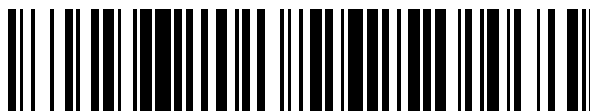


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 164**

51 Int. Cl.:

**C04B 7/32** (2006.01)

**C04B 7/345** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2012 E 12735472 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2744767**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un clínquer de ternesita - belita - sulfoaluminato de calcio**

30 Prioridad:

**18.08.2011 EP 11006757**

**26.10.2011 EP 11008570**

**05.03.2012 EP 12001488**

**26.03.2012 EP 12002111**

**30.03.2012 EP 12002342**

**10.05.2012 EP 12003718**

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

**21.07.2016**

73 Titular/es:

**HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)**

**Berliner Strasse 6**

**69120 Heidelberg, DE**

72 Inventor/es:

**BULLERJAHN, FRANK;**

**SCHMITT, DIRK y**

**BEN HAHN, MOHSEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 578 164 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un clínquer de ternesita - belita - sulfoaluminato de calcio

El presente invento se refiere a la producción de un clínquer de ternesita - belita - sulfoaluminato (ferrita) de calcio (TBC\$(F)). El invento se refiere además a la utilización de materias primas alternativas, p.ej. unas materias primas constituidas sobre la base de productos secundarios industriales, entre otros los de menor calidad, tales como por ejemplo escorias troceadas y cenizas con un pequeño contenido de vidrio y/o un alto contenido de cal libre y/o un alto contenido de fases de alta temperatura cristalinas, así como rocas y vidrios de roca presentes en la naturaleza con una composición química comparable para la producción de un clínquer.

La industria del cemento tiene un considerable porcentaje de participación en la producción global de CO<sub>2</sub>. La demanda de cemento, que está creciendo mundialmente, sobre todo en los países en desarrollo, así como los costes crecientes de materias primas, energía y certificados de CO<sub>2</sub> condujeron en los últimos años a una disminución creciente del factor de clínquer, por ejemplo mediante una adición de polvos finos de piedra caliza, cenizas volantes y arenas metalúrgicas granuladas como materiales sustitutivos del clínquer. Esta utilización de productos secundarios y productos residuales de otras industrias así como el desarrollo de agentes aglutinantes alternativos se aproximan crecientemente al foco del interés político, científico y económico.

Por todo el mundo, en el contexto de la eliminación térmica de residuos / la obtención de energía, la producción del acero, la obtención de metales nobles, etc., resultan enormes cantidades de unos materiales, que en lo sucesivo se designarán como productos secundarios industriales. Según sean la calidad / la composición / el sector de uso, éstos se pueden volver a utilizar parcial o completamente en diferentes procesos y productos, p.ej. como correctivo para la producción de un clínquer de cemento Portland, como un aditivo para hormigón y como un árido para asfalto y hormigón, etc.

En virtud de diferentes factores, tales como por ejemplo la falta de uniformidad (quimismo y mineralogía) y los contenidos de materiales contaminantes dañinos (compuestos orgánicos, metales pesados, etc.), sin embargo, no carece de problemas la utilización de los productos secundarios industriales. Entre otras cosas, una reactividad / una calidad decrecientes de un clínquer de OPC (cemento Portland ordinario) o respectivamente una defectuosa estabilidad en el espacio de los cementos conducen a que anualmente se tengan que evacuar a vertederos con intensos costos grandes cantidades de tales materiales o respectivamente éstos se tengan que aprovechar como material de escombrera y material de vertedero. Sin embargo, pueden aparecer también dificultades al evacuar a vertederos tales materiales, p.ej. unos procesos de lixiviación pueden conducir a la contaminación de las superficies y aguas / aguas subterráneas circundantes.

La utilización y la elaboración de productos secundarios industriales constituyen por lo tanto un gran reto y una misión todavía no resuelta. Un aprovechamiento de recursos lo más eficiente que sea posible y persistente será en el futuro imprescindible y poseerá una relevancia global.

Junto a la sustitución de un clínquer en el cemento y de unas materias primas en la mezcla de polvos finos en bruto, se intentó también encontrar otros agentes aglutinantes que se endurezcan hidráulicamente. Entre éstos se cuentan los cementos de sulfoaluminatos y los cementos que contienen belita como componentes principales.

Con el fin de simplificar la descripción ulterior, se utilizan las siguientes abreviaturas usuales en la industria del cemento: H - H<sub>2</sub>O, C - CaO, A - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M - MgO, S - SiO<sub>2</sub> y \$ - SO<sub>3</sub>.

Con el fin de simplificar la descripción ulterior, en la mayor parte de los casos los compuestos se indican en su forma pura, sin indicación explícita de series de mezclas o de sustitución por iones ajenos, etc., tal como ellas son usuales en materiales técnicos e industriales. Tal como lo podrá entender cualquier experto en la especialidad, la composición de las fases mencionadas expresamente en este invento en dependencia del quimismo del polvo fino en bruto y del tipo de la producción puede variar mediante la sustitución con diversos iones ajenos, entrando tales compuestos asimismo dentro del alcance de protección del presente invento.

Estado de la técnica

Un cemento de sulfoaluminato de calcio es producido a gran escala técnica usualmente mediante la sinterización de materias primas naturales finamente divididas y homogeneizadas, tales como una piedra caliza, una bauxita, un yeso / un semihidrato / una anhídrita, una arcilla rica en aluminio y una fuente de SiO<sub>2</sub>, en un horno tubular rotatorio a unas temperaturas entre 1.100 °C y 1.350 °C, y tiene un quimismo y un contenido de fases significativamente diferentes en comparación con un cemento Portland. En la Tabla 1 se comparan las fases presentes en un cemento Portland (OPC) y un cemento de sulfoaluminato (BC\$(AF)). También en el caso de un cemento de sulfoaluminato se pueden añadir al polvo fino en bruto diferentes productos secundarios industriales, tales como p.ej. una arena metalúrgica y unas cenizas volantes.

Un decisivo componente activo hidráulicamente de un cemento de sulfoaluminato de calcio es un cristal (mixto) de los compuestos con la siguiente composición  $3 \text{ CaO} \bullet 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \bullet \text{ CaSO}_4 - 3 \text{ CaO} \bullet 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \bullet \text{ CaSO}_4$  ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  -  $\text{C}_4\text{F}_3\text{S}$ ; sulfoferrita - sulfoaluminato, ye'elimita) que, después del amasado con agua y en presencia de sulfatos solubles y portadores de calcio adicionales, reacciona para formar etringita  $3 \text{ CaO} \bullet (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3) \bullet 3 \text{ CaSO}_4 \bullet 32 \text{ H}_2\text{O}$ , así como diferentes monofases. Las fases (los hidratos) que se forman (p.ej. etringita [ $\text{AF}_i$ ], monofases [ $\text{AF}_m$ ] etc.) pueden aglutinar y fijar duraderamente un gran número de diferentes materiales (dañinos) mediante p.ej. una incorporación en la estructura cristalina de la fase de hidrato, una acreción a superficies de partículas, una fijación en el aglutinante de cemento, una precipitación en forma p.ej. de hidróxidos / carbonatos, etc. Otras dos fases activas hidráulicamente del cemento de sulfoaluminato de calcio son el silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ) y la ferrita aluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), que sin embargo contribuyen predominantemente a la resistencia final.

Tabla 1: Quimismo y mineralogía del OPC en comparación con el BC\$AF

	Temperatura [°C]	Composición química [%]	Composición mineralógica[%]
OPC	-1.450	CaO [ 55-75 ] SiO <sub>2</sub> [ 5-25 ] Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ 2-6 ] Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ 0-6 ] SO <sub>3</sub> [ 1.5-4.5 ]	C <sub>3</sub> S [ 50-70 ] C <sub>2</sub> S [ 10-40 ] C <sub>3</sub> A [ 0-15 ] C <sub>4</sub> AF [ 0-20 ] C\$ [ 2-10 ] C [ 0-3 ] Cc [ 0-5 ]
BCSAF	-1.250	CaO [ 40-70 ] SiO <sub>2</sub> [ 2-40 ] Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ 5-40 ] Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ 0-15 ] SO <sub>3</sub> [ 5-25 ]	C <sub>2</sub> S [ 2-70 ] C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S [ 10-75 ] C <sub>4</sub> AF [ 0-30 ] C\$ [ 5-30 ] Fases secundarias

El documento de solicitud de patente europea EP 0 838 443 A1 describe la producción de un cemento de sulfoaluminato de calcio, partiendo de unos materiales residuales que contienen aluminio.

El documento de solicitud de patente alemana DE 196 44 654 A1 describe la producción de un cemento de sulfoaluminato de calcio a partir de unas escorias de sales elaboradas.

El documento de patente francesa FR 2 928 643 describe la producción y la composición de un clínquer de belita - sulfoaluminato de calcio (ferrita) a partir de una mezcla con unos minerales que contienen calcio, aluminio, silicio, hierro y azufre. La sinterización de la mezcla de polvos finos en bruto se efectúa mediante el paso por un horno de calcinación con un período de tiempo de paso de por lo menos 15 minutos.

El documento FR 2 946 978 describe la producción y la composición de un clínquer de belita y sulfoaluminato de calcio (ferrita) a partir de una mezcla de diferentes materias primas.

El documento de patente europea EP 1 171 398 B1 (documento DE 600 29 779 T2) describe la sinterización a muy baja temperatura de unas mezclas específicas de materiales en bruto con el fin de producir en el horno unos clínquer especiales que tengan altas concentraciones del Cristal X =  $\{(C, K, N, M)_4(A, F, Mn, P, T, S)_3(Cl, \$)\}$  y del Cristal Y =  $\text{C}_9\text{S}_3\text{Ca}(f, cl)_2$  y/o del Cristal Z =  $\{\text{C}_5\text{S}_2\}$ . Estos clínquer se mezclan con un cemento hidráulico o un cemento del tipo Portland, con el fin de producir unas composiciones de cemento terminadas.

Sherman, N. y colaboradores en Cement & Concrete Research, Vol. 25, Nº 1, páginas 113-126, 1995 divulgan un procedimiento para la producción de un clínquer reactivo hidráulicamente por sinterización de una mezcla de polvos finos en bruto que contiene CaCO<sub>3</sub>, yeso fosforado, cenizas volantes, bauxita, una escoria de alto horno y una arcilla, siendo las materias primas en primer lugar tamizadas y mezcladas. Después de una fase de calentamiento la mezcla de materias primas es sinterizada a continuación a aproximadamente 1.200°C en un horno eléctrico a lo largo de un período de tiempo de 4-8 horas. El clínquer obtenido tiene una composición mineralógica que contiene C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>S y C\$ en la relación 1:1:0,5.

Una misión del invento fue la puesta a disposición de un procedimiento para la producción de un clínquer reactivo hidráulicamente que tenga menos influencia negativa sobre el medio ambiente, pudiendo constituir los productos secundarios industriales una gran parte de la mezcla de polvos finos en bruto y poniendo en libertad la producción menos cantidad de CO<sub>2</sub>.

Se encontró por fin de modo sorprendente que la fase  $C_5S_2$  (ternesita, también designada como sulfoespurrita) constituye un componente reactivo significativamente en cementos de aluminatos especiales. En la bibliografía, (véase p.ej. "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From  $Al_2O_3$ -Rich By-products from Aluminium Manufacture" [síntesis de cementos de sulfoaluminatos de calcio a partir de subproductos ricos en  $Al_2O_3$ , procedentes de la producción de aluminio], Milena Marroccoli y colaboradores, The second international conference on sustainable construction materials and technologies [La segunda conferencia internacional acerca de materiales de construcción y tecnologías sostenibles] 2010, "Synthesis of Special Cements from Mixtures Containing Fluidized Bed Combustion Waste, Calcium Carbonate and Various Sources of Alumina" [Síntesis de cementos especiales a partir de unas mezclas que contienen un residuo de combustión en lecho fluidizado, carbonato de calcio y diversas fuentes de alúmina], Belz y colaboradores, 28th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute [28º Congreso de la sección italiana del Instituto de combustión] 2005, "Fluidized Bed Combustion Waste as a Raw Mix Component for the Manufacture of Calcium Sulphoaluminate Cements" [Un residuo de combustión en lecho fluidizado como una mezcla de componentes en bruto para la producción de cementos de sulfoaluminato en bruto], Belz G y colaboradores 29th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute [29º Congreso de la sección italiana del Instituto de combustión], 2006 y "The Fabrication of Value Added Cement Products from Circulating Fluidized Bed Combustion Ash" [La fabricación de productos de cemento con valor añadido a partir de cenizas de combustión en lecho fluidizado circulante], Jewell R.B y colaboradores, World of Coal Ash [El mundo de las cenizas de carbón] (WOCA) Covington, Kentucky, EE.UU., 2007) se describe la fase  $C_5S_2$  como poco reactiva o respectivamente inerte e indeseable. Por lo demás, se muestran regularmente unos métodos para evitar esta "fase indeseable". Sorprendentemente se ha mostrado en el caso de nuestros ensayos, que una significativa cantidad de esta fase  $C_5S_2$  ya reacciona en el transcurso de los primeros días de la hidratación e influye significativamente sobre la composición de fases de las muestras hidratadas.

La misión antes mencionada se resuelve por lo tanto mediante la producción de un clínquer de sulfoaluminato de calcio con la fase reactiva  $C_5S_2$  como un componente principal, en cuyo caso mediante la optimización de la sinterización de la composición de polvos finos en bruto, en dependencia de las materias primas escogidas y de la composición de la mezcla de polvos finos en bruto se forma esta fase en mayores cantidades. La mezcla de polvos finos en bruto es calcinada a por lo menos  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ , de manera preferida en el intervalo de  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1.350\text{ }^\circ\text{C}$  y de manera todavía más grandemente preferida a  $1.250\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ , con el fin de descomponer de nuevo a las fases indeseadas presentes / que se forman, tales como por ejemplo las procedentes del grupo de la melilita y/o con el fin de convertir fases de alta temperatura cristalinas de diferentes materias primas, tales como por ejemplo melilita, mullita, piroxeno / clinopiroxeno, espinela, etc., en las deseadas fases reactivas del clínquer. Una etapa especial que se desvía importantemente del actual estado de la técnica es el atemperamiento deliberado subsiguiente mediante regulación de la temperatura durante un enfriamiento en el recinto del horno así como en el respectivo sistema de enfriadores. Mediante la regulación deliberada de las temperaturas en el proceso de enfriamiento el clínquer especial calcinado pasa por un intervalo de tiempo, que es suficiente para formar los clínquer de acuerdo con el invento durante el enfriamiento, pasa por un intervalo de temperaturas de  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  hasta un límite inferior de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , preferiblemente un intervalo de  $1.150$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , y tan solo a continuación es enfriado rápidamente. Por lo demás, se ha mostrado que diferentes fases de aluminatos y ferratos así como vestigios y las fases de altas temperaturas cristalinas de las materias primas, tales como por ejemplo, pero no exclusivamente,  $C_4AF$ ,  $C_2F$ ,  $CF$ ,  $C_3A$ ,  $CA$ ,  $CA_2$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $A_3S_2$ ,  $C_2AS$ , etc., durante el proceso de enfriamiento regulado al realizar el atemperamiento, reaccionan con el  $C$  presente y conducen al aumento de las deseadas fases reactivas  $C_5S_2$  y  $C_4A_3$  /  $C_4(A_xF_{1-x})_3$ , con x de 0,1 a 1, de manera preferida de 0,95 a 0,8.

Por lo demás se muestran posibilidades de utilización para productos secundarios industriales, lo cual tiene las siguientes ventajas:

- (1) la evitación de vertederos / material de escombrera
- (2) la utilización económica / ecológica de estos materiales,
- (3) la fijación / destrucción de posibles materiales contaminantes dañinos.

El documento EP 1 171 398 B1 describe la producción de un clínquer especial en un intervalo de temperaturas de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  hasta como máximo  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ , con un deseado contenido de  $C_5S_2$  (Cristal Z) de 5 % - 75 %. Sin embargo, de acuerdo con ese documento, el clínquer especial producido no muestra ningún comportamiento a modo de cemento y debe de ser mezclado con un cemento hidráulico reactivo o con un cemento del tipo Portland, con el fin de conseguir propiedades físicas deseadas, tales como por ejemplo una hidratación temprana y altas resistencias tempranas. La producción exige un intervalo limitado de temperaturas de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  hasta como máximo  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  así como unas materias primas seleccionadas, a saber piedra caliza, bauxitas, arcillas ricas en aluminio, portadores de sulfato (anhidrita, yeso y yeso fosforado) y fluoruro de calcio o respectivamente materias primas con alto contenido de flúor, con el fin de obtener la deseada fase reactiva Cristal Y. Por un experto en la especialidad es conocido que la fluorita, la bauxita y las arcillas ricas en aluminio son muy caras como materias primas así como están disponibles solamente de una manera limitada localmente.

Unas materias primas alternativas, tales como por ejemplo unos productos secundarios industriales, que se utilizan como componentes de la mezcla de polvos finos en bruto del clínquer reactivo hidráulicamente conforme al invento, no se pueden deducir del documento EP 1 171 398 B1. Asimismo es conocido por un experto en la especialidad que

5 unas fases cristalinas de altas temperaturas, que típicamente pueden aparecer en productos secundarios industriales, por ejemplo, pero no exclusivamente, en cenizas y escorias, tales como por ejemplo, pero no exclusivamente, representantes de los grupos de la melilita y/o de la mullita, se forman en un intervalo de temperaturas de 900 °C hasta 1.200 °C y allí usualmente no se convierten o respectivamente sólo se convierten con mucha lentitud y/o se convierten sólo parcialmente en fases deseadas del clínquer objetivo.

10 Al contrario que en las manifestaciones hechas en el documento EP 1 171 398 B1, a una temperatura hasta de 1.200 °C solamente mediando utilización de unas materias primas especiales (piedra caliza, bauxita y recursos que contienen sulfatos) y también solamente en una pequeña cantidad se puede formar ye'elimita. La reactividad del clínquer conforme al invento exige la presencia de suficientes cantidades de ternesita y ye'elimita; con ello se explica la falta de reactividad del clínquer obtenido según el documento EP 1 171 398 B1. Con el fin de producir las necesarias / deseadas cantidades de esta fase, se debe de prolongar manifiestamente de modo correspondiente a 1.200 °C la duración de permanencia en la zona caliente. La temperatura óptima de formación del  $C_4A_3S$  está situada sin embargo en  $\sim 1.250^\circ\text{C}$ .

15 Otra desventaja del intervalo de temperaturas de calcinación, que se menciona en el referido documento EP 1 171 398 B1, consiste en la presencia / la formación de fases de alta temperatura cristalinas tales por ejemplo la  $C_2AS$ . Esta fase puede presentarse casi inalterada y estable durante un período de tiempo relativamente largo a una temperatura máxima de 1.200°C, con lo que se fija indeseadamente una proporción significativa del aluminio. A unas temperaturas por encima de 1.250°C, tales fases indeseadas se convierten / se transforman por regla general más rápidamente. De esta manera se aumenta significativamente el valor económico y ecológico / la utilidad de diversas materias primas.

El presente invento describe por el contrario diversas materias primas, un procedimiento de producción especial y la composición de un clínquer hidráulicamente reactivo, alternativo, que se diferencia manifiestamente del estado de la técnica.

25 Para la producción conforme al invento del clínquer se pueden utilizar como material en bruto un gran número de materiales naturales, pero también industriales, tales como por ejemplo, pero no exclusivamente, piedra caliza, bauxita, arcilla / roca arcillosa, basaltos, perioditas, dunitas, ignimbritas, carbonatitas, cenizas / escorias / arenas metalúrgicas de calidades altas y bajas (mineralogía / contenido de vidrio, reactividad, etc.), diversos materiales de escombrera, lodos rojos y pardos, portadores naturales de sulfato, lodos de desulfuración, yeso fosforado, etc. Resultan asimismo particularmente las sustancias y los grupos de sustancias no mencionadas expresamente en el campo de protección, que cumplen los requisitos mínimos químicos como materias primas potenciales.

35 Al contrario que el clínquer especial que se describe en el documento EP 1 171 398 B1 el clínquer producido conforme al invento, molido hasta una finura de cemento usual, es altamente reactivo hidráulicamente (p.ej. tiene una alta influencia del calor, una consolidación acompañada con la formación de  $AF_1$ ,  $AF_m$ ,  $C_2ASH_8$ ,  $C-(A)-S-H$ , etc...), y muestra, también sin la adición de otros componentes hidráulicamente reactivos, un inequívoco comportamiento a modo de cemento. Sin embargo, es posible tal adición.

La metodología de la producción del clínquer se desvía asimismo significativamente y para la producción del agente aglutinante conforme al invento no se necesita ninguna adicional fuente de flúor, sin que se pudiera excluir imperativamente la exclusión de una tal fuente. El presente invento constituye por consiguiente una significativa ampliación de los productos secundarios industriales útiles y las sustancias residuales.

40 En el caso de unas primeras investigaciones se pudieron producir diferentes clínquer, que contienen la fase  $C_5S_2$  en cantidades variables, a partir de piedras calizas, una arcilla, una arena metalúrgica / unas escorias troceadas y cenizas volantes (W & V) de diferentes calidades. Por lo demás, se ha mostrado que, por una parte, las fases cristalinas en piedras calizas (p.ej. diópsido, etc.) y en escorias así como en cenizas (p.ej., mullita, gehlenita, Åckermanita, augita, etc.) son transformadas, durante el proceso de calcinación a unas temperaturas de por encima de 1.200 °C y hasta de 1.350 °C en unas nuevas fases, (p.ej.  $C_4(A^*F_{1-x})_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$ , etc) y, por otra parte, que la composición mineralógica de la mezcla de polvos finos en bruto así como los parámetros de calcinación y enfriamiento ejercen una significativa influencia sobre la composición y reactividad de los clínquer.

50 El problema planteado por la anterior misión se resolvió también utilizando materiales de diferentes calidades como materias primas para la producción de un clínquer de ternesita-belita-sulfoaluminato (ferrita) de calcio conforme al invento ( $TBC(A)(F)$ ), así como por medio de un procedimiento para su producción con específicos parámetros de calcinación y enfriamiento.

La producción deliberada de un clínquer de sulfoaluminato de calcio con  $C_5S_2$  como componente hidráulicamente reactivo así como un deliberado proceso de enfriamiento para la formación y/o estabilización de fases específicas tal como se describe en este invento, no se pueden deducir del estado de la técnica.

Para los clínquer conformes al invento se pueden utilizar unas materias primas que contienen  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\pm\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SO}_3$  como componentes principales. Una ventaja es la posibilidad de la utilización de productos secundarios industriales como por lo menos un componente principal de la mezcla de polvos finos en bruto. Se prefieren sobre todo:

- 5 1) Productos secundarios industriales en particular de baja calidad (cenizas, escorias, etc....);
- 2) Materiales que pueden reemplazar por lo menos parcialmente a la piedra caliza como fuente principal de  $\text{CaO}$ ;
- 3) Materiales que pueden reemplazar por lo menos parcialmente a la bauxita como fuente de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ;
- 4)  $\text{SO}_3$  procedente de procesos industriales,
- 5) Rocas / vidrios de roca naturales.

- 10 Unos materiales, tales como p.ej. productos secundarios industriales, que se utilizan como una fuente principal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deben tener un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por lo menos de 5 % en peso, de manera preferida de  $\geq 10$  % en peso y de manera todavía más grandemente preferida de  $\geq 15$  % en peso. Siempre y cuando que en lo sucesivo se trate de materiales de baja calidad, por este concepto están abarcados materiales de cualquier origen, que cumplan el requisito en cuanto al contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las escorias troceadas y las cenizas W son especialmente preferidas
- 15 actualmente a causa de su disponibilidad.

- Las materias primas para la producción del clínquer de ternesita-belita-sulfoaluminato (ferrita) de calcio (TBC\$(A/F)) conforme al invento son molidas de una manera en sí conocida a unas finuras usuales. Son especialmente bien apropiadas unas finuras de 1.500 a 10.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  según Blaine, preferiblemente de 2.000 a 4.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . La finura de molienda se orienta en primer término al tipo y a la composición de la materia prima empleada, al proceso de calcinación (la temperatura, la duración de permanencia en la zona de sinterización, etc.) así como a las pretendidas
- 20 propiedades del agente aglutinante y a las posibilidades técnicas que se encuentran a disposición.

En el caso de los materiales utilizables se puede tratar de productos naturales y/o de productos secundarios industriales. Éstos pueden, pero no deben, ser tratados previamente.

- El clínquer producido conforme al invento puede ser ajustado en sus propiedades y en su composición mediante la composición del polvo fino en bruto, los contenidos de correctivos, las condiciones de calcinación y la regulación del atemperamiento / enfriamiento previo de tal manera que aparezcan de manera multiplicada la  $\text{C}_5\text{S}_2$ , y en lugar de de la  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , unas modificaciones reactivas de  $\text{C}_2\text{S}$  tales como por ejemplo unas modificaciones  $\alpha$ . La mezcla de polvos finos en bruto debe pasar por una temperatura de más que  $1.200^\circ\text{C}$ ; de manera tal que las eventuales fases de alta temperatura cristalinas indeseadas (p.ej. la  $\text{C}_2\text{AS}$ ) sean convertidas en fases deseadas del clínquer objetivo y se forme una cantidad suficiente de  $\text{C}_4(\text{A}_x\text{Fe}_{1-x})_3$ . Sin embargo, va acompañada con esto una esencial desventaja. La deseada fase  $\text{C}_5\text{S}_2$  no es estable a partir de una temperatura por encima de  $\pm 1.180^\circ\text{C}$ , y se descompone en  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}$ . De acuerdo con el invento, por lo tanto, la sinterización a una temperatura por encima de  $1.200^\circ\text{C}$  se combina con un enfriamiento deliberado, decelerado en comparación con el período de tiempo usual del clínquer, por encima de un intervalo de  $1.200^\circ\text{C}$  hasta  $750^\circ\text{C}$ , de manera preferida de  $1.150^\circ\text{C}$  hasta  $850^\circ\text{C}$  y de manera todavía más grandemente preferida de  $1.150^\circ\text{C}$  hasta  $1.080^\circ\text{C}$ , con el fin de formar deliberadamente  $\text{C}_5\text{S}_2$  junto a la fase  $\text{C}_4(\text{A}_x\text{Fe}_{1-x})_3$ . Sorprendentemente se ha mostrado una ventaja adicional de este procedimiento de atemperamiento. Si la fase  $\text{C}_4(\text{A}_x\text{Fe}_{1-x})_3$  (formada a por lo menos por encima de  $1.200^\circ\text{C}$ ) pasa deliberadamente un intervalo de  $1.150^\circ\text{C}$  hasta  $1.050^\circ\text{C}$ , ésta mediante el consumo / la transformación de por ejemplo  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}$  se hace conmensurablemente más rica en hierro y su cantidad aumenta algo. Una comprobación de esto es la disminución
- 25 cuantitativa de fases ricas en hierro (p.ej.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ ), el aumento de la fase  $\text{C}_4\text{A}_3$  o respectivamente  $\text{C}_4(\text{A}_x\text{Fe}_{1-x})_3$ , así como el aumento de las intensidades de pico y del parámetro de retículo  $c$  ( $\text{\AA}$ ) [sistema cristalino: ortorrómbico] desde 9,1610 [número de PDF: 01-085-2210, hexaaluminato sulfato tetracálcico (VI) -  $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$ , Código de la Colección ICSD: 080361, Calculado a partir de ICSD usando POWD-12++, (1997), Estructura: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)] pasando
- 30 por 9,1784 [número de PDF: 00-051-0162, sulfato óxido de hierro aluminio calcio -  $\text{Ca}_4(\text{Al}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$ , Código de la Colección ICSD: - referencia primaria: Schmidt, R., Pöllmann, H., Martin-Luther-Univ., Halle, Alemania., Subvención de ayuda ICDD (1999)] hasta unos valores de por encima de 9,2000. El examen acerca de una eventual formación de cristales mixtos puede ser determinado asimismo mediante la determinación de los factores de ocupación en el caso de una adaptación de Rietveld mediante ocupaciones deficitarias o mixtas de posiciones individuales de átomos. Otro indicador puramente cualitativo es la modificación del color de los clínquer que en parte es manifiesta. De esta manera se modifica el color de los clínquer, que habían pasado por el procedimiento dos etapas conforme al invento, desde un color castaño / pardo ocre pasando por pardo verdoso hasta llegar a un tono gris claro.
- 35
- 40
- 45
- 50

- El procedimiento conforme al invento para la producción de un clínquer hidráulicamente reactivo por sinterización de una mezcla de polvos finos en bruto, que contiene fuentes de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , comprende en primer lugar como primera etapa una conversión química o respectivamente sinterización de la mezcla de polvos finos en bruto en un intervalo de temperaturas de  $> 1.200^\circ\text{C}$  hasta  $1.350^\circ\text{C}$ , de manera preferida de  $1.250$  hasta  $1.300^\circ\text{C}$ , durante un período de tiempo, que es suficiente como para obtener un producto intermedio de clínquer. Típicamente el período de tiempo es de 10 min hasta 240 min, de manera preferida de 30 min hasta 90 min. El producto intermedio de clínquer es atemperado luego en un intervalo de temperaturas de  $1.200^\circ\text{C}$  hasta un límite inferior de
- 55
- 60

750 °C, de manera preferida en un intervalo de temperaturas de 1.150 hasta 850 °C, durante un período de tiempo que es suficiente como para obtener la cantidad deseada de  $C_5S_2$ , así como para convertir una cierta cantidad de fases de aluminato y ferrato y restos de las fases de alta temperatura cristalinas de las materias primas con  $C$  presente, en  $C_4(A_xF_{1-x})_3$  adicional con  $x$  de 0,1 a 1, de manera preferida de 0,95 a 0,8, y en  $C_5S_2$ . El clínquer debería pasar por el intervalo de temperaturas entre 1.200°C y 1.050°C durante un periodo de tiempo de 10 min hasta 180 min, de manera preferida de 25 min hasta 120 min y de manera todavía más grandemente preferida de 30 min hasta 60 min. El clínquer puede pasar durante el enfriamiento el intervalo de 1.050°C hasta 750°C, de manera preferida de 1.050°C hasta 850°C durante un período de tiempo de 5 min hasta 120 min, de manera preferida de 10 min hasta 60 min. Finalmente, el clínquer es enfriado rápidamente de una manera en sí conocida, de modo tal que se pueden impedir otras transformaciones de fases.

Se obtienen de esta manera, de acuerdo con el invento, los clínquer con los componentes principales  $C_4(A_xF_{1-x})_3$ ,  $(\alpha; \beta) C_2S$  y  $C_5S_2$ ; en las siguientes proporciones

- $C_5S_2$  de 5 a 75 % en peso, de manera preferida de 10 a 60 % en peso y de manera todavía más grandemente preferida de 20 a 40 % en peso
- $C_2S$  de 1 a 80 % en peso, de manera preferida de 5 a 70, todavía más grandemente preferida de 10 a 65 % en peso y de manera sumamente preferida de 20 a 50 % en peso
- $C_4(A_xF_{1-x})_3$  de 5 a 70 % en peso, de manera preferida de 10 a 60 % en peso y de manera todavía más grandemente preferida de 20 a 45 % en peso
- fases secundarias de 0 a 30 % en peso, de manera preferida de 5 a 25 % en peso y de manera todavía más grandemente preferida de 10 a 20 % en peso.

La indicación  $(\alpha, \beta) C_2S$  significa que se puede tratar de polimorfos de  $C_2S$  y sus mezclas, siendo preferidas los polimorfos  $\alpha$  reactivos (p.ej.  $\alpha$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\alpha'_H$ ). En el caso de la fase  $C_4(A_xF_{1-x})_3$ ,  $x$  está situado en el intervalo de 0,1 a 1, de manera preferida en el intervalo de 0,95 a 0,8.

Preferiblemente, las relaciones ponderales de las fases más importantes del clínquer conforme al invento están situadas en los siguientes intervalos

- de  $C_4(A_xF_{1-x})_3$  a  $(\alpha; \beta)C_2S = 1:16 - 70:1$ , de manera preferida 1:8 - 8:1 y de manera especialmente preferida 1:5 - 5:1
- de  $C_4(A_xF_{1-x})_3$  a  $C_5S_2 = 1:15 - 14:1$ , de manera preferida 1:8-8:1 y de manera especialmente preferida 1:5- 5:1
- de  $C_5S_2$  a  $(\alpha; \beta)C_2S = 1:15 - 70:1$ , de manera preferida 1:8-10:1 y de manera especialmente preferida 1:4- 5:1
- de  $C_4(A_xF_{1-x})_3$  a  $(\alpha; \beta)C_2S + C_5S_2 = 1:16 - 10:1$ , de manera preferida 1:8 - 8:1 y de manera especialmente preferida 1:4- 4:1

El clínquer obtenido de acuerdo con el invento es luego transformado ulteriormente, de una manera análoga a la de los clínquer conocidos, en un cemento o en unas mezclas de agentes aglutinantes.

Para la mezcla de polvos finos en bruto se escogen unas materias primas naturales, tales como piedra caliza, bauxita, arcilla / roca arcillosa, basalto, kimberlita, ignimbrita, carbonatita, anhidrita, yeso etc. y/o unos productos secundarios y materiales residuales industriales, tales como unos materiales de escombrera y de vertedero, cenizas y escorias de calidad tanto alta como también baja, materiales residuales cerámicos, lodos de desulfuración y/o yesos fosforados como fuentes de  $CaO$ ,  $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ ,  $SiO_2$  y  $SO_3$ . La denominación  $Al_2O_3(Fe_2O_3)$  significa, al igual que en el dato  $C_4(A_xF_{1-x})_3$ , con  $x$  de 0,1 a 1, de manera preferida de 0,95 a 0,8 para la fase de clínquer, que el aluminio es reemplazable parcialmente por el hierro. Típicamente el aluminio se presenta principalmente con pequeñas adiciones de hierro, pero también se encuentra dentro del marco del invento emplear considerables cantidades de hierro hasta llegar a un contenido predominante de hierro.

Como fuente de  $Al_2O_3(Fe_2O_3)$  se han acreditado una bauxita, una arcilla y/o unos productos secundarios y materiales residuales industriales con un contenido de  $Al_2O_3$  de por lo menos 5 % en peso, de manera preferida de  $\geq 10$  % en peso y de manera especialmente preferida de  $\geq 15$  % en peso.

Unas materias primas escogidas tales, como por ejemplo, pero no exclusivamente, cenizas, se han manifestado sorprendentemente como especialmente apropiadas. Ellas mostraron en promedio un contenido elevado de fosfato de  $> 1,0$  % en peso y condujeron también en el caso de un período de tiempo de permanencia relativamente corto en un intervalo de temperaturas de  $< 1.200^\circ C$  hasta  $850^\circ C$ , a una formación de una cantidad significativa de  $C_5S_2$  muy reactivo.

Las fases secundarias, p.ej. silicatos de calcio, sulfatos, aluminatos de calcio, espinelas, representantes del grupo de la melilita, periclasa, cal libre, cuarzo y/o una fase vítrea, están presentes de manera preferida en una proporción de 0,1 % en peso a 30 % en peso, de manera preferida de 5 % en peso a 20 % en peso y de manera especialmente preferida de 10 % en peso a 15,5 % en peso. El tipo y la cantidad de la una o las varias fases secundarias en relación con los componentes principales se puede regular mediante las relaciones ponderales de  $CaO/Al_2O_3(\pm Fe_2O_3)$ ,  $CaO/SiO_2$  y la proporción del portador de sulfatos en la mezcla de polvos finos en bruto. Una preferida fase secundaria es  $C_2A_yF_{1-y}$ , con  $y$  de 0,2 a 0,8, de manera preferida de 0,4 a 0,6, especialmente en la

forma  $C_4AF$ , que se presenta de manera preferida en una proporción de 3 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 25 % en peso y de manera sumamente preferida de 10 a 20 % en peso.

Los contenidos de los óxidos principales del clínquer comprenden de manera preferida los siguientes intervalos:

- |   |   |
|---|---|
| 5 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>CaO</math> de 35 a 65 % en peso</li> <li>• <math>Al_2O_3(Fe_2O_3)</math> de 7 a 45 % en peso</li> <li>• <math>SiO_2</math> de 5 a 28 % en peso</li> <li>• <math>SO_3</math> de 5 a 20 % en peso</li> </ul> |
|---|---|

Es ventajoso que el clínquer conforme al invento tenga un contenido de periclase de  $> 2$  % en peso. Además de ello, el clínquer puede contener uno o varios elementos secundarios y/o sus compuestos tomados del grupo de los metales alcalinos y alcalino-térreos y/o de los metales de transición y/o de otros metales y/o de los semimetales y de los no metales en una proporción de hasta 20 % en peso, de manera preferida de  $\leq 15$  % en peso y de manera especialmente preferida de  $\leq 10$  % en peso.

Se ha mostrado que unos productos secundarios industriales y polvos finos de proceso son bien apropiados como correctivo para el ajuste de la mezcla de polvos finos en bruto.

15 El clínquer se muele para la producción de un cemento o respectivamente de unas mezclas de agentes aglutinantes de una manera de por sí conocida con o sin portadores de sulfato, hasta unas usuales finuras de cemento (según Blaine) de 2.000 a 10.000  $cm^2/g$ , de manera preferida de 3.000 a 6.000  $cm^2/g$  y de manera especialmente preferida de 4.000 a 5.000  $cm^2/g$ . Como portadores de sulfato son apropiados especialmente sulfatos de metales alcalinos y/o de metales alcalino-térreos en forma de yeso y/o de semihidrato y/o de anhidrita.

20 El clínquer molido se puede combinar con otro material o con unas mezclas de otros materiales, tal como por ejemplo, pero no exclusivamente, con un cemento Portland, unos agentes aglutinantes geopoliméricos, un cemento de aluminato de calcio, unas puzolanas artificiales y naturales/unos materiales latentemente hidráulicos, polvos finos de piedra caliza etc., o con varios de ellos para dar una mezcla de agentes aglutinantes. Esto, sin embargo, al contrario que en el documento EP 1 171 398 B1, no es necesario para conseguir una reactividad hidráulica útil, más bien el clínquer molido para dar un cemento muestra a solas la reactividad hidráulica deseada.

30 El cemento forma, en presencia de agua, unas fases  $AF_t$  y  $AF_m$  así como  $Al(OH)_3$ . La disolución progresiva de la fase  $C_5S_2$  pone a disposición por una parte una cantidad adicional de sulfato, lo cual a su vez estabiliza a la  $AF_t$  y evita/disminuye una posible transformación en  $AF_m$ , por otra parte se pone en libertad una forma reactiva de  $C_2S$ , la cual sin embargo no puede reaccionar también con el  $Al(OH)_3$  disponible y puede formar  $C_2AS \bullet 8 H_2O$  (estrálingita) así como (N,C)-(A)-S-H. La estabilización de  $AF_t$  así como el consumo de  $Al(OH)_3$  así como la disminución de la porosidad mediante la formación de  $C_2AS \bullet 8 H_2O$  y (N,C)-(A)-S-H del cemento conforme al invento, conducen a una manifiesta mejoría de la durabilidad por ejemplo, pero no exclusivamente, por medio de la disminución de la porosidad total y/o del espacio de poros unido y de la estabilidad frente a un posible ataque con sulfatos.

35 En el caso de la elaboración del cemento conforme al invento o respectivamente de un agente aglutinante que lo contiene, es apropiado un valor de agua / agente aglutinante de 0,2 a 2, de manera preferida de 0,4 a 0,8 y de manera especialmente preferida de 0,5 a 0,72.

40 El cemento o respectivamente la mezcla de agentes aglutinantes obtenida a partir de éste puede contener uno o varios agentes aditivos. De manera preferida, él / ella contiene uno o varios aceleradores del fraguado y/o del endurecimiento, escogidos preferiblemente entre sales e hidróxidos de litio, otras sales e hidróxidos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos, un cemento Portland y un cemento de aluminato de calcio. Es preferido adicionalmente que estén contenidos unos agentes licuadores del hormigón y/o agentes de fluidez, preferiblemente sobre la base de lignina-sulfonatos, un condensado sulfonado de naftaleno-, melamina- o fenol-formaldehído, o sobre la base de mezclas de ácido acrílico y acrilamida o unos policarboxilato-éteres o sobre la base de unos policondensados fosfatados.

45 El cemento o respectivamente una mezcla de agentes aglutinantes obtenida a partir de éste, se adecua sobresalientemente para la solidificación de sitios contaminados. En este caso es preferido un contenido de sustancias aditivas eficaces por adsorción, p.ej. zeolitas y/o resinas intercambiadoras de iones. En el caso de la inmovilización de metales pesados en agentes aglutinantes inorgánicos puede ser ventajoso un alto valor del pH, que favorece la formación de hidróxidos difícilmente solubles. Esto puede ser realizado por ejemplo, pero no exclusivamente, mediante una mezcladura del clínquer conforme al invento con un cemento Portland en un agente aglutinante.

Otra ventaja del cemento conforme al invento o respectivamente de la mezcla de agentes aglutinantes obtenida a partir de éste es la formación de diferentes fases en el contexto de la hidratación (p.ej. etringita  $[AF_t]$ , monofases  $[AF_m]$ , hidroxisales de metal-metal  $[LDH]$ , etc..) que incorporan en su estructura diferentes metales pesados así



como diferentes materiales contaminantes dañinos (por ejemplo, cloruros etc.) y por consiguiente pueden fijarlos permanentemente.

5 El invento debe ser explicado con ayuda de los siguientes Ejemplos, pero sin estar limitado a las formas de realización descritas especialmente. Siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta, o que se establezca imperativamente otra cosa distinta a partir del contexto, los datos porcentuales se refieren al peso, y en caso de duda al peso total de la mezcla.

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

Ejemplos

15 En la Tabla 3, las materias primas utilizadas, con las que se llevaron a cabo los ejemplos descritos a continuación, son caracterizadas con ayuda de sus componentes oxidicos principales y de su finura de molienda. Se indica asimismo la pérdida de peso después de un atemperamiento a 1.050 °C. La Tabla 4 muestra la composición de fases mineralógicas de los productos secundarios industriales utilizados.

Todos los clínker fueron sinterizados durante 1 h a 1.250 °C y enfriados como comparación o bien directamente hasta la temperatura ambiente, o pasaron, de acuerdo con el invento, en el horno por un definido programa de enfriamiento para el atemperamiento y tan solo a continuación fueron enfriados hasta llegar a la temperatura ambiente.

20 Tabla 3: Composición elemental de las materias primas utilizadas (RFA)

Materia prima		Piedra caliza	Escorias				Cenizas			Portadores de sulfato	Corr. de Al.	Metacaolín
Muestra		K1	S1	S2	S3	FA1	FA2	FA 3	MicroA	Al(OH) <sub>3</sub>	MK	
RFA	Unidad											
GV 1.050 °C	%	43,09	0,00	0,00	1,15	3,48	0,82	2,79	4,64	34,64	1,91	
SiO <sub>2</sub>	%	1,53	36,82	43,42	35,46	35,70	28,50	47,30	4,17	0,00	48,00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,35	11,72	11,40	12,99	21,8	12,5	27,70	1,36	65,36	41,60	
TiO <sub>2</sub>	%	0,03	0,88	0,64	0,70	1,21	1,05	1,38	0,04	0,00		
MnO	%	0,01	0,37	1,05	0,62	0,03	0,18	0,06	0,00	0,00		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,19	0,52	1,43	0,26	6,22	5,18	6,29	0,37	0,00	1,80	
CaO	%	54,50	38,61	37,36	37,81	25,80	37,4	7,84	37,40	0,00	5,70	
MgO	%	0,22	7,75	2,62	7,74	1,34	4,81	2,31	1,82	0,00	0,10	
K <sub>2</sub> O	%	0,04	0,44	0,36	0,74	0,13	0,28	1,46	0,28	0,00	0,95	
Na <sub>2</sub> O	%	0,00	0,18	0,38	0,75	0,07	0,07	0,59	0,06	0,00		
SO <sub>3</sub>	%	0,01	2,70	1,11	1,58	3,96	7,71	0,29	49,80	0,00		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,01	0,00	0,01	0,00	0,15	1,27	1,77	0	0,00		
Suma		<u>99,98</u>	<u>100,00</u>	<u>99,78</u>	<u>99,80</u>	<u>99,89</u>	<u>99,77</u>	<u>99,78</u>	<u>99,94</u>	<u>100,00</u>	<u>100,06</u>	
Amorfa	%	/	/	>95		48,0	38,0	58,9	/	/		
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	2,64	2,82	2,82	2,81	2,59	2,82	2,3			2,54	
Unidad de molienda según Blaine	cm <sup>2</sup> /g	3.350	4.700	3.710	3.900	6.380	4.380	4.270				

Tabla 4: Composición de fases mineralógicas de los productos secundarios industriales utilizados (QXRD según Rietveld)

Materia prima		Escorias			Cenizas		
Muestra		S1	S2	S3	FA1	FA2	FA3
Mineral	Unidad						
Calcita	% en peso			1,2	1,6		
Cuarzo	% en peso	0,5	0,25		7,5	11,5	9,8
Cristobalita	% en peso				1,2	0,4	
Cal libre	% en peso				2,4	9,3	0,9
Periclasa	% en peso					2,8	1,1
Anhidrita	% en peso				4,5	10,4	0,6
Feldespatos	% en peso				8,0		
Åkermanita	% en peso	56,0		18,3			
Gehlenita	% en peso	26,8		8,9	8,9	6,3	
Merwinita	% en peso		0,4	3,1		4,9	
Augita	% en peso	14,6					
Mullita	% en peso	0,8			3,6		25,1
Maghemita	% en peso		0,14		1,8	1,2	1,4
Hematita	% en peso				2,4	0,9	0,8
Rutilo	% en peso						0,3
Perowskita	% en peso				2,4		
Ye'elimita	% en peso				1,2	3,1	
C <sub>2</sub> S	% en peso				6,5	8,1	1,1
C <sub>4</sub> AF	% en peso					3,1	
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	% en peso	1,3					
Amorfa	% en peso	0,00	99,21	68,5	48,0	38,0	58,9

Ejemplo 1

5 La mezcla en bruto se componía de 44 % en peso de K1 + 25 % en peso de FA1 + portadores de sulfato y Al(OH)<sub>3</sub>. Una muestra (M1) fue enfriada directamente después de la sinterización, la segunda muestra (M1a), después de la sinterización, pasó para el atemperamiento por un programa de enfriamiento en el que la temperatura fue descendida a lo largo de ~45 min desde 1.200°C hasta 850°C y luego el clínquer fue enfriado rápidamente en presencia de aire.

Ejemplo 2

10 La mezcla en bruto se componía de 65 % en peso (80 % de K1 / 20 % de MK) + 5 % en peso de FA3 + portadores de sulfato y Al(OH)<sub>3</sub>. La muestra (M2) pasó después de la sinterización por el mismo programa de enfriamiento que M1a y luego fue enfriada.

Ejemplo 3

15 La mezcla en bruto se componía de 45 % en peso de K1 + 35 % en peso de S2 + portadores de sulfato y Al(OH)<sub>3</sub>. Una muestra (L1) fue enfriada directamente después de la sinterización, la segunda muestra (L1a) pasó después de la sinterización por el mismo programa de enfriamiento que M1a y luego fue enfriada, la tercera muestra (L1b) pasó después de la sinterización por un programa de enfriamiento en el que la temperatura fue descendida durante ~60 min desde 1.150°C hasta 1.100°C y luego el clínquer fue enfriado rápidamente en presencia de aire.

Ejemplo 4

20 La mezcla en bruto se componía de 37 % en peso de K1 + 54 % en peso de FA2 + portadores de sulfato y Al(OH)<sub>3</sub>. Una muestra (L2) fue enfriada directamente después de la sinterización, la segunda muestra (L2a) pasó después de la sinterización por el mismo programa de enfriamiento que L1b y luego fue enfriada.

**Ejemplo 5**

La mezcla en bruto se componía de 41 % en peso de K1 + 41 % en peso de S1 + portadores de sulfato y Al(OH)<sub>3</sub>. Una muestra (L3) fue enfriada directamente después de la sinterización, la segunda muestra (L3a) pasó después de la sinterización por el mismo programa de enfriamiento que M1a y luego fue enfriada

- 5 Los resultados de los análisis para los clínquer y las piedras de cemento, que se produjeron a partir de una mezcla de 85 % en peso del clínquer y 15 % en peso de anhidrita con un valor de agua/cemento de 0,7 se recopilan en la Tabla 5. En las Figuras 1 hasta 5 se representan las mediciones del flujo de calor para los cementos.

Tabla 5: Datos de QXRD (según Rietveld) de los clínquer así como de las piedras de cemento producidas a partir de ellos

Muestra	Clínquer					Piedra de cemento					
	C <sub>2</sub> S [% en peso]	C <sub>3</sub> (A,F) <sub>(1-x)S</sub> [% en peso]	C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> S [% en peso]	Agua combinada físicamente (40°C) [% en peso]	Agua combinada químicamente [% en peso]	C <sub>2</sub> S [% en peso]	C <sub>3</sub> (A,F) <sub>(1-x)S</sub> [% en peso]	C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> S [% en peso]	AFt [% en peso]	C <sub>2</sub> ASHe [% en peso]	amorfa [% en peso]
M1	45	39	1	14	30,8	20	-	-	35	2	39
M1a	42	42	5	12,8	31,8	14	-	-	26	5	51
M2	23	44	26	18,6	25,8	30	-	12	22	-	32
L1	59	21	2	24	21,4	34	-	-	27	-	24
L1a	58	22	2	23,4	22,6	34	-	-	31	-	24
L1b	46	22	19	23,6	22,1	27	-	7	29	-	26
L2	30	23	31	25,9	18,8	24	-	17	29	-	19
L2a	20	24	42	26,2	19,2	15	-	26	28	-	19
L3	63	22	1	24,6	19,6	46	-	1	30	-	6
L3a	55	23	12	24,9	19,0	40	-	4	29	-	11

10

**Ejemplo 6**

- 15 La mezcla en bruto se componía de 52,5 % en peso de CaCO<sub>3</sub> (Merck, p.a.) + 32,6 % en peso de FA2 + MicroA y Al(OH)<sub>3</sub>. Dos muestras (CSAB1250\_a y b) después de la sinterización a 1.250°C fueron enfriadas rápidamente en presencia de aire, otras dos muestras (CSAB1100\_a y b) después de la sinterización a 1.250°C, fueron enfriadas en el horno a 1.100°C y mantenidas durante 1 h a esta temperatura, a continuación fueron enfriadas con rapidez directamente en presencia de aire. En otras dos muestras (CSAB1100-S03\_a y b) se aumentó en cada caso el contenido de sulfato del polvo fino en bruto, a continuación estas muestras pasaron por el mismo programa de sinterización y enfriamiento que las CSAB1100\_a y b. La Tabla 6 indica los parámetros de retículo y las composiciones que se determinaron para los clínquer obtenidos. La Figura 6 representa la dependencia de los parámetros de retículo con respecto de la temperatura de síntesis o respectivamente del específico programa de enfriamiento así como del contenido de SO<sub>3</sub>.

25 Mediante la optimización de la relación de SO<sub>3</sub> / (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) así como el uso del procedimiento de producción especial se puede optimizar o respectivamente variar la composición del clínquer (véase la Tabla 6). La incorporación creciente de hierro, en la estructura de Ye'elimita, se correlaciona con el aumento de los parámetros de retículo. Asimismo en el contexto de la incorporación de hierro aparece crecientemente una modificación cúbica en lugar de la ortorrómbica.

30 En la Figura 7 se indica el flujo térmico de piedras de cemento a base de mezclas de 90 % del clínquer con 10 % de MicroA y del clínquer puro CSAB1100-S03\_b con un valor de W/Z (agua/cemento de 0,6. Los clínquer producidos correspondientemente al procedimiento de dos etapas conforme al invento o respectivamente con una composición mineralógica optimizada reaccionan/se hidratan inequívocamente en momentos más tempranos. Los ensayos han demostrado que esto va acompañado con una elevación significativa de la resistencia temprana.

Tabla 6:

Fases	Clinker					
	CSAB 1250_a	CSAB 1250_b	CSAB 1100_a	CSAB 1100_b	CSAB1100 SO3_a	CSAB1100 SO3_b
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ orto.	12,8	12,6	10,3	10,5	9,2	2,4
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ cub.	13,8	13,8	15,7	16,5	20,1	21,4
ΣC <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$	26,5	26,4	26,0	27,0	29,3	23,8
α-C <sub>2</sub> S	0,8	1,0	1,6	2,1	1,9	1,3
β-C <sub>2</sub> S	54,2	51,5	50,2	50,6	53,2	15,8
γ-C <sub>2</sub> S	3,8	5,8	5,1	5,0	0,0	0,0
ΣC <sub>2</sub> S	58,8	58,2	56,8	57,6	55,2	17,1
C <sub>5</sub> S <sub>2</sub> \$	0,0	0,0	0,8	0,8	5,2	49,7
C <sub>4</sub> AF	7,2	6,7	6,7	6,6	2,7	1,3
Minoritarias	7,5	8,7	9,6	8,0	7,7	8,3
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
SO <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) /	0,25	0,25	0,25	0,25	0,40	0,91
α C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ cub.	9,198	9,199	9,199	9,200	9,205	9,207
c C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> \$ orto.	9,149	9,150	9,150	9,150	9,174	9,182

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un clínquer reactivo hidráulicamente por sinterización de una mezcla de polvos finos en bruto, que contiene fuentes de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , caracterizado por que
- 5 la mezcla de polvos finos en bruto se sinteriza en un intervalo de temperaturas de  $> 1.200\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1.350\text{ }^\circ\text{C}$  a lo largo de un período de tiempo que es suficiente como para convertir a la mezcla de polvos finos en bruto en un producto intermedio de clínquer, típicamente durante 10 a 240 min;
- 10 el producto intermedio de clínquer se atempera en un intervalo de temperaturas de  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  hasta un límite inferior de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante un período de tiempo que es suficiente como para obtener la deseada cantidad de  $\text{C}_5\text{S}_2$  así como una cierta cantidad de fases de aluminato y ferrato y restos de las fases cristalinas de alta temperatura de las materias primas con  $\text{C}_5\text{S}_2$  presente, para dar  $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$  y  $\text{C}_5\text{S}_2$  adicionales, típicamente durante 15 a 300 min., y se enfrían los clínquer con los componentes principales  $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$ , ( $\alpha$ ;  $\beta$ )  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_5\text{S}_2$  en las siguientes proporciones
- 15
- $\text{C}_5\text{S}_2$  5 a 75 % en peso,
  - $\text{C}_2\text{S}$  1 a 80 % en peso,
  - $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$  5 a 70 % en peso,
  - fases secundarias 0 a 30 % en peso,
- siendo x un número de 0,1 a 1.
- 20
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que para la mezcla de polvos finos en bruto se escogen materias primas naturales tales como piedra caliza, bauxita, arcilla / roca arcillosa, basalto, kimberlita, ignimbrita, carbonatita, anhidrita, yeso, etc. y/o productos secundarios industriales tales como material de escombrera y de vertedero, cenizas y escorias tanto de calidad alta como también baja, materiales residuales cerámicos, lodos de desulfuración y/o yesos fosforados como fuentes de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SO}_3$ .
- 25
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que como fuente de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  se escoge bauxita, arcilla y/o productos secundarios industriales y materiales residuales industriales con un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  de por lo menos 5 % en peso, de manera preferida de  $\geq 10$  % en peso y de manera especialmente preferida de  $\geq 15$  % en peso.
- 30
4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que se regula el tipo y la cantidad de una o varias fases secundarias mediante las relaciones ponderales de  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  y la proporción del portador de sulfato en la mezcla de polvos finos en bruto, presentándose las fases secundarias, por ejemplo, los silicatos de calcio, sulfatos, aluminatos de calcio, las espinelas, representantes del grupo de la melilita, periclasa, cal libre, cuarzo y/o una fase vítrea en una proporción de 0,1 hasta 30 % en peso, de manera preferida de 5 hasta 20 % en peso y de manera especialmente preferida de
- 35 10 hasta 15 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que el clínquer reactivo hidráulicamente contiene uno o varios elementos secundarios y/o sus compuestos tomados del conjunto de los metales alcalinos y alcalino-térreos y/o de los metales de transición y/o de otros metales y/o de los semimetales y/o de los no metales en una proporción de hasta 20 % en peso, de manera preferida de  $\leq 15$  % en peso y de manera especialmente preferida de  $\leq 10$  % en peso.
- 40
6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que se utilizan productos secundarios industriales y polvos finos de proceso como correctivo para el ajuste de la mezcla de polvos finos en bruto.
- 45
7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que la mezcla de polvos finos en bruto es molida a unas finuras (según Blaine) de 1.500 a 10.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , de manera preferida de 2.000 bis 4.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .
- 50
8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que la composición de polvos finos en bruto, los contenidos de correctivos, las condiciones de calcinación y la regulación del atemperamiento se escogen de manera tal que aparecen de manera multiplicada  $\text{C}_5\text{S}_2$  y, en lugar de  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , unas modificaciones reactivas de  $\text{C}_2\text{S}$ , tales como por ejemplo modificaciones  $\alpha$ .
9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que el clínquer se muele con o sin portadores de sulfato, en forma de sulfatos de metales alcalino y/o alcalino-térreos, de manera preferida en forma de yeso y/o semihidrato y/o anhidrita, a unas finuras (según Blaine) de 2.000 a 10.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , de manera preferida de 3.000 a 6.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  y de manera especialmente preferida de 4.000 a 5.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Figura 1a: Flujo de calor de las piedras de cemento M1 y M2

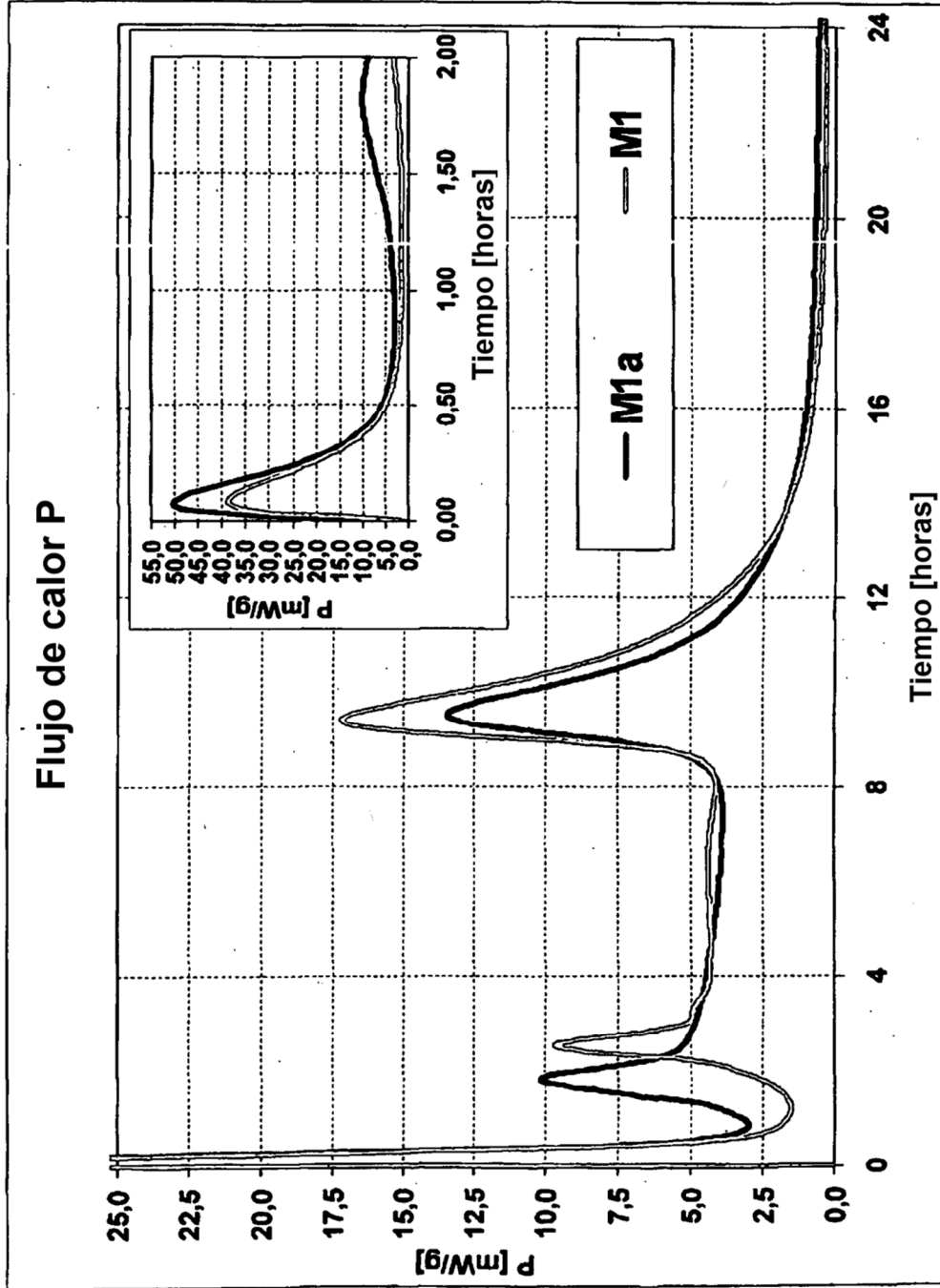


Figura 1b: Flujo de calor acumulado de las piedras de cemento M1 y M1a

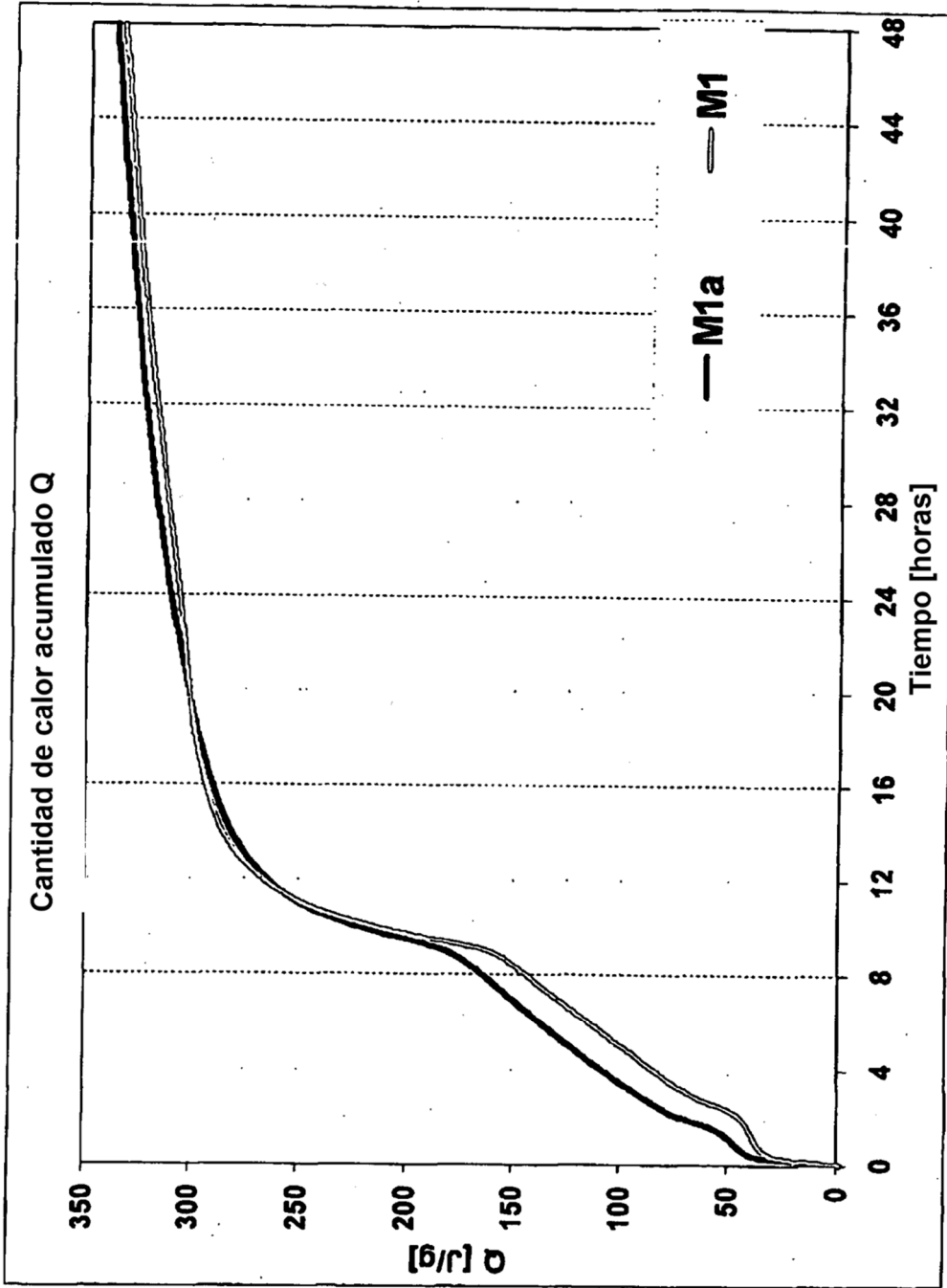


Figura 2a: Flujo de calor de la piedra de cemento M2

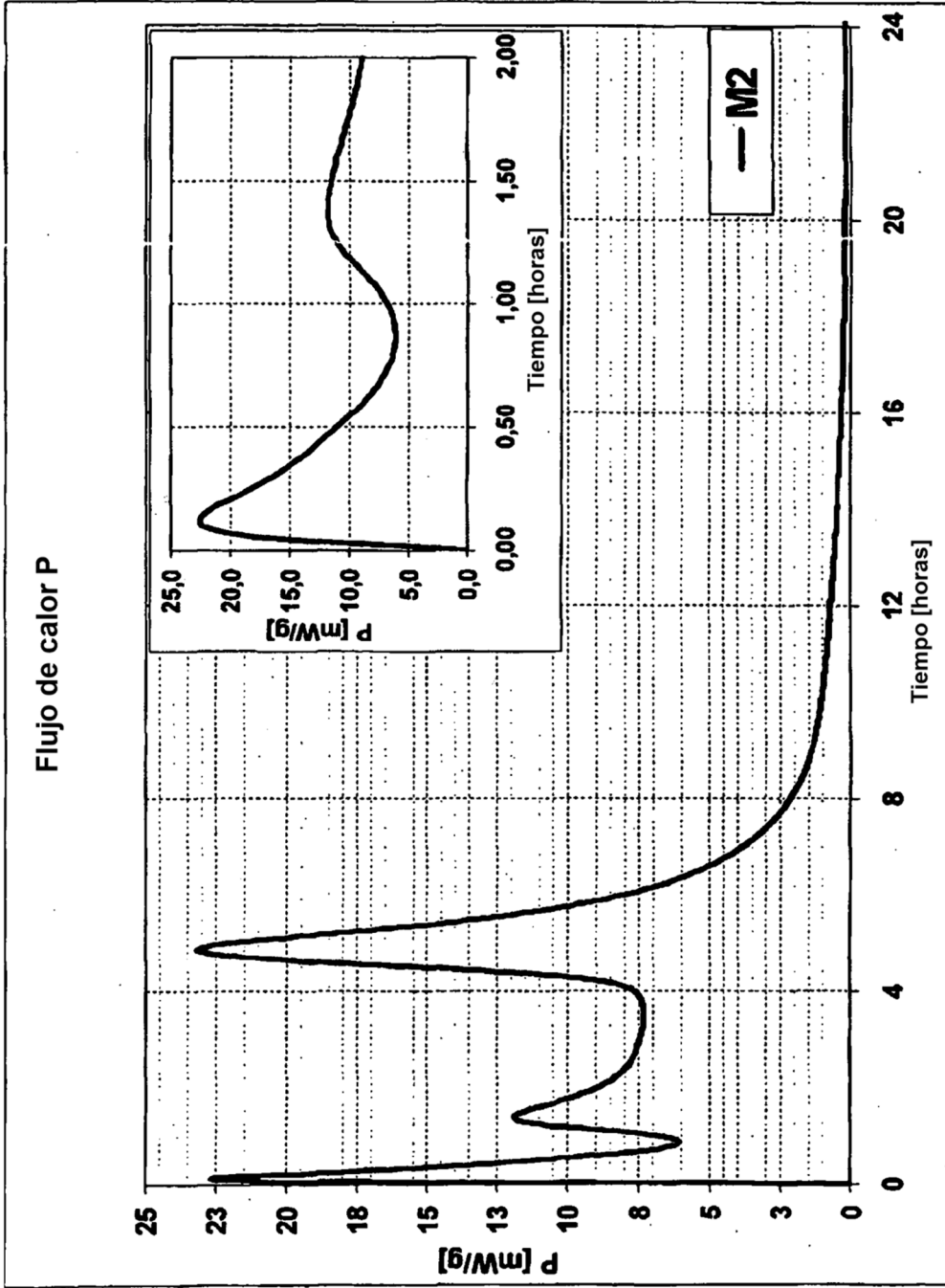




Figura 2b: Flujo de calor acumulado de la piedra de cemento M2

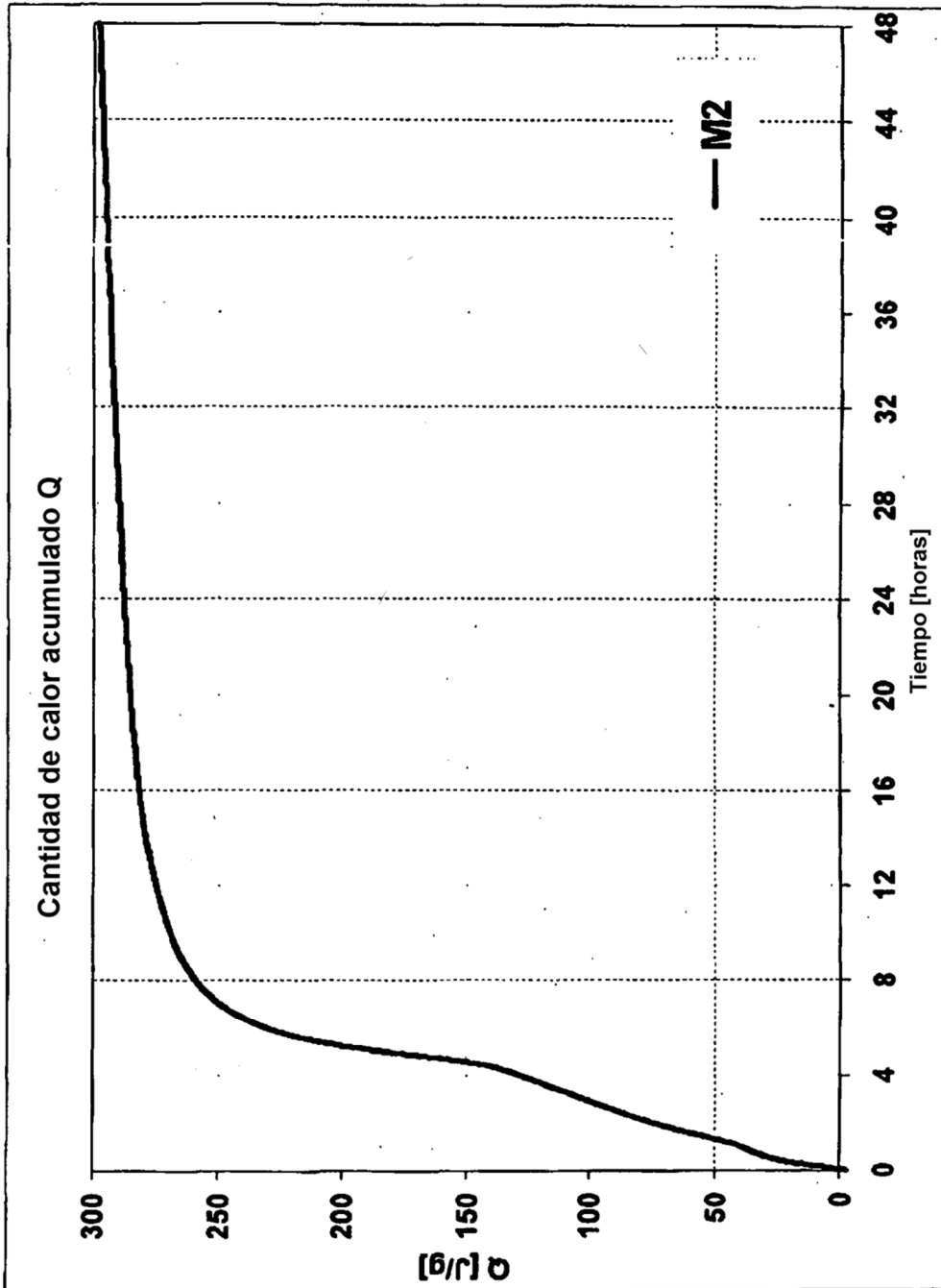


Figura 3a: Flujo de calor de las piedras de cemento L1, L1a, L1b

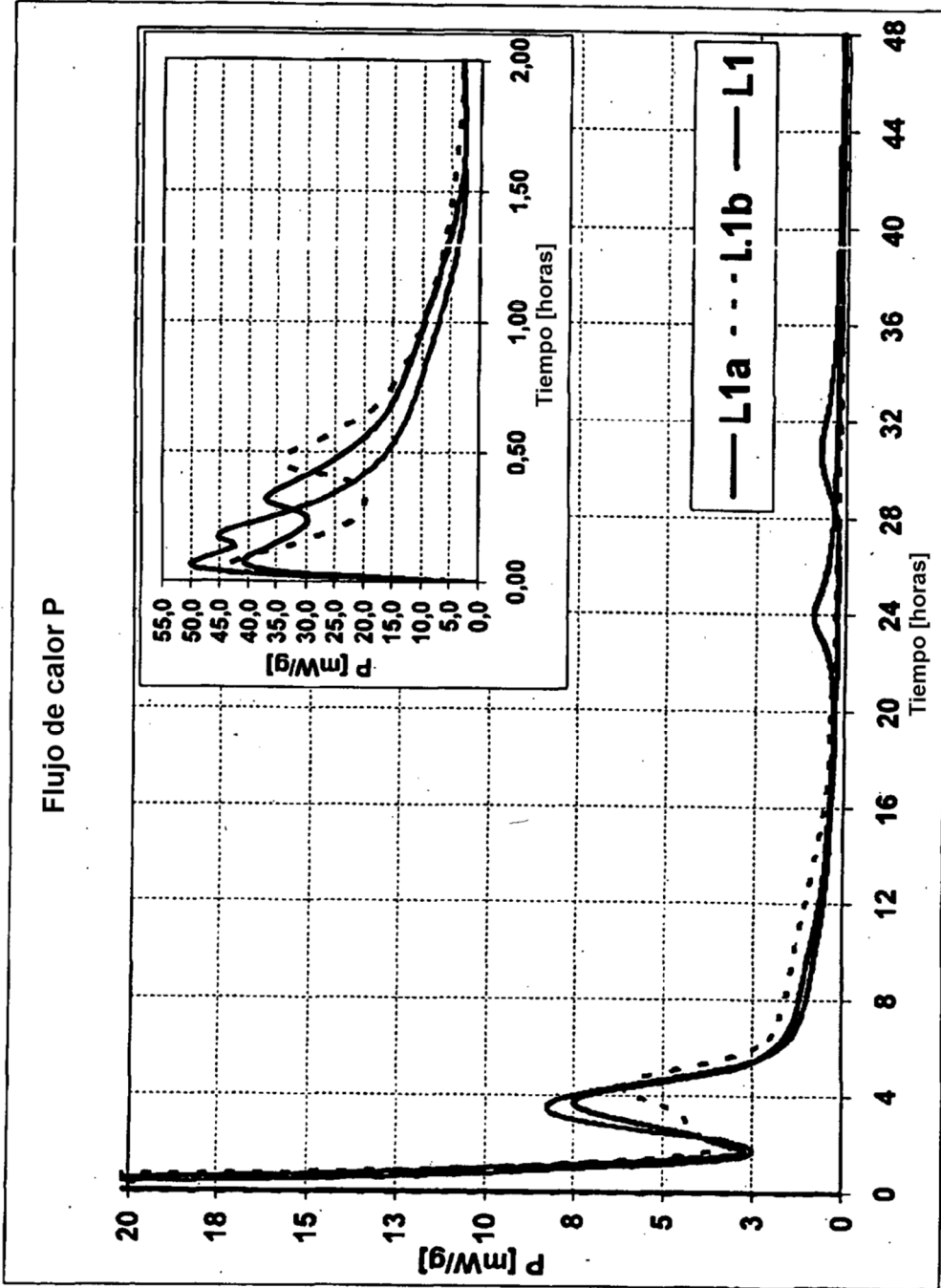


Figura 3b: Flujo de calor acumulado de las piedras de cemento L1, L1a, L1b

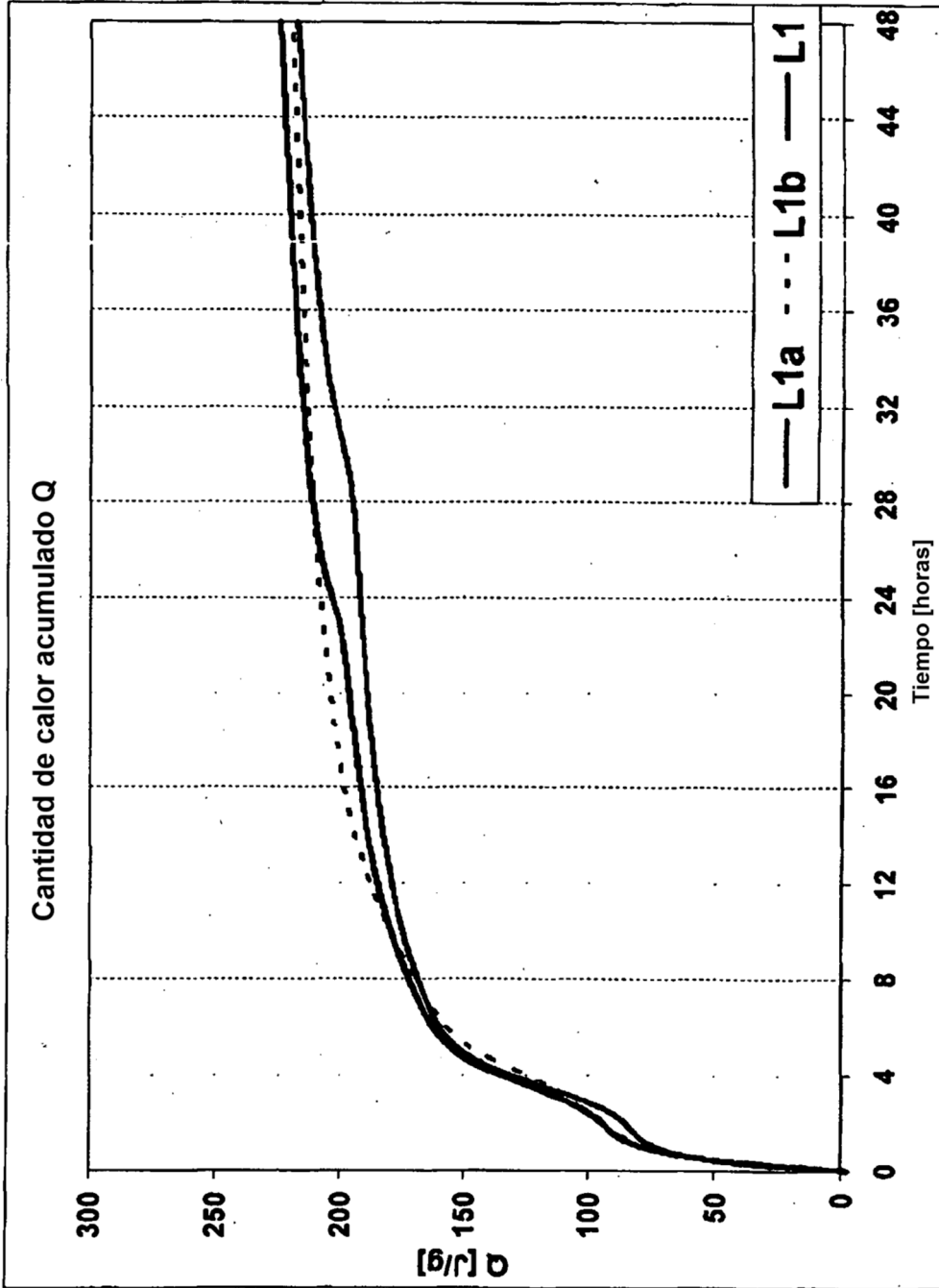


Figura 4a: Flujo de calor de las piedras de cemento L2 y L2a

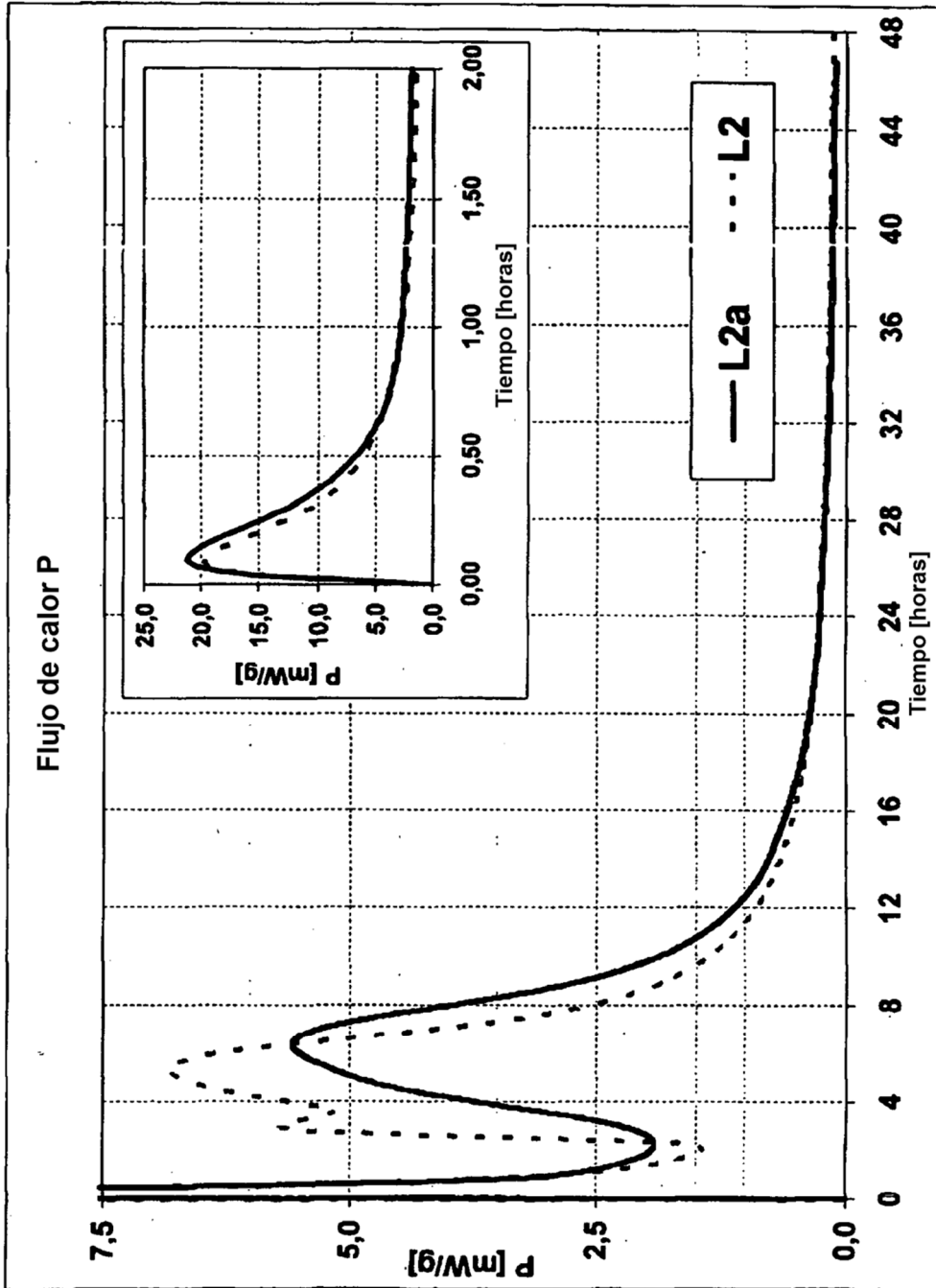


Figura 4b: Flujo de calor acumulado de las piedras de cemento L2 y L2a

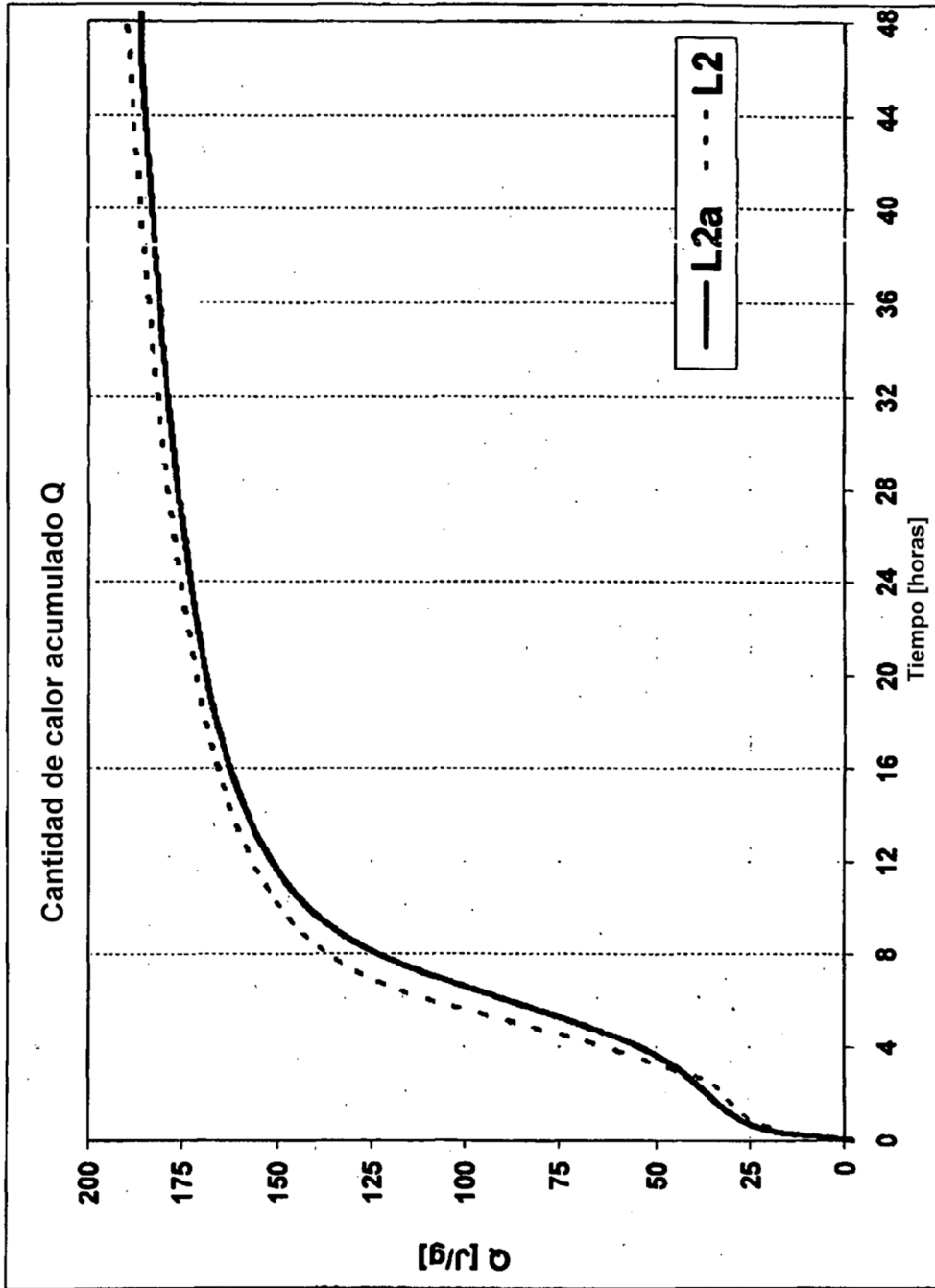


Figura 5a: Flujo de calor de las piedras de cemento L3 y L3a

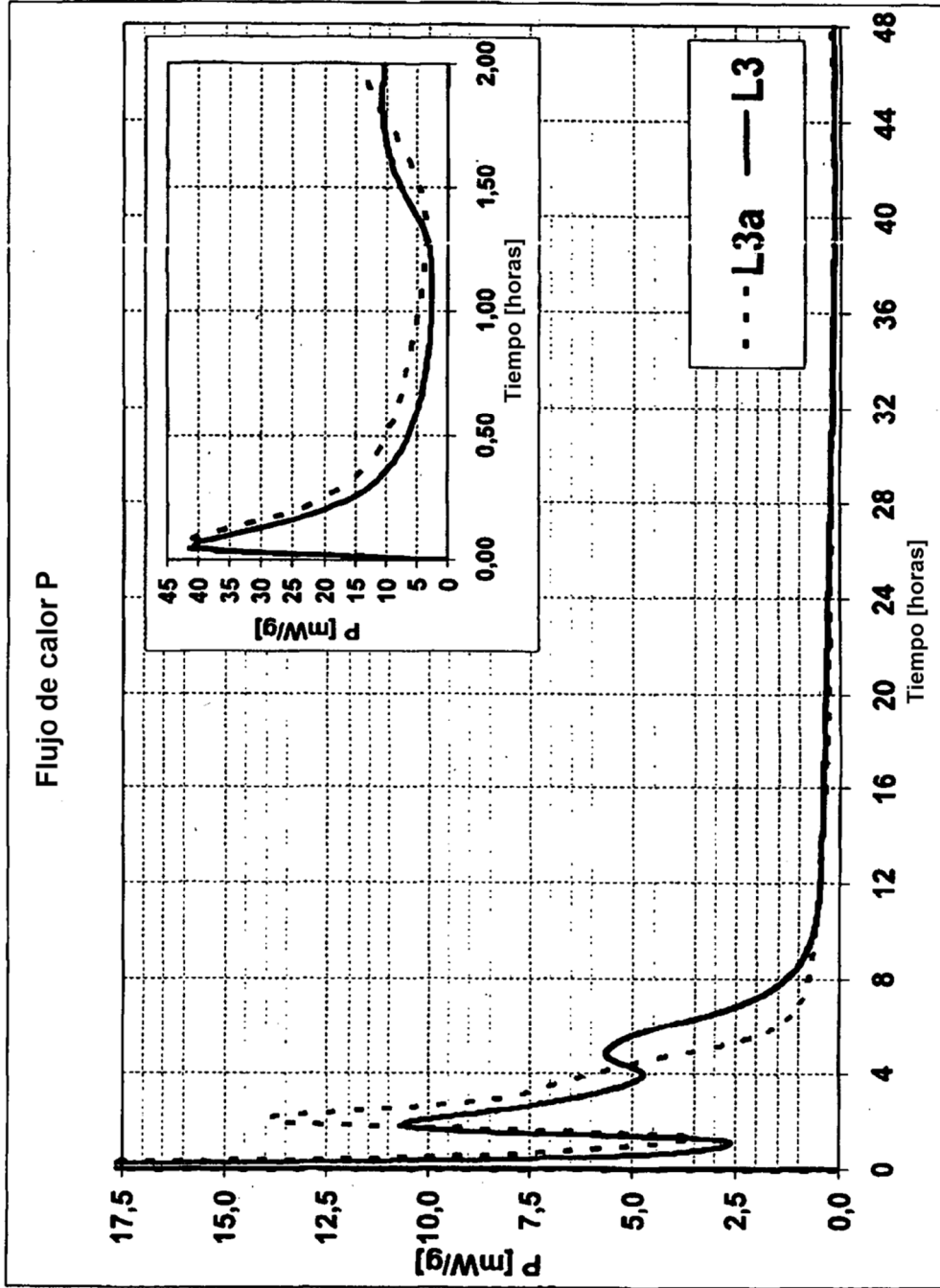


Figura 5b: Flujo de calor acumulado de las piedras de cemento L3 y L3a

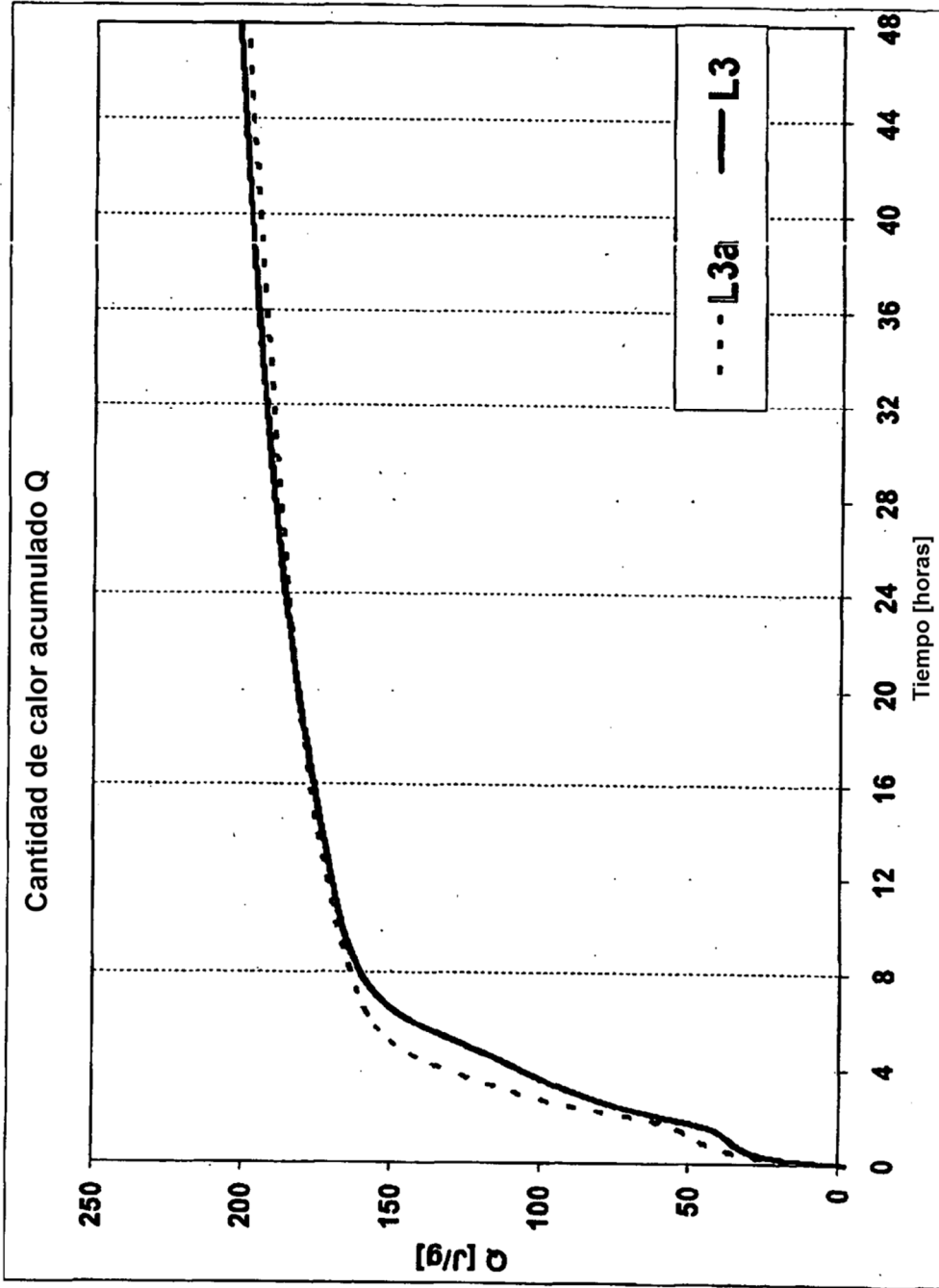


Fig. 6: Desplazamiento de las posiciones de los picos en dependencia de la temperatura de síntesis o respectivamente del programa de enfriamiento específico así como del contenido de SO<sub>3</sub>

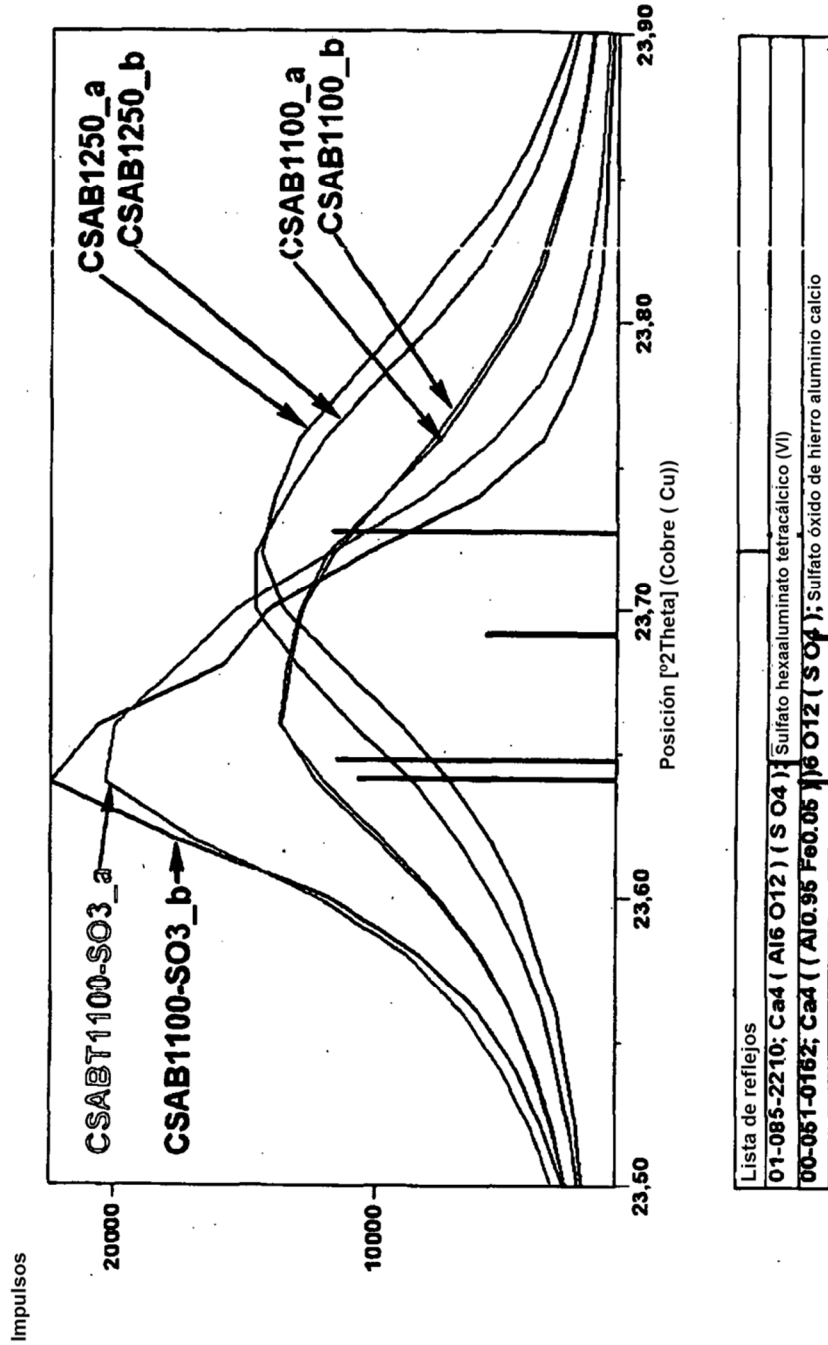




Fig. 7: Flujo de calor de las piedras de cemento procedentes de mezclas de los clínquer según el Ejemplo 6

