

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 610**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/345 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2012** **E 12735790 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2744768**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de clinkers de ternesita**

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:
12.08.2016

73 Titular/es:

HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)

Berliner Strasse 6

69120 Heidelberg, DE

72 Inventor/es:

BULLERJAHN, FRANK;

SCHMITT, DIRK y

BEN HAH, MOHSEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 579 610 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 obtención de clinkers de ternesita

La presente invención se refiere a la obtención de ternesita, que es apropiada como aditivo, por ejemplo, para clinkers, cemento de sulfoaluminato de calcio(ferrita)(velita) (CSA(F)(B)), y agentes aglutinantes.

- 5 La obtención de cemento tiene una fracción considerable en la producción global de CO₂. La demanda de cemento, creciente a nivel mundial, sobre todo en países en vías de desarrollo, así como los costes en aumento para materias primas, energía y certificados de CO₂, condujeron en los últimos años a una creciente reducción del factor de Clinker, por ejemplo mediante una adición de harinas de piedra caliza, cenizas volantes, y arenas siderúrgicas granuladas como substitutos de clinkers. Este empleo de productos secundarios y productos de
10 desecho de otras industrias, así como el desarrollo de agentes aglutinantes alternativos, se basan cada vez más en el foco del interés político, científico y económico.

- 15 En el transcurso de la eliminación de desechos/obtención de energía, producción de acero, obtención de metales nobles, etc., se producen enormes cantidades de materiales, que se denominan a continuación productos secundarios industriales. Según calidad/composición/campo de aplicación, éstos se pueden reutilizar parcial completamente en diversos procesos y productos, por ejemplo como corrector para la obtención de clinkers de cemento Portland (OPC), como aditivo para hormigón, y como árido para asfalto y hormigón.

- 20 Debido a diversos factores, como por ejemplo la deficiente uniformidad (química y mineralogía) y el contenido en productos nocivos (química orgánica, metales pesados, etc.), el empleo de productos secundarios industriales no es inofensivo. Entre otras cosas, una reactividad / calidad descendente de clinkers de OPC, o bien una deficiente estabilidad dimensional de cementos, puede conducir a que se deba depositar anualmente grandes cantidades de tales materiales, con costes elevados, o bien se deba recurrir a las mismas como material de escombrera y material de depósito.

- 25 También se pueden presentar dificultades en el depósito de tales materiales, por ejemplo procesos de lixiviación pueden conducir a la contaminación de áreas y aguas/aguas subterráneas circundantes. Por lo tanto, el empleo/elaboración de productos secundarios industriales representa un gran desafío y una tarea aún no resuelta. En el futuro será imprescindible, y posee una relevancia global, una utilización de recursos lo más eficiente y estable posible.

- 30 Además de la substitución de clinkers en el cemento y de materias primas en la mezcla de harina cruda, también se intentó encontrar otros agentes aglutinantes de endurecimiento hidráulico. Entre éstos cuentan cementos de sulfoaluminato de calcio y cementos con belita como componente principal.

- 35 Se emplean las siguientes abreviaturas habituales en la industria de cementos: H-H₂O, C-CaO, A-Al₂O₃, F-Fe₂O₃, M-MgO, S-SiO₂ y \$-SO₃. Para simplificar la descripción adicional se indica casi siempre compuestos en su forma pura, sin dato explícito de series de mezcla/substitución por iones ajenos, etc., como son habituales en materiales técnicos e industriales. Como entiende cualquier especialista, la composición de las fases citadas particularmente en esta invención, en dependencia de la química de la harina cruda y del tipo de obtención, se puede variar mediante la substitución con diversos iones ajenos, entrando tales compuestos igualmente en el ámbito de protección de la presente invención, y debiendo estar los mismos comprendidos por la indicación de fases/compuestos.

- 40 El documento EP 1 171 398 B1 (DE 600 29 779 T2) describe la sinterización de materiales crudos específicos a 900 hasta 1200 °C, para producir en un horno clinkers especiales, que presentan altas concentraciones de cristal X = {(C, K, N, M)₄(A, F, Mn, P, T, S)₃(Cl, \$)} y cristal Y = {(C₂S)₃(CS)₃Ca(f, cl)₂} y/o cristal Z = {C₅S₂\$}. Estos clinkers se mezclan con cemento hidráulico o cemento de tipo Portland, para producir composiciones de cemento.

- 45 Sorprendentemente, ahora se descubrió que la fase C₅S₂\$ (ternesita también denominada como sulfoespurrita o sulfatoespurrita representa una fase reactiva significativa en sistemas con componentes de aluminio. En la bibliografía (véase, por ejemplo "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al₂O₃-Rich By-products from Aluminium Manufacture", Milena Marroccoli et al., The second international conference on sustainable construction materials and technologies 2010, "Synthesis of Special Cements from Mixtures Containing Fluidized Bed Combustion Waste, Calcium Carbonate and Various Sources of Alumina", Belz et al, 28th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute 2005, "Fluidized Bed Combustion Waste as a Raw Mix Component for the Manufacture of Calcium Sulphoaluminate Cements", Belz G et al, 29th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute, 2006 und "The Fabrication of Value Added Cement Products from Circulating Fluidized Bed Combustion Ash", Jewet)
50 R.B et al, World of Coal Ash (WOCA) Covington, Kentucky, USA, 2007), la fase C₅S₂\$ se describe como menos reactiva, o bien inerte, e indeseable. Por lo demás, regularmente se muestran métodos para evitar esta „fase indeseable“. Sorprendentemente, en nuestros ensayos se ha mostrado que una cantidad significativa de esta fase C₅S₂\$ reacciona ya durante los primeros días de hidratación, e influye significativamente sobre la composición de

fase de muestras hidratadas.

Ternesita es apropiada en especial como aditivo para agentes aglutinantes hidráulicos, pudiendo proceder el aluminio necesario para el endurecimiento del agente aglutinante, o parcial o completamente de un componente de aluminio añadido. Ternesita puede activar también la reacción de materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos.

Se entiende por componentes de aluminio sustancias con una solubilidad elevada y/o reactividad elevada, como por ejemplo aluminatos alcalinos/alcalinotérreos y sales de aluminio solubles (por ejemplo $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, nitrato, acetato, cloruro, formiato, sulfato de aluminio, etc), hidróxido de aluminio reactivo y/o amorfo, hidróxidos de óxido de aluminio, puzolanas sintéticas y naturales (por ejemplo metacaolín), cemento Portland con contenidos elevados en C_3A y/o contenidos elevados en C_4AF , cemento de alúmina, cemento de sulfoaluminato de calcio, etc., o combinaciones de los mismos. No obstante, el componente de aluminio no muestra forzosamente en sí mismo un comportamiento hidráulico o hidráulico de manera latente o puzolánico.

La obtención de agentes aglutinantes a partir de ternesita y materiales hidráulicos de manera latente o puzolánicos abre mercados completamente y posibilidades de aplicación completamente nuevos, y posibilita una reducción significativa de la producción de CO_2 .

Por lo tanto, existe la demanda de procedimientos eficientes, económicos y ecológicos para la obtención de ternesita, y por consiguiente la tarea de hallar tales procedimientos.

Este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de clinkers de ternesita, en el que se obtiene clinkers de ternesita mediante sinterización de una mezcla de harina cruda, que contiene al menos fuentes de CaO , SiO_2 y SO_3 , ajustándose la temperatura de sinterización de modo que el clinker de ternesita, referido al peso total del clinker, contiene al menos un 20 % en peso de C_5S_2 . El clinker de ternesita se puede emplear molturado como aglutinante independiente. Preferentemente se emplea clinkers de ternesita en combinación con otros materiales hidráulicos y/o hidráulicos latentes y/o puzolánicos, como por ejemplo cemento Portland, cenizas volantes, arena siderúrgica, arcillas temperadas, vidrios sintéticos, etc.. El clinker de ternesita se puede mezclar de modo correspondiente con otras sustancias, antes o después de la molturación, para dar un agente aglutinante.

En el ámbito de la presente invención, clinker se refiere a un producto de sinterización que se obtiene mediante combustión de una mezcla de materias primas a temperatura elevada, y contiene al menos una fase reactiva por vía hidráulica. Con cemento se designa un clinker molturado con o sin adición de otros componentes. Agente aglutinante o mezcla de agentes aglutinantes designa un cemento, y de manera típica, pero no forzosamente, una mezcla que contiene otros componentes molturados finamente, de endurecimiento hidráulico, que se aplica tras adición de agua, en caso dado aditivos y granulación de roca.

Un clinker puede contener ya todas las fases necesarias, o bien deseadas, y emplearse directamente como agente aglutinante tras molturación para dar cemento. Según la invención, la composición de agente aglutinante se obtiene preferentemente mediante mezclado de dos o más clinkers y/o cementos, efectuándose el mezclado ya (o durante) la molturación y/o en estado molturado y/o en la obtención del agente aglutinante. En tanto no se cite expresamente un momento de mezclado, las siguientes descripciones se refieren a agentes aglutinantes (y cementos), que no están limitados en esta relación.

En tanto no se indique lo contrario, con „reactivo“ se indica una reactividad hidráulica.

Fases, como por ejemplo C_5S_2 , se indican prioritariamente en cantidades estequiométricas, pero la composición exacta puede diferir/variar. Por lo demás, se pueden incorporar diversos iones ajenos del grupo de halógenos, no metales, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como representantes de metales de transición y semimetales y metales en la estructura de cristal de la fase. Para el clinker según la invención son apropiados todos ellos. Preferentemente se incorpora, por ejemplo, fosfato, fluoruro, boro, nitrato o cloruro, pero también sodio y potasio en la estructura de C_5S_2 , mediante lo cual se estabiliza la misma (por ejemplo a temperaturas más elevadas $> 1200^\circ\text{C}$) y/o se forma más rápidamente. De modo preferente se puede incorporar fosfato y/o hierro a la fase C_4A_3 . La incorporación de iones ajenos puede conducir a una velocidad de formación de fase elevada en la zona caliente, lo que reduce a su vez potencialmente el tiempo de residencia requerido y/o puede conducir a un su aumento cuantitativo. Aquellas sustancias que actúan como fundentes y/o reducen la temperatura que es necesaria para la formación de una fusión, y/o aquellas que favorecen la formación del compuesto tipo clinker, como por ejemplo mediante formación de cristal mixto y/o estabilización de fases, se denominan a continuación mineralizadores de manera resumida.

La denominación $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, al igual que en la indicación $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$ para la fase de clinker, significa que el aluminio se ha substituido parcialmente por hierro, es decir, x es un número de 0,1 a 1,0. Típicamente, en principio se presenta aluminio con adiciones reducidas de hierro, pero en el ámbito de la invención se emplean cantidades

considerables de hierro hasta un contenido predominante en hierro.

Una identificación para la incorporación de hierro en la fase $C_4A_3\$$ es el descenso cuantitativo de fases ricas en hierro (por ejemplo Fe_3O_4 , C_2F y C_4AF), el aumento de la fase $C_4A_3\$$, o bien $C_4(A_xFe_{(1-x)})_3\$$, así como el aumento de intensidades de pico y del parámetro de reticulación c (Å) [sistema de cristalización: ortorrómbico] de 9,1610 [número PDF: 01-085-2210, Tetracalcium hexaaluminate sulfate(VI) - $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$, ICSD Collection Kode: 080361, Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997), Struktur: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)] por encima de 9,1784 [número PDF: 00-051-0162, Calcium Aluminum Iron Oxide Sulfate - $Ca_4((Al_{0.95}Fe_{0.05}))_6O_{12}(SO_4)$, ICSD Collection Kode: -, referencia primaria: Schmidt, R., Pöllmann, H., Martin-Luther-Univ., Halle, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1999)] hasta valores de más de 9,2000. El control de una eventual formación de cristales mixtos se puede determinar igualmente por medio del cálculo de factores de ocupación en una adaptación de Rietveld mediante ocupaciones incompletas o mixtas de capas atómicas aisladas. Otro indicador puramente cualitativo es la modificación de color del clinker, en parte evidente. De este modo, el color del clinker cambia de un castaño/ocre, pasando por marrón verdoso, hasta un tono gris claro.

La obtención selectiva de ternesita o un clinker, o bien cemento con ternesita, como al menos uno de los componentes principales, tiene la ventaja de que ternesita, o bien este clinker, se puede obtener en un paso en un intervalo de temperaturas típicamente de 900 a 1200°C, preferentemente 1050 a 1150°C. Por lo demás, a estas temperaturas de combustión, bajas en comparación con las empleadas en una obtención de clinkers que contienen yeelimita como fase principal, resulta la ventaja de poder ajustar en el clinker contenidos en magnesio/periklas elevados de manera selectiva (> 2 % en peso). Debido a la baja temperatura de combustión, periklas se puede presentar en una forma reactiva y contribuir al desarrollo de resistencia/hidratación. No obstante, también son útiles temperaturas de combustión más elevadas según mezcla de materias primas, en tanto ternesita se forme en fracciones elevadas, es preferente un 20 a un 100 % de clinker.

$C_5S_2\$$ se puede obtener mediante sinterización de materias primas, que ponen a disposición suficientes cantidades de CaO, SiO_2 y SO_3 . En este caso son apropiadas por una parte materias primas puras, o bien esencialmente puras, como carbonato u óxido de calcio, harina de cuarzo o microsilice, y sulfato de calcio. Por otro lado se puede emplear una pluralidad de materiales naturales, pero también industriales, como por ejemplo, pero no exclusivamente, piedra caliza, bauxita, arcilla/piedra arcillosa, arcillas calcinadas (por ejemplo metacaolín), basaltos, perioditas, dunitas, ignimbritas, carbonatitas, cenizas/escorias/arenas siderúrgicas de calidad elevada y reducida (mineralogía/contenido en vidrio, reactividad, etc.), diversos materiales de escombrera, lodos rojos y marrones, soportes de sulfato naturales, lodos de desulfuración, yeso fosforado, yeso de gas de combustión, yeso de titanio, yeso fluorado, etc., en combinación apropiada como material crudo. Del mismo modo, entran en el ámbito de protección particularmente las sustancias/grupos de sustancias no citadas, que cumplen los requisitos químicos mínimos como materias primas potenciales. Las materias primas se pueden tratar previamente, aunque esto no es necesario.

Ternesita se presenta también como mineral, pero no son conocidos yacimientos de los cuales se pueda obtener la misma en cantidad, o bien pureza suficiente, de modo que el empleo de ternesita „natural“ es posible, pero en la práctica no es rentable. Es preferente una obtención según la invención mediante sinterización de materias primas apropiadas.

Las materias primas para la obtención del clinker de ternesita según la invención se molturan a finuras habituales de modo conocido en sí. Son especialmente apropiadas finuras de 2000 a 10000 cm^2/g , preferentemente en el intervalo de 3000 a 6000 cm^2/g , y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm^2/g . La finura de molturación se ajusta en primer término al tipo y a la composición de la materia prima empleada, al proceso de combustión (temperatura, tiempo de residencia en la zona de sinterización, etc.), así como a las propiedades de agente aglutinante deseadas, y a las posibilidades técnicas disponibles.

Si la obtención debe proporcionar $C_5S_2\$$, se seleccionan materias primas que no contienen o contienen pocos componentes adicionales, además de fuentes de CaO, SiO_2 y SO_3 . La reacción de carbonato de calcio con harina de cuarzo y sulfato de calcio en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, preferentemente 1050 a 1150°C, da por resultado $C_5S_2\$$ con una pureza de > 99 %.

No obstante, es preferente emplear una fracción lo más elevada posible de materias primas económicas y ecológicas para la obtención de $C_5S_2\$$. En este caso, ecológico indica un empleo de energía lo más reducido posible y/o el cuidado de materias primas naturales, o bien productos de desecho y secundarios de valor elevado.

Una reacción de aproximadamente un 25 % de cenizas volantes FA1 (véase ejemplos) con aproximadamente un 45 % de piedra caliza K1, aproximadamente un 8 % de cuarzo (Merck, p.a.) y aproximadamente un 20 % de MicroA (anhidrita natural), proporcionó un clinker con un contenido en $C_5S_2\$$ de > 70 %, y en la reacción de ~8% de metacaolín, ~58% de K1, ~23 % de Micro A y ~10% de SiO_2 se alcanzaron purezas de > 80 %.

De modo preferente, la reacción de estas materias primas se efectúa igualmente en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, preferentemente 1050 a 1150°C. En este caso, en contrapartida a la sinterización conocida de las mismas materias primas con el objetivo de formar $C_4A_3\$$ a al menos 1200°C, se forma esencialmente ternesita.

Una posible fuente de materias primas constituyen materiales de partida que han pasado por un tratamiento en el autoclave en el período previo, y/o materiales de partida con tamaños de partícula y cristalita (muy) reducidos. Tamaños de partícula y cristalita muy reducidos son aquellos de 0,01 a 0,1 μm , y tamaños de partícula reducidos son aquellos de 0,1 a 2 μm . Materiales de partida con tamaños de partícula y cristalita (muy) reducidos y/o mezclas crudas de los mismos, se pueden obtener, por ejemplo pero no exclusivamente, mediante un procedimiento de pulverización, sol-gel, nitrato de glicerina y/o precursor de polímero. Estos tipos de procedimiento tienen la ventaja de que la harina cruda se puede hacer reaccionar muy rápidamente para dar el clinker deseado ya a bajas temperaturas (por ejemplo 900 a 1000°C), así como, según velocidad de calefacción ajustada, y debido a tamaños de partícula y cristalita reducidos, se generan fases de clinker altamente reactivas por vía hidráulica.

Según composición de materia prima, en especial mediante la presencia de mineralizadores, también pueden ser apropiadas temperaturas más elevadas, por ejemplo hasta 1300°C, a modo de ejemplo si están contenidas cantidades relevantes de fósforo, como es el caso en el empleo de yeso fosforado. No obstante, a diferencia de los procedimientos/clinkers conocidos, la formación de ternesita es el objetivo según la invención, por lo tanto se optimiza la temperatura de sinterización para su formación. A estas temperaturas, además de ternesita, también se pueden presentar polimorfos de silicato dicálcico, de reactividad acrecentada. Por el contrario, en el estado de la técnica se optimizó la temperatura de sinterización para la formación de $C_4A_3\$$, no se debía formar ternesita en lo posible.

En contrapartida, según la invención se selecciona la temperatura de modo que se forme la mayor cantidad posible de ternesita y, en tanto las materias primas contengan fuentes de Al_2O_3 , o bien Fe_2O_3 , el contenido en $C_4(A_xF_{(1-x)})_3\$$ se debía limitar a menos de un 20 %, preferentemente a menos de un 15 %. Se podía emplear también clinkers con más $C_4(A_xF_{(1-x)})_3\$$, pero un contenido más elevado en los mismos perjudica al contenido en ternesita, y la temperatura de sinterización, correspondientemente más elevada, puede reducir también la reactividad de ternesita.

El intervalo de temperaturas de 900°C a 1300°C, preferentemente de 1050°C a 1150°C, debía pasar por un intervalo de tiempo de 10 min a 180 min, preferentemente de 25 min a 120 min, y de modo aún más preferente de 30 min a 60 min. Para la formación adicional de fases deseadas durante el enfriamiento, el clinker puede pasar por el intervalo de 900°C a 750°C durante un intervalo de tiempo de 5 min a 120 min, preferentemente de 10 min a 60 min. Finalmente, o bien también sin un enfriamiento retrasado en el intervalo de 900°C a 750°C, el clinker se enfría rápidamente de modo conocido, de modo que se pueden impedir transformaciones de fases adicionales.

La reactividad del clinker se puede ajustar selectivamente, o bien optimizar, por ejemplo, mediante el aumento de la finura y/o de los contenidos en α C_2S , correspondientemente al respectivo requisito del agente aglutinante. Esto se puede conseguir igualmente mediante la adición de mineralizadores a la harina cruda, presentándose una parte, incluso hasta la parte predominante, de silicato de calcio como polimorfo α de C_2S y/o en forma de cristales mixtos, o bien de " α " C_2S dopado, como por ejemplo en presencia de P_2O_5 como fosfato-silicato de calcio [$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]. La formación de al menos una fase de fusión (por ejemplo una fase de fusión de silicato de calcio en el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaSO}_4$ $\pm$ mineralizador, pero también en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4$ $\pm$ mineralizador), se favorece, o bien se ocasiona.

Sorprendentemente, por lo demás se ha mostrado que la velocidad de calefacción, así como el empleo de mineralizadores (por ejemplo $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, CaF_2 , K_2PO_4 , Na_2PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , FeCl_3 , MgCl_2 , $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 , etc.), ejercen una influencia significativa sobre la composición del clinker y la cantidad y fracciones de fases reactivas. Una velocidad de calefacción, por ejemplo, de más de 1000°C/min, preferentemente más de 2000°C/min, en especial más de 3500°C/min, estabiliza $C_5S_2\$$ también a temperaturas aún más elevadas, al igual que el empleo de mineralizadores. Una velocidad de calefacción elevada se consigue al ajustarse el horno a la temperatura objetivo deseada, es decir, la harina cruda se sinterizó directamente a la temperatura correspondiente. A velocidades de calefacción más reducidas, además de ternesita se forman de manera acrecentadas polimorfos de α C_2S , así como cristales mixtos de α C_2S y el mineralizador.

La formación de una fase de fusión se puede controlar selectivamente mediante la selección de la velocidad de calefacción, la temperatura de combustión máxima, la velocidad de refrigeración y/o la adición de mineralizadores.

El clinker que contiene $C_5S_2\$$ como componente principal, o bien un cemento obtenido a partir del mismo sin aditivos, contiene según la invención los siguientes componentes en las fracciones indicadas:

- $C_5S_2\$$ un 20 a un 100 % en peso, preferentemente 30 a un 95 % en peso, y de modo aún más preferente un 40 a un 90 % en peso,

- $(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$ un 0 a un 80 % en peso, preferentemente 5 a un 70 % en peso, y de modo aún más preferente un 10 a un 60 % en peso,
- $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ un 0 a un < 15 Gew.%, preferentemente 3 a un 12 % en peso, y de modo aún más preferente un 5 a un 10 % en peso,
- 5 • $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$ un 0 a un 30 % en peso, preferentemente 5 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente un 8 a un 15 % en peso,
- aluminatos reactivos un 0 a un 20 % en peso, preferentemente 1 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente un 3 a un 10 % en peso,
- 10 • Periklas (M) un 0 a un 25 % en peso, preferentemente 1 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente un 2 a un 10 % en peso,
- fases secundarias un 0 a un 30 % en peso, preferentemente 3 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente un 5 a un 10 % en peso,

referido a la cantidad total de clinker/cemento, sumándose las fracciones de fases para dar un 100 %.

- 15 El dato $(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$ significa que se puede tratar de polimorfos de C_2S y sus mezclas, siendo preferentes los polimorfos α reactivos (por ejemplo α , α'_L , α'_H). Preferentemente está contenido al menos un 5 % en peso de polimorfos α de C_2S , ya que éstos contribuyen ventajosamente a una alta resistencia temprana.

- 20 Mediante la adición de mineralizadores a la harina cruda, una parte, incluso la parte predominante de silicato dicálcico se puede presentar en forma de cristales mixtos como " α " C_2S dopado, como por ejemplo en presencia de P_2O_5 como fosfato-silicato de calcio $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. Tales compuestos entran igualmente en el grupo de polimorfos de $\alpha \text{C}_2\text{S}$ reactivos, y en el ámbito de protección de la presente invención. Del mismo modo se puede incorporar el mineralizador eventual, dependiendo de la cantidad añadida, la velocidad de calefacción, etc., por ejemplo en la estructura de C_5S_2 .

En la fase $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$, x se sitúa en el intervalo de 0,1 a 1, preferentemente de 0,8 a 0,95. En la fase $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$, y se sitúa en el intervalo de 0,2 a 0,8, y preferentemente en el intervalo de 0,4 a 0,6.

- 25 Se debe entender por aluminatos reactivos, por ejemplo, pero no exclusivamente, C_3A , CA y C_{12}A_7 .

- 30 Como fases secundarias se pueden presentar, por ejemplo, pero no exclusivamente, sulfatos alcalinos/alcalinotérreos, cuarzos, espinelas, olivinos, piróxenos, representantes del grupo de melilita y merwinita, apatitas, elestaditas, silicocarnotita, cal libre, espurrita, cuarzo y/o una reserva de fases amorfa en rayos X/una fase vítrea, en una fracción de un 0 % en peso a un 30 % en peso, preferentemente de un 2 % en peso a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 5 % en peso a un 15 % en peso. El contenido en cal libre del clinker se sitúa por debajo de un 5 % en peso, preferentemente por debajo de un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente por debajo de un 1 % en peso. En una ejecución preferente, el clinker de ternesita contiene un 1 a un 10 % en peso, preferentemente un 2 a un 8 % en peso, y de modo aún más preferente un 3 a un 5 % en peso de al menos una fase amorfa en rayos X/una fase vítrea.

- 35 Un clinker de ternesita, que contiene, entre otras, una reserva de fases amorfa en rayos X/una fase vítrea no se describió hasta la fecha, y tampoco se puede extraer de la patente EP 1 171 398 B1.

Los contenidos de los óxidos principales de un clinker que contiene C_5S_2 como fase principal, obtenidos por separado, comprenden los siguientes intervalos:

- 40 • CaO un 40 a un 70 % en peso, preferentemente un 45 a un 60 % en peso, y de modo aún más preferente un 50 a un 55 % en peso,
- SiO_2 un 5 a un 30 % en peso, preferentemente un 10 a un 25 % en peso, y de modo aún más preferente un 15 a un 23 % en peso,
- SO_3 un 3 a un 30 % en peso, preferentemente un 5 a un 26 Gew.-%, y de modo aún más preferente un 8 a un 22 % en peso

- $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ un 0 a un 40 % en peso, preferentemente un 5 a un 30 % en peso, y de modo aún más preferente un 8 a un 20 % en peso,
- MgO un 0 a un 25 % en peso, preferentemente un 2 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente un 5 a un 10 % en peso,

5 referido a la cantidad total de clinker/cemento, sumándose las fracciones de contenidos para dar un 100 %.

Una obtención selectiva de un clinker de C_5S_2 , la estabilización de C_5S_2 a temperaturas elevadas, la posible velocidad de formación elevada de $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, cristales mixtos de silicato dicálcico, así como la formación de al menos una fase de fusión en el clinker, y el empleo del clinker de ternesita como aditivo en combinación con sistemas reactivos, ricos en aluminio, para el aumento de la resistencia temprana de agentes aglutinantes no se describió hasta la fecha. Es un planteamiento completamente novedoso para un aumento de la resistencia temprana y/o de la durabilidad de sistemas aglutinantes hidráulicos e hidráulicos de manera latente.

Para la obtención de cemento, o bien mezclas de agentes aglutinantes, ternesita, o bien clinker rico en ternesita, obtenido u obtenible según la invención, se molitura junto con uno o varios, o todos, o por separado de los demás componentes aglutinantes a moliturar, de modo conocido en sí con o sin soporte de sulfato adicional, a finuras de cemento habituales (según Blaine) de 2000 a 10000 cm^2/g , preferentemente de 3000 a 6000 cm^2/g , y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm^2/g .

Como soporte de sulfato son apropiados especialmente sulfatos alcalinos y alcalinotérreos, preferentemente en forma de yeso y/o semihidrato y/o anhidrita, pero también sulfato de magnesio, sodio y potasio. Ya que ternesita se pone a disposición igualmente sulfato en el transcurso de la reacción, también con menos soporte de sulfato, o sin el mismo, se puede obtener de otro modo un agente aglutinante convenientemente elaborable.

El clinker con la fase principal C_5S_2 se puede emplear como agente aglutinante independiente en el caso de composición apropiada, como por ejemplo, pero no exclusivamente, mediante contenidos elevados en aluminatos y ferratos reactivos. No obstante, es ventajoso combinar éstos, por ejemplo, con clinker, cemento o agentes aglutinantes Portland, sulfoaluminato de calcio (ferrita) (belita), aluminato de calcio, para dar agentes aglutinantes con composición optimizada.

Al agente aglutinante se pueden añadir materiales reactivos por vía hidráulica, como aluminato de calcio, cemento de aluminato de calcio, sulfoaluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio, cemento geopolímero y/o materiales hidráulicos de manera latente, como pizarra bituminosa calcinada, vidrios de gehlenita, o combinaciones de los mismos. La mezcla con componentes de reactividad hidráulica o hidráulica de manera latente no es necesaria para alcanzar una reactividad hidráulica útil, la ternesita moliturada para dar cemento muestra más bien la reactividad hidráulica deseada mediante combinación con una fuente de aluminio de reactividad no hidráulica.

Preferentemente, el agente aglutinante contiene además aditivos y/o sustancias adicionales, así como, en caso dado, otros componentes con actividad hidráulica. En el caso de aditivos se puede tratar de componentes hidráulicos de manera latente, puzolánicos y/o de actividad no hidráulica (por ejemplo piedra caliza moliturada/dolomita, CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, precipitado, hidróxidos de aluminio [por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo], aluminatos alcalinos solubles [por ejemplo $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$], Silica Fume).

Preferentemente, el cemento, o bien la mezcla de agentes aglutinantes, contiene además como aditivos uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, preferentemente seleccionados entre componentes con aluminio disponible, o bien aquellos que liberan aluminio en contacto con agua, por ejemplo en forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo, como por ejemplo, pero no exclusivamente, aluminatos alcalinos solubles [por ejemplo $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, etc.], hidróxido de aluminio (por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo). Por lo demás, el cemento, o bien la mezcla de agentes aglutinantes, puede contener como aditivo uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, igualmente en combinación con los componentes citados anteriormente, con aluminio disponible, preferentemente seleccionados entre sales e hidróxidos de litio, entre sales e hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos.

Aditivos, como por ejemplo aluminatos alcalinos y sales, silicatos e hidróxidos alcalinos, que aumentan adicionalmente el valor de pH de la disolución, y acompañando a éste la reactividad de C_5S_2 , son especialmente preferentes y se pueden dosificar en una cantidad en el intervalo de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, y de modo aún más preferente de un 1 a un 2 % en peso.

Además es preferente que estén contenidos licuefactores de hormigón y/o agentes de fluidez y/o inhibidores, preferentemente a base de sulfonatos de lignina, condensado de naftalina-, melamina- o fenolfomaldehído, o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato, o a base de policondensados fosfatados, ácidos

alquilcarboxílicos fosfatados y sales de los mismos, ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos, ácido sulfanílico, ácidos aminocarboxílicos, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, dialdehídos.

5 El clinker que contiene C_5S_2 , especialmente si éste presenta pocas fases diferentes, se puede molturar con alimentación de energía muy reducida, de modo que se puede ajustar, por ejemplo si se desea una reactividad más elevada (reacción/consumo más rápido) de C_5S_2 , a finuras más elevadas del clinker que contiene C_5S_2 mediante molturación separada o molturación previa. El producto molturado, si se requiere para una aplicación especial, puede presentar una distribución de tamaños de partícula con d_{50} menor que $20\text{ }\mu\text{m}$ y d_{90} menor que $100\text{ }\mu\text{m}$, o bien un d_{50} menor que $5\text{ }\mu\text{m}$ y un d_{90} menor que $20\text{ }\mu\text{m}$, pero también un d_{50} menor que $0,1\text{ }\mu\text{m}$ y un d_{90} menor que $2\text{ }\mu\text{m}$.

10 Una molturación intensiva del clinker que contiene C_5S_2 puede conducir a que la reserva de fases del clinker, por ejemplo C_5S_2 , se presente parcialmente (a menudo un 3 a un 20 %) a casi por completo ($> 90\%$) en estructura amorfa en rayos X. Esto va acompañado de un aumento significativo de la reactividad, y permite la formulación de sistemas aglutinantes novedosos, altamente reactivos.

15 En la elaboración del cemento según la invención, o bien del agente aglutinante que contiene los mismos, es apropiado un valor de agua/agente aglutinante de 0,2 a 2, preferentemente de 0,3 a 0,8, y de modo especialmente preferente de 0,45 a 0,72.

Para la obtención del agente aglutinante se pueden emplear componentes aislados o mezclas de componentes, según calidad y composición de materias primas, o bien clinkers disponibles.

20 Otra ventaja del cemento obtenible con (el clinker de) ternesita obtenido según la invención, o bien de la mezcla de agentes aglutinantes, es la formación de diversas fases en el transcurso de la hidratación (por ejemplo etringita $[AF_e]$, monofases $[AF_m]$, sales metal-metal hidroxido $[LDH]$, etc.), que pueden incorporar en su estructura, y por consiguiente fijar de manera duradera diversos metales pesados, así como otras sustancias nocivas (por ejemplo cloruros, etc.).

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

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

30 Ejemplos

En la tabla 2 se caracterizan las materias primas empleadas, con las que se llevaron a cabo los ejemplos descritos a continuación, por medio de sus componentes principales oxídicos y su finura de molturación. La pérdida de peso tras un temperado a 1050°C se indica igualmente. La tabla 3 muestra la composición de fases mineralógica de los productos secundarios industriales empleados.

35 Tabla 2: composición elemental de materias primas empleadas (RFA)

Materia prima		Piedra caliza	Cenizas volantes	Soporte de sulfato	Corr. Al	metacaolín
Muestra		K1	FA1	MicroA	$Al(OH)_3$	MK
RFA	Unidad					
GV 1050°C	%	43,09	0,82	4,64	34,64	1,91
SiO_2	%	1,53	28,50	4,17	0,00	48,00
Al_2O_3	%	0,35	12,50	1,36	65,36	41,60

Materia prima		Piedra caliza	Cenizas volantes	Soporte de sulfato	Corr. Al	metacaolín
TiO ₂	%	0,03	1,05	0,04	0,00	
MnO	%	0,01	0,18	0,00	0,00	
Fe ₂ O ₃	%	0,19	5,18	0,37	0,00	1,80
CaO	%	54,50	37,40	37,40	0,00	5,70
MgO	%	0,22	4,81	1,82	0,00	0,10
K ₂ O	%	0,04	0,28	0,28	0,00	0,95
Na ₂ O	%	0,00	0,07	0,06	0,00	
SO ₃	%	0,01	7,71	49,80	0,00	
P ₂ O ₅	%	0,01	1,27	0,00	0,00	
Suma		<u>99,98</u>	<u>99,77</u>	<u>99,94</u>	<u>100,00</u>	<u>100,06</u>
Amorfa	%	/	38,0	/	/	>95
Densidad	g/cm ³	2,64	2,82			2,54
Finura de molienda según Blaine	cm ² /g	3350	4380			

Tabla 3: Composición de fases mineralógica de las cenizas volantes empleadas FA1 (QXRD según Rietveld)

Mineral	Unidad	
Cuarzo	% en peso	11,5
Cristobalita	% en peso	0,4
Cal libre	% en peso	9,3
Periklas	% en peso	2,8
Anhidrita	% en peso	10,4
Gehlenita	% en peso	6,3

Mineral	Unidad	
Merwinita	% en peso	4,9
Maghemita	% en peso	1,2
Hematita	% en peso	0,9
Yeelimita	% en peso	3,1
C ₂ S	% en peso	8,1
C ₄ AF	% en peso	3,1
Amorfo	% en peso	38,0

Ejemplo 1 T_{pur}

Se calcinó una mezcla estequiométrica de CaCO₃ [Merck, p.a.], CaSO₄ [Merck, p.a.] y harina de cuarzo [Merck, p.a.] 1 h a 1100°C, a continuación se enfrió rápidamente, se molturó y se calcinó una vez más 1 h a 1100°C y se enfrió rápidamente.

Ejemplo 2 TK_{FA}

La mezcla cruda estaba constituida por un 45 % en peso de piedra caliza (K1) + 27 % en peso de FA1, un 20 % en peso de MicroA y un 8 % en peso de harina de cuarzo (Merck, p.a.). La harina cruda se sinterizó a 1100°C, y tras la sinterización, para el temperado, pasó por un programa de refrigeración en el que se redujo la temperatura durante aproximadamente 35 min de 1100°C a 850°C. El clinker se enfrió entonces rápidamente en el aire.

Ejemplo 3 TK_{AGS}

La mezcla cruda estaba constituida por un 50 % en peso de K1 + un 8 % en peso de MK, un 24 % en peso de MicroA y un 10 % en peso de harina de cuarzo (Merck, p.a.). La harina cruda pasó por el mismo programa que en el ejemplo 2.

Ejemplo 4

Se mezclaron diversos agentes aglutinantes de un cemento CSA comercial (composición véase tabla 6) y las tres calidades de ternesita de los ejemplos 1-3, así como Micro A. En la tabla 4 se alistan las composiciones de ternesitas, y en la tabla 5 las proporciones de mezcla con el cemento, las figuras 1 a 4 representan el flujo térmico y el flujo térmico acumulativo de las mezclas en la combinación con agua con un W/B de 0,7. La tabla 7 representa la mineralogía de cementos correspondientes al ejemplo 4 (QXRD según Rietveld) y datos de TG (agua unida mediante enlace químico) de cementos, así como de piedras de cemento obtenidas a partir de los mismos, normalizadas a un 100 % de pasta; W/Z 0,7.

Tabla 4: composición química (calculada) y mineralógica de clinkers de los ejemplos 1 a 3

Óxidos	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
SiO ₂	25,00%	21,30%	22,16%

ES 2 579 610 T3

Óxidos	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
Al ₂ O ₃	--	4,75%	4,94%
TiO ₂	--	0,38%	0,04%
MnO	--	0,07%	0,01%
Fe ₂ O ₃	--	1,96%	0,45%
CaO	58,34%	53,20%	55,34%
MqO	--	2,23%	0,77%
K ₂ O	--	0,19%	0,22%
Na ₂ O	--	0,04%	0,02%
SO ₃	16,66%	15,44%	16,06%
P ₂ O ₅	--	0,44%	0,01%
Fases			
Anhidrita	0,4	0,3	0,2
C ₃ A (cúbica)	--	2,2	-
C ₃ A (ortorrómbica)	--	1,2	0,4
C ₂ S α'H	--	2,7	1,4
C ₂ S beta	--	5,7	3,2
C ₂ S gamma	--	1,1	0,4
ΣC ₂ S	--	9,5	5,0
Ternesita	99,2	74,9	85,5
Cal libre	<0,1	0,3	0,3
Periklas	--	1,2	0,5
C ₄ A ₃ S	--	9,3	7,0
Augita	--	1,2	1,1

Óxidos	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
Cuarzo	0,4	--	--
Proporciones			
CaO/Al ₂ O ₃	--	11,21	11,21
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	--	2,42	10,92
SO ₃ /(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	--	2,30	2,98
SO ₃ /SiO ₂	0,67	0,72	0,72
CaO/SO ₃	3,50	3,45	3,45
CaO/SiO ₂	2,33	2,50	2,50
MgO/SiO ₂	0,00	0,10	0,03

Tabla 5: mezclas de un cemento de sulfoaluminato de calcio comercial con clinkers correspondientes a los ejemplos 1-3

Mezcla	CSA	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}	Micro A
CSA-C\$	85 %				15 %
CSA-T	60 %	40 %			
CSA-T-C\$	68 %	20 %			12 %
CSA-TK_FA-C\$	68 %		20 %		12 %
CSA-TK_AGS-C\$	68 %			20 %	12 %

5

Tabelle 6: composición química del cemento de sulfoaluminato de calcio comercial empleado

		China CSA
GV 1050 °C	%	0,18
SiO ₂	%	6,93
Al ₂ O ₃	%	36,48

		China CSA
TiO ₂	%	1,64
MnO	%	0,00
Fe ₂ O ₃	%	2,24
CaO	%	40,61
MgO	%	2,94
K ₂ O	%	0,18
Na ₂ O	%	0,00
SO ₃	%	8,61
P ₂ O ₅	%	0,14
Suma	%	99,94

Tabla 7: mineralogía de cementos y piedras de cemento del ejemplo 4

CSA-C\$	0 días	7 días		CSA-T	0 días	7 días
Yeelimita	33,8%	0,8%		Yeelimita	23,8%	0,0%
Anhidrita	8,8%	2,0%		Belita (total)	5,7%	5,6%
Belita (total)	8,1%	8,0%		C ₃ A cúbica	0,9%	0,4%
C ₃ A cúbica	1,3%	1,0%		C ₄ AF	0,9%	0,6%
C ₄ AF	1,3%	0,5%		Ternesita (C ₅ S ₂ \$)	23,5%	20,3%
Etringita	0,0%	29,7%		Etringita	0,0%	10,8%
Stratlingita	0,0%	2,2%		Stratlingita	0,0%	2,4%
Trazas	5,6%	7,0%		Trazas	4,0%	10,4%
Amorfa	0,0%	41,6%		Amorfa	0,0%	33,7%
Agua	41,2%	7,1%		Agua	41,2%	15,8%

ES 2 579 610 T3

CSA-T-C\$	0 Días	7 Días		CSA-TK_FA-C\$	0 Días	7 Días
Yeelimita	27,0%	0,8%		Yeelimita	28,1%	0,4%
Anhidrita	7,1%	1,8%		Anhidrita	7,1%	1,0%
Belita (total)	6,4%	6,4%		Belita (total)	7,6%	7,7%
C ₃ A cúbica	1,0%	0,9%		C ₃ A cúbica	1,4%	1,3%
C ₄ AF	1,0%	0,5%		C ₄ AF	1,0%	0,8%
Ternesita (C ₅ S ₂ \$)	11,8%	10,1%		Ternesita (C ₅ S ₂ \$)	8,8%	5,5%
Etringita	0,0%	25,8%		Etringita	0,0%	25,1%
Stratlingita	0,0%	2,1%		Stratlingita	0,0%	2,4%
Trazas	4,5%	6,4%		Trazas	4,8%	6,5%
Amorfa	0,0%	35,0%		Amorfa	0,0%	39,1%
Agua	41,2%	10,2%		Agua	41,2%	10,3%
CSA-TK_AGS-C\$			0 días	7 días		
Yeelimita			27,8%	0,4%		
Anhidrita			7,1%	1,5%		
Belita (total)			7,0%	7,2%		
C ₃ A cúbica			1,0%	0,8%		
C ₄ AF			1,0%	0,4%		
Ternesita (C ₅ S ₂ \$)			10,1%	8,1%		
Etringita			0,0%	23,5%		
Stratlingita			0,0%	2,2%		
Trazas			4,7%	5,3%		
Amorfa			0,0%	39,5%		

CSA-TK_AGS-C\$	0 días	7 días				
Agua	41,2%	11,2%				

Ejemplo 5

5 Se calcinó una mezcla estequiométrica de CaCO_3 [Merck, p.a.], CaSO_4 [Merck, p.a.], harina de cuarzo [Merck, p.a.] con y sin un 0,1 % en moles de $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, con proporción de CaO-SiO_2 constante, durante 1 h a diversas temperaturas y por medio de diversas velocidades de calefacción (30 min de calefacción de 20°C a la temperatura objetivo frente a introducción directa de la harina cruda a la temperatura objetivo), a continuación se enfrió rápidamente, se molturó y se calcinó una vez más 1 h a la temperatura objetivo, y se enfrió rápidamente. Esto dió

10 por resultado clinkers de ternesita de diversas calidades. En las figuras 5 y 6 se representa respectivamente la cantidad de C_5S_2 (■), α C_2S (◇), β C_2S (▲) y cal libre (●) en dependencia de la temperatura máxima en la sinterización. Los valores en negro se obtuvieron a velocidad de calefacción normal de alrededor de 40 °C/min, y los valores en gris se obtuvieron a una velocidad de calefacción elevada, de alrededor de 4000 °C/min.

15 Se ha mostrado que la adición de mineralizadores, así como una velocidad de calefacción elevada, acelera/favorece la formación de fases de clinker (contenidos en cal libre más reducidos), ocasiona la formación de polimorfos α de C_2S , la estabilización de C_5S_2 a temperaturas más elevadas (>1200 °C, véase la figura 5 y 6), y la formación de una fase amorfa en rayos X.

Ejemplo 6

Se molturó en dos finuras un clinker de ternesita correspondiente al ejemplo 1. La figura 7 muestra el flujo térmico, así como el flujo térmico acumulativo de ternesita molturada en el mezclado con agua con un W/B de 0,5.

20 Se ha mostrado que el aumento de la finura aumenta significativamente la reactividad de la fase C_5S_2 (véase la figura 7).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de un clinker de ternesita, caracterizado por que se sinteriza una mezcla de harina cruda, que contiene al menos fuentes de CaO , SiO_2 y SO_3 , ajustándose la temperatura en la sinterización en el intervalo de 900 a 1300 °C, de modo que el clinker de ternesita presenta un contenido en C_5S_2 en el intervalo de un 20 a un 95 % en peso, C_2S en el intervalo de un 5 a un 80 % en peso, y un contenido en $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ con x de 0,1 a 1 de un 0 a menos de un 15 % en peso, referido respectivamente al peso total de clinker.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de harina cruda contiene adicionalmente fuentes de Al_2O_3 , así como Fe_2O_3 .
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se estabiliza C_5S_2 mediante incorporación de uno o varios iones ajenos del grupo de halógenos, no metales, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como representantes de metales de transición y semimetales y metales en la estructura cristalina.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se añade a la harina cruda materiales que ponen a disposición mineralizadores, preferentemente fosfato, fluoruro, álcalis, nitrato y/o cloruro.
- 15 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se ajusta una velocidad de calefacción en el intervalo de 10 a 6000 °C/min.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que la temperatura en la sinterización se sitúa en el intervalo de 1100 a 1300 °C.
- 20 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la temperatura en la sinterización se sitúa en un intervalo de 900 a 1200°C, preferentemente en 1050 a 1150°C.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el clinker, adicionalmente a C_5S_2 y $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$, contiene un 0 a un 30 % en peso de $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$, con y en el intervalo de 0,2 a 0,8, un 0 a un 20 % en peso de aluminatos reactivos, un 0 a un 25 % en peso de Periklas (M) y un 0 a un 30 % en peso de fases secundarias, referido a la cantidad total de clinker, sumándose las fracciones de fases para dar un 100 %.
- 25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que al menos una fase amorfa en rayos X/una fase vítrea se presenta como fase secundaria en el intervalo de un 1 a un 10 % en peso, preferentemente un 2 a un 8 % en peso, y de modo aún más preferente un 3 a un 5 % en peso.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el clinker de ternesita se moltura a una finura (según Blaine) de 2000 cm²/g a 6000 cm²/g, preferentemente de 3000 cm²/g a 5000 cm²/g.
- 30 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el clinker de ternesita se moltura a una finura (según Blaine) de 5000 a 10000 cm²/g, preferentemente de 7000 cm²/g a 9000 cm²/g.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el clinker de ternesita se moltura a una finura (según Blaine) de más de 10000 cm²/g, y un 3 a un 99 %, preferentemente un 5 a un 50 % de la reserva de fases de clinker se presenta en estructura amorfa en rayos X.

Figura 1a: flujo térmico de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-T

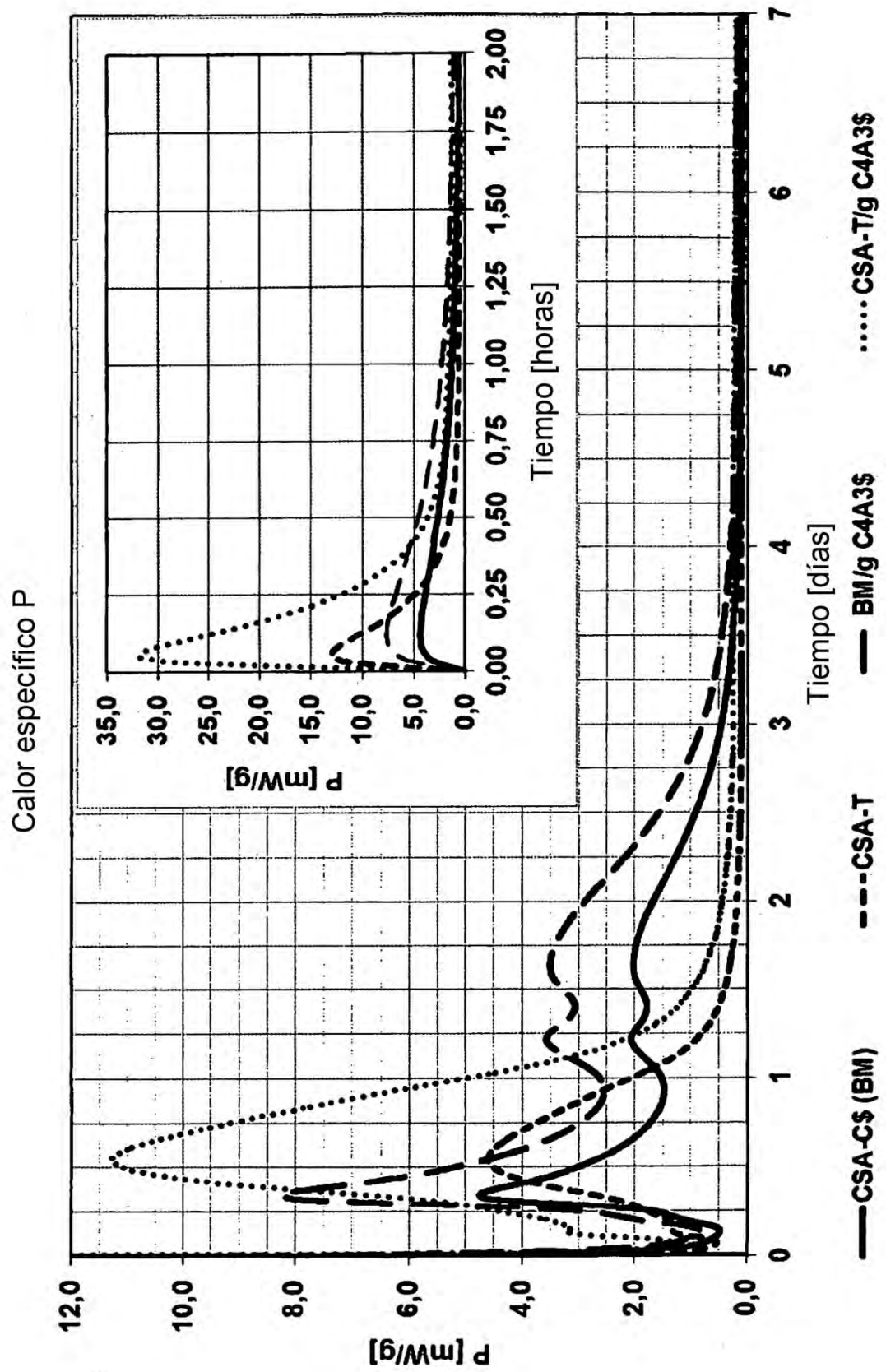


Figura 1b: flujo térmico acumulativo de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-T

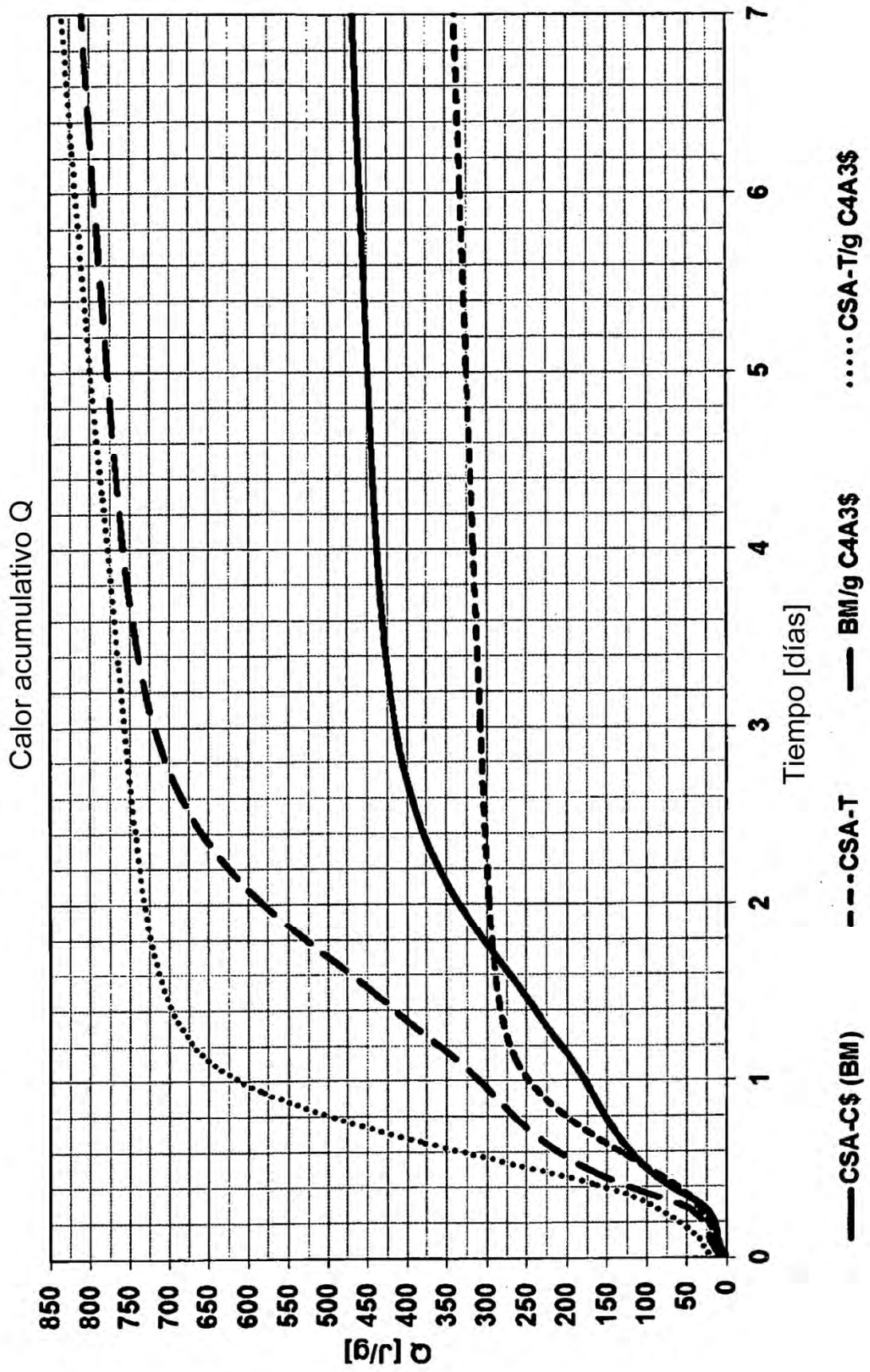


Figura 2a: flujo térmico de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-T

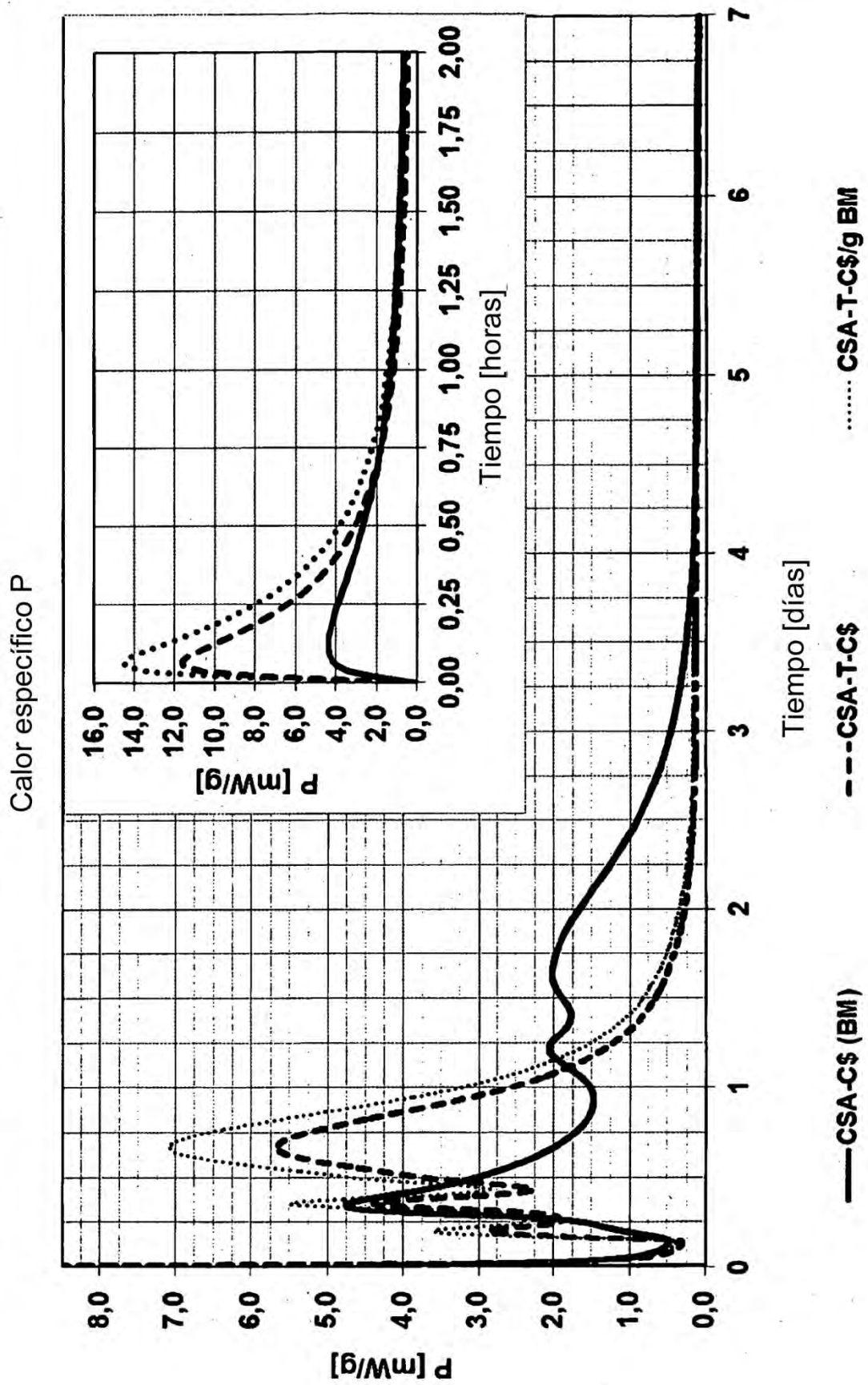


Figura 2b: flujo termico acumulativo de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-T

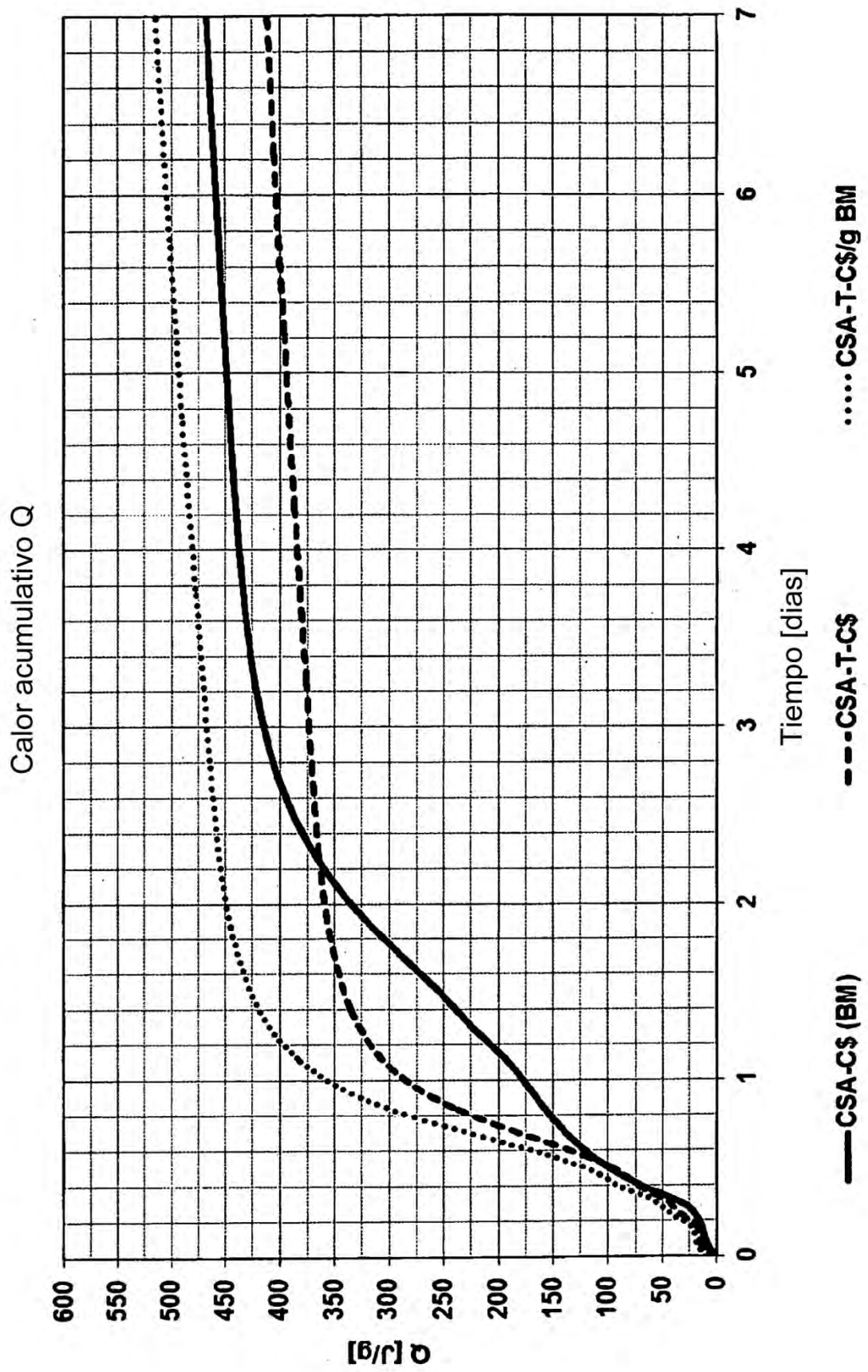


Figura 3a: flujo térmico de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-TK_FA-C\$

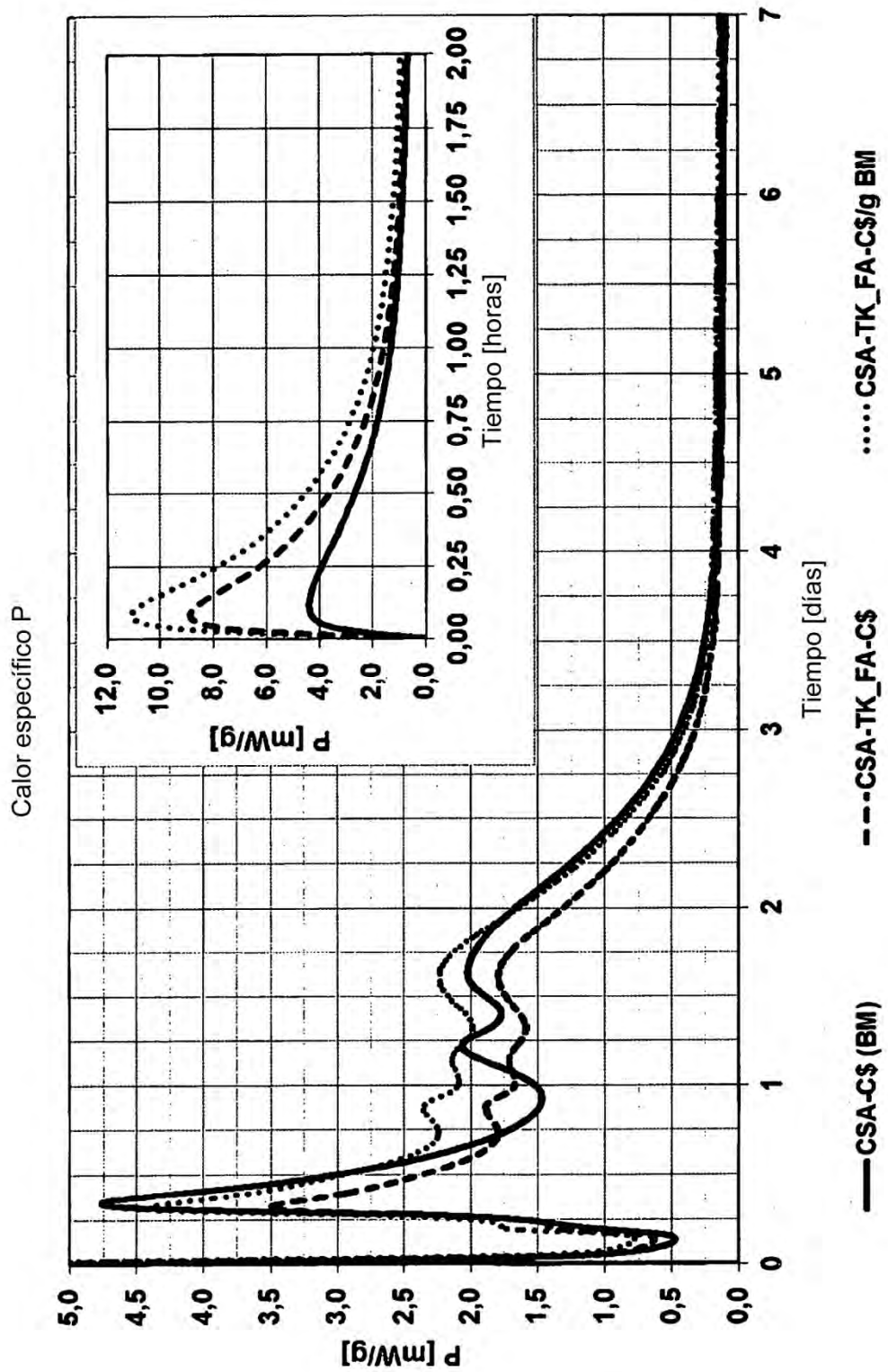


Figura 3b: flujo térmico acumulativo de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-TK_FA-C\$

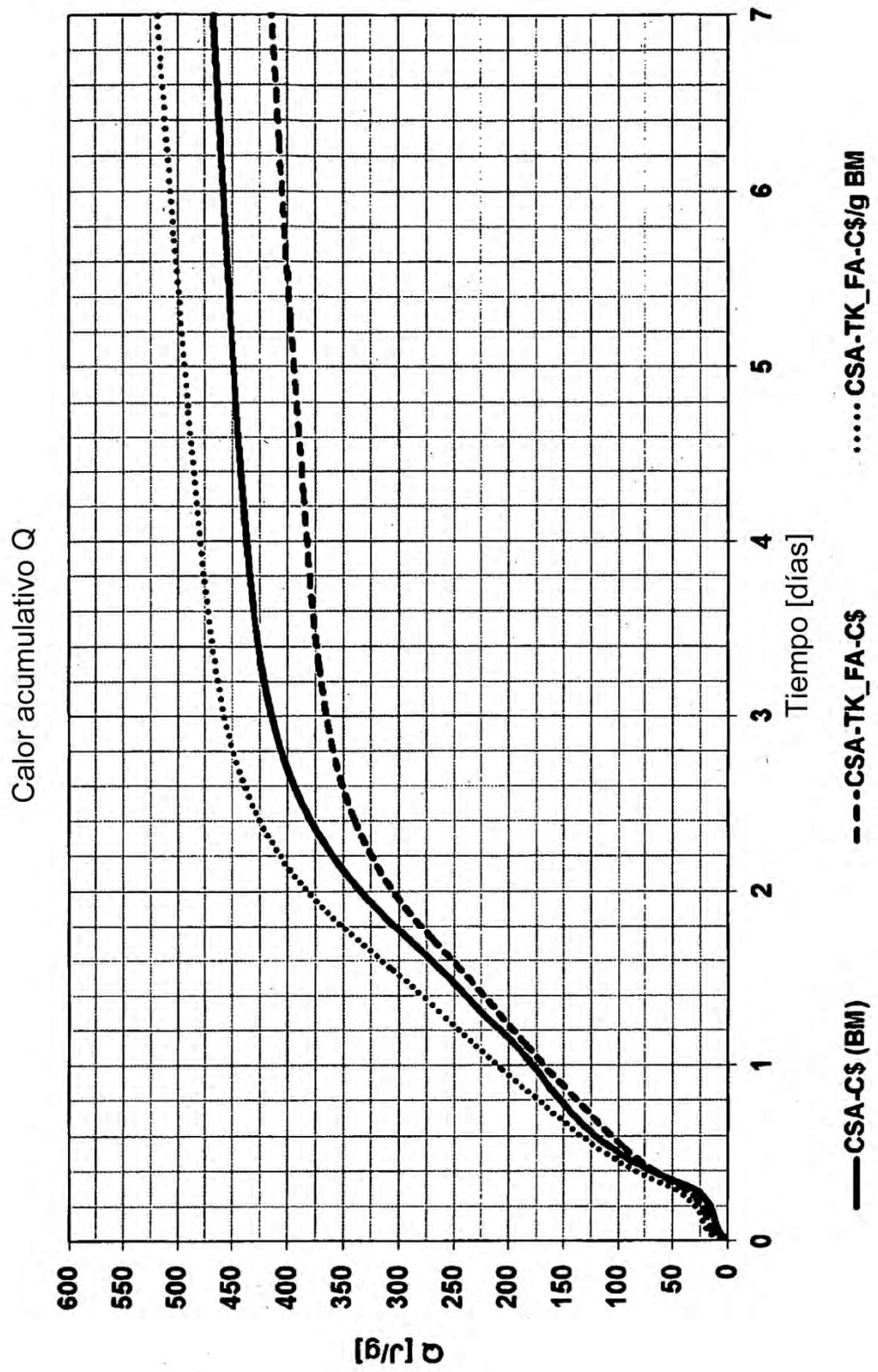


Figura 4a: flujo térmico de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-TK_AGS-C\$

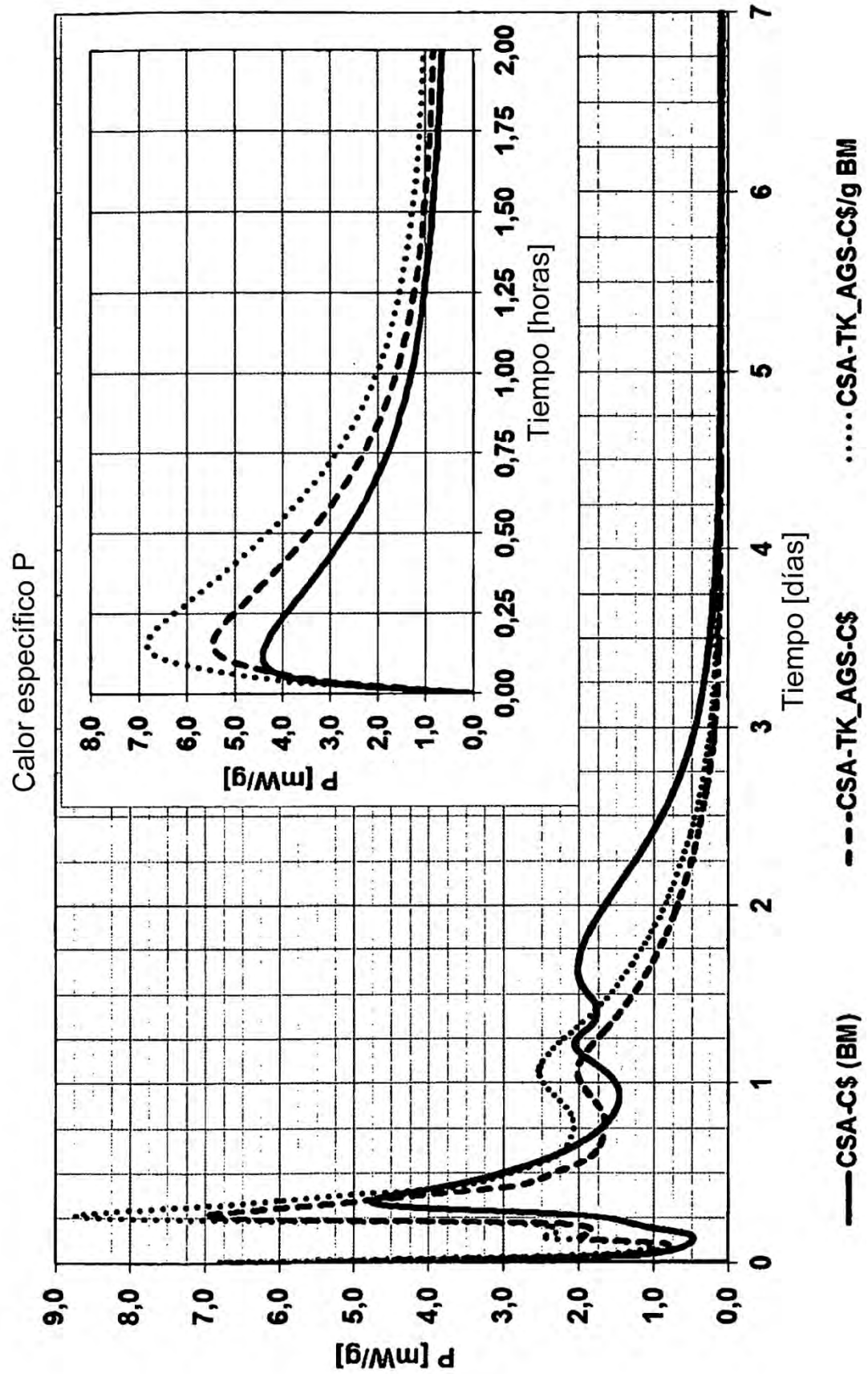


Figura 4b: flujo termico acumulativo de las piedras de cemento CSA-C\$ y CSA-TK_AGS-C\$

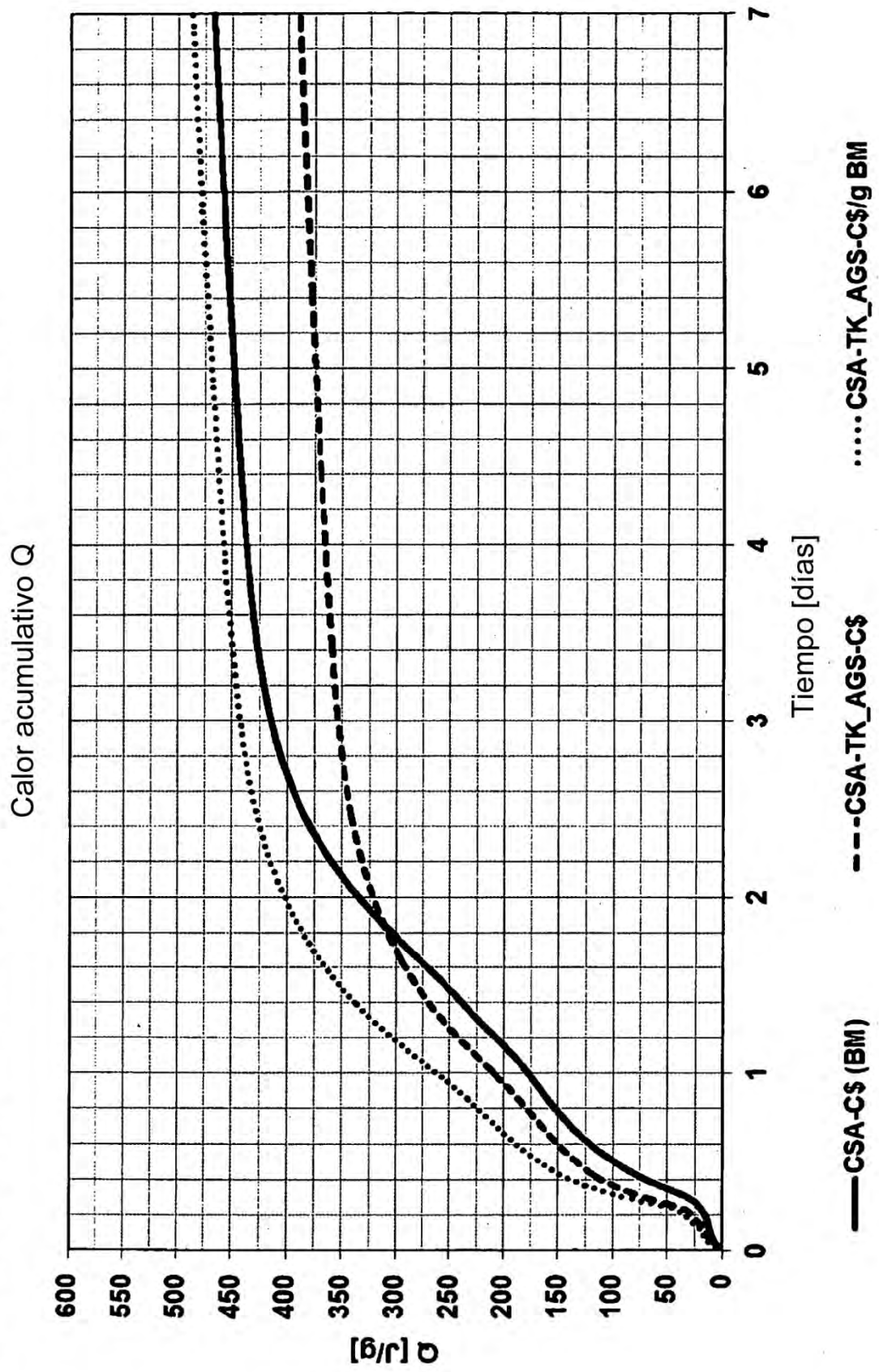


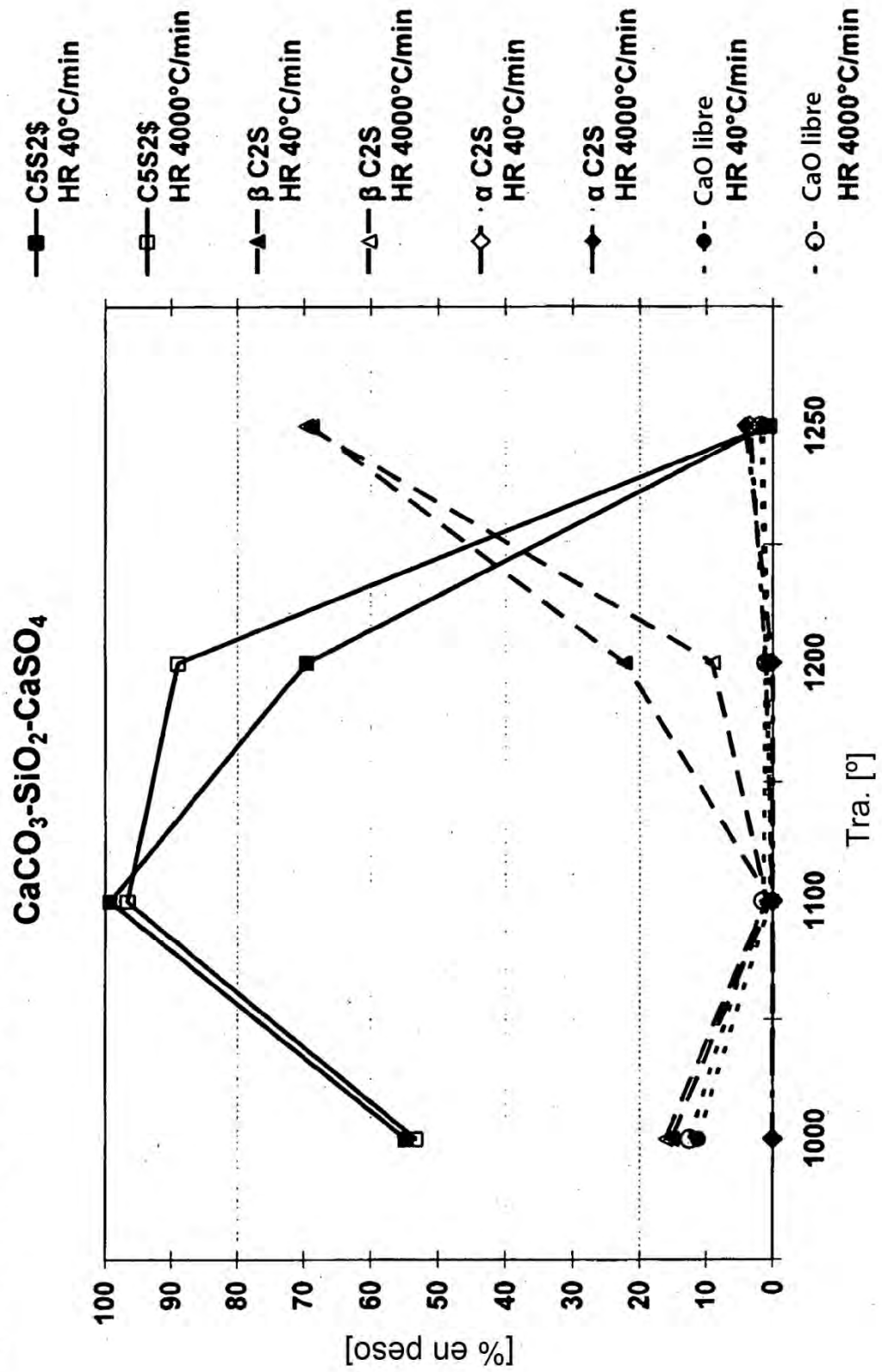
Figura 5: cantidad de fase C_5S_2 en sistema $CaO-SiO_2-CaSO_4$ 

Figura 6: cantidad de fase C_5S_2 en sistema $CaO-SiO_2-CaSO_4-Ca_3P_2O_8$

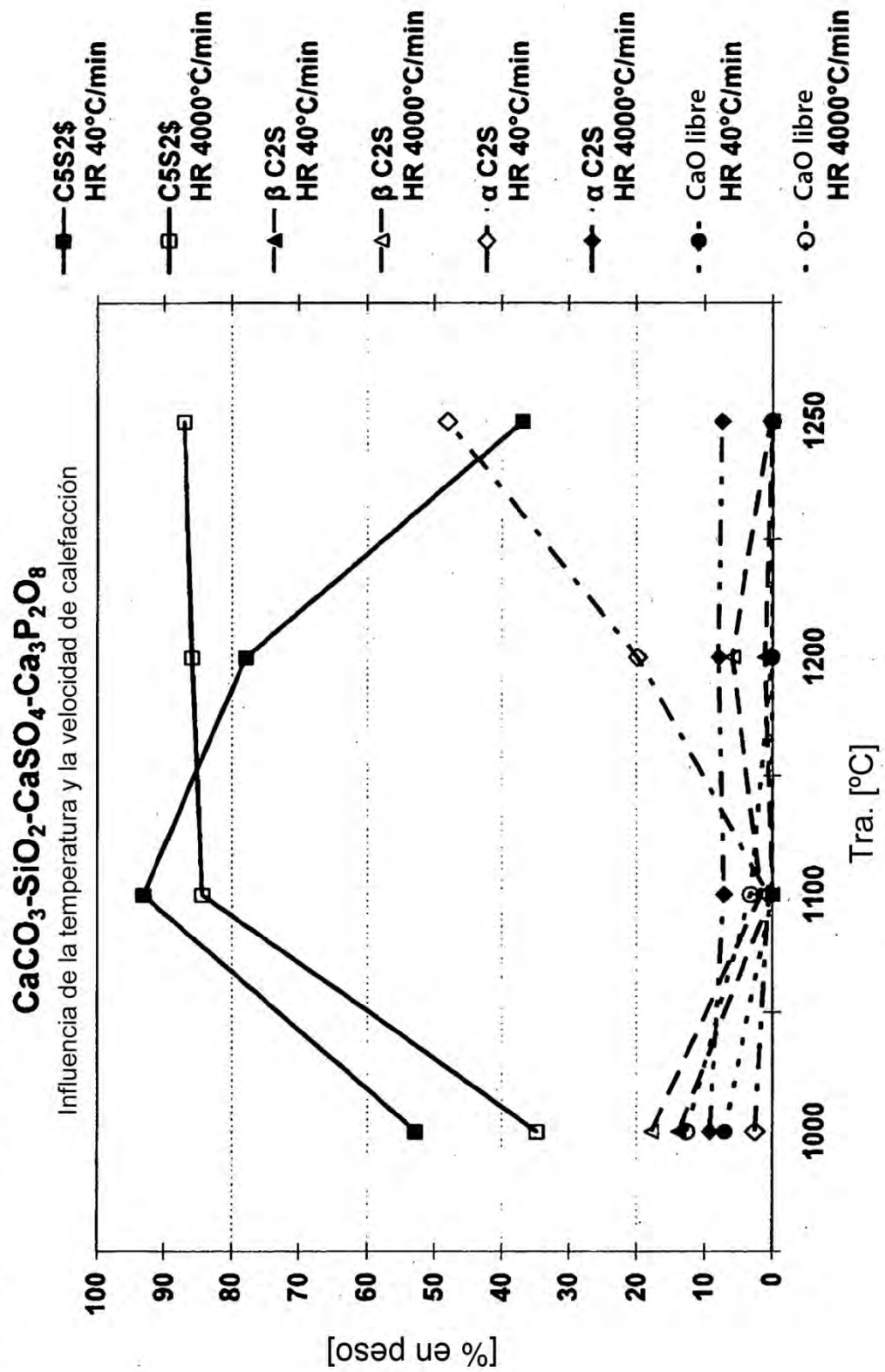


Figura 7: flujo térmico de clinkers de termesita molturados

