCM según la invención o SCM obtenido según la invención.

En el contexto de esta invención, "reactivo" significa una reactividad hidráulica, hidráulica latente o puzolánica, a menos que se indique otra cosa. Un material tiene reactividad hidráulica cuando una pasta elaborada a partir del material finamente triturado mezclándolo con agua se fragua y se endurece debido a reacciones de hidratación en las que el producto endurecido retiene su firmeza, resistencia y durabilidad en aire y bajo agua. Un material tiene reactividad hidráulica latente cuando es capaz de sufrir una reacción de hidratación al mezclar con agua, pero necesita una activación para endurecerse hidráulicamente en un período de tiempo comercialmente aceptable. Un material tiene reactividad puzolánica cuando al mezclarse con agua a temperaturas normales sólo se puede fraguar y endurecer en presencia de un activador, p. ej., hidróxido potásico, hidróxido sódico o hidróxido cálcico (como solución porógena del cemento del que esencialmente está hecho). El OH⁻ ataca el silicio o la red de Al₂O₃ - SiO₂ con ruptura posterior de enlaces entre el oxígeno y los átomos que forman la red. Sin embargo, la distinción entre hidráulico latente y puzolánico no siempre se aplica estrictamente, para la presente invención la distinción no es importante.

Cemento se usa en la presente memoria para designar un material finamente triturado que muestra reactividad hidráulica. Un cemento se puede usar como tal como un aglutinante, típicamente un aglutinante contiene cemento y componentes adicionales, p. ej., no deben estar contenidos componentes orgánicos. Según Ullmann, 7^a Edición, WILEY VCH Verlag GmbH & Co KGaA, una escoria tiene que tener al menos dos tercios de contenido de vidrio y la relación en masa (CaO + MgO)/SiO₂ debe superar 1, una puzolana natural debe tener no menos de 25% de contenido de sílice reactiva. Un criterio cuantitativo para la utilidad es el índice de actividad de resistencia, que se puede determinar según ASTM C 311 - 05. En el contexto de la presente invención, se usan medidas de flujo térmico como indicador de la reactividad. Generalmente, un desarrollo de valor rápido y/o una alta liberación de calor

acumulativa en tiempos cortos indica una alta reactividad que se correlaciona con un desarrollo rápido de la resistencia.

Los materiales, especialmente residuos y subproductos, que se pueden proporcionar con reactividad mejorada según la invención son numerosos. Especialmente, se pueden usar ahora subproductos de baja calidad, p. ej. cristalinos y/o que tienen bajos índices de actividad de hidratación. Hay numerosos materiales que son menos útiles como SCM o incluso no utilizables como SCM en absoluto en la forma que se presentan. Los SCM que son útiles también se benefician de una reactividad mejorada, se pueden usar en cantidades mayores o el aglutinante muestra una reactividad mejorada, por ejemplo. Ejemplos típicos de materias primas son cenizas volantes con alto contenido de calcio, cenizas volantes con bajo contenido de calcio, cenizas de incineración procedentes de la combustión de residuos municipales tanto sólidos como líquidos, cenizas de fondo, escoria, cuarzo, arena, grava, hormigón usado, amianto y mezclas de dos o más de ellos.

Las materias primas contienen idealmente SiO_2 y CaO , y pueden contener Al_2O_3 y/o Fe_2O_3 . Asimismo, son posibles otros compuestos de estos elementos. La relación molar de calcio (y magnesio si está presente) a la suma de sílice, alúmina y óxido de hierro debe variar preferiblemente de 1,0 a 3,5, más preferiblemente de 1,5 a 2,5 y lo más preferiblemente aproximadamente 2. Si están presentes, la relación de la suma de aluminio y hierro a silicio varía de 0,01 a 100. Para un alto contenido de aluminio, se prefiere una relación de 100 a 10, para un contenido de aluminio medio, de 1 a 20 y, para un contenido de aluminio bajo, de 0,01 a 2. Los compuestos que son inertes durante el método se tienen en cuenta para el cálculo de las relaciones.

Una materia prima podría tener la composición deseada por sí misma, si no, las relaciones deseadas se pueden ajustar al añadir miembros de reacción adicionales antes de que comience el tratamiento. Para incrementar el contenido de CaO , p. ej., pero no exclusivamente, son adecuadas portlandita, o caliza quemada, cenizas con alto contenido de CaO (bien cal libre o bien Ca químicamente unido), así como cenizas de alto horno granuladas.

Como norma, las materias primas se optimizan con respecto al tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula. A este fin, son útiles tratamientos mecánicos y térmicos, en donde los tratamientos térmicos también pueden mejorar/optimar la composición mineralógica (química). Ejemplos de tratamientos son la combustión de carbono (p. ej. en cenizas) o la conversión de fases no reactivas en compuestos reactivos, como SiO_2 o C_2AS en C_2S , lo que a su vez puede mejorar la conversión dentro del autoclave. En el caso del amianto, se aplica un pretratamiento térmico para cambiar la forma en partículas nociva en formas inocuas.

En una realización preferida, se elige o se proporciona mediante pretratamiento una materia prima que tiene un tamaño de grano máximo de 0,1 mm o menor. Para esto, se aplican especialmente las fracciones de grano más fino procedentes del reciclado de aglutinantes cementosos en materiales de construcción tales como hormigón usado y cemento usado. Una materia prima más fina es beneficiosa con respecto a la velocidad de conversión así como con respecto al esfuerzo de trituración para el SCM según la invención. Con una materia prima suficientemente fina, una trituración después del tratamiento hidrotérmico (y la atemperación, si es aplicable) puede ser superflua. Una activación mediante trituración intensiva no es necesaria y no tiene lugar.

Preferiblemente, se añaden elementos u óxidos adicionales en una cantidad de 0,1 a 30% en peso mientras se mezclan las materias primas o en una etapa posterior. Se prefieren como elementos/óxidos adicionales sodio, potasio, boro, azufre, fósforo o una combinación de los mismos, en donde los elementos/óxidos adicionales también se denominan conjuntamente óxidos extraños. Son útiles sales y/o hidróxidos alcalinos y/o alcalinotérreos, por 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 , MgCO_3 , MgSO_4 , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, 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 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$, $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ y mezclas de dos o más de ellos. En una realización preferida, la mezcla de materias primas tiene una relación molar P/Si de aproximadamente 0,05 y/o S/Si de aproximadamente 0,05 y/o Ca/K de aproximadamente 0,05.

La mezcla de materias primas, opcionalmente pretratada según se describe, opcionalmente se puede mezclar, es decir sembrar, con cristales seminales, que, p. ej., contienen hidrato de silicato cálcico, clínker Portland, escoria de alto horno granulada, silicatos magnésicos, cemento de sulfato-aluminato cálcico (belita), silicato sódico, polvo de vidrio, etc. De ese modo, la reacción se puede acelerar al sembrar con de 0,01 a 30% en peso de cristales seminales, especialmente diferentes compuestos de silicato cálcico e hidrato de silicato cálcico, especialmente con $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, afwillita, calciocondroitita, α - y $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ y otros compuestos.

La mezcla de materias primas producida, que opcionalmente se siembra como se describe anteriormente, se somete posteriormente a un tratamiento hidrotérmico en un autoclave a una temperatura de 100 a 300°C, preferiblemente de 150 a 250°C. De ese modo, se elige una relación de agua-sólidos de 0,1 a 100, preferiblemente de 2 a 20. El tiempo de permanencia es preferiblemente de 0,1 a 50 horas, preferiblemente de 10 a 40 horas, lo más preferiblemente de 16 a 32 horas.

El tratamiento hidrotérmico convierte la mezcla de partida en un producto tratado en autoclave que contiene hidratos de silicato cálcico o hidratos de calcio y aluminio, y opcionalmente un hidrato de silicato de calcio y aluminio o un

ES 2 564 432 T3

hidrato de silicato magnésico 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 otros compuestos.

El producto tratado en autoclave contiene uno, habitualmente varios, de los hidrato de silicato o aluminato de calcio y/o magnesio mencionados, típicamente:

- 5 - de 0,01 a 80% en peso de α -C₂S, diferentes formas de C-S-H, incluyendo dellaita y fases de C-S-H parcialmente carbonatadas así como fases amorfas y cristalinas deficientes de los mismos
- de 0,01 a 80% en peso de katoíta, Si-katoíta, Fe-katoíta, también como mono- y semicarbonato así como fases amorfas y cristalinas deficientes de los mismos
- 10 - de 0,01 a 80% en peso de silicatos o hidratos de silicatos de magnesio (calcio, aluminio, hierro) así como fases amorfas y cristalinas deficientes de los mismos
- de 0,01 a 80% en peso de silicatos e hidratos de silicato de aluminio y/o hierro así como fases amorfas y cristalinas deficientes de los mismos
- trazas y componentes secundarios tales como alúmina, óxido de hierro (hematita, magnetita) e hidróxidos de aluminio o hierro, C₂AS, Ca(OH)₂, MgCO₃, Mg(OH)₂, cuarzo, cristobalita, anhidrita y calcita.
- 15 Generalmente, las fases amorfas y cristalinas deficientes son un precursor de las fases cristalinas, por ejemplo silicatos cálcicos (belita), aluminatos cálcicos (aluminatos monocálcicos, mayenita), silicatos de magnesio (aluminio, hierro) (serpentina, talco), etc., que no tienen o solo tienen un orden atómico bajo (intervalo corto). Esto se refleja en una falta de formación de reflejos de rayos X o la formación de reflejos muy ampliados con baja intensidad. Un buen ejemplo de esto es la escoria de altos hornos granulada con alto contenido amorfo (> 95%). Hay una colina muy pronunciada, la llamada vítrea ("Glasbuckel"), a lo largo de un intervalo de 2 θ sobre la que se sitúan el pico o los picos principales de las fases cristalinas, p. ej. akermanita o gehlenita, dependiendo de la composición química. El grado de cristalinidad depende de varios parámetros, como por ejemplo el tipo de materia prima, la temperatura, la presión y los iones extraños integrados.
- 20
- 25 Preferiblemente, el producto tratado en autoclave se atempera posteriormente a una temperatura de 350 a 600°C. Las velocidades de calentamiento son de 10 a 6.000°C/minuto, preferiblemente de 20 a 100°C/minuto y de forma especialmente preferible aproximadamente 40°C/minuto. Se aplican tiempos de permanencia de 0,01 a 600 minutos, preferiblemente de 1 a 120 minutos y de forma especialmente preferible de 5 a 60 minutos. No tiene lugar trituración de alta intensidad.
- 30 La temperatura para la atemperación es preferiblemente de 400 a 550°C, de forma especialmente preferible de 400 a 495°C. Cuanto mayor sea la temperatura durante la atemperación, menor será el tiempo de permanencia preferido. Temperaturas de atemperación por debajo de 500°C proporcionan un material especialmente reactivo, sin embargo, son posibles temperaturas de atemperación superiores, y pueden tener sentido dependiendo de la materia prima. La temperatura y el tiempo de atemperación se deben elegir de modo que se convierta tanto material tratado en autoclave como sea posible. Por otra parte, la temperatura debe ser tan baja como sea posible, ya que la reactividad del producto es superior y esto también restringe la energía necesaria y de ese modo el coste y el impacto medioambiental.
- 35
- Después del enfriamiento, el producto obtenido comprende al menos un silicato cálcico o al menos un aluminato cálcico y al menos una fase amorfa por rayos X. Habitualmente, el producto comprende los siguientes componentes:
- 40 - de 1 a 95% en peso de aluminatos cálcicos reactivos, preferiblemente en la forma de C₁₂A₇ cristalino o fases de aluminato cristalinas deficientes o amorfas
- de 1 a 80% en peso de silicatos de magnesio (calcio, aluminio, hierro), en forma de fases cristalinas o cristalinas deficientes o amorfas, que pueden contener iones extraños como Fe, Al, Ca
- de 1 a 80% en peso de polimorfos de C₂S, en forma de fases cristalinas o cristalinas deficientes o amorfas
- 45 - de 1 a 80% en peso de silicatos de calcio y aluminio, en forma de fases cristalinas o cristalinas deficientes o amorfas
- de 1 a 80% en peso de silicatos de calcio y magnesio y aluminio, en forma de fases cristalinas o cristalinas deficientes o amorfas
- 50 - hasta 30% en peso de trazas o componentes secundarios, especialmente C₅A₃, CA, óxido de calcio, alúmina y y otras alúminas, cuarzo, cristobalita y/o caliza, CaO, sulfato cálcico, MgCO₃, Mg(OH)₂, Fe₂O₃, silicatos de hierro tales como Fe₂SiO₄, fases que contienen hierro amorfas y
- de 0 a 30% en peso de hidratos procedentes del tratamiento hidrotérmico,

en donde todas las cantidades del producto suman 100% y la suma de silicatos cálcicos, aluminatos cálcicos, silicatos de calcio y aluminio, silicatos magnésicos y silicatos de calcio y magnesio es al menos 30% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso y lo más preferiblemente al menos 70% en peso.

5 Con tal de que la finura del producto tratado en autoclave o tratado en autoclave y atemperado ya sea suficiente (uso de materias primas finas con una distribución del tamaño de partícula adecuada), este producto ya es el SCM activado deseado. Si la finura es insuficiente o se desea un aglutinante con una finura excepcionalmente alta, el producto se puede triturar de un modo conocido de por sí, con o sin adiciones, hasta la finura o la distribución del tamaño de partícula deseadas, respectivamente. Una finura adecuada es, p. ej., de 2.000 a 10.000 cm^2/g (Blaine).

10 El producto es especialmente útil como SCM para aglutinantes compuestos. También se puede usar para otros cementos/aglutinantes que contienen materiales hidráulicos latentes y/o puzolánicos, como cemento supersulfatado, aglutinantes geopoliméricos.

15 Un aglutinante compuesto contiene el SCM según la invención y uno o más clínkeres triturados, preferiblemente cemento Portland o clínker de cemento Portland. Puede contener además cenizas volantes o escoria de alto horno granulada triturada según la técnica anterior (es decir no activadas según la invención), metacaolín y/o caliza. Los componentes se pueden mezclar en forma finamente triturada o se pueden mezclar y a continuación triturar conjuntamente. La cantidad del uno o más SCM varía preferiblemente de 1 a 99% en peso, más preferiblemente de 5 a 70% en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 30% en peso. La cantidad de cemento Portland y/o clínker de cemento Portland varía preferiblemente de 1 a 99% en peso, más preferiblemente de 30 a 95% en peso, y lo más preferiblemente de 70 a 90% en peso. Ambos se refieren a la suma de SCM y cemento Portland (clínker).

20 Un cemento supersulfatado contiene el SCM, sulfato y un compuesto alcalino, típicamente OPC. Generalmente, contiene aproximadamente 80% en peso de SCM, 15% en peso de sulfato y 5% en peso de OPC.

La superficie según BET del SCM según la invención y/o del aglutinante debe variar de 1 a 30 m^2/g . El contenido de agua del SCM según la invención es típicamente 20% en peso o menos, preferiblemente menos de 15% en peso y de forma especialmente preferible menos de 10% en peso.

25 El aglutinante se puede usar en combinación con todas las mezclas tales como reductores de agua y mezclas de control del fraguado, p. ej. superplastificantes basados en éster de policarboxilato, mezclas inhibitoras de la corrosión, mezclas reductoras de la contracción, mezclas que atrapan aire, etc., en cantidades habituales. También pueden estar comprendidos aditivos como fibras, polvo de roca, etc.

30 El aglutinante se puede usar para la elaboración de hormigón, para unidades prefabricadas, tales como paneles, vigas, mobiliario de carretera, u hormigón moldeado in situ tal como superestructuras de construcción, carreteras, presas. El aglutinantes también se puede usar en morteros, para enlucidos y soleras, y en lechadas (consolidar cimientos, lechos de carreteras, etc.).

35 El método según la invención proporciona SCM con altas cantidades de fases hidráulicamente reactivas como C_2S , C_{12}A_7 , silicatos de magnesio y fases amorfas. Se caracterizan por comprender polimorfos altamente reactivos de C_2S , silicatos de magnesio (calcio, aluminio, hierro) altamente reactivos, C_{12}A_7 y fases amorfas por rayos X así como cristalinas deficientes.

40 En contraste con los métodos anteriores para el tratamiento hidrotérmico de materias primas que contienen aluminio, la temperatura durante la atemperación se restringe hasta por debajo de 600°C, preferiblemente hasta por debajo de 550°C y de forma especialmente preferible hasta por debajo de 500°C, de modo que se obtienen polimorfos muy reactivos de C_2S , fases que contienen Mg, C_{12}A_7 y otros, así como fases amorfas por rayos X. De ese modo, se alcanza una alta reactividad y una hidratación excepcionalmente rápida y un desarrollo de la resistencia basándose en los hidratos de silicato de calcio y magnesio y los hidratos de aluminato cálcico formados.

45 La invención se ilustrará adicionalmente con referencia a los ejemplos que siguen, sin restringir el alcance a las realizaciones específicas descritas. Si no se especifica otra cosa, cualquier cantidad en % o partes es en peso y, en caso de duda, refiriéndose al peso total de la composición/mezcla en cuestión.

Una caracterización como "aproximadamente", "alrededor de" y una expresión en relación a un valor numérico significa que se incluyen valores hasta 10% superiores e inferiores, preferiblemente hasta 5% superiores e inferiores, y en cualquier caso valores al menos hasta 1% superiores e inferiores, siendo el valor exacto el valor más preferido o límite.

50 Ejemplo 1

55 Se añadieron 10 g de escoria a agua (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C y 1,1 MPa durante 16 h una vez o dos veces en un autoclave de acero inoxidable. Se añadió 2% de NaOH (sólido/sólido) a la solución antes de cada etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución de las fases vítreas. Los productos obtenidos después de 16 h y después de 32 h de tratamiento en autoclave se atemperaron durante 1 h directamente a 500°C.

La composición química incluyendo la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI, por sus siglas en inglés) de la escoria usada denominada "G" se da en la tabla 1. Esta escoria es inadecuada como SCM debido a su alto contenido de fases cristalinas.

Tabla 1

Componente	cantidad [%]
SiO ₂	37,67
Al ₂ O ₃	8,76
TiO ₂	0,35
MnO	0,41
Fe ₂ O ₃	0,22
CaO	40,52
MgO	7,55
K ₂ O	0,66
Na ₂ O	0,45
SO ₃	2,18
P ₂ O ₅	0,01
Amorfo	79,24
Cal libre	0,00
LOI	0,25

5 Mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria tratada hidrotérmicamente o de 70% de OPC y 30% de escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria no tratada y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulado se muestran en las figuras 1a y 1b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador significativo para combinaciones de OPC y material tratado hidrotérmicamente en comparación con combinaciones de OPC con material no tratado. Las mezclas de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente muestran una velocidad máxima de la liberación de calor desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. La atemperación posterior incrementa adicionalmente la reactividad del producto tratado hidrotérmicamente y da como resultado valores máximos mayores para la liberación del pico térmico principal. En cuanto a la liberación de calor acumulativa, después de 8 h la producción de calor para las combinaciones de OPC con escoria hidrotérmicamente tratada y atemperada es tres veces superior en comparación con combinaciones de OPC con escoria no tratada. Los valores siguen siendo superiores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico y el tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación sobre las escorias escasamente reactivas.

Ejemplo 2

25 Se añadieron a agua 10 g de escoria (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. Se añadió 2% de NaOH (sólido/sólido) a la solución antes de la etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución de las fases vítreas. El producto tratado en autoclave obtenido se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

La composición química incluyendo la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI) de la escoria usada denominada "V" se da en la tabla 2. Esta escoria tiene una baja reactividad.

Tabla 2

Componente	cantidad [%]
SiO ₂	38,74
Al ₂ O ₃	11,16
TiO ₂	0,49
MnO	1,16
Fe ₂ O ₃	0,58
CaO	35,14
MgO	8,51
K ₂ O	1,09
Na ₂ O	0,33
SO ₃	1,98
P ₂ O ₅	0,00
Amorfo	89,18
Cal libre	0
LOI	1,29

5 Mezclas de 70% de OPC y 30% escoria tratada hidrotérmicamente o de 70% de OPC y 30% de escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria no tratada y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 2a y 2b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador significativo para combinaciones de OPC con material tratado en comparación con combinaciones de OPC con material no tratado. Mezclas de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada muestran una velocidad máxima de la liberación de calor desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. La velocidad máxima de la liberación de calor se desplaza hacia la izquierda con una duración prolongada de la etapa hidrotérmica.

15 En cuanto a la liberación de calor acumulativa, después de 8 h, la producción de calor para las combinaciones de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada es dos y tres veces superior (tres veces superior cuando se repite la etapa de tratamiento en autoclave) en comparación con combinaciones de OPC con escoria no tratada. Después de 16 h de tratamiento en autoclave, los valores de liberación de calor para sistemas modificados son superiores en 38% y 75%, respectivamente, para mezclas de OPC y escoria tratada hidrotérmicamente con atemperación posterior. Los valores siguen siendo superiores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico y el tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación sobre las escorias escasamente reactivas.

Ejemplo 3

25 Se añadieron a agua 10 g de escoria (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. Se añadió a la solución 2% de vidrio soluble (Na₂O · SiO₂) (sólido/sólido) antes de la etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución de las fases vítreas. El producto tratado en autoclave obtenido se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

La composición química incluyendo la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI) de la escoria usada denominada "E" se da en la tabla 3. Esta escoria es un material razonablemente reactivo, pero carece de la reactividad ideal.

Tabla 3

Componente	cantidad [%]
SiO ₂	34,97
Al ₂ O ₃	11,42
TiO ₂	1,11
MnO	0,27
Fe ₂ O ₃	0,46
CaO	41,64
MgO	5,72
K ₂ O	0,48
Na ₂ O	0,08
SO ₃	3,04
P ₂ O ₅	0,03
Amorfo	44,6
Cal libre	0,00
LOI	1,30

5 Mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria no tratada y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 3a y 3b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador significativo en comparación con combinaciones de OPC con material no tratado. Mezclas de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente con atemperación posterior muestran una velocidad máxima de la liberación de calor desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. Después de 8 h, la producción de calor acumulativa para la combinación de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada es 52% superior en comparación con la combinación de OPC con escoria no tratada y 25% superior a las 16 h. Los valores siguen siendo superiores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación sobre las escorias razonablemente reactivas.

Ejemplo 4

20 Se añadieron a agua 10 g de escoria (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. Se añadió 2% de NaOH (sólido/sólido) a la solución antes de la etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución de las fases vítreas. El producto tratado en autoclave obtenido se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

La composición química incluyendo la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI) de la escoria usada denominada "M" se da en la tabla 4. Esta escoria es un material razonablemente reactivo.

Tabla 4

Componente	cantidad [%]
SiO ₂	35,84
Al ₂ O ₃	11,06
TiO ₂	0,99
MnO	0,34
Fe ₂ O ₃	0,44
CaO	38,99
MgO	8,19
K ₂ O	0,49
Na ₂ O	0,15
SO ₃	3,18
P ₂ O ₅	0,00
Amorfo	92,6
Cal libre	0,00
LOI	1,37

5 Mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria no tratada y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestra en las figuras 4a y 4b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador significativo para la combinación de OPC y material tratado en comparación con la combinación de OPC con material no tratado. La mezcla de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada muestra una velocidad máxima de la liberación de calor desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. Después de 8 h, producción de calor acumulativa para la combinación de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada es 64% superior en comparación con combinaciones de OPC con escoria no tratada y 27% superior a 16 h. Los valores siguen siendo superiores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico seguido por
15 atemperación sobre las escorias razonablemente reactivas.

Ejemplo 5

20 Se añadieron a agua 10 g de escoria (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable una vez o dos veces durante 16 h. Se añadió 2% de NaOH (sólido/sólido) a la solución antes de cada etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución de las fases vítreas. El producto tratado en autoclave obtenido se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

La composición química incluyendo la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI) de la escoria usada denominada "I" se da en la tabla 5.

Tabla 5

Componente	cantidad [%]
SiO ₂	34,68
Al ₂ O ₃	13,43
TiO ₂	0,96
MnO	0,4
Fe ₂ O ₃	0,79
CaO	36,13
MgO	10,03
K ₂ O	0,41
Na ₂ O	0,24
SO ₃	2,75
P ₂ O ₅	0,01
Amorfo	98,6
Cal libre	0,00
LOI	1,53

5 Mezclas de 70% de OPC y 30% escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para mezclas de 70% de OPC y 30% de escoria no tratada y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 5a y 5b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador significativo para combinaciones de OPC con material tratado en autoclave y atemperado en comparación con combinaciones de OPC con material no tratado. Las mezclas de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente con atemperación posterior muestran la velocidad máxima de la liberación de calor desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. Después de 8 h, la producción de calor acumulativa para la combinación de OPC con escoria tratada hidrotérmicamente y atemperada es 125% superior en comparación con combinaciones de OPC con escoria no tratada y 43% superior a las 16 h. Los valores siguen siendo superiores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación sobre escorias reactivas.

Ejemplo 6

20 Se añadieron a agua 10 g de cenizas volantes (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable dos veces durante 16 h. Se añadió a la solución 2% de NaOH (sólido/sólido) antes de cada etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución. El producto tratado en autoclave obtenido se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

La composición química incluyendo la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI) de las cenizas volantes usadas denominadas "F" se da en la tabla 6. Estas cenizas volantes tienen un alto contenido de cal libre y un alto contenido cristalino de modo que no son adecuadas para ser usadas como SCM.

Tabla 6

Componente	cantidad [%]
SiO ₂	17,04
Al ₂ O ₃	2,32
TiO ₂	0,16
MnO	0,32
Fe ₂ O ₃	13,75
CaO	40,46
MgO	4,56
K ₂ O	0,31
Na ₂ O	1,186
SO ₃	14,94
P ₂ O ₅	0,017
Amorfo	1,53
Cal libre	21,6
LOI	3,17

5 Combinaciones de 70% de OPC y 30% de cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente y cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente con atemperación posterior se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para mezclas de 70% de OPC y 30% de cenizas volantes no tratadas y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 6a y 6b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador para combinaciones de OPC con material tratado en comparación con combinaciones de OPC con material no tratado. Las mezclas de OPC con cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente muestran la velocidad máxima de la liberación de calor desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. La atemperación posterior conduce a una aceleración adicional en comparación con OPC. Después de 8 h, la producción de calor acumulativa para la combinación de OPC con cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente y atemperadas es 14% superior en comparación con combinaciones de OPC con cenizas volantes no tratadas. A las 16 h, los valores son 10% superiores. Los valores siguen siendo 11% mayores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación sobre las cenizas volantes poco reactivas.

Ejemplo 7

20 Se añadieron a agua 10 g de cenizas volantes (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable dos veces durante 16 h. Se añadió a la solución 2% de NaOH (sólido/sólido) antes de cada etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución. El producto tratado en autoclave se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

25 La composición química incluyendo la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI) de las cenizas volátiles usadas denominadas "B" se da en la tabla 7. Estas cenizas volantes tienen un alto contenido de CaO haciendo problemático su uso como SCM.

Tabla 7

Componente	cantidad [%]
SiO ₂	35,7
Al ₂ O ₃	21,6
TiO ₂	1,21
MnO	0,03
Fe ₂ O ₃	6,02
CaO	25,50
MgO	1,34
K ₂ O	0,13
Na ₂ O	0,07
SO ₃	3,96
P ₂ O ₅	0,15
Amorfo	47,96
Cal libre	2,4
LOI	3,48

5 Combinaciones de 70% de OPC y 30% de cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente dos veces y cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente dos veces con atemperación posterior se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para mezclas de 70% de OPC y 30% cenizas volantes no tratadas y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 7a y 7b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador para combinaciones de OPC y material tratado en comparación con combinaciones de OPC con material no tratado. Las mezclas de OPC con cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente muestran la velocidad máxima de la liberación de calor desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. La atemperación posterior conduce a una aceleración adicional y a un incremento en la velocidad de la liberación de calor máxima en comparación con OPC. Después de 8 h, la producción de calor acumulativa para la combinación de OPC con cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente y atemperadas es 35% superior en comparación con combinaciones de OPC con cenizas volantes no tratadas. A las 15 16 h, los valores son 31% superiores. Los valores no son superiores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación sobre las cenizas volantes poco reactivas.

Ejemplo 8

20 Se añadieron a agua 10 g de una mezcla de las dos cenizas volantes "F" y "B" (agua a sólido (a/s) de 10) y se trataron hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. Se añadió a la solución 2% de NaOH (sólido/sólido) antes de la etapa de tratamiento en autoclave para promover la disolución. El producto hidratado obtenido se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

Las composiciones químicas de las cenizas volantes "F" y "B" se presentan en la tabla 6 y la tabla 7. La composición de las mezclas elegidas para ser tratadas en autoclave se da en la tabla 8.

25

Tabla 8

	Cenizas volantes + B	Cenizas volantes + F
Mezcla 25/75	25%	75%
Mezcla 50/50	50%	50%
Mezcla 75/25	75%	25%

5 Combinaciones de 70% de OPC y 30% de mezclas de cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente con atemperación posterior se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). Los resultados se compararon con el flujo térmico registrado para combinaciones de 70% de OPC y 30% de cenizas volantes individuales no tratadas y 70% de OPC y 30% de cuarzo. El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 8a y 8b.

10 Las curvas de desprendimiento térmico indican un efecto acelerador para combinaciones de OPC y material tratado en comparación con combinaciones de OPC con material no tratado. Las mezclas de OPC con cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente y atemperadas muestran una velocidad máxima superior de la liberación de calor que adicionalmente está desplazada hacia la izquierda y un comienzo más rápido del período de aceleración. Después de 8 h, la producción de calor acumulativa para la combinación de OPC con cenizas volantes tratadas hidrotérmicamente y atemperadas es de 30 a 59% superior en comparación con combinaciones de OPC con cenizas volantes no tratadas. A las 16 h, los valores son de 19 a 37% superiores. Los valores siguen siendo superiores después de 7 días. Esto muestra claramente el beneficio que tiene el tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación sobre las cenizas volantes poco reactivas.

Ejemplo 9

20 Un polvo en bruto que consistía en 49,97% de portlandita, 25,015% de escoria y 25,015% de cenizas volantes se añadió a agua (agua a sólido (a/s) de 10) y se trató hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. El producto tratado en autoclave se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

La composición químicas y la pérdida por ignición a 1.050°C (LOI) de las cenizas volantes, la escoria y la portlandita se listan en la tabla 9.

Tabla 9

	Portlandita	Escoria	Cenizas volantes
Componente	cantidad [%]		
SiO ₂		35,84	56,35
Al ₂ O ₃		11,06	21,63
TiO ₂		0,99	0,97
MnO		0,34	0,04
Fe ₂ O ₃		0,44	6,95
CaO	75,67	38,99	4,08
MgO		8,19	1,86
K ₂ O		0,49	1,6
Na ₂ O		0,15	0,81
SO ₃		3,18	0,022
P ₂ O ₅		0,00	0,39
Amorfo		92,6	62,5
Cal libre		0,00	0,5
LOI	24,33	1,37	3,87

Mezclas de cenizas volantes, escoria y portlandita con y sin tratamiento hidrotérmico con atemperación posterior se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 9a y 9b.

- 5 Las medidas de desarrollo térmico indican que, después del tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación, la combinación de cenizas volantes, escoria y portlandita libera sustancialmente más calor a lo largo de todo el tiempo de medida. Esto muestra claramente que los SCM se pueden beneficiar del tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación.

Ejemplo 10

- 10 Una mezcla 1 que consistía en 30,77% de portlandita, 19,18% de brucita y 50,06% de cenizas volantes se añadió a agua (agua a sólido (a/s) de 10) y se trató hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. El producto tratado en autoclave se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

Una mezcla 2 que consistía en 25,87% de portlandita y 74,13% de cenizas volantes se añadió a agua (agua a sólido (a/s) de 10) y se trató hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. El producto tratado en autoclave se atemperó durante 1 h directamente a 500°C.

- 15

La composición química y la pérdida por ignición (LOI) a 1.050°C de las materias primas cenizas volantes denominadas "K", brucita y portlandita se lista en la tabla 10.

Tabla 10

	Portlandita	Brucita	Cenizas volantes K
Componente	cantidad [%]		
SiO ₂			42,98
Al ₂ O ₃			19,96
TiO ₂			0,66
MnO			0,04
Fe ₂ O ₃			8,41
CaO	75,67		21,4
MgO		68,96	2,24
K ₂ O			1,47
Na ₂ O			0,27
SO ₃			1,55
P ₂ O ₅			0,25
Amorfo			82,7
Cal libre			3,4
LOI	24,33	31,04	0,05

- 20 Las mezclas tratadas en autoclave y atemperadas de cenizas volantes, escoria y portlandita se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 10a y 10b. Se puede observar que los productos tratados en autoclave y atemperados muestran una alta reactividad.

Ejemplo 11

- 25 Un polvo en bruto que consistía en 44,55% de brucita y 55,46% de cenizas volantes K se añadió a agua (agua a sólido (a/s) de 10) y se trató hidrotérmicamente a 185°C durante 16 h y 1,1 MPa en un autoclave de acero inoxidable. El producto tratado en autoclave se atemperó durante 1 h directamente a 500°C. La composición química

y la pérdida por ignición (LOI) a 1.050°C de las materias primas cenizas volantes y brucita se encuentran en la tabla 10.

5 Mezclas de cenizas volantes y brucita con y sin tratamiento hidrotérmico con atemperación posterior se mezclaron con agua (relación de agua a sólido de 0,5) y el desarrollo del flujo térmico se midió mediante calorimetría isotérmica (TAM Air, TA Instruments, Suecia). El flujo térmico medido y el flujo térmico acumulativo se muestran en las figuras 11a y 11b.

10 Las medidas de desarrollo térmico indican que, después del tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación, la combinación de cenizas volantes y brucita libera sustancialmente más calor a lo largo de todo el tiempo de medida. Esto muestra claramente la reactividad mejorada de los SCM que resulta del tratamiento hidrotérmico seguido por atemperación.

REIVINDICACIONES

1. Método para mejorar la reactividad hidráulica latente y/o puzolánica de materiales, especialmente residuos y subproductos, que comprende las etapas:
- proporcionar una materia prima que contiene fuentes para CaO y al menos uno de SiO₂ y Al₂O₃,
- 5
- mezclar la materia prima con agua con una relación de agua/sólidos de 0,1 a 100 y
 - tratar hidrotérmicamente la materia prima mezclada con agua en un autoclave a una temperatura de 100 a 300°C y un tiempo de permanencia de 0,1 a 50 horas para proporcionar un producto tratado en autoclave con reactividad hidráulica, puzolánica o hidráulica latente.
- 10
2. Método según la reivindicación 1, en el que la materia prima tiene una relación molar Ca/(Si + Al + Fe) de 1,5 a 3, preferiblemente de 1,5 a 2,5, lo más preferiblemente de aproximadamente 2.
3. Método según la reivindicación 2, en el que la relación Ca/(Si + Al + Fe) requerida se ajusta al añadir más miembros de reacción antes de que comience el tratamiento.
- 15
4. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, en el que la materia prima se elige de cenizas volantes con alto contenido de calcio, cenizas volantes con bajo contenido de calcio, cenizas de incineración procedentes de la combustión de residuos municipales tanto sólidos como líquidos, cenizas de fondo, escoria, cuarzo, arena, grava, hormigón usado, amianto y mezclas de dos o más de ellos.
5. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las materias primas están optimizadas con respecto al tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula.
- 20
6. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se añaden elementos u óxidos adicionales, preferiblemente sodio, potasio, boro, azufre, fósforo o una combinación de los mismos, en una cantidad de 0,1 a 30% en peso mientras se mezclan las materias primas o en una etapa posterior.
- 25
7. Método según la reivindicación 6, en el que los elementos adicionales se eligen de CaSO₄ · 2H₂O, CaSO₄ · ½H₂O, CaSO₄, CaHPO₂ · 2H₂O, Ca₃P₂O₈, NaOH, KOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, MgCO₃, MgSO₄, Na₂Al₂O₄, Na₃PO₄, K₃PO₄, Na₂[B₄O₅(OH)₄] · 8H₂O, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, AlCl₃, Al(NO₃)₃, FeCl₃, Fe(NO₃)₃, Ca(CH₃COO)₂, Mg(CH₃COO)₂, Al(CH₃COO)₃, Ca(HCOO)₂, Mg(HCOO)₂, Al(HCOO)₃, y mezclas de dos o más de ellos.
- 30
8. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla de materias primas se siembra con cristales seminales, que, p. ej., contienen hidrato de silicato cálcico, clínker Portland, escoria de alto horno granulada, silicatos magnésicos, cemento de sulfato-aluminato cálcico (belita), silicato sódico y/o polvo de vidrio.
9. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el tratamiento hidrotérmico en el autoclave se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 300°C, preferiblemente de 150 a 250°C.
10. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tratamiento hidrotérmico en el autoclave se lleva a cabo durante de 0,1 a 50 horas, preferiblemente durante de 10 a 40 horas, más preferiblemente de 16 a 32 horas.
- 35
11. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el producto tratado en autoclave se atempera a una temperatura de 350 a 600°C, preferiblemente de 400 a 550°C, y lo más preferiblemente de 400 a 495°C.
12. Método según la reivindicación 11, en el que las velocidades de calentamiento son de 10 a 6.000°C/minuto, preferiblemente de 20 a 100°C/minuto y de forma especialmente preferible aproximadamente 40°C/minuto.
- 40
13. Método según la reivindicación 11 o 12, en el que el tiempo de permanencia en la etapa de atemperación es de 0,01 a 600 minutos, preferiblemente de 1 a 120 minutos y de forma especialmente preferible de 5 a 60 minutos.
14. Método según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13, en el que se cumple durante la atemperación un tiempo de espera adicional de 1 a 120 minutos, preferiblemente de 10 a 60 minutos, durante el calentamiento a de 400 a 440°C.

45

Fig. 1a

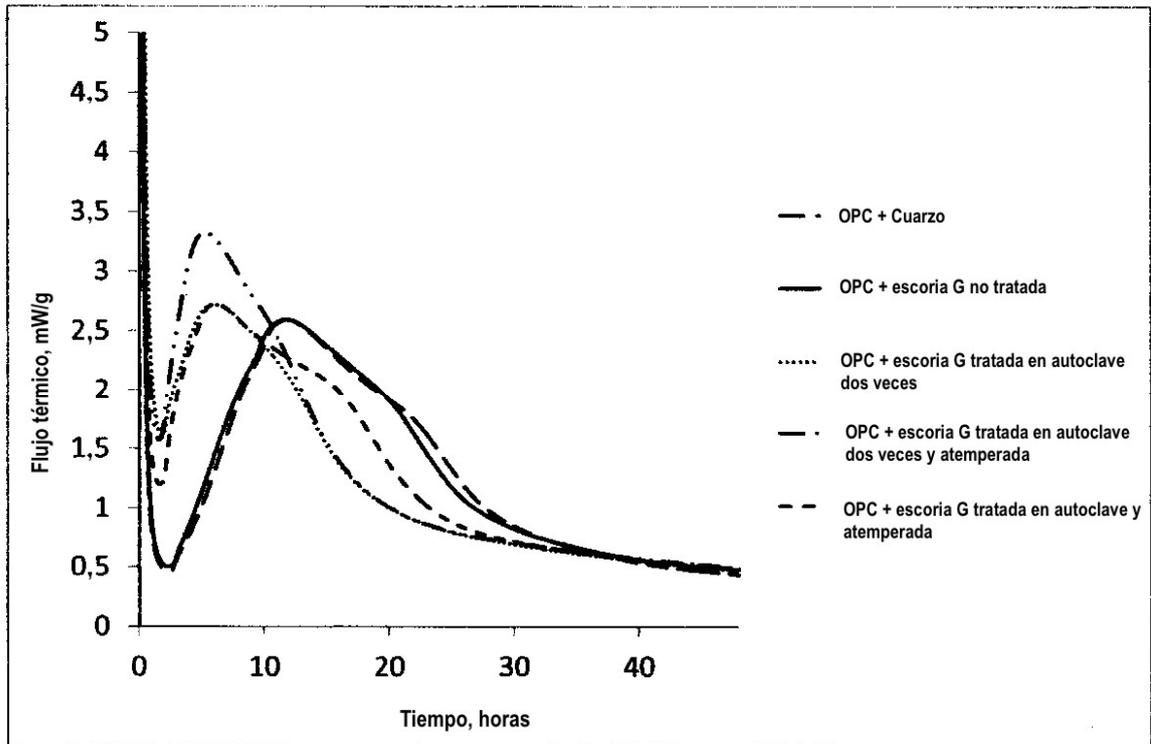


Fig. 1b

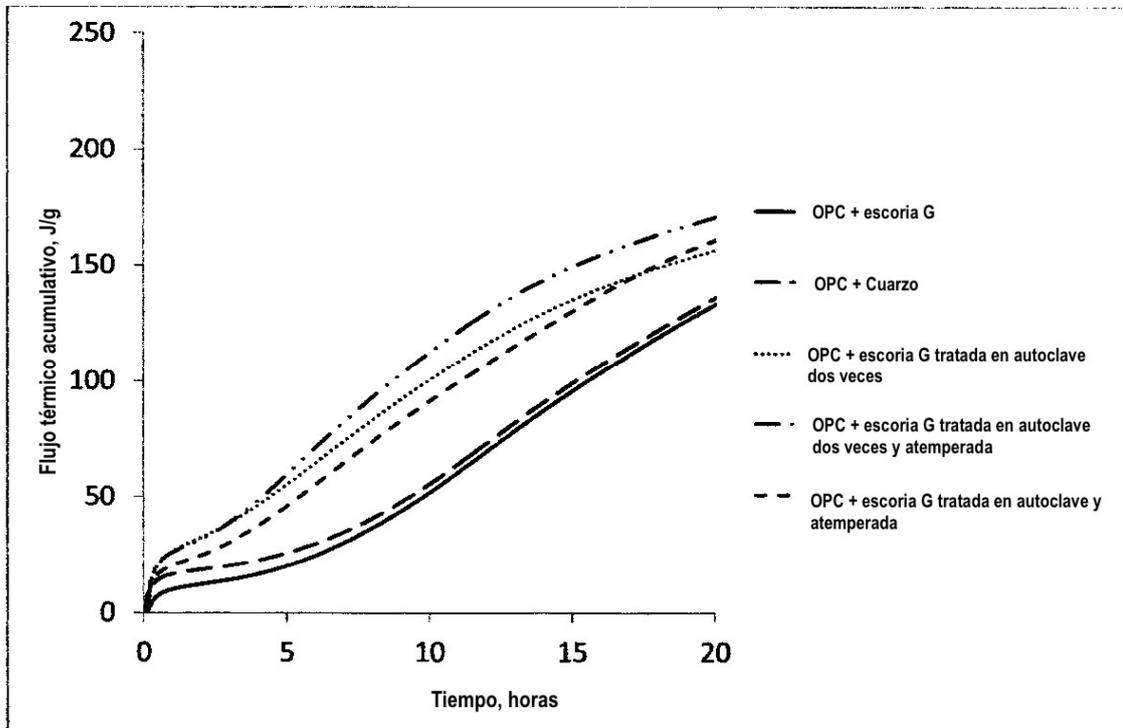


Fig. 2a

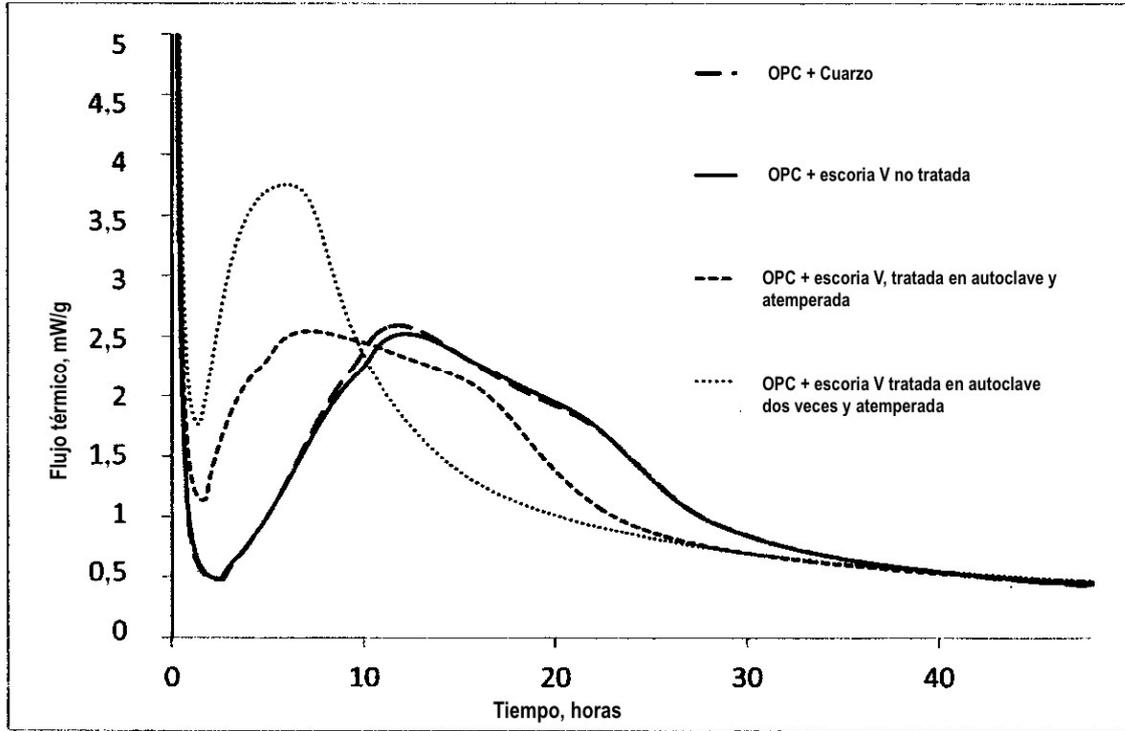


Fig. 2b

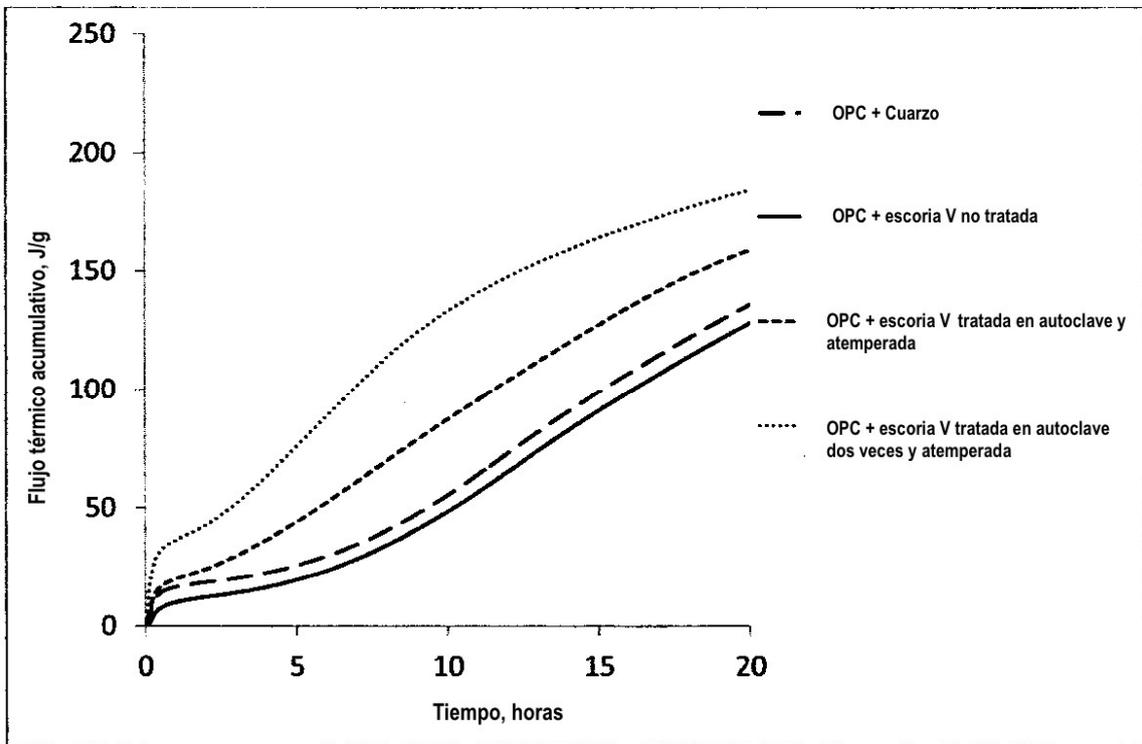


Fig. 3a

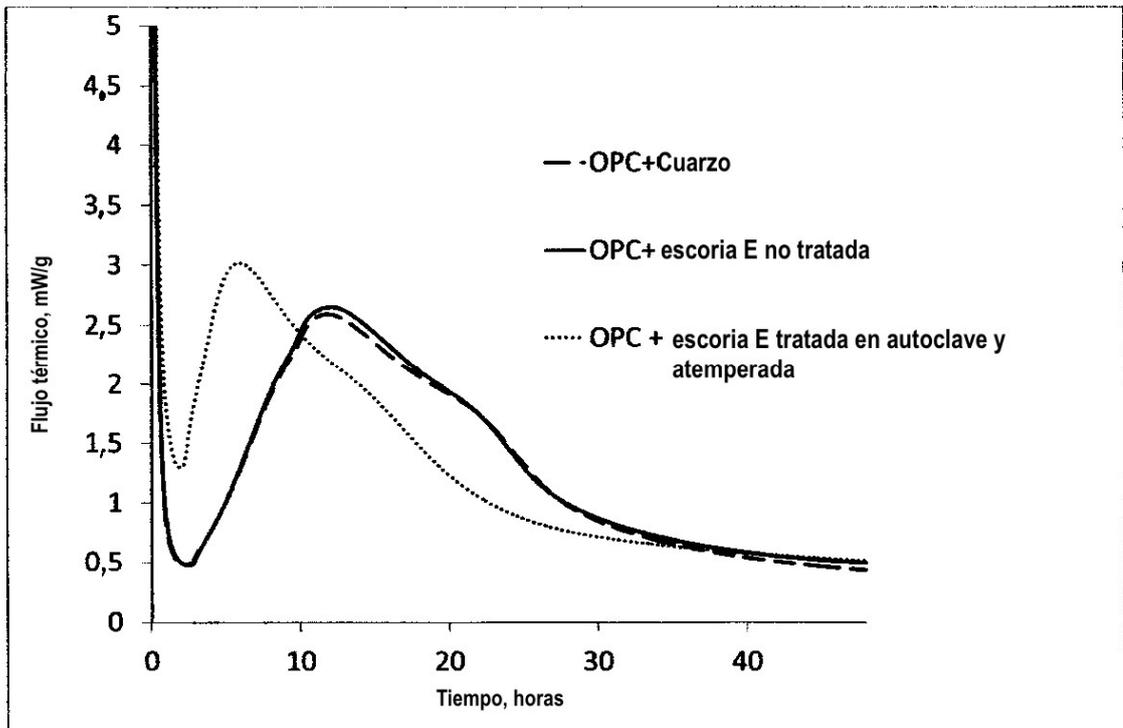


Fig. 3b

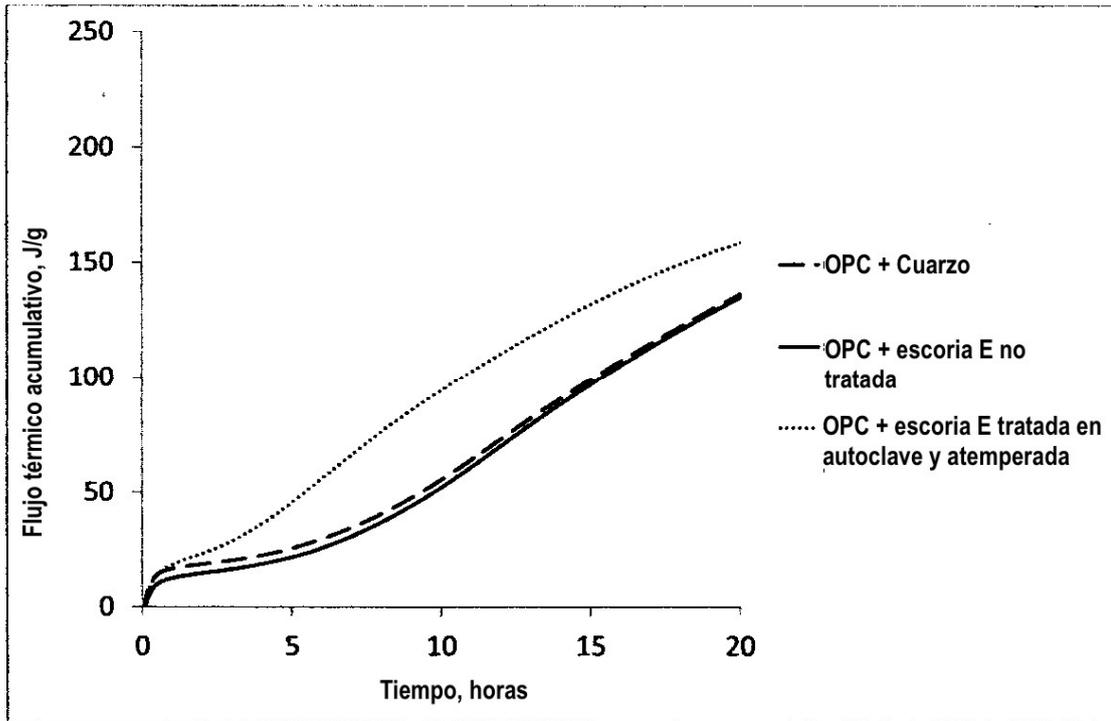


Fig. 4a

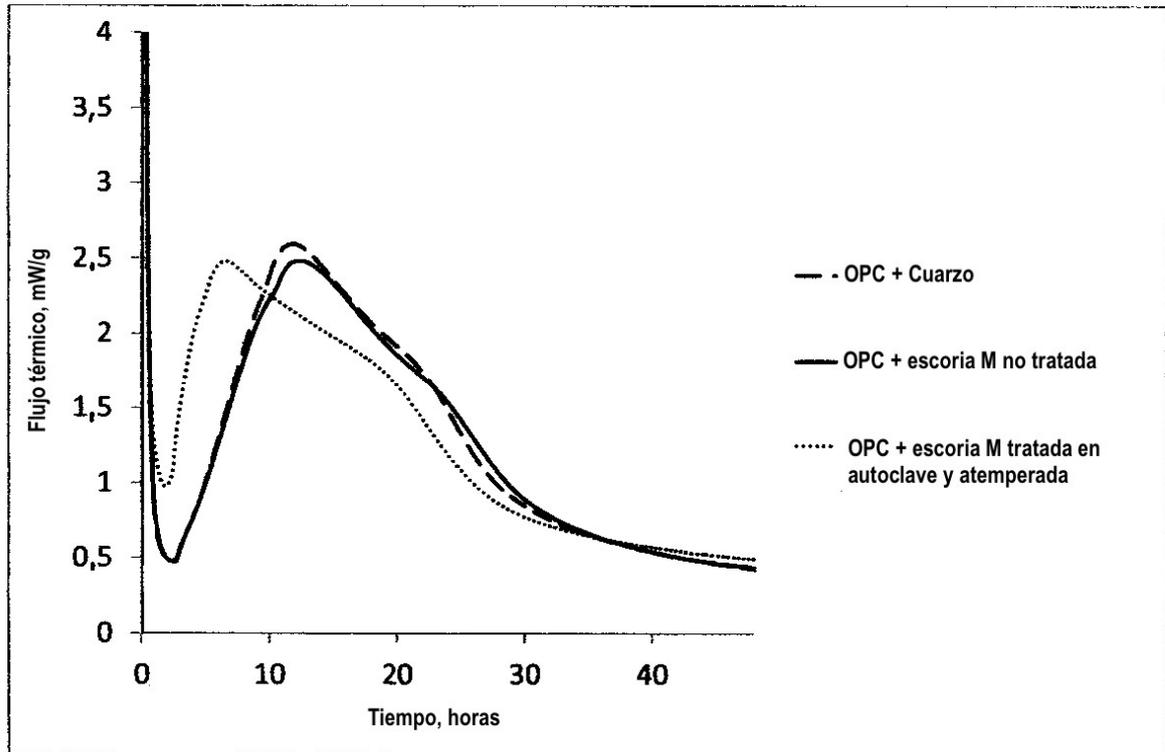


Fig. 4b

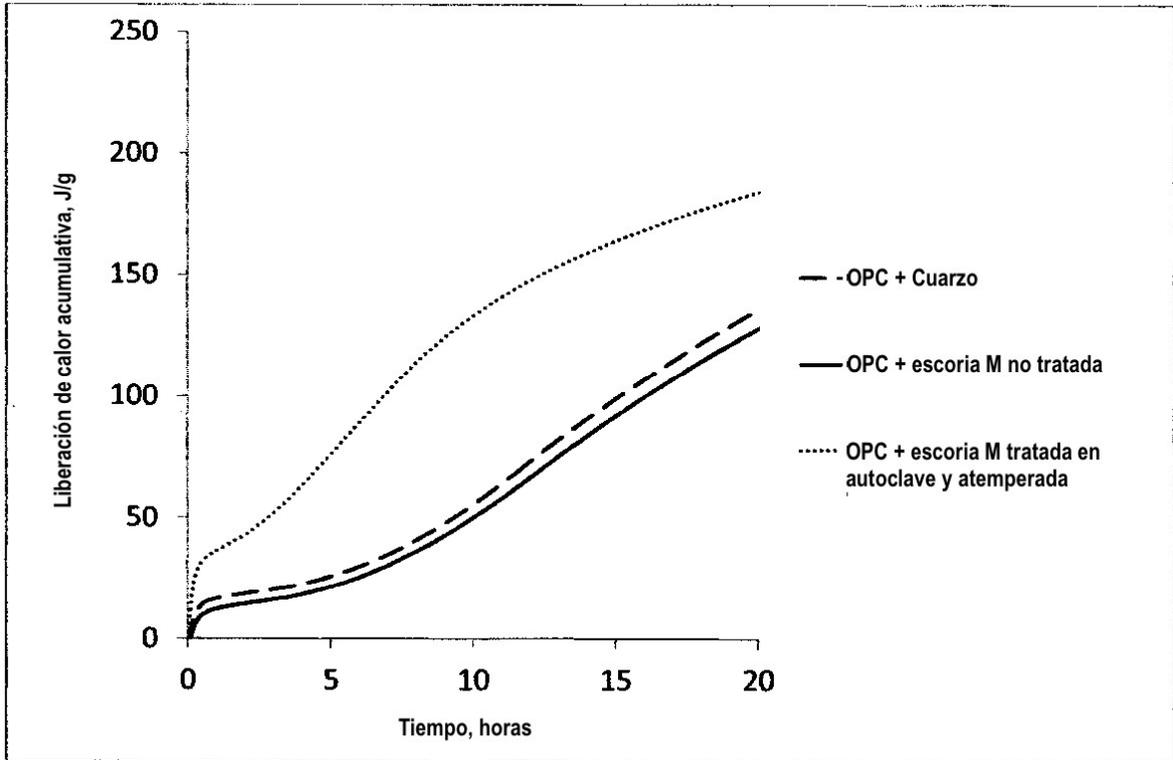


Fig. 5a

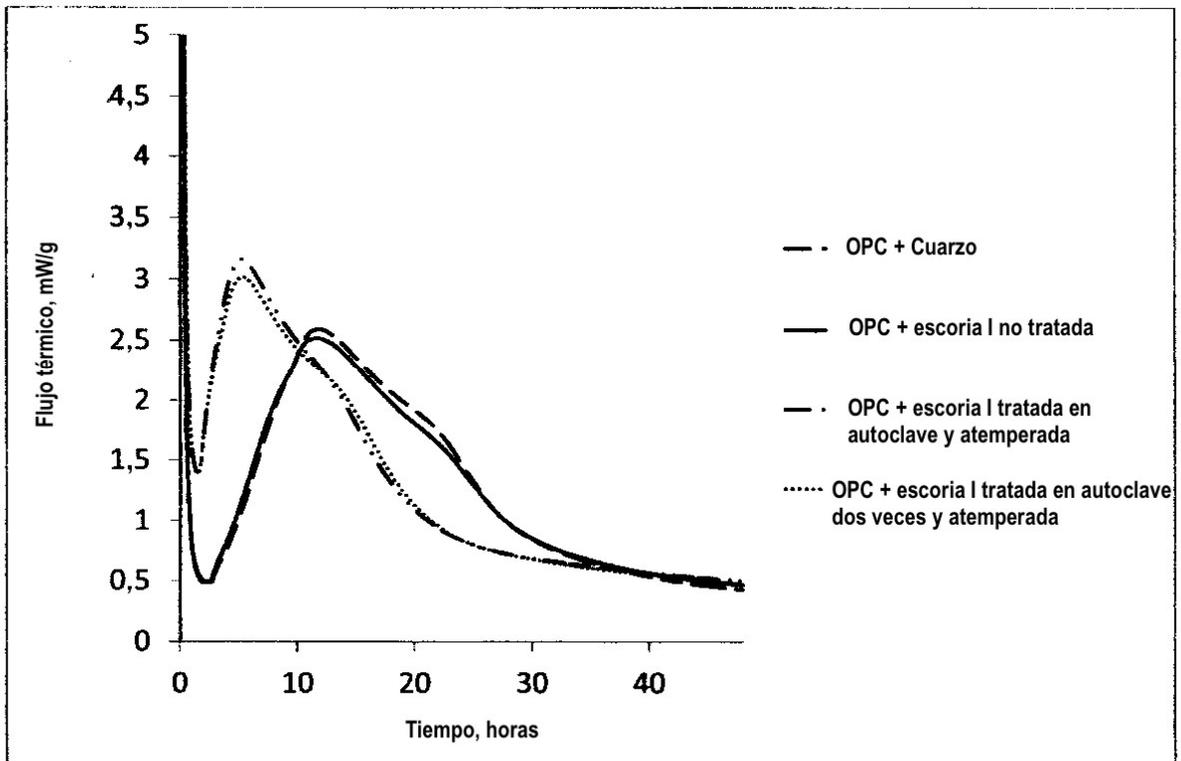


Fig. 5b

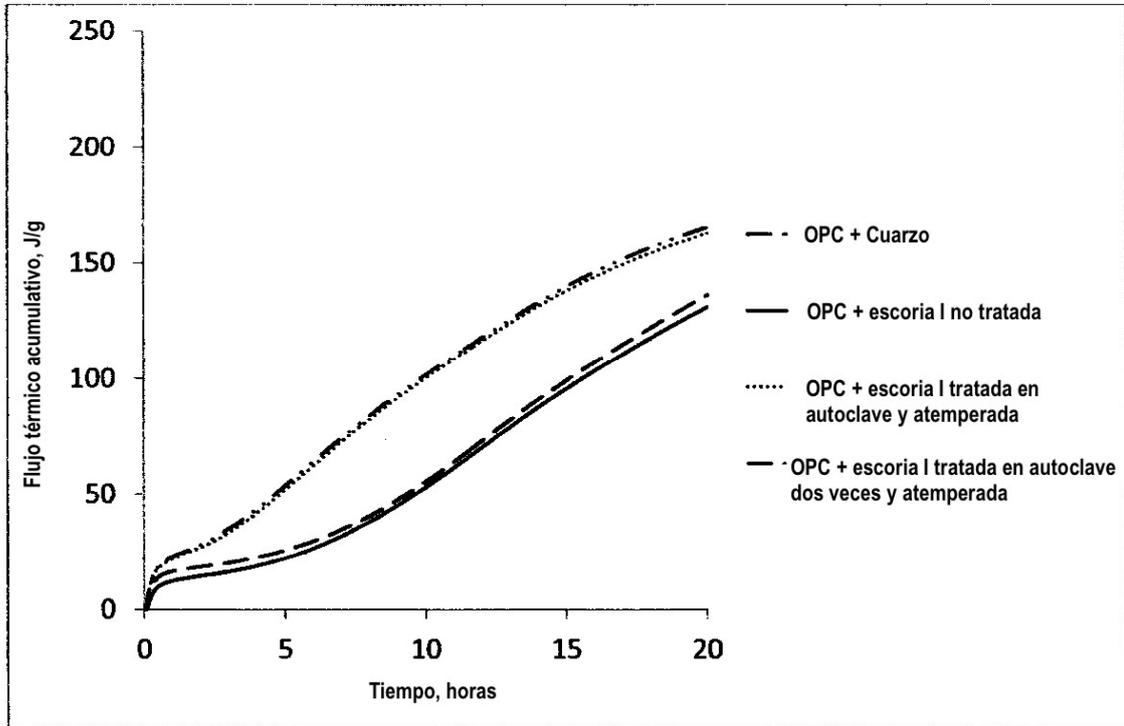


Fig. 6a

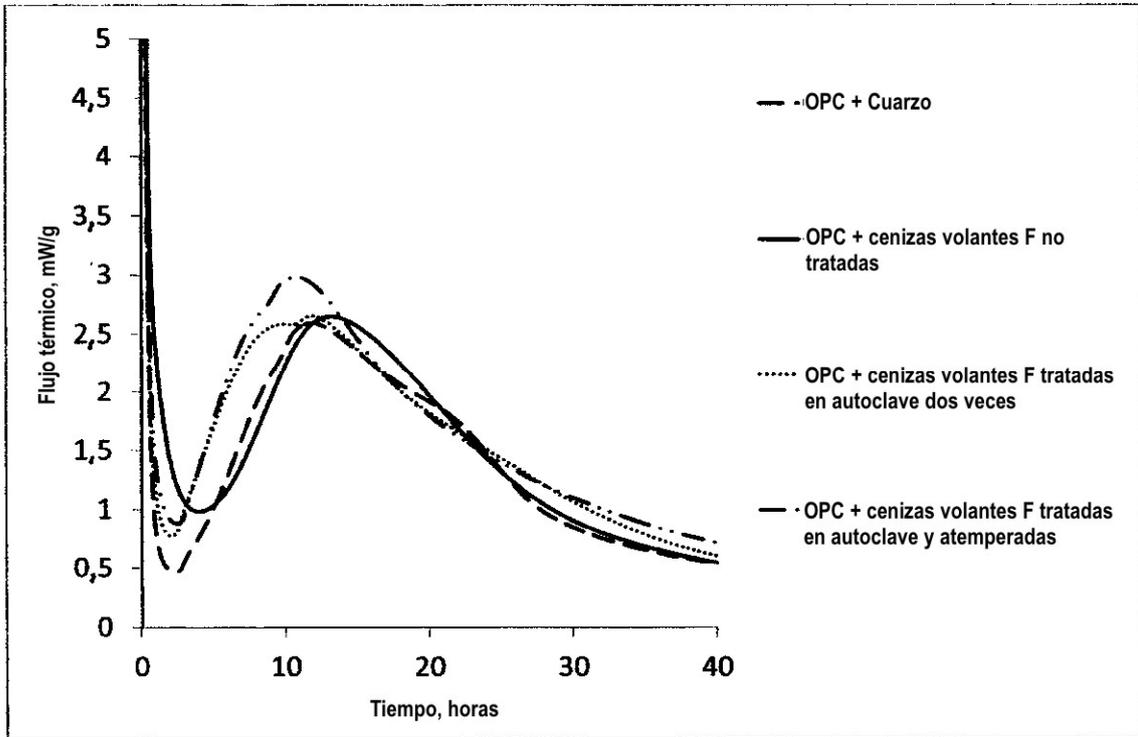


Fig. 6b

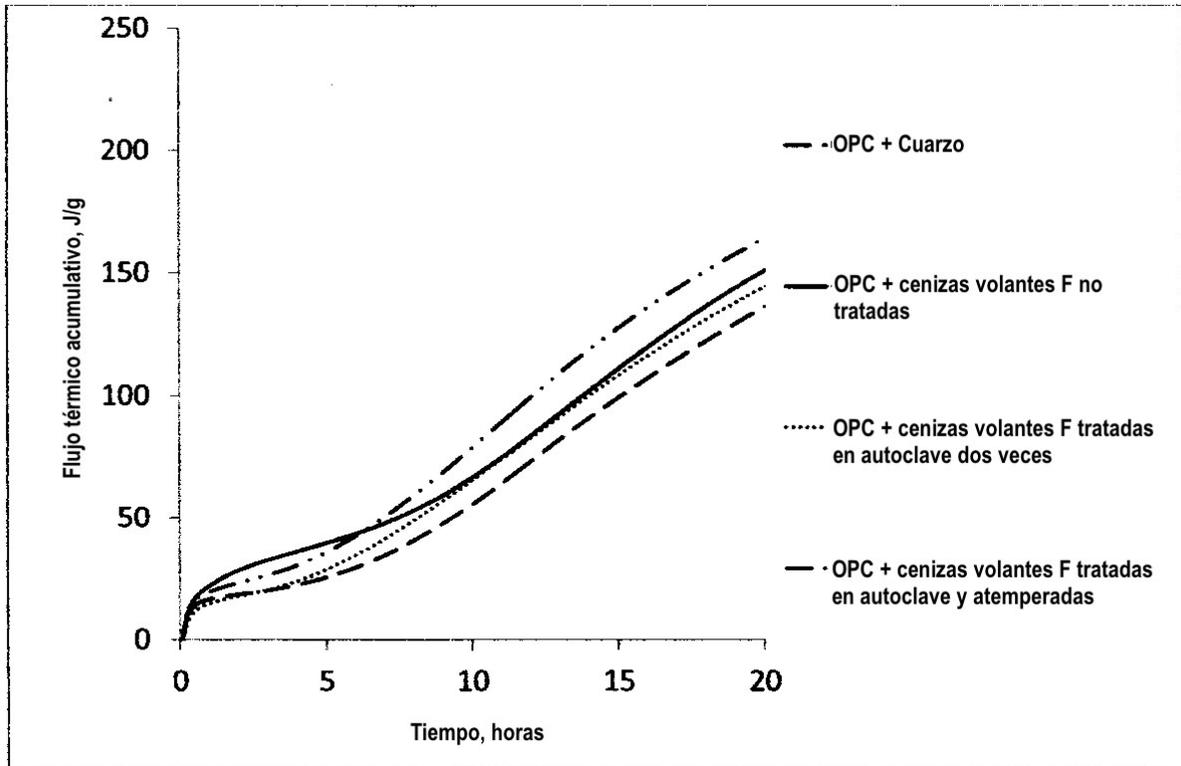


Fig. 7a

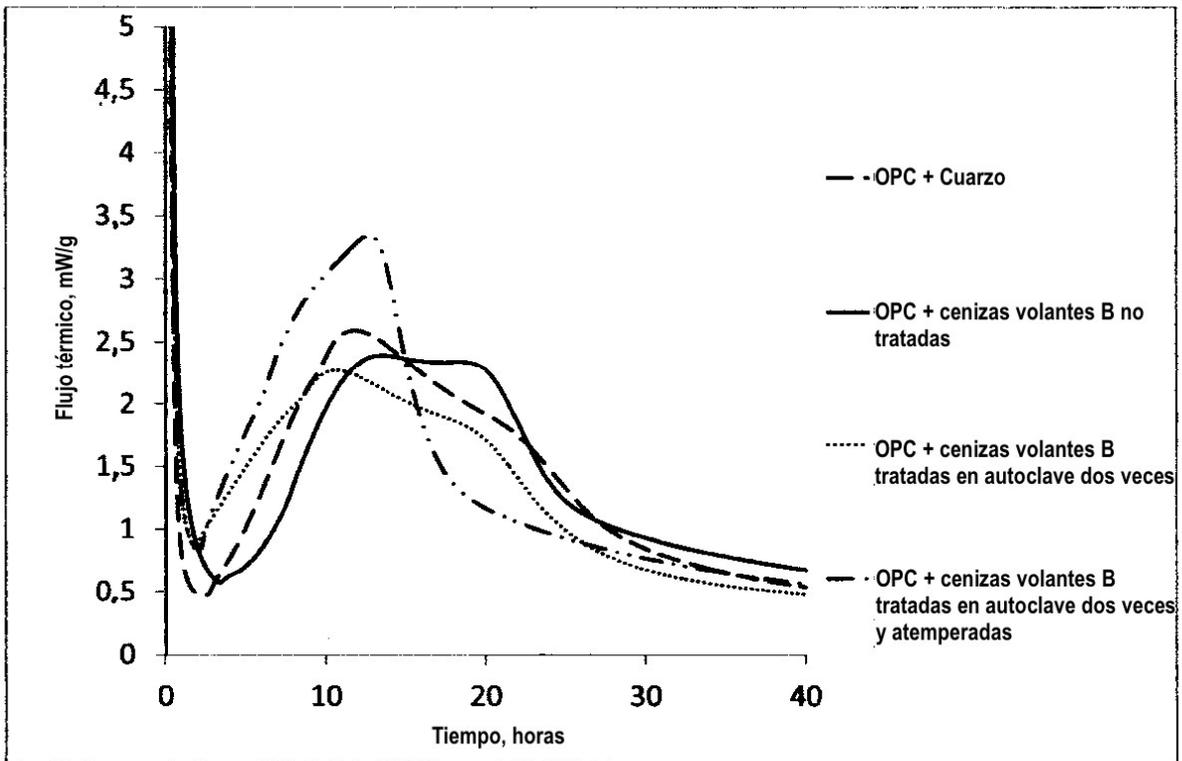


Fig. 7b

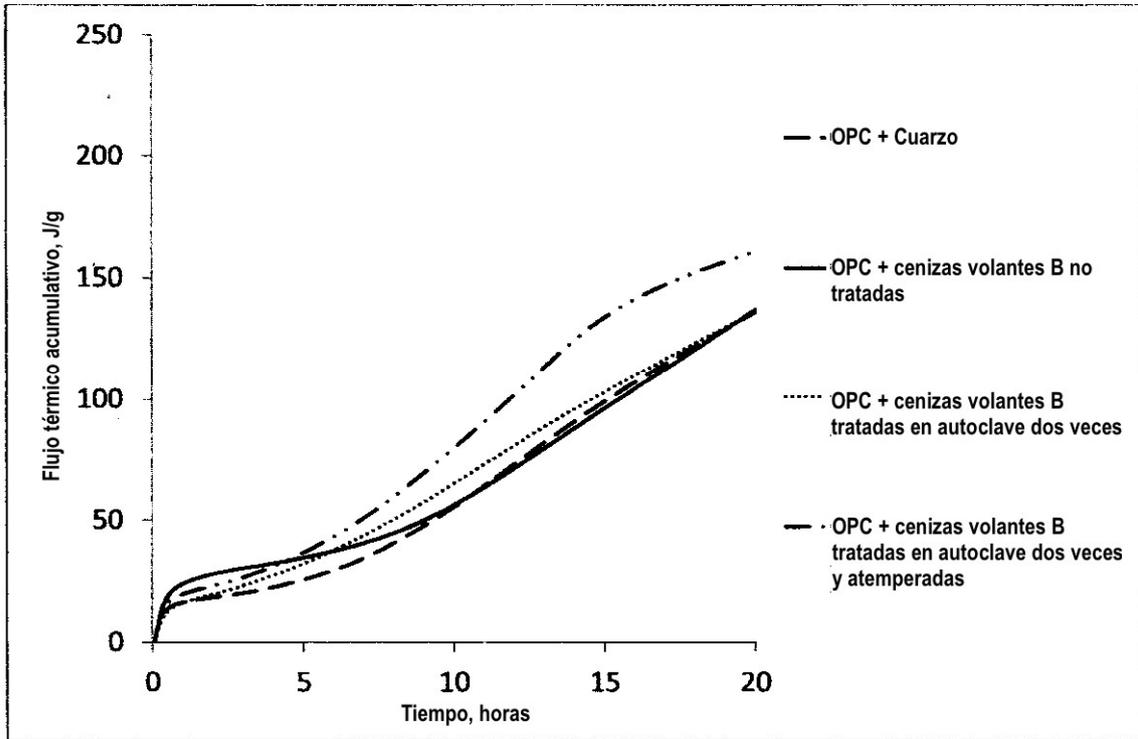


Fig. 8a

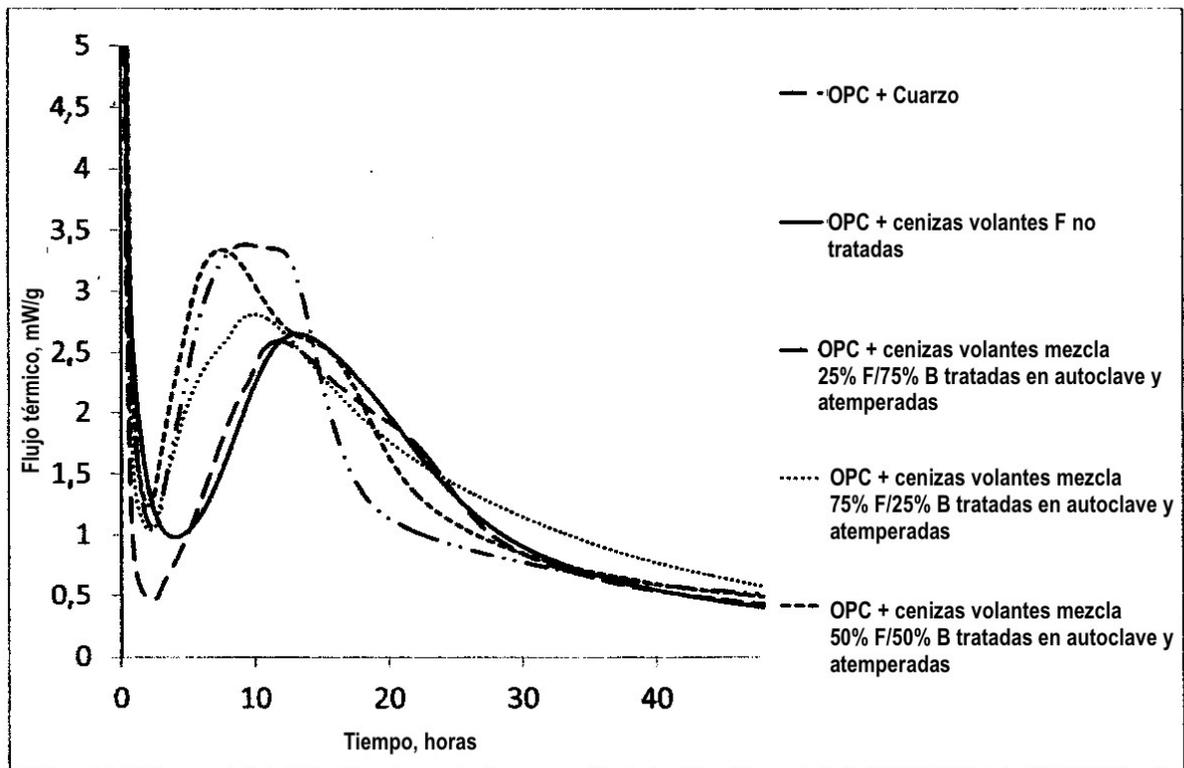


Fig. 8b

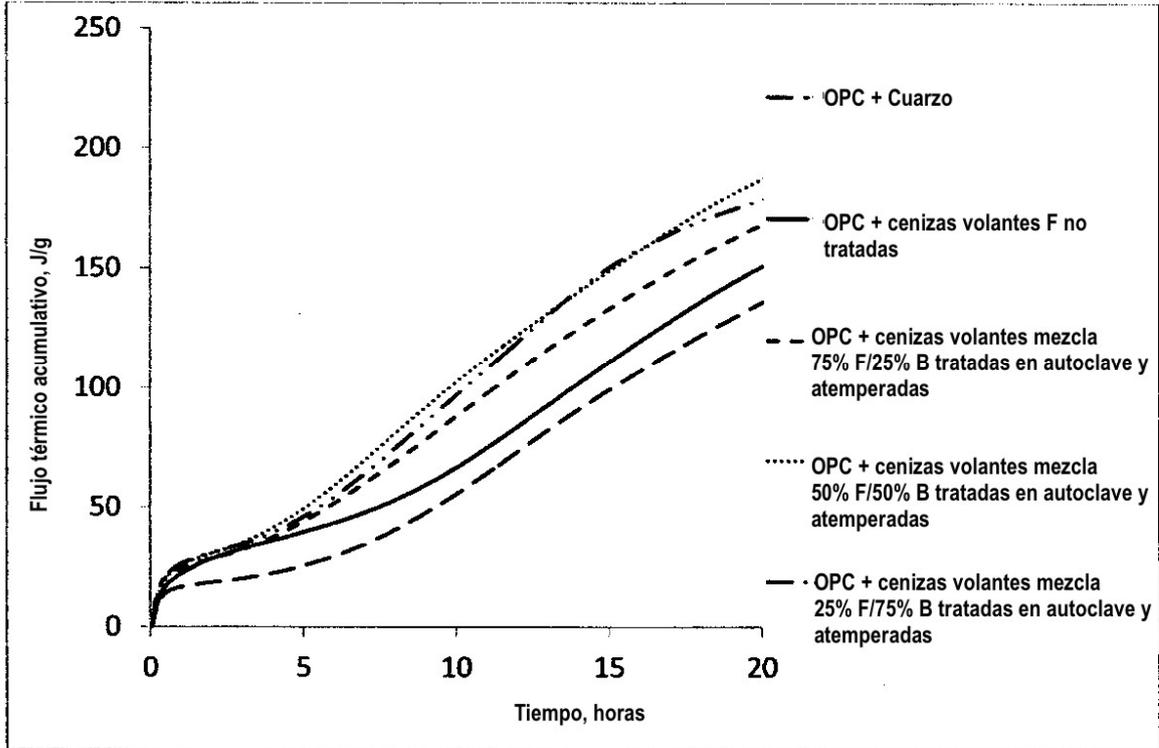


Fig. 9a

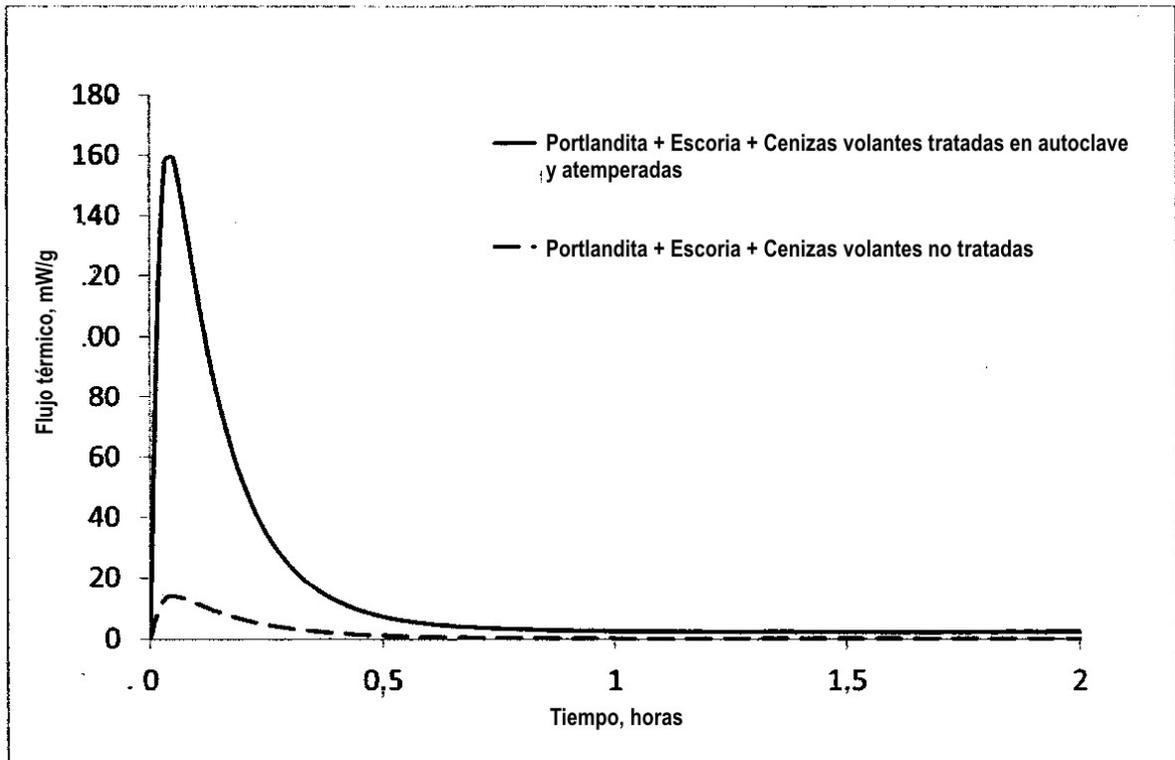


Fig. 9b

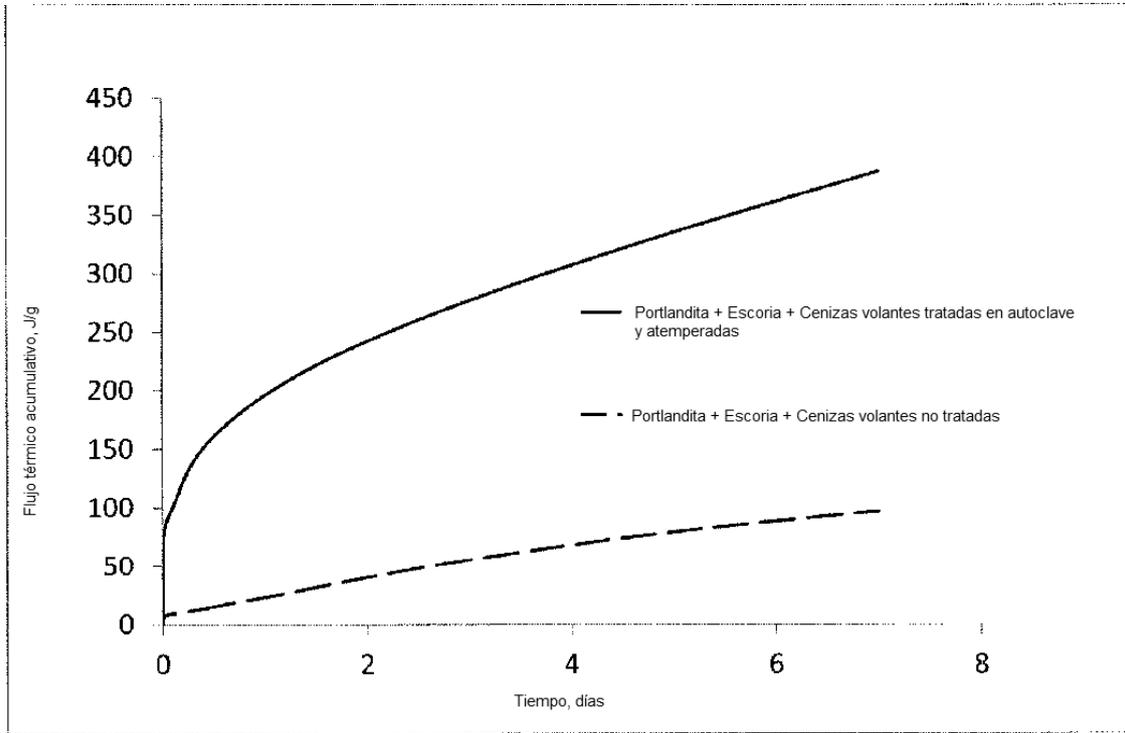


Fig. 10a

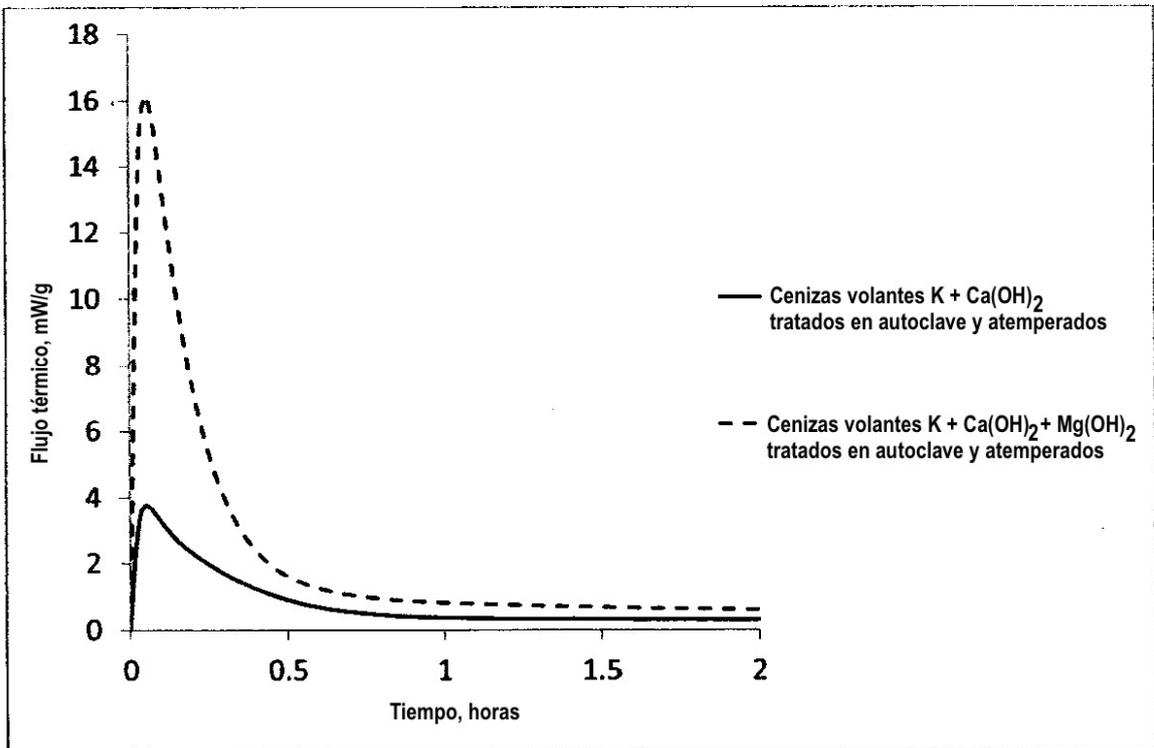


Fig. 10b

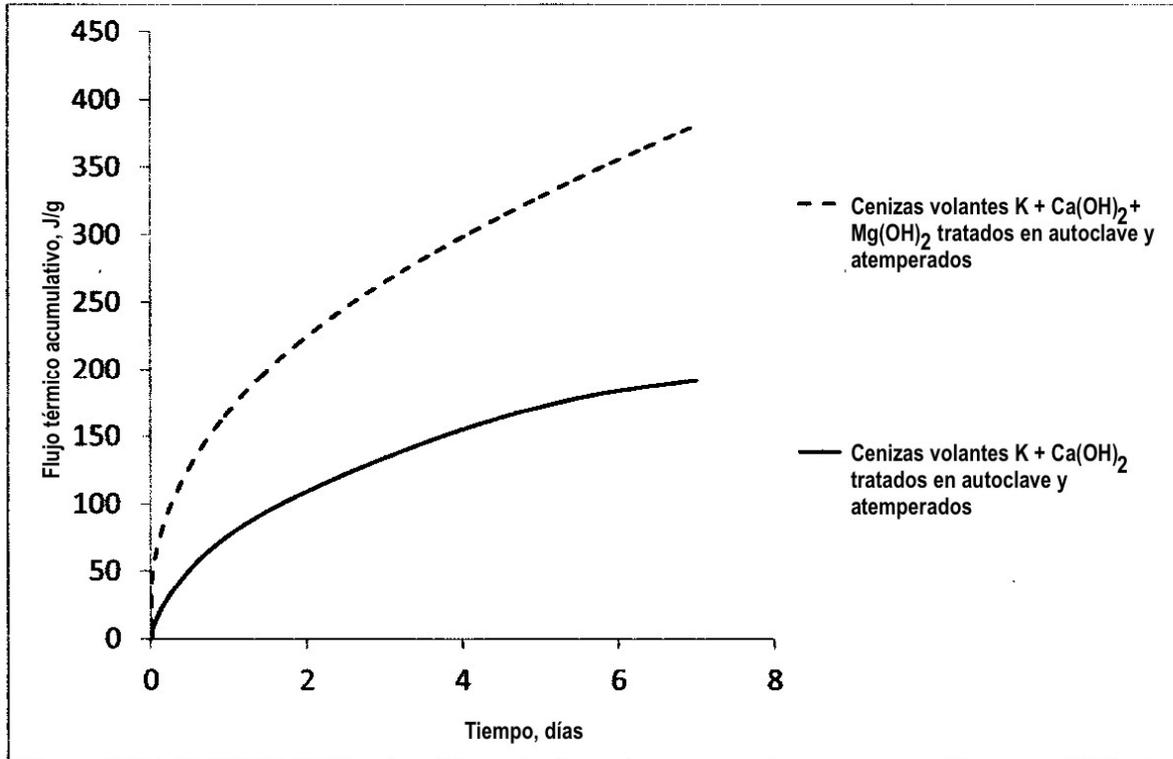


Fig. 11a

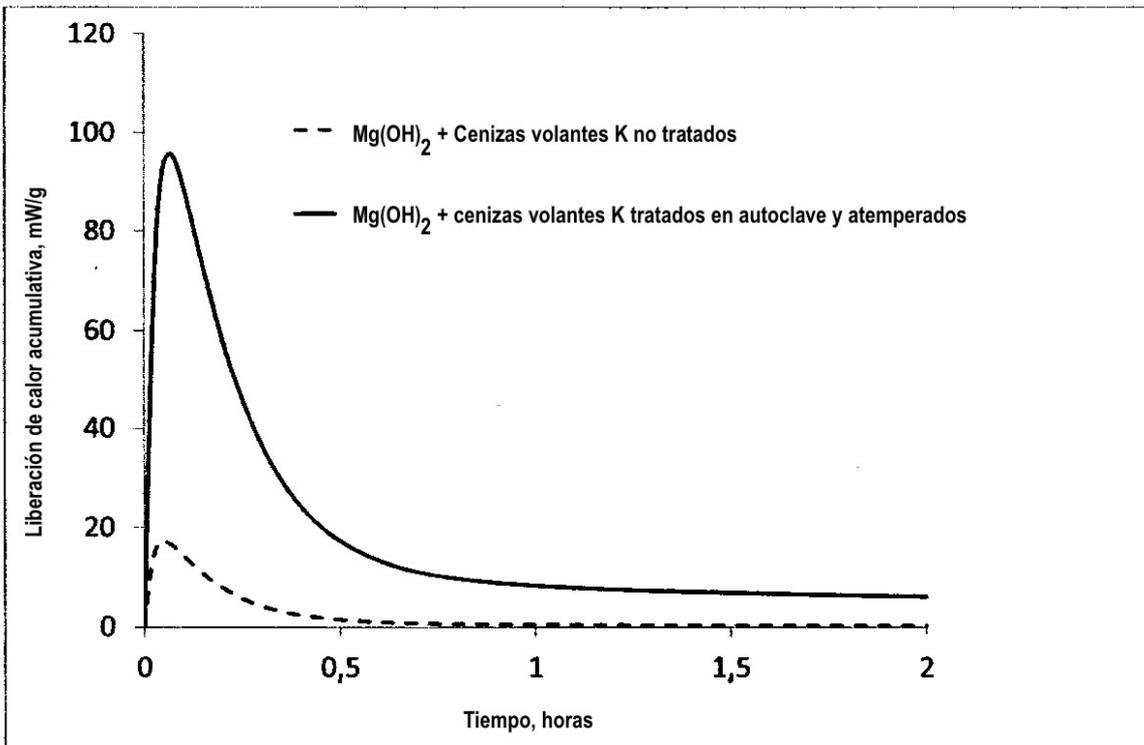


Fig. 11b

