

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 348**

51 Int. Cl.:

C04B 22/00 (2006.01)
C04B 103/10 (2006.01)
C04B 22/06 (2006.01)
C04B 22/10 (2006.01)
C04B 103/12 (2006.01)
C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2013 PCT/EP2013/065280**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016209**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2013 E 13742415 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2874978**

54 Título: **Uso de gérmenes aceleradores de la hidratación como aditivo para cemento y/u hormigón**

30 Prioridad:

23.07.2012 DE 102012106658

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

16.11.2017

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(100.0%)
ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

ENDERS, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 642 348 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

Uso de gérmenes aceleradores de la hidratación como aditivo para cemento y/u hormigón

La invención se refiere a un uso de gérmenes aceleradores de la hidratación a partir de una mezcla de dos o varias de las fases CSH o fases AFt/AFm o fases hemi- o monocarbonato.

5 Durante la hidratación del cemento las distintas fases de clínker de cemento reaccionan con agua esencialmente formando las fases de piedra de cemento de silicato de calcio hidratado, etringita, fases de ferrita aluminato de calcio, monosulfato y portlandita.

10 Por el documento WO 2010026155 A1 se conoce acelerar la hidratación del cemento mediante adición de gérmenes CSH al cemento o en el hormigón. El desarrollo de la dureza de un cemento se puede acelerar mediante la adición de gérmenes CSH de este tipo. En este caso mediante la adición de gérmenes se reduce la energía de activación para las reacciones parciales de la hidratación del cemento. Además, estos gérmenes sirven como núcleos para la nueva formación de la fase CSH. Durante la producción de los gérmenes CSH según el documento WO 2010026155 A1, un componente de calcio hidrosoluble reacciona con un componente de silicio hidrosoluble en una solución acuosa, que además contiene un polímero de peine hidrosoluble que es apropiado como fluidificante para los
15 aglutinantes hidráulicos.

El documento EP 1923 366 A1 describe un procedimiento para la preparación de polvos de derivación, poniéndose en contacto los polvos de derivación con una fase acuosa y separándose a continuación los componentes sólidos e insolubles.

20 Por el documento DE 694 07 418 T2 se conoce un acelerador de la solidificación y del endurecimiento para aglutinantes hidráulicos, silíceos, que se desprende en particular de la hidratación de cementos Portland sintéticos, clínker Portland desmenuzados o cementos Portland compuestos o mezclas de los materiales de partida mencionados anteriormente.

25 No obstante, los productos adquiribles en el mercado con gérmenes aceleradores de la hidratación son relativamente caros, de modo que están limitadas las posibilidades de uso. La invención se refiere a un nuevo uso de gérmenes aceleradores de la hidratación a partir de una mezcla de dos o varias de las fases CSH o fases AFt/AFm o fases hemi- o monocarbonato cuya producción está reducida con respecto al esfuerzo y los costes.

30 Este objetivo se resuelve según la invención mediante las características de la reivindicación 1, en tanto que la harina caliente y/o el polvo de derivación de un proceso de producción de cemento se usa como material de partida para la producción de gérmenes aceleradores de la hidratación a partir de una mezcla de dos o varias de las fases listadas a continuación, a saber, fases CSH o fases AFt/AFm o fases hemi- o monocarbonato, como aditivo para el cemento y/u hormigón, en el que

a. se produce una suspensión mediante la mezcla del material de partida con una solución acuosa, hasta que se forma un sólido que se compone de gérmenes aceleradores de la hidratación, y

35 b. el sólido que se compone de los gérmenes aceleradores de la hidratación se separa de la solución acuosa y se tritura aun más mediante molienda.

El uso de productos intermedios del proceso de producción de cemento representa una posibilidad proporcionalmente costosa para la facilitación del material de partida. Los gérmenes aceleradores de la hidratación se pueden recuperar por consiguiente como subproducto durante la producción del cemento.

Otras configuraciones de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

40 En la etapa del procedimiento a) se realiza la mezcla preferentemente mediante agitación continua, siendo conveniente que esto se realice en un reactor en un rango de temperatura de 5 a 200 °C, preferentemente de 15 a 80 °C. Además, ha resultado ser ventajoso que el valor de pH de la suspensión se ajuste en un rango de 10 a 14, en tanto que se adapta correspondientemente en particular la relación entre el material de partida y la solución acuosa.

45 Temperaturas más elevadas aceleran el crecimiento de los gérmenes aceleradores de la hidratación, en tanto que no se sobrepasa un límite de temperatura superior, crítico y específico a la fase. Mediante una selección apropiada del tiempo de reacción y de la temperatura en el reactor se pueden generar además de forma dirigida gérmenes aceleradores de la hidratación de una composición y tamaño determinados en función de la composición mineralógica / química de los materiales de partida. Además, se puede requerir que la etapa del procedimiento a) se realice en una atmósfera de gas protector, en particular bajo cierre de CO₂, para impedir la formación de carbonato
50 de calcio.

El ajuste de la mezcla deseada de las fases arriba indicadas se realiza mediante parámetros externos, como la temperatura en el reactor y/o la concentración de pH de los componentes químicos en la solución.

Si en el material de partida también se encuentran materiales inertes, como por ejemplo cuarzo o mineral de hierro,

existe la posibilidad de eliminar estos materiales inertes durante o después de la etapa del procedimiento a), a fin de regular de este modo la cantidad y calidad de los gérmenes aceleradores de la hidratación en el producto final. El material inerte, como cuarzo y mineral de hierro, se deposita como sedimento en la etapa del procedimiento b) y se puede eliminar luego de modo y manera sencillos.

- 5 Después de la etapa del procedimiento b) los gérmenes separados pueden presentar todavía humedades residuales de menos del 15% en peso, preferentemente de menos del 10% en peso, más preferentemente de menos del 7% en peso.

10 Pero también existe la posibilidad de separar este material inerte junto con los gérmenes formados como sólido de la solución acuosa. La separación del sólido de la solución acuosa se realiza, por ejemplo, en un hidrociclón o un filtro-prensa. La solución acuosa restante en la etapa del procedimiento b) se puede usar al menos parcialmente de nuevo como solución acuosa en la etapa del procedimiento a). Habitualmente la solución acuosa restante después de la etapa del procedimiento b) se cargará con componentes y/o sustancias nocivas solubles del material de partida, de modo que es conveniente eliminar al menos una parte de la solución acuosa y someterla a una separación de los componentes o sustancias nocivas solubles.

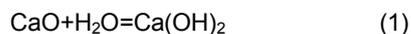
15 El sólido separado en la etapa del procedimiento b) se puede triturar aun más con o sin material inerte eventual mediante molienda. Para el uso de los gérmenes aceleradores de la hidratación como aditivo para el cemento y/u hormigón ha resultado ser conveniente un tamaño de grano en el rango de 10 nm a 20 µm.

Otras ventajas y configuraciones de la invención se describen más en detalle a continuación mediante la descripción siguiente y los dibujos.

20 La fig. 1 muestra un esquema de desarrollo esquemático del procedimiento para la producción de los gérmenes aceleradores de la hidratación.

25 Como material de partida 1 se usan productos intermedios de un proceso de producción de cemento 2. En este caso se trata de harina caliente y/o polvo de derivación. El material de partida se elimina en puntos apropiados del proceso de producción de cemento y se le añade a un reactor 3 donde se produce una suspensión mediante la mezcla del material de partida 1 con una solución acuosa 4 mediante agitación continua, hasta que se forma un sólido 5 que se compone de gérmenes aceleradores de la hidratación. Esta etapa del procedimiento puede durar hasta algunos días.

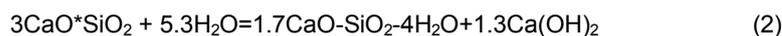
Debido a la cal libre del material de partida 1 en la solución acuosa 4 se ajusta un valor de pH entre 10 y 14:



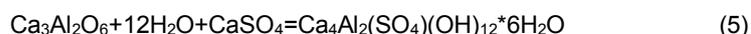
30 La composición especial de fases del material de partida 1 desencadena una reacción de hidratación, formándose los gérmenes aceleradores de la hidratación 5 en la solución acuosa 4 del material de partida (p. ej. metacaolina; C2S, fase de fusión, C3S) junto con el hidróxido de calcio disuelto y agua, en un proceso similar a la hidratación del cemento.

35 El material de partida 1 está presente con una pureza diferente. En función de la conversión de la reacción, de la temperatura y de la pureza del material de partida se puede conseguir una conversión parcial hasta completa formando los gérmenes aceleradores de la hidratación a partir de las fases CSH y/o fases AFt/AFm y/o fases hemi- o monocarbonato. Asimismo, mediante una preselección de la temperatura en el reactor, la composición de los materiales de partida y de los rangos de estabilidad de los productos de hidratación, se puede determinar parcialmente o completamente el tipo y cantidad de los productos de la hidratación. A este respecto se producen en particular las siguientes reacciones

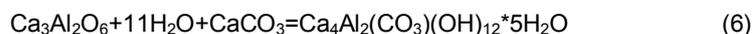
Fase CSH:



Fases AFt/AFm:



Fase hemi- o monocarbonato:



Reacción con transpondedor:



La reacción en el reactor 3 se realiza preferentemente en una atmósfera de gas protector, para impedir en particular la formación del carbonato de calcio. Además, la conversión de la reacción se puede regular de forma dirigida mediante el ajuste de una temperatura determinada de la suspensión y/o de la alcalinidad de la suspensión. Según el material de partida 1 a disposición se ajusta la temperatura en el reactor 3 en el rango de 5 a 200 °C.

Además, se ha comprobado como conveniente que el valor de pH de la suspensión en el reactor 3 se ajuste en un rango de 10 a 14. El valor de pH es una medida del contenido de protones e iones hidróxido de una solución acuosa.

El ajuste del valor de pH se realiza de modo y manera sencillos, en tanto que se adapta correspondientemente la relación entre el material de partida 1 y solución acuosa 4. Las fases de hidrato se forman por los productos de partida de sistemas de cemento en el caso de valores de PH por encima de 10. Ahora entonces existen, por ejemplo, suficientes iones Ca^{2+} e iones $H_nSiO_4^{(4-n)}$ para la formación de fases CSH. En el caso de entrada de CO_2 se forma $CaCO_3$. Debido a la bajada que tiene lugar en este caso del valor de pH se suprime la formación de la fase de hidrato.



En particular los rangos de estabilidad de las fases AFt y AFm están caracterizados por una temperatura máxima superior para la formación de fases con 40 – 50 °C. Esta temperatura superior posibilita mediante la preselección de la temperatura del reactor ajustar de forma dirigida las composiciones mineralógicas para el producto a partir de gérmenes aceleradores de la hidratación o también producir gérmenes aceleradores de la hidratación que se compone predominantemente de fases CSH.

Pero también es concebible influir en la reacción mediante otros aditivos 6, como cal disuelta, compuestos alcalinos, compuestos de sulfato o cloruros.

El desarrollo y conclusión de la reacción se puede ilustrar directamente, por ejemplo, mediante la disponibilidad de calcio, silicio o especies de aluminio en la solución acuosa 4. Los procedimientos analíticos para ello se conocen en particular de la química del cemento (análisis de la solución de poro). Otros procedimientos conocidos, para caracterizar la progresión de la reacción y la calidad del producto, son procedimientos de difracción de rayos X y procedimiento de microscopía electrónica mediante cuantificación de fases en el producto de la hidratación y materiales de partida o mediciones termogravimétricas del agua ligada.

Si el material de partida 1 contiene material inerte, como por ejemplo cuarzo o mineral de hierro, así puede ser deseable separar este material de los gérmenes aceleradores de la hidratación 5. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante sedimentación en el reactor 3, en el que el material inerte 7 se puede bajar hacia abajo debido a su naturaleza durante la agitación y se puede eliminar allí.

En cuanto se han formado los gérmenes aceleradores de la hidratación, la suspensión 8 se descarga del reactor 3 y se le suministra a un dispositivo 9 para la separación de los gérmenes aceleradores de la hidratación 5. El dispositivo 9 se forma, por ejemplo, por un hidrociclón o un filtro-prensa. La solución acuosa restante 4' se cargará habitualmente con componentes y/o sustancias nocivas solubles del material de partida 1, de modo que es conveniente eliminar al menos una parte 4'a de la solución acuosa y suministrarla a un dispositivo 10 para la separación de los componentes o sustancias nocivas solubles. La parte restante 4'b se le puede suministrar de nuevo como solución acuosa al reactor 3.

Los gérmenes aceleradores de la hidratación 5 separados en el dispositivo 9 constituyen el producto final deseado. Los gérmenes se pueden añadir en forma seca o en forma líquida como suspensión al cemento u hormigón, donde provocan una aceleración de la hidratación del cemento. Los gérmenes aceleradores de la hidratación 5 se trituran anteriormente todavía en un molino 11 a un rango de tamaño de grano de preferentemente 10 nm a 20 µm. La acción aceleradora de los gérmenes añadidos al ligante se puede adaptar a través de la fineza al efecto acelerador deseado en la hidratación del aglutinante. Mediante la molienda también se pueden destruir de forma mecánica dirigida las fases AFt, para generar un producto de gérmenes aceleradores de la hidratación que se compone predominantemente de fases CSH. Asimismo, a través del tamaño y número de los gérmenes se puede influir en la formación de estructuras de la piedra de cemento hidratada, de manera que el desarrollo de la dureza y estabilidad se corresponde con determinados requerimientos de uso de la industria de la construcción u otros usos para aglutinantes.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Uso de harina caliente y/o polvo de derivación de un proceso de producción de cemento (2) como material de partida (1) para la producción de gérmenes aceleradores de la hidratación (5) a partir de una mezcla de dos o más de las fases listadas a continuación, a saber, fases CSH o fases AFt/AFm o fases hemi- o monocarbonato, como aditivo para el cemento y/u hormigón, en el que
- a. se prepara una suspensión (8) mediante la mezcla del material de partida (1) con una solución acuosa (4), hasta que se forma un sólido que se compone de gérmenes aceleradores de la hidratación (5), y
- b. el sólido que se compone de los gérmenes aceleradores de la hidratación (5) se separa de la solución acuosa (4) y se tritura aun más mediante molienda.
- 10 2.- Uso según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa restante en la etapa del procedimiento b) se usa al menos parcialmente de nuevo como solución acuosa (4) en la etapa del procedimiento b).
- 3.- Uso según la reivindicación 1, en el que la mezcla en la etapa del procedimiento a) se realiza mediante remoción continua.
- 15 4.- Uso según la reivindicación 1, en el que los materiales inertes sedimentados (7) se eliminan antes de la etapa del procedimiento b).
- 5.- Uso según la reivindicación 1, en el que la etapa del procedimiento b) se realiza en un reactor (3) en un rango de temperatura de 5 a 200 °C.
- 20 6.- Uso según la reivindicación 1, en el que mediante la selección de la composición química / mineralógica del material de partida y la regulación del tiempo de permanencia y la temperatura de reactor se generan los gérmenes aceleradores de la hidratación de una composición seleccionada.
- 7.- Uso según la reivindicación 1, en el que el valor de pH de la suspensión (8) se ajusta en un rango de 10 a 14.
- 8.- Uso según la reivindicación 7, en el que el valor de pH de la suspensión (8) se ajusta mediante la modificación de la relación entre el material de partida (1) y la solución acuosa (4).
- 25 9.- Uso según la reivindicación 1, en el que la etapa del procedimiento a) se realiza en una atmósfera de gas protector.
- 10.- Uso según la reivindicación 1, en el que la etapa del procedimiento b) se realiza en un hidrociclón o un filtro-prensa.
- 30 11.- Uso según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa (4') restante después de la etapa del procedimiento b) está cargada de componentes y/o sustancias nocivas solubles del material de partida y al menos una parte (4'a) de la solución acuosa se elimina y se someta a una separación de los componentes o las sustancias nocivas solubles.

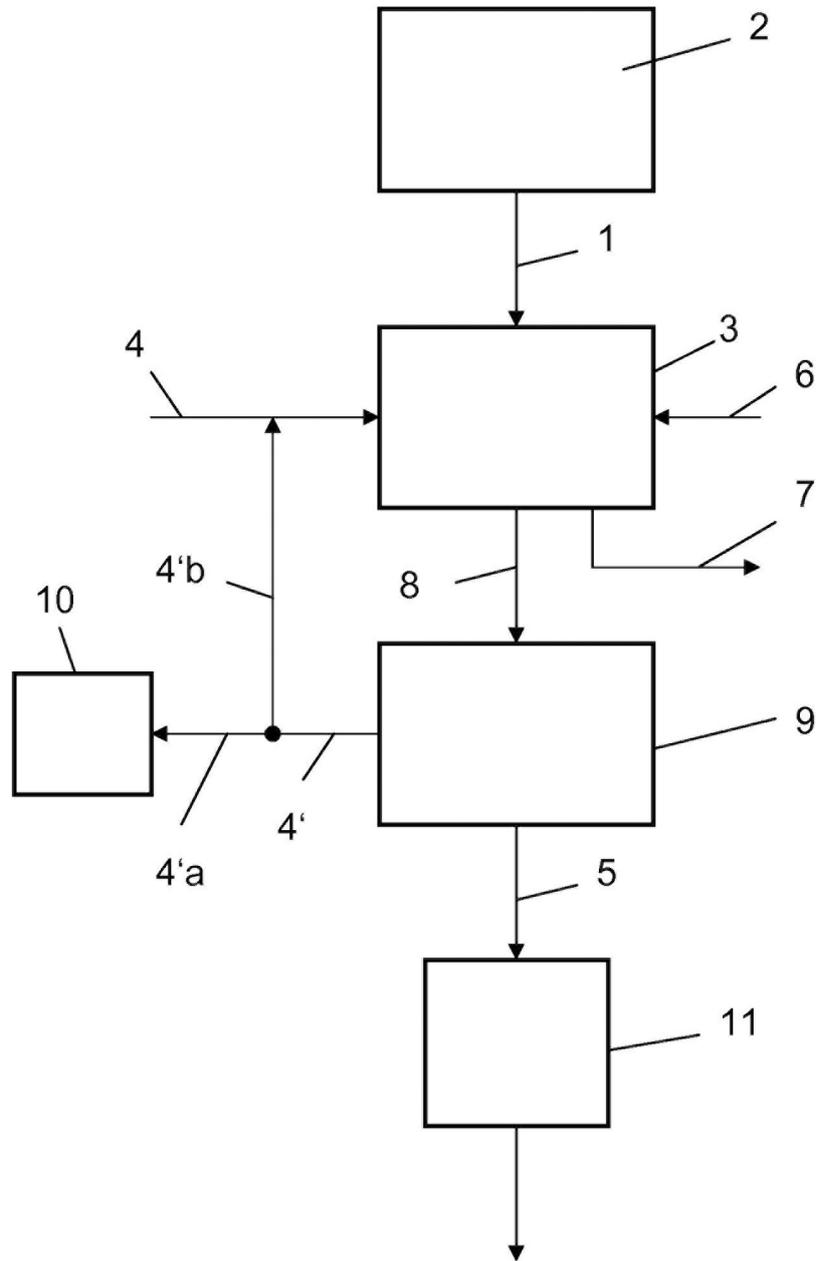


Fig. 1