

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 741**

51 Int. Cl.:

C04B 111/60 (2006.01)

C04B 28/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010 E 10290504 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2338856**

54 Título: **Procedimiento de preparación de anhídrita para la fabricación de un mortero**

30 Prioridad:

02.10.2009 FR 0904724

11.02.2010 FR 1000569

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

11.07.2016

73 Titular/es:

CEMEX RESEARCH GROUP AG (100.0%)

Römerstrasse 13

2555 Brugg bei Biel, CH

72 Inventor/es:

ZAMPINI, DAVIDE;

CHIAVERINI, JESSICA;

GUERINI, ALEXANDRE y

ESCOTT PEREZ, CARLOS

74 Agente/Representante:

VIGAND, Philippe

ES 2 576 741 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de anhidrita para la fabricación de un mortero

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un mortero a base de anhidrita y a un procedimiento de preparación de anhidrita para la fabricación de mortero.

10 La presente invención se refiere más especialmente a los morteros basados en anhidrita destinados a la fabricación de pisos de cemento.

Estado de la técnica

15 La anhidrita se utiliza en la industria de la construcción como aglutinante. La anhidrita procede principalmente de la calcinación del yeso. Existen diferentes tipos de anhidrita: la anhidrita I, la anhidrita II que no es soluble y la anhidrita III que es soluble. El tipo de anhidrita formado depende del procedimiento de calcinación aplicado y de la temperatura de calcinación del yeso.

20 El documento GB2053874 describe un procedimiento de producción de hemihidratos de sulfato de calcio de tipo alfa.

El documento W02008/115929 describe un procedimiento de fabricación de un producto que comprende un hemihidrato de sulfato de calcio de tipo alfa. >

25 Las anhidritas II y III pueden captar agua, transformándose en yeso, Sin embargo, la anhidrita II necesita productos de activación para captar el agua.

30 La anhidrita se utiliza en productos que también incluyen yeso y/o para los productos que tienen como aglutinante principal solamente la anhidrita tales como determinados tipos de capas líquidas. La anhidrita también se utiliza mezclada con otros productos para fabricación de revestimientos, estucos, morteros, acabados. La anhidrita se puede utilizar, además, junto con el yeso en la producción de cemento y en la producción de paneles de aislamiento térmico, acústico, y para la protección contra incendios. Los productos basados en yeso y anhidrita se utilizan, sobre todo, en aplicaciones en el interior de los edificios ya que el yeso, si no está tratado, no resiste a la intemperie y se reblandece en contacto con el agua.

35 Los tiempos de fraguado de los productos basados en anhidrita varían de 10 minutos a 36 horas, tienen buena capacidad de adhesivo y escaso retraimiento. En función de la cantidad de agua, la finura del aglutinante y la adición de los compuestos secundarios, la resistencia a compresión puede variar de 1 MPa a 30 MPa a 28 días y la resistencia a flexión 0.5 MPa a 10 MPa a 28 días.

40 La presente invención se refiere más especialmente a morteros basados en anhidrita destinados a la fabricación de pisos de cemento. Estos morteros basados en anhidrita suelen estar formados por una mezcla de arena, anhidrita, agua y, en su caso, adyuvantes. Estos morteros suelen permitir fabricar capas no adherentes o flotantes (sobre aislamiento acústico y/o térmico) en el interior de los edificios. Los morteros basados en anhidrita se pueden utilizar en obra nueva o en rehabilitaciones. Las capas líquidas así realizadas están especialmente adaptadas al sistema de calefacción por suelo tales como los suelos radiantes y los suelos reversibles. Las principales ventajas de este tipo de mortero basado en anhidrita son: el poco espesor de la capa líquida que pueden alcanzar, el mantenimiento a largo plazo de su reología, sus propiedades autonivelante (excelente planura), su escaso retraimiento, su facilidad de bombeo y su excelente conductividad térmica.

45 50 Las características de estos morteros suelen ser las siguientes:

- 55 – Densidad: 2200±100 Kg/m³
- Fluidez: > 24 cm (cono Haegemann)
- Mantenimiento de la procesabilidad: 180 min
- Resistencias Rc 28j ≥ 20 MPa
- Resistencias Rf 28j ≥ 4 MPa
- 60 – Clasificación no combustible AIFL

Entre las ventajas anteriormente citadas, se recordará especialmente que, debido a su escasa retracción comparada con una capa líquida de cemento o de mortero a base de cemento, la capa de anhidrita no mostrará fisuración y, por tanto, se puede colar en losas de gran superficie en una sola operación (varios centenares de metros cuadrados).

La anhidrita CaSO_4 se suele obtener mediante calcinación del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La fabricación industrial de la anhidrita II o III se realiza en hornos verticales o rotativos, similares a los hornos para transformar el yeso en un semihidrato, o en instalaciones de calcinación ultrarrápida. Las temperaturas de calcinación para obtener la anhidrita II suelen estar calentadas de 300 °C a 600 °C. A modo de ejemplo, la patente GB2086874 describe instalaciones para moler y calcinar yeso natural.

Dependiendo de los hornos y los procedimientos utilizados, el producto final obtenido se recomendará para diferentes usos en función de las correspondientes cantidades de la anhidrita II, III y de los semihidratos obtenidos. El tiempo de calcinación también depende de la tecnología y del tamaño inicial de las partículas o de los aglomerados, y varían de algunos segundos a varias decenas de minutos.

La anhidrita necesaria para la fabricación de morteros para piso de cemento procede principalmente del yeso natural o de fuentes de yeso sintético. Existen muchas fuentes de yesos sintéticos, que proceden principalmente de procesos industriales: el fosfo-yeso, que es un derivado del procedimiento de fabricación del ácido fosfórico en forma principalmente de semihidrato o de yeso dependiendo de la temperatura de tratamiento de los diferentes fosfatos con ácido sulfúrico, el titano-yeso, que procede del procedimiento de producción de titanio y el citro-yeso que es un subproducto de la fabricación del ácido cítrico. Algunos procedimientos permiten obtener directamente la anhidrita, tal como el tratamiento de la fluoroanhidrita, que es un derivado de la producción del ácido fluorhídrico.

Sin embargo, la fuente más importante de yeso no natural es el yeso sintético que procede de la desulfuración de gases y humos emitidos por las centrales eléctricas de carbón o fuel. El yeso así obtenido se denomina FGD (*Flue Gas Desulphurisation*, por sus siglas en inglés) o desulfoyeso. Este yeso producido por lavado en medio líquido de las emanaciones con una solución de cal (o de una disolución calcárea) es uno de los de mayor pureza disponible, ya que contiene más de un 95 % de yeso (a diferencia de un yeso natural, cuya tasa media es del 80 %).

Para la fabricación del mortero a base de anhidrita, el desulfoyeso así obtenido se calcina a temperaturas seleccionadas entre 450 °C y 600 °C, de forma que se obtiene una conversión del yeso en anhidrita de tipo II. Efectivamente, para permitir la conservación de las propiedades reológicas del mortero autocolocado basado en anhidrita durante su transporte, desde el sitio de fabricación hasta el sitio de aplicación, es necesario que las anhidritas sean anhidritas de tipo II, no solubles, y no semihidratos solubles en agua o bien anhidritas del tipo III inestable, que se transforman rápidamente en semihidratos.

Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, una anhidrita de tipo II es insoluble en agua, y es necesaria la presencia de un activador para que el material se endurezca y alcance las resistencias deseadas. Sin embargo, es deseable que el activador no produzca un endurecimiento o un fraguado demasiado rápidamente (como en el caso de los productos proyectados descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP0187566) ya que el mortero a base de anhidrita debe transportarse desde el sitio de fabricación al sitio de aplicación y debe conservar sus propiedades reológicas de la capa líquida autocolocada durante su aplicación en la obra.

En la técnica anterior, se conocen diferentes métodos para activar la anhidrita de tipo II. A modo de ejemplo, el documento EP 0151890 describe el uso de un activador cuyos ingredientes se seleccionan (cloruro férrico, sulfato férrico, sulfato de potasio, etc.) para permitir la formación de la jarosita $\text{KFe(III)}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$. El documento EP0187566 describe un catalizador que contiene sulfatos de hierro hidratados y cenizas volantes. Por otra parte, el documento EP0278862A1, preconiza el uso de mezclas de semihidratos, sulfatos férricos y sulfatos de aluminio, añadidos a las cenizas volantes. Además, el documento EP0800493 describe el uso de cales y alúmina reactiva (cementos o lechadas de altos hornos) junto con la anhidrita.

El uso adicional de cenizas volantes u otros materiales considerados de propiedades puzolánicas también se describe, pero fundamentalmente en asociación con los semihidratos (documento EP1367032) y las anhidritas solubles de tipo III, que tienen tiempos de fraguado muy cortos.

Sin embargo, ninguno de dichos documentos se refiere a los problemas inherentes a los pisos de cemento, es decir, el mantenimiento de una excelente procesabilidad con el tiempo.

Además, las composiciones propuestas en la técnica anterior no permiten dar respuesta a los problemas planteados por la utilización de la anhidrita de tipo II, obtenida mediante la mera calcinación de fuentes de yeso sintético del tipo desulfoyeso en los morteros a base de anhidrita.

Efectivamente, el procedimiento de desulfuración produce aglomerados de yeso muy porosos y monodispersos. Además, estas características se mantienen durante la calcinación, transmitiendo a la anhidrita final propiedades específicas que complican su uso en pisos de cemento. Así, la morfología, porosidad y el carácter monodisperso de las partículas o de los aglomerados de anhidritas obtenidos mediante la calcinación del desulfoyeso van en contra de lo que el experto en la materia va a utilizar de forma natural como material de base para una capa líquida de anhidrita.

Por una parte, la estrecha dispersión (monodispersión) de las partículas va en contra de las recomendaciones básicas para obtener una buena fluidez del producto. A modo de ejemplo, una anhidrita comercial suele tener una distribución bimodal de los tamaños poco estrecha, como se muestra en la figura 4.

5 Por otra parte, estas partículas o aglomerados tienen una elevada superficie específica y una elevada porosidad (véanse las figuras 2 y 3), lo que aumenta considerablemente la necesidad de agua para mantener una fluidez determinada. Sin embargo, este exceso de agua tiene un impacto directo sobre el tiempo de fraguado y las propiedades mecánicas finales.

10 Por todas las razones anteriormente mencionadas, el uso de anhidrita procedente de desulfoyeso en la fabricación de pisos de cemento no es completamente satisfactoria en la actualidad. Así, las dificultades técnicas planteadas por la naturaleza de la anhidrita obtenida mediante el procedimiento de desulfuración de gases y humos, son suficientes por sí solas para rechazar el uso de este tipo de anhidrita como componente de un piso de cemento.

15 Objeto de la invención

El fin de la invención es resolver estos problemas

20 Según un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de anhidritas de tipo II para la fabricación de mortero que comprende:

- una etapa de desulfuración de los gases de combustión de carbón y/o de fuel con el fin de obtener un desulfoyeso;
- una etapa de calcinación de dicho desulfoyeso a temperaturas seleccionadas entre 450 °C y 600 °C para formar una anhidrita;

25 caracterizándose dicho procedimiento por que a dicho desulfoyeso se le añade un adyuvante auxiliar de trituración seleccionado entre glicol, alcanolaminas, poliácridatos, éteres de policarboxilato, melaminas, sulfonatos de melamina que se pueden adsorber en las fisuras del desulfoyeso antes de dicha etapa de calcinación para fragilizar la anhidrita, y por que, en su caso, se procede a realizar una operación posterior de trituración de la anhidrita II.

30 El procedimiento es notable por que un adyuvante auxiliar de la trituración se añade al desulfoyeso antes de dicha etapa de calcinación.

35 La adición de un adyuvante de trituración antes de la etapa de calcinación permite fraccionar las partículas y las superficies en las que se adsorben durante el craqueo térmico vinculado a la calcinación. Esta operación permite por una parte reducir el tamaño de las partículas durante la calcinación y, por otra, facilitar la reducción del tamaño de partículas en el caso de una posible operación de trituración posterior.

40 Se destaca además que esta operación no modifica las características químicas de las partículas de anhidrita, ya que los adyuvantes de trituración se destruyen en la operación de calcinación.

Este procedimiento permite, por tanto, resolver los problemas relacionados con la morfología de las partículas, su tamaño y su porosidad.

45 Ventajosamente, el adyuvante auxiliar de la trituración se añade durante la etapa de desulfuración.

De acuerdo con la invención, se procede a realizar una operación posterior de trituración de la anhidrita.

50 Finalmente, según un tercer aspecto, la invención se refiere a un mortero basado en anhidrita que incluye las anhidritas preparadas de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

Breve descripción de las figuras

55 Otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes durante la descripción siguiente, que se hace en referencia a los dibujos y tablas anexas, en los que:

60 – la tabla 1 representa la composición química de una anhidrita de tipo II obtenida mediante la calcinación de un desulfoyeso;

– la tabla 2 ilustra ejemplos de composiciones de mortero de acuerdo con la invención;

65 – la tabla 3 muestra los resultados obtenidos por composiciones de mortero con anhidrita de acuerdo con la invención en los que al menos una parte de las anhidritas se ha sometido a una operación de trituración;

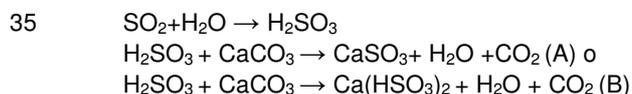
- la figura 1 representa la composición mineralógica mediante difracción de rayos X de una anhidrita de tipo II obtenida por calcinación de un desulfoyeso;
- 5 – la figura 2 representa las histéresis de adsorción de una anhidrita de tipo II obtenida mediante calcinación de un desulfoyeso por una parte y de una anhidrita comercial por otra;
- la figura 3 representa fotografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de partículas de yeso (a la izquierda) y de anhidrita de tipo 2 (a la derecha) obtenidas mediante un procedimiento de desulfuración de los gases de combustión de carbón y/o de fuel;
- 10 – la figura 4 representa la distribución del tamaño de las partículas de una anhidrita obtenida mediante la calcinación de un desulfoyeso y de una anhidrita comercial;
- la figura 5 es la composición mineralógica por difracción de rayos X de las cenizas volantes utilizadas de acuerdo con una realización de la invención;
- 15 – la figura 6 muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido de partículas de anhidrita tras una operación de trituración;
- 20 – la figura 7 muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido de partículas de anhidrita obtenidas mediante la calcinación de yeso al que se ha añadido previamente un adyuvante de trituración del tipo ácido poliacrílico.

Ejemplo de realización

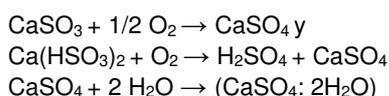
25 Se describe en un primer momento el procedimiento de preparación de una anhidrita.

Se procede, lo primero de todo, a la desulfuración de los gases emitidos por las centrales térmicas de carbón de forma que se obtenga un yeso sintético de tipo FGD, también denominado desulfoyeso.

30 Los humos de combustión del carbón se someten a una preparación de desempolvado, después, la extracción del SO₂ se realiza mediante absorción en gotículas de suspensión acuosa calcárea de acuerdo con los esquemas de reacción siguientes:



40 la preponderancia de las reacciones (A) y (B) depende del pH



45 Después, los grumos de yeso se bombean y se separan mediante un hidrociclón, y a continuación se filtran al vacío.

El yeso así obtenido tiene las características siguientes:

Yeso (CaSO ₄ :2H ₂ O)	95 %
Humedad	10 %
Mg ²⁺	0,1 %
Cl ⁻	0,01 %
Na ⁺	0,06 %

50 El yeso obtenido, o desulfoyeso, se calcina después en una instalación con temperaturas seleccionadas entre 450 °C et 600 °C de forma que se obtenga una conversión del yeso en anhidrita II minimizando al mismo tiempo las cantidades de semihidrato y evitando la formación de cal y de anhidrita III inestable.

55 A escala industrial, la operación de calcinación del yeso se realiza, por ejemplo, en una unidad de baño fluidificado o bien en un calcinador rápido con flujo de aire. La duración de la calcinación del desulfoyeso varía desde algunos segundos a varios minutos de acuerdo con la tecnología seleccionada.

La anhidrita que constituye la base de la patente es, por tanto, una anhidrita de tipo II, insoluble en agua. La composición química representativa de dicha anhidrita está indicada en la tabla 1, y su composición mineralógica se ilustra en la figura 1.

5 En las figuras 2 y 3 se exponen algunas particularidades de las anhidritas de tipo II obtenidas mediante una calcinación de algunos minutos a una temperatura de 500 °C-550 °C.

El análisis de las distribuciones por tamaño de las partículas de yeso (mediante difracción láser) y de la anhidrita después de la calcinación evidencian que, en ambos casos, la distribución es prácticamente monodispersa (distribución muy estrecha) y muy similar.

Yeso	
d(0,9)	67,67 μm
d(0,5)	41,13 μm
d(0,10)	23,65 μm

10

Anhidrita	
d(0,9)	67,36 μm
d(0,5)	30,86 μm
d(0,10)	23,29 μm

15

La observación cruzada de las figuras 2 y 3 y los resultados anteriores evidencia que el procedimiento de desulfuración produce aglomerados de yeso muy poroso y monodispersos y que estas características se mantienen durante la calcinación, transmitiendo a la anhidrita final propiedades específicas que complican su uso en pisos de cemento.

Por el contrario, una anhidrita comercial tiene una distribución de tamaños bimodal y poco estrecha, como se muestra en la figura 4.

20

La figura 2 (análisis BET) muestra igualmente que estas partículas tienen una elevada porosidad interna que afectada fuertemente la absorción de agua.

25

De acuerdo con una primera realización, la invención propone una composición de mortero basado en anhidrita obtenida de acuerdo con el procedimiento de desulfuración anteriormente descrito y que contiene un activador y un sistema adyuvante que permite obtener las características deseadas. Efectivamente, el activador y el sistema adyuvante de acuerdo con la invención permiten obtener un mortero cuyas propiedades reológicas se mantienen durante un periodo de al menos 3 horas para permitir su transporte y su aplicación, que desarrolla una resistencia, denominada de fraguado, con un plazo de retraso que depende de las limitaciones de la construcción (posibilidad de caminar sobre el piso tendido después de 24 horas, es decir, típicamente una resistencia de 1 a 5 MPa), que desarrolla resistencias a 28 días superiores a 20 MPa de acuerdo con las recomendaciones de las Notas técnicas proporcionadas por el CSTB.

30

Además, se destaca que, de acuerdo con esta primera realización de la invención, es posible obtener resultados sin modificar, por otra parte, las características físicas y morfológicas de las partículas.

35

El aglutinante hidráulico de acuerdo con la invención incluye entre 25 y 95 % en peso del aglutinante de anhidrita de tipo II obtenida por calcinación del desulfoyeso. De acuerdo con una variante de la realización, el aglutinante hidráulico puede incluir entre 15 y 50 % de yeso no calcinado, lo que permite disminuir la demanda de agua, ya que el yeso tiene una porosidad inferior.

40

El aglutinante hidráulico incluye además un activador que comprende de 5 a 75 % en peso de un aglutinante de material puzolánico, de 0,5 a 3 % en peso de aglutinante de sulfatos solubles y de 0,2 a 4 % en peso de aglutinante de hidróxido de calcio.

45

La fuente de material que tiene propiedades puzolánicas es, por ejemplo, lechada de alto horno, puzolanas naturales, arcillas o arcillas activadas, calcinadas, sílice pirolizada, cenizas volantes, cualquier material de tipo aluminosilicato que tenga propiedades puzolánicas, o una combinación de los materiales anteriormente citados. La fuente de material que tiene propiedades puzolánicas está compuesta ventajosamente por cenizas volantes. La figura 5 ilustra la composición de las cenizas volantes utilizadas en los ejemplos detallados de las tablas 2 y 3.

50

Por otra parte, los sulfatos solubles son, por ejemplo, los sulfatos combinados o no con potasio y/o aluminio y/o hierro y/o magnesio.

Finalmente, el activador comprende hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que permite elevar el pH, favorecer la disolución de los materiales que tienen propiedades puzolánicas y contribuir a la resistencia mecánica a largo plazo.

5 Por último, de acuerdo con una variante de la realización, el activador comprende también cargas minerales de tipo microsilicatos (sílice fina triturada) que permite obtener una mejor compacidad de la mezcla (coeficiente de llenado de los intersticios entre partículas).

10 El mortero a base de anhidrita de acuerdo con la invención incluye también adyuvantes que tienen por objeto modificar las propiedades reológicas del mortero de forma que se palíe la falta de partículas finas necesarias para realizar el piso de cemento, minimizar la cantidad de agua necesaria para obtener las características de fluidez y transmitir a la mezcla una estabilidad que evite cualquier riesgo de segregación (transporte, aplicación).

15 Los adyuvantes utilizados suelen ser reductores de agua, denominados también superplastificantes y modificadores de propiedades reológicas, denominados también modificadores de la viscosidad.

Los superplastificantes se seleccionan entre melaminas, naftalenos, naftalenos sulfonatos, lignosulfonatos, fosfonatos o policarboxilatos, tales como el éter de policarboxilato (PCE).

20 Ventajosamente, los superplastificantes son policarboxilatos que tienen como mínimo las siguientes tres unidades que se repiten: una unidad acrílica, una unidad de ácido metacrílico y una unidad formada por una cadena larga de poliéteres. Estos tipos de dispersantes o superplastificantes son muy eficaces, especialmente para mejorar la fluidez. Una elevada eficacia de dispersión también permite disminuir la cantidad de superplastificantes utilizados y tener una ventaja económica, ya que los productos a base de carboxilato son relativamente caros.

25 En general, la cantidad de superplastificantes utilizada está comprendida entre 0,1 % y 5 % y preferentemente la cantidad empleada está comprendida entre 0,4 % y 2,5 %.

30 Por otra parte, los modificadores de la viscosidad se seleccionan entre la goma de diutano, goma de guar, goma xantana, celulosa, derivados de celulosa tales como metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, poliacrilato o una combinación de los mismos. El objetivo de estos modificadores de la viscosidad es paliar la ausencia de partículas finas en la anhidrita, transmitiendo a la matriz de agua y partículas una estabilidad que impida la sedimentación o la separación de la mezcla por "shear thickening [espesamiento por cizalla]" de forma que se establezca la dispersión de la invención transmitiendo a la mezcla, al mismo tiempo, las propiedades de fluidez necesarias.

35 La tabla 2 ilustra ejemplos de composiciones de morteros de acuerdo con la invención. A título comparativo, se prepararon dos composiciones de referencia, una sin anhidrita y la otra sin cenizas volantes.

40 Se destaca que las diversas composiciones se proporcionan en forma de % en peso con respecto al peso del aglutinante constituido por anhidrita y activador.

Las diferentes composiciones se prepararon en el laboratorio, siguiendo el modo de operación detallado a continuación.

45 En un primer momento, la anhidrita, el superplastificante, el agente modificador de viscosidad y el activador que incluye las cenizas volantes, los sulfatos solubles, el hidróxido de calcio, se mezclan a mano.

50 A continuación, el aglutinante así obtenido se mezcla con la arena durante aproximadamente 30 segundos a una primera velocidad de 140 t/min.

Después, se añade la cantidad de agua necesaria a la mezcla anteriormente obtenida y se mezcla durante 30 segundos.

55 Tras una pausa de 30 segundos, se mezcla de nuevo durante 30 segundos a una segunda velocidad de aproximadamente 285 t/min

60 Las propiedades de las diferentes composiciones se sometieron a ensayo, y los resultados obtenidos se muestran en la tabla. Para someter a ensayo la distribución de la composición de mortero así obtenida, se utiliza un cono Hagermann sobre una superficie limpia y seca, después, se mide el diámetro de distribución de acuerdo con la Norma EN 13454-2. Para someter a ensayo la fluidez, se rellena un recipiente de 300 ml con el mortero, y a continuación se vierte el contenido del recipiente en un cono Marsh y se mide el tiempo que tarda todo el mortero en pasar por el cono. Por último, para probar la resistencia a compresión, se preparan prismas de 160 mm x 40 mm x 40 mm de acuerdo con la Norma EN 13454-2, que se conservan a una temperatura de 24 °C y a 50 % de humedad relativa hasta las fechas de medición a 7 y 28 días.

65 Los resultados muestran que la resistencia final depende en gran medida del contenido en agua de la capa líquida.

Los resultados demuestran también que el uso de activadores que comprenden de 0,8 a 1,5 % de sulfatos solubles, de 1 a 2 % de hidróxido de calcio y de 13 a 50 % de cenizas volantes tienen las mejores características en términos de resistencia y de fluidez.

5 La sustitución de 10 a 30 % de la anhidrita por yeso sin calcinar permite también obtener buenos resultados. Sin embargo, en este caso, la mezcla fluida tiene una viscosidad elevada.

El mejor sistema de adyuvantes se obtiene mediante una combinación de éter de policarboxilatos (PCE) y goma de diutano con las dosificaciones respectivas de 0,3 a 4 % y de 0,1 a 0,4 % en peso de aglutinante.

10

Los resultados obtenidos en el laboratorio se pueden reproducir muy fácilmente a escala industrial.

El activador y los adyuvantes se pueden añadir y mezclar con la anhidrita bien por vía seca durante la preparación del aglutinante, o bien durante la preparación del piso de cemento con las adiciones de carga mineral (arena, otras cenizas volantes, suspensión acuosa calcárea, etc.) y agua, antes del transporte y/o de la aplicación.

15

De la misma manera, se puede contemplar perfectamente que una parte de los componentes del activador y una parte de los adyuvantes se añadan durante la preparación del aglutinante seco, y que los respectivos complementos se añadan durante la preparación del piso de cemento final. También puede contemplarse fácilmente que la capa líquida se prepare directamente a partir de los diversos componentes, sin pasar por la preparación de un aglutinante por vía seca, suprimiendo de esta forma una etapa del procedimiento.

20

De acuerdo con una realización ventajosa de la invención, la distribución por tamaño de partículas de la anhidrita está modificada.

25

De acuerdo con una primera variante, se procede a realizar una molienda parcial de las anhidritas. Para ello, se tritura una parte de las anhidritas para obtener partículas más finas y permitir un mejor deslizamiento natural de la anhidrita. La operación de trituración de la anhidrita se realiza, por ejemplo, mediante un mortero de ágata durante 1 minuto.

30

La figura 6 muestra la imagen al microscopio electrónico de barrido de partículas de anhidrita obtenidas mediante una operación de trituración de ese tipo.

La granulometría después de la trituración es la siguiente:

35

Anhidrita triturada	
d(0,9)	23,97 μm
d(0,5)	6,72 μm
d(0,10)	1,97 μm

Las anhidritas de tipo II trituradas se mezclan después con la anhidrita bruta en las proporciones respectivas de 10:90 a 50:50 para formar la anhidrita de la composición de mortero basado en anhidrita. La mezcla de anhidrita así formada se mezcla después con los diferentes ingredientes para formar el mortero fluido.

40

Desde el punto de vista industrial, las operaciones de trituración parcial pueden llevarse a cabo en un molino diferente (normalmente, un molino de bolas o un molino de atrición) por periodos de varios segundos a algunos minutos.

45 La tabla 3 muestra los resultados obtenidos para composiciones del mortero anhidrita de acuerdo con la invención en las que el conjunto de las anhidritas está compuesto por una mezcla de la anhidrita bruta y la anhidrita triturada en las diferentes proporciones.

Se constata inmediatamente que el uso de la anhidrita triturada permite disminuir la demanda de agua. En consecuencia, las resistencias obtenidas son más importantes que en la primera realización. La presencia de partículas finas permite también disminuir las dosis de goma de diutano, ya que una parte del efecto estabilizante queda garantizado por la presencia de partículas más finas de la anhidrita. Además, las dosis del reductor de agua también pueden disminuirse porque las resistencias obtenidas son suficientes. Una optimización fina de la mezcla permite, sin dudar, optimizar la dosis del reductor de agua para obtener propiedades mecánicas finales según las recomendaciones (> 20 MPa de resistencia a compresión a los 28 días). La relación entre la dosis de agua y el reductor o reductores de agua permitirá, además adaptarse a las necesidades de la obra permitiendo obtener una resistencia aceptable más o menos rápidamente.

55

En una segunda alternativa, para modificar la distribución por tamaños de las partículas de anhidrita, se lleva a cabo la reducción del tamaño de las partículas de anhidrita mediante la operación de mezcla en seco con arena durante periodos que oscilan entre 10 minutos y 1 hora. En este caso, la anhidrita no triturada se mezcla con arena en un

60

mezclador, y el cizallamiento de las partículas de arena permite una reducción del tamaño de los agregados y la liberación de las partículas de anhidrita finas.

La tabla 3 muestra también los resultados obtenidos cuando la reducción del tamaño de las partículas de anhidrita se ha realizado durante una operación de mezcla en seco.

5 Las resistencias obtenidas concuerdan con las recomendaciones técnicas, aunque se constata que la viscosidad del piso de cemento obtenido es bastante elevada.

10 También se puede pensar que la trituración parcial de las partículas de anhidrita se pueda efectuar durante la preparación de la mezcla del aglutinante, cuando se realiza la homogeneización en un molino o en presencia de bolas de trituración.

Se comprende fácilmente que la cohesión de las partículas que forman los aglomerados de yeso y anhidrita tras la calcinación es un elemento muy importante para permitir una desagregación sencilla y con poco coste energético.

15 También, la invención prevé fragilizar las partículas de anhidrita obtenidas por calcinación del yeso considerado. Para ello, durante la preparación de las anhidritas, a la mezcla yeso y agua se le añade un adyuvante auxiliar de trituración de tipo glicol y alcanolaminas, que proceden del procedimiento de lavado de los humos de combustión.

20 Estos adyuvantes normalmente utilizados en las operaciones de trituración industrial de minerales como el cemento tienen la capacidad de adsorberse sobre todas las superficies que se crean (microfisuras, interfases, etc.) y evitar que las fisuras se cierren.

25 Esta operación está especialmente bien adaptada al contexto de la invención ya que las moléculas de los adyuvantes se destruyen posteriormente durante la operación de calcinación, lo que tiene la doble ventaja de ya no estar presentes para interactuar con los adyuvantes añadidos a la capa líquida y permitir fraccionar las partículas y las superficies sobre las que se adsorben durante el craqueo térmico vinculado a la calcinación.

30 La figura 7 muestra una imagen al microscopio electrónico de barrido de partículas de anhidrita obtenidas mediante la calcinación de yeso al que se ha añadido previamente un adyuvante de trituración del tipo ácido poliacrílico.

35 Al comparar las figuras 3 y 7, se constata que se obtiene el efecto deseado. Efectivamente, los aglomerados de anhidrita aparecen parcialmente fraccionados y tienen fisuras importantes, que permitirán reducir su tamaño más fácilmente durante la operación de trituración parcial, en un periodo de tiempo más corto con un coste energético muy inferior.

Desde el punto de vista industrial, la adición de estas moléculas puede realizarse directamente en el baño de burbujeo o, por ejemplo, durante la extracción del yeso (sustitución total o parcial del baño de burbujeo).

40 Se pueden prever diferentes moléculas para optimizar este procedimiento. Se puede prever cualquier tipo de molécula cargada que se pueda colocar dentro de las fisuras y favorecer su abertura. A modo de ejemplo, estas moléculas podrían ser tensioactivos aniónicos como poliacrilatos, éteres de policarboxilato, melaminas, sulfonatos de melamina.

45 En lo que precede se ha descrito la invención a modo de ejemplo. Se entiende que el experto en la materia puede realizar diferentes modalidades de las realizaciones de la invención sin apartarse del ámbito de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de anhidritas de tipo II para la fabricación de mortero que comprende:
 - 5 - una etapa de desulfuración de los gases de combustión de carbón y/o de fuel con el fin de obtener un desulfoyeso;
 - una etapa de calcinación de dicho desulfoyeso a temperaturas seleccionadas entre 450 °C y 600 °C para formar una anhidrita;
- 10 caracterizándose dicho procedimiento por que a dicho desulfoyeso se le añade un adyuvante auxiliar de trituración seleccionado entre glicol, alcanolaminas, poliacrilatos, éteres de policarboxilato, melaminas, sulfonatos de melamina que se pueden adsorber en las fisuras del desulfoyeso antes de dicha etapa de calcinación para fragilizar la anhidrita, y por que, en su caso, se procede a realizar una operación posterior de trituración de la anhidrita II.
- 15 2. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el adyuvante auxiliar se añade durante la etapa de desulfuración.
- 20 3. Procedimiento de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que se procede a realizar una operación de trituración de la anhidrita.
4. Mortero basado en anhidrita que comprende anhidritas de tipo II preparadas de acuerdo con el procedimiento de preparación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 25 5. Mortero de acuerdo con la reivindicación 4 en el que la anhidrita triturada se mezcla con la anhidrita bruta, obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1, en proporciones de 10:90 a 50:50.
6. Mortero de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, destinado a la fabricación de piso de cemento.

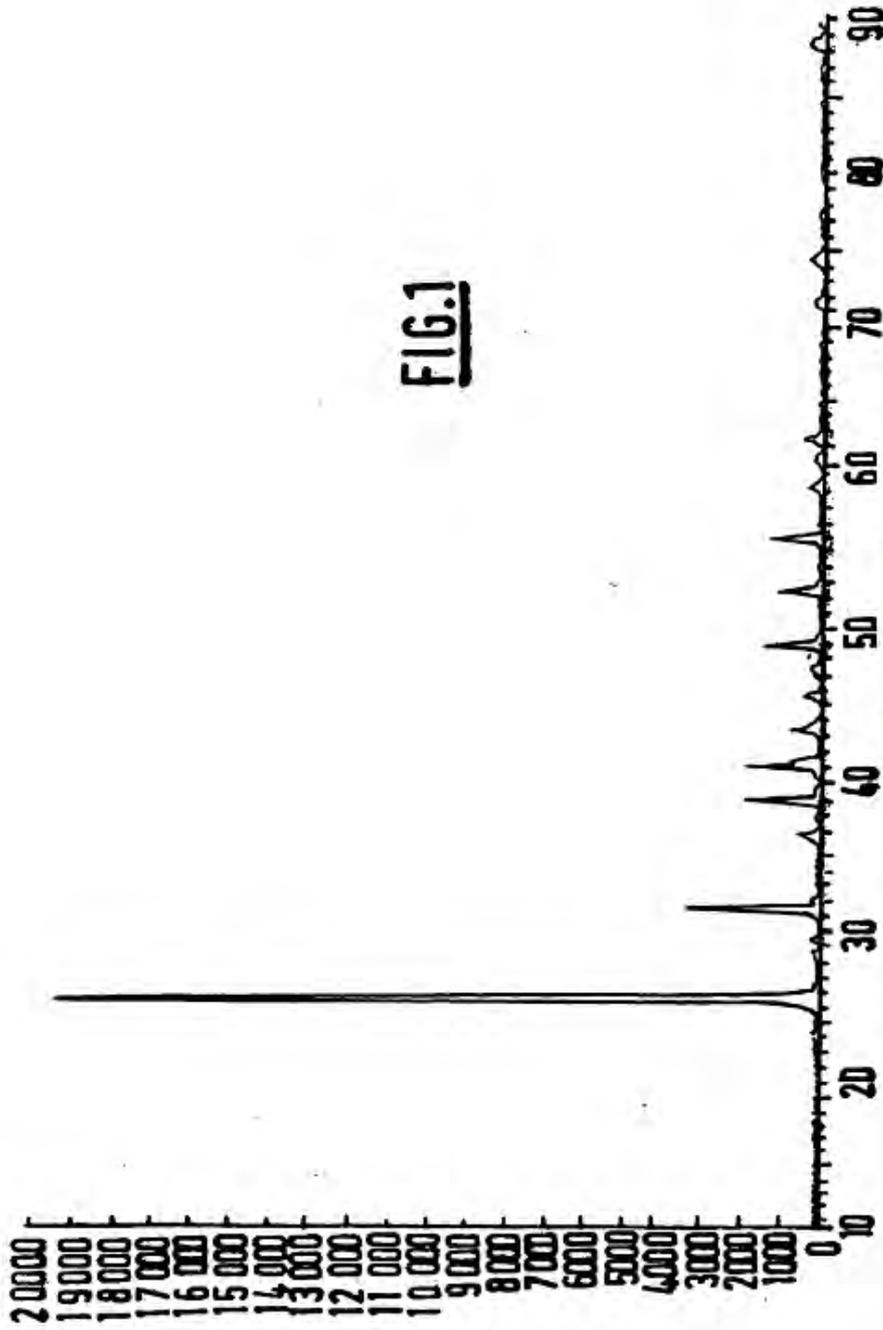


FIG.1

Escala 2-Theta

Anhidrita Francia-Archivo anhidrita Francia 6,00 Tipo materia prima 2Th / Th bloqueado – Inicio 10000° - Final 90000° - Paso 0,083- Tiempo de paso 2 s – Temp: 0 °C – Tiempo inicio 14 s-2-Theta 10000° Theta 5
Operaciones: fondo 1.0001,000 Import
01-072-0503(C) – Anhidrita – Ca(SO4) V: 51,86% - dxbv 1,WL:15408 Ortorrómbico – I/Ic PDF L8-SO 96,3%
01-088-1807(C) – Calcita - Ca(CO3) – V 3,96% - dxbv 1,WL:15406-0 I/Ic PDF 3,2-SO 3,7%

	Producto calcinado	
SiO ₂	0,70	%
Al ₂ O ₃	0,25	%
Fe ₂ O ₃	0,09	%
CaO	42,74	%
MgO	0,00	%
SO ₃	54,25	%
Na ₂ O	0,00	%
K ₂ O	0,01	%
TiO ₂	0,01	%
Mn ₂ O ₃	0,00	%
LOI950	1,84	%
SUMA	99,81	%

Tabla 1

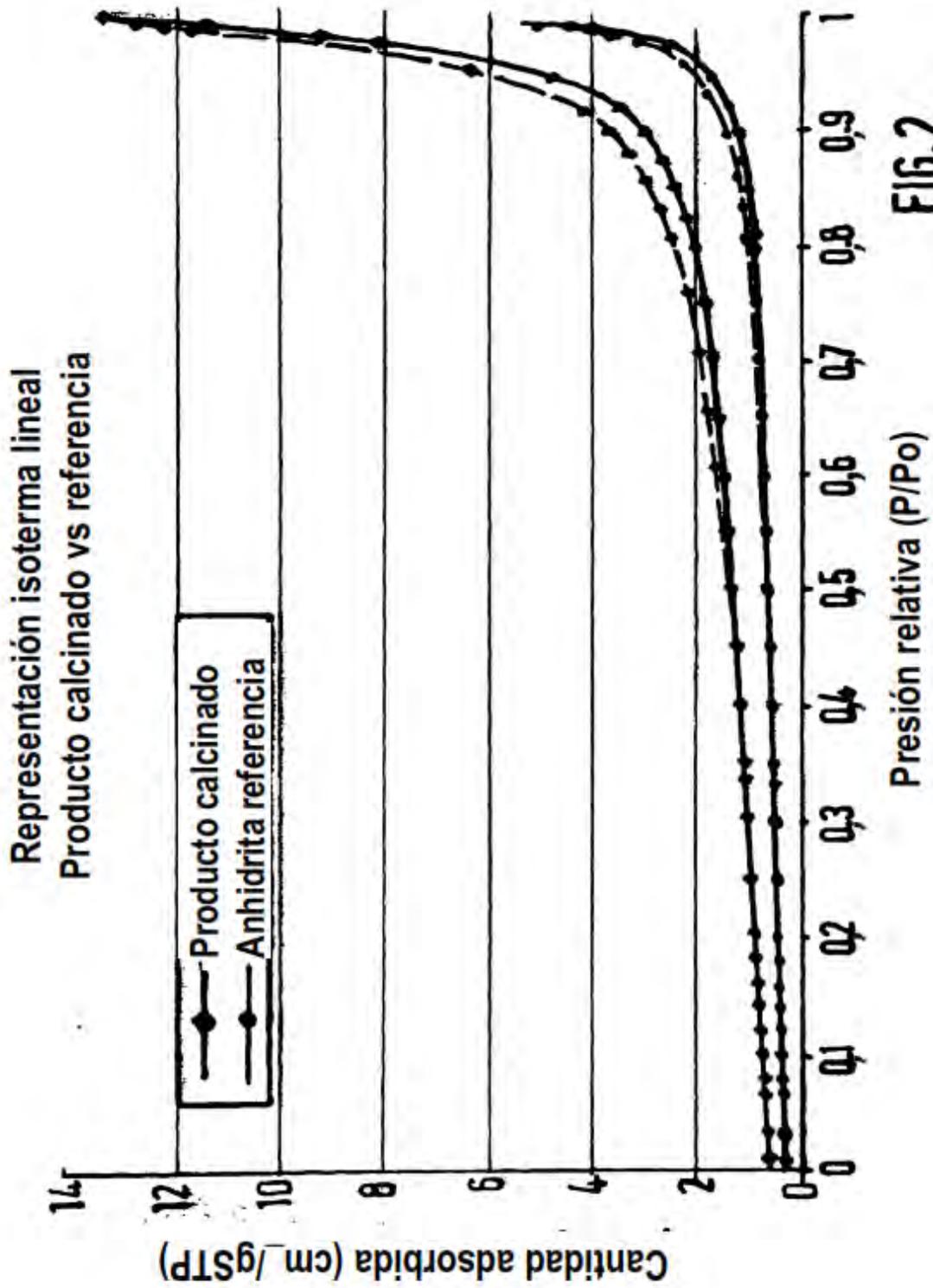


FIG. 2

% en peso anhídrido	Activador				Aduvantes (% en peso de aglutinante)			(% en peso) arena/aglutinante	agua/aglutinante	(cm) Diámetro de distribución	(tiempo de distribución (s))	(Tiempo de distribución 28 (MPa))
	FA	STY	CAN	Otro	Superplasticificante	Modificador de la viscosidad	Otro					
83	5	1	1	10	0.61	PCE-I	-	2.00	0.60	28.5	32	13.76
83	5	1	1	10	0.97	PCE-I	-	2.00	0.51	29.0	50	19.80
85	13	1	1	-	1.00	PCE-I	-	1.86	0.56	30.0	62	16.85
85	13	1	1	-	0.20	melamina	0.11	1.86	0.57	19.5	60	16.22
85	13	1	1	-	0.50	melamina	0.06	1.86	0.59	24.8	35	11.87
85	9	1	5	-	3.50	PCE-II	0.02	1.86	0.50	28	420	25.80
85	13	1	1	-	0.51	PCE-II	0.02	1.86	0.65	31.5	29.00	9.75
85	12	1	2	-	0.39	PCE-II	0.02	1.86	0.55	28	39.75	17.50
85	13	1	1	-	1.00	PCE-I	0.02	0.96	0.50	31	64	22.80
85	13	-	1	1	0.70	PCE-I	0.02	1.86	0.65	28	36.65	0.00
85	13	-	1	1	0.56	PCE-II	0.02	1.86	0.65	31	26.8	16.90
98	-	1	1	-	0.39	PCE-II	0.02	1.86	0.65	27	52.45	17.60
73	25	1	1	-	0.39	PCE-II	0.02	1.86	0.65	29.5	31.88	16.20
69	69	1	1	-	0.39	PCE-II	0.02	1.86	0.65	30	21.8	14.50
25	73	1	1	-	0.39	PCE-II	0.02	1.86	0.65	31.5	20.7	9.80
-	98	1	1	-	0.39	PCE-II	0.02	1.86	0.65	32.5	14.89	0.00
68	13	1	1	17	1.91	PCE-I	0.06	1.86	0.52	31	93.65	23.50
46	16	1	1	60	0.56	PCE-U	0.02	1.86	0.56	29	50.2	15.80

Tabla 2



FIG. 3

% en peso anhidrita	activador				Aduvantes (% en peso de aglutinante)				(% en peso) Superplastificante	Agente modificador de la viscosidad	goma diutano	(% en peso) arena/aglutinante	agua/aglutinante	(cm) Diámetro de distribución	(Tiempo de distribución m(MPa))	Resistencia a la compresión 28d (MPa)
	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso) Otro												
1 85	13	1	1	1	0,65	PCE-II	-	-	-	-	1,86	0,50	29	36,66	3150	
2 85	13	1	1	1	1,21	PCE-II	0,02	goma diutano	-	1,86	0,50	30,5	77,93	2560		
3 85	13	1	1	1	1,00	PCE-II	0,01	goma diutano	-	1,86	0,55	29,5	45,5	2360		
4 70	20	1	1,2	1	0,80	PCE-II	0,01	goma diutano	-	1,86	0,55	30,5	38,2	2610		
5 81	17	1	1	1	2,00	PCE-II	0,02	goma diutano	-	1,86	0,55	37	67,5	22,30		
6 85	13	1	1	1	3,10	PCE-II	0,02	goma diutano	-	1,86	0,50	32	NA	21,30		
7 85	13	1	1	1	2,35	PCE-II	0,03	goma diutano	-	1,86	0,50	29	100,87	26,50		

Tabla 3

- 1 1 50% anhidrita bruta + 50% anhidrita triturada
- 2 2 75% anhidrita bruta + 25% anhidrita triturada
- 3 3 85% anhidrita bruta + 15% anhidrita triturada
- 4 4 80% anhidrita bruta + 20% anhidrita triturada
- 5 5 Mezcla con rodillo (mezcla en seco) en un cilindro metálico 10 min.
- 6 6 Mezcla con rodillo (mezcla en seco) en un cilindro metálico 30 min.
- 7 7 Mezcla con rodillo (mezcla en seco) en un cilindro metálico 1 h.

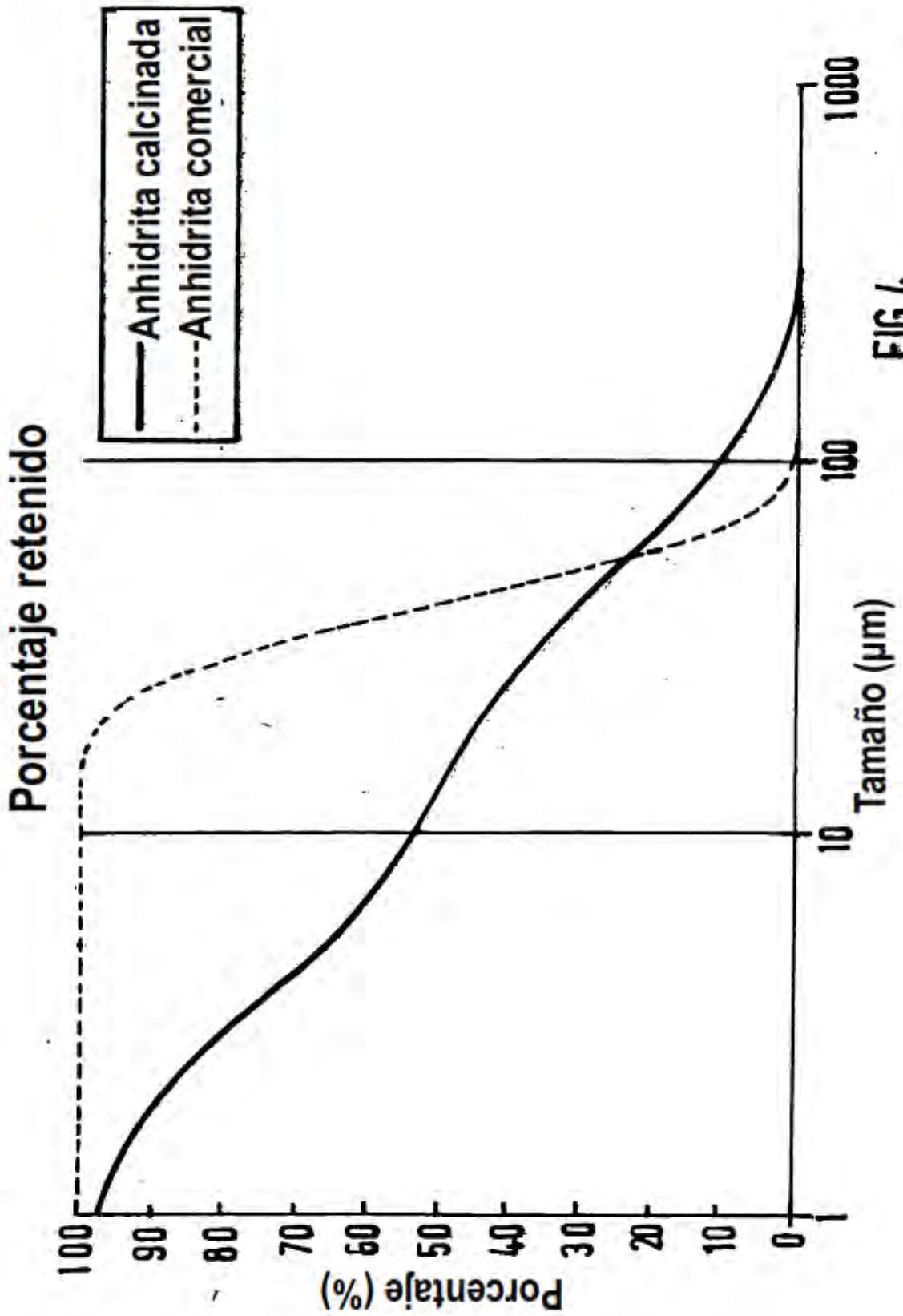


FIG. 4

Cenizas volantes		
SiO ₂	58,29	%
Al ₂ O ₃	22,69	%
Fe ₂ O ₃	6,79	%
CaO	2,28	%
MgO	1,85	%
SO ₃	0,19	%
Na ₂ O	0,09	%
K ₂ O	1,95	%
TiO ₂	1,06	%
Mn ₂ O ₃	0,07	%
P ₂ O ₃	0,31	%
LOI 950 C	5,20	%
SUMA	100,77	%

FIG. 5



50 μm

FIG. 6



50 μm

FIG. 7