

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 219**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2013** **E 13004311 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017** **EP 2842922**

54 Título: **Fundentes/mineralizadores para cementos de sulfoaluminato de calcio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BULLERJAHN, FRANK;
SCHMITT, DIRK;
SPENCER, NICOLAS;
BEN HAHA, MOHSEN y
TEBBE, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 659 219 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

Fundentes/mineralizadores para cementos de sulfoaluminato de calcio

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de tipos de clínker y cemento basados en sulfoaluminato de calcio (CSA). La invención se refiere además a cementos basados en sulfoaluminato de calcio producidos a partir del clínker y los aglutinantes comprendidos en el cemento.

10 Para simplificar la siguiente descripción, se usarán las siguientes abreviaturas, que son habituales en la industria del cemento: H - H₂O, C - CaO, A - Al₂O₃, F - Fe₂O₃, M - MgO, S - SiO₂ y \$ - SO₃. Adicionalmente, los compuestos se indican generalmente en las formas puras de los mismos, sin indicar de forma explícita la serie de soluciones sólidas/sustitución por iones foráneos y similares, ya que son habituales en los materiales técnicos industriales. Como entenderá un experto en la materia, la composición de las expresiones mencionadas por el nombre en la presente invención puede variar, dependiendo de la química del crudo y el tipo de producción, debido a la sustitución con diversos iones foráneos, estando cubiertos asimismo dichos compuestos por el alcance de la presente invención.

20 Dentro del contexto de la presente invención, clínker significará un producto aglomerado que se obtiene quemando una mezcla de materia prima a una elevada temperatura y que contiene al menos la fase hidráulicamente reactiva ye'elimita (Ca₄(AlO₂)₆SO₄ o C₄A₃\$ en la notación de los químicos del cemento). Cemento indica un clínker que se muele con o sin añadir componentes adicionales. Aglutinante o mezcla de aglutinantes indica una mezcla que se endurece hidráulicamente y que comprende cemento y típicamente, aunque no necesariamente, componentes adicionales molidos finamente, y que se usa después de añadir agua, opcionalmente mezclas y agregado. Un clínker ya puede contener todas las fases necesarias o deseadas y puede usarse directamente como un aglutinante después de molerse en un cemento.

30 Se sabe que la industria del cemento consume una gran cantidad de materias primas y energía. Para reducir el impacto medioambiental, los residuos industriales se han propuesto como materias primas y combustibles para reemplazar las materias primas disponibles de forma natural para la fabricación. De la técnica anterior se conoce además el uso de fundentes y mineralizadores para producir clínker de cemento Portland. Los fundentes y mineralizadores se definen como materiales que promueven la formación de fases de clínker fundidas y previstas, respectivamente, ya a temperaturas de quemado inferiores durante la aglomeración, permitiendo de ese modo una reducción de la temperatura de aglomeración o una conversión aumentada a la misma temperatura. La diferenciación entre los fundentes y los mineralizadores típicamente no se aplica de forma estricta, ya que muchos materiales muestran ambos efectos. El documento GB 1 498 057 es un ejemplo de un método de fabricación de clínker usando fundentes/mineralizadores. De acuerdo con este método, se añade flúor y azufre durante la preparación de la mezcla cruda, habitualmente en forma de fluorita (CaF₂) y yeso (CaSO₄ • 2H₂O).

40 El fluoruro de calcio es un fundente típico usado en la industria del cemento para reducir la temperatura a la que se quema el clínker de cemento Portland (OPC). Los fabricantes de cemento habitualmente añaden fluoruro de calcio durante la preparación de la mezcla cruda para producir cementos blancos, para optimizar la producción de cementos grises y para reducir las emisiones de CO₂.

45 El sulfato de calcio es otro fundente/mineralizador que ha conseguido una importancia práctica para OPC. Como se conoce bien, la industria del cemento también usa sulfato de calcio (yeso natural, yeso químico y anhidrita) como regulador de la sedimentación (la tasa de adición típica es de un 3-5%) que se añade tras la molienda del clínker.

50 El desarrollo de cementos alternativos ha tenido otro enfoque además de la optimización de la fabricación del cemento Portland. Durante los pasados 35 años más o menos, se ha estudiado el cemento de ahorro de energía o "de baja energía". Para este fin, se investigó el sulfoaluminato de calcio y los cementos belíticos.

55 Los cementos o clínkers de sulfoaluminato de calcio contienen principalmente polimorfos de ye'elimita. Dependiendo de las materias primas usadas y la temperatura de quemado aplicada típicamente contienen también belita, ferritas y/o aluminatos, anhidrita y pueden contener además ternesita, véase, por ejemplo, el documento WO 2013/023728 A2. Se conoce la fabricación de los cementos de sulfoaluminato de calcio. Las materias primas típicamente se mezclan en cantidades apropiadas, se muelen y se queman en un horno para proporcionar un clínker. Habitualmente el clínker se muele después junto con sulfato y opcionalmente alguno o todos los demás componentes para proporcionar el cemento. También es posible una molienda separada y puede ser ventajosa cuando la capacidad de molienda de los componentes es muy diferente. El sulfato puede ser yeso, basanita, anhidrita, ternesita o mezclas de los mismos, por lo que la anhidrita se usa habitualmente. Los cementos CSA se producen a temperaturas inferiores que el cemento Portland y requieren menos energía para la molienda. Además, requieren menos piedra caliza en la mezcla cruda que el cemento Portland, de modo que hay menos emisiones de CO₂.

65 El uso de productos secundarios industriales (por ejemplo, escoria, ascuas) como materias primas sustitutas para el cemento de sulfoaluminato de calcio ya se conoce de la técnica anterior también.

Un aspecto importante es la correlación entre la temperatura óptima para la formación de clínker y la estabilidad térmica de las fases del clínker pretendidas. La ye'elimita (C_4A_3S) generalmente es estable hasta temperaturas de aproximadamente 1250°C. A temperaturas mayores como, por ejemplo, por encima de 1300°C normalmente se observa una formación más rápida de C_4A_3S , pero seguida por una rápida descomposición. A 1350°C este proceso es incluso más pronunciado. La fase de C_5S_2 muestra un comportamiento similar, pero a temperaturas inferiores significativas de aproximadamente 1100°C a 1200°C.

Otro factor importante para la producción de clínker a escala industrial, no comparable con los ensayos realizados a escala de laboratorio, es el comportamiento de granulación del clínker. El procesamiento en seco en sistemas de horno rotativo es la tecnología de producción del estado de la técnica para la fabricación de clínkers de cemento Portland. El proceso en húmedo y semihúmedo (alimentación de gránulos de crudo preparados previamente) tiene una demanda mucho mayor de energía, por ejemplo, para el secado de los materiales. Un aspecto clave del proceso en seco es la alimentación de la mezcla de materia prima como un polvo seco y la granulación del clínker dentro del horno rotativo. La granulación es un parámetro del proceso muy importante por diversas razones:

- (i) evitación de polvo y problemas relacionados (salud y seguridad, transporte, segregación de material en bruto, diseño del refrigerador, etc.),
- (ii) formación y homogeneidad del mineral de clínker y
- (iii) procesamiento/manipulación del material.

A escala industrial, típicamente se aplican temperaturas por encima de 1300°C, en el intervalo de aproximadamente 1350°C, para producir cualidades de clínker aceptables. Aceptable significa la formación de gránulos de clínker y/o la evitación de fases menores/inertes. El personal experimentado en la producción de clínker a escala industrial y las condiciones del proceso relacionado conoce que, por ejemplo, el control de la temperatura durante la producción es una tarea muy dura (a causa de diversos parámetros como, por ejemplo, la formación de polvo, etc.) y una temperatura medida de 1350°C de la zona de aglomeración podría variar fácilmente en $\pm 50^\circ\text{C}$. Si la temperatura se eleva hasta, por ejemplo, 1400°C, aparecerán emisiones muy elevadas de SO_2 . Una reducción de la temperatura de aglomeración hasta temperaturas por debajo de 1300°C y preferiblemente de aproximadamente 1250°C, por lo tanto, representaría un avance tecnológico significativo para una producción segura y estable de dichos tipos de clínker.

A partir de la bibliografía se sabe que los clínkers CSA son muy blandos/quebradizos y como resultado de ello son fáciles de moler. Sin embargo, la situación real es mucho más complicada. Hay fracciones muy blandas de C_4A_3S y C_5S_2 , así como de C_2S muy duras y probablemente C_4AF . La presencia combinada de estas fases generalmente da lugar a una fuerte sobremolienda de los minerales blandos y enriquecimiento de los duros en la fracción gruesa. Esto es incluso más problemático ya que C_4A_3S es una fase muy reactiva y especialmente si se sobremuele el cemento pierde un montón de capacidad de trabajo con respecto a, por ejemplo, el tiempo abierto y la sedimentación. En oposición, C_2S y C_4AF demostraron tener una baja reactividad y si están presentes en un estado grueso son mucho menos reactivos o incluso casi inertes durante al menos los primeros 28 días de hidratación. Ambas fases pueden componer como mucho un 80% en peso del clínker en ciertos cementos. Como resultado de ello, la presencia de materiales gruesos, por ejemplo, C_2S debe evitarse, ya que se necesita una alta reactividad para conseguir un rendimiento suficiente del cemento con respecto a, por ejemplo, el desarrollo de resistencia.

La formación de material fundido es un aspecto clave para superar al menos parcialmente el problema de las diferencias en la capacidad de molienda. Si se forma suficiente fase líquida, de forma ideal con una velocidad suficiente, se consigue una buena granulación y formación de mineral de clínker. A una temperatura inferior, también puede conseguirse una estabilización de fases de, por ejemplo, C_5S_2 (disminuyendo la temperatura de quemado y/o la incorporación de iones foráneos dentro de la red cristalina), ya que todos los minerales están incluidos en la matriz endurecida después de la refrigeración. Adicionalmente, la eficacia de los auxiliares de molienda puede potenciarse ya que se consigue una dureza más uniforme del material y se reduce una segregación del material en bruto durante el proceso de molienda o incluso se evita completamente. Adicionalmente, los auxiliares de molienda pueden elegirse específicamente, por ejemplo, para clínkers de bajo o alto contenido de hierro y/o ternesita.

La dureza más uniforme del material resulta de la inclusión uniforme de casi todos los minerales de clínker, después de la refrigeración, dentro de la matriz endurecida de la fase líquida anterior.

El documento US 2007/0266903 A1 describe el uso de mineralizadores, principalmente Borax y fluoruro de calcio, para la producción de clínker BCSAF con la siguiente composición mineralógica: de un 5 a un 25% de $C_2A_xF_{(1-x)}$, de un 15 a un 35% de C_4A_3S , de un 40 a un 75% de C_2S (con al menos un 50% como alfa) y de un 0,01 a un 10% en total de fases menores.

El documento EP 2 105 419 A1 describe un compuesto aditivo, basado en una sal de calcio soluble en agua y una alcanolamina, como auxiliar de molienda, así como un agente potenciador del rendimiento para un clínker BCSAF con la siguiente composición mineralógica: de un 5 a un 25% de $C_2A_xF_{(1-x)}$, de un 15 a un 35% de C_4A_3S , de un 40 a un 75% de C_2S (con al menos un 50% como alfa) y de un 0,01 a un 10% en total de fases menores.

- 5 El artículo "Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes", Chen *et al.*, Cement & Concrete Composites 33 (2011), 261-266 informa del uso satisfactorio de un lodo de electrodeposición, que contiene 16 652 ppm de Cu, como materia prima principal para la producción de OPC rico en belita (BRC) a escala de laboratorio.
- 10 El artículo "Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production", Shih *et al.*, Cement and Concrete Research 35 (2005), 2110-2115 también informa del uso satisfactorio de lodos que contienen metales pesados, que contienen de 20 000 hasta incluso 50 000 ppm de Cu, como materia prima para la producción de OPC a escala de laboratorio.
- 15 Engelsen describe en "Effect of mineralizers in cement production", SINTEF REPORT n.º SBF BK A07021 con fecha de 6-7-2007 el uso de CuO como mineralizador para la producción de OPC.
- 20 El artículo "Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminato cement clinker production", Wu *et al.*, Waste Management (2011), doi: 10.1016/j.wasman.2011.04.022 informa del uso de cenizas volantes de la incineración de residuos sólidos municipales, que contienen entre otros oligoelementos 1122 ppm de Cu, para la producción de un clinker de cemento de sulfoaluminato rico en C_4A_3S (CSA). No se describe efecto del cobre.
- 25 No se presenta ni información acerca del uso de cobre/sustancias/materiales que albergan cobre o polvos/residuos de vidrio o combinaciones de los mismos como mineralizadores/fundentes para la producción de clinker de cemento de sulfoaluminato de calcio ni un efecto beneficioso sobre la mineralogía del clinker (por ejemplo, formación preferida de ye'elimita rica en hierro cúbica, estabilización de ternesita, etc.), formación de material fundido o comportamiento de granulación del clinker y la capacidad de molienda.
- 30 Un objetivo de la presente invención es producir un clinker de cemento de sulfoaluminato de calcio que tiene una granulación de clinker, capacidad de molienda (uniforme) y composición de clinker mejoradas ya a temperaturas por debajo de 1300°C, preferiblemente $\leq 1250^\circ\text{C}$.
- 35 Sorprendentemente, se descubrió que los polvos de vidrio, preferiblemente vidrio de borosilicato y/o rico en álcalis, también en combinación con materiales que contienen cobre mejoran significativamente (i) la formación de una fase líquida ya a temperaturas de aproximadamente 1200°C, (ii) la formación de un polimorfo de C_4A_3S cúbico altamente reactivo, así como la incorporación potenciada adicional de hierro (sustitución parcial de Al) en la red cristalina de C_4A_3S y (iii) la formación de clinker, con respecto a la reducción/evitación de fases indeseadas (por ejemplo, gehlenita) y la formación de las fases de clinker pretendidas.
- Por consiguiente, el objetivo anterior se resuelve por un método para producir clinker de sulfoaluminato de calcio de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- 40 - proporcionar un crudo que comprende al menos las fuentes de CaO, Al_2O_3 , SO_3 y si fuera necesario de SiO_2 y Fe_2O_3 ,
- 45 - aglomerar el crudo en un horno a una temperatura que varía de 1100 a 1350°C preferiblemente de 1200 a 1300°C para proporcionar un clinker, y
- 50 - refrigerar el clinker,
- donde al menos un compuesto que contiene un polvo de vidrio o cobre y un polvo de vidrio se añade antes o durante la aglomeración.
- Preferiblemente, el crudo se prepara a partir de materias primas proporcionando las siguientes cantidades de los componentes calculados como óxidos:
- 55 CaO: de un 35 a un 65% en peso, preferiblemente de un 40 a un 50% en peso, mucho más preferiblemente de un 45 a un 55% en peso;
- Al_2O_3 : de un 7 a un 45% en peso, preferiblemente de un 10 a un 35% en peso, mucho más preferiblemente de un 15 a un 25% en peso;
- 60 SO_3 : de un 5 a un 25% en peso, preferiblemente de un 7 a un 20% en peso, mucho más preferiblemente de un 8 a un 15% en peso;
- SiO_2 : de un 0 a un 28% en peso, preferiblemente de un 5 a un 25% en peso, mucho más preferiblemente de un 15 a un 20% en peso;
- 65 Fe_2O_3 : de un 0 a un 30% en peso, preferiblemente de un 3 a un 20% en peso, mucho más preferiblemente de un 5 a un 15% en peso,
- donde todos los componentes presentes, incluyendo los no enumerados anteriormente, suman un 100%.
- La refrigeración del clinker puede tener lugar de forma rápida o lentamente de la manera conocida. Típicamente, se aplica refrigeración rápida en aire. Pero se sabe que, y puede ser beneficioso, para algunos clinkers aplicar una refrigeración lenta sobre intervalos específicos de temperatura. De esa manera, el contenido de fases deseadas

puede aumentarse y puede convertirse la fase indeseada en las deseadas, por ejemplo, C_5S_2 y/o $C_4A_{3-x}F_x$.

El compuesto que contiene el polvo de vidrio o cobre y el polvo de vidrio actúa como fundente/mineralizador. Puede añadirse al crudo, por ejemplo, a las materias primas, mediante lo que las materias primas y los fundentes/mineralizadores se muelen juntos, o después de la molienda de las materias primas al crudo en la primera parte de alimentación y en el precalentador. Añadiéndolos en la materia prima, los fundentes/mineralizadores pueden homogeneizarse directamente con el crudo. Como alternativa, los fundentes/mineralizadores pueden añadirse como polvos o limo en fracciones de tipo arena durante el procesamiento como, por ejemplo, alimentación mediante la entrada del horno, inyección a través de los quemadores o en cualquier otro punto adecuado directos hasta la zona de aglomeración.

La expresión "compuestos que contienen cobre" significa cualquier material que contenga metal de cobre, iones de cobre o cobre unido químicamente. Los compuestos que contienen cobre se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en metal Cu, CuO, Cu₂O, CuS, Cu₂S, CuSO₄, CuCO₃, CuCO₃·Cu(OH)₂ y Cu(OH)₂ y productos secundarios industriales que contienen cobre u óxido de cobre, así como mezclas de dos o más de los compuestos mencionados. Los productos (secundarios) industriales que contienen cobre u óxido de cobre son, por ejemplo, escorias y cenizas (por ejemplo, incineración de residuos), aleaciones de cobre (por ejemplo, que varían de metal dorado al bronce manganeso), ascuas o minerales (residuos). Estos pueden contener cantidades relativamente elevadas de Cu o únicamente cantidades mínimas. Preferiblemente, estos compuestos deben contener más de 500 ppm de Cu, especialmente más de 1000 ppm de Cu, muchos más preferiblemente más de 2000 ppm de Cu.

La cantidad de compuestos que contienen cobre añadida en el método de acuerdo con la invención habitualmente es de un 0,1 a un 5% en peso, preferiblemente de un 0,3 a un 3% en peso y mucho más preferiblemente de un 0,5 a un 2% en peso, calculada como Cu, con respecto al peso total del crudo.

Para el metal Cu y los compuestos con una alta cantidad de Cu como CuO, Cu₂O, CuS, Cu₂S, CuSO₄, CuCO₃, CuCO₃·Cu(OH)₂, Cu(OH)₂ y productos (secundarios) industriales ricos en Cu como, por ejemplo, aleaciones de cobre, la cantidad absoluta resultante de compuesto añadida será de unas pocas decenas a un pequeño porcentaje. Los intervalos típicos para las adiciones de compuestos como, por ejemplo, escorias y cenizas, que contienen bajas cantidades de Cu, son de hasta un 50% en peso.

El polvo de vidrio es preferiblemente un vidrio de borosilicato o un vidrio rico en álcali. Pueden usarse el vidrio de ventanas, el vidrio de borosilicato y otros residuos de vidrio. Los vidrios pueden estar compuestos de

- SiO₂ de un 35 a un 85%, típicamente de un 40 a un 80%
- CaO de un 0 a un 30%, típicamente de un 7 a un 20%
- Na₂O de un 0 a un 20%, típicamente de un 4 a un 15%
- B₂O₃ de un 0 a un 20%, típicamente de un 10 a un 15%
- Al₂O₃ de un 0,1 a un 10%, típicamente de un 0,5 a un 5%
- K₂O de un 0 a un 8%, típicamente de un 0,1 a un 2%
- MgO de un 0 a un 10%, típicamente de un 0,1 a un 5%
- Fe₂O₃ de un 0 a un 1%, típicamente de un 0,01 a un 0,2%
- SO₃ de un 0 a un 1%, típicamente de un 0,01 a un 0,2%
- otros de un 0 a un 5%, típicamente de un 0,1 a un 2%.

El polvo de vidrio se usa en una cantidad que varía de un 0,1 a un 5% en peso, preferiblemente de un 1 a un 4% en peso y mucho más preferiblemente de un 1,5 a un 3% en peso respecto al peso total del crudo.

Es ventajoso cuando además hay uno o más elementos minoritarios presentes en el crudo, preferiblemente añadidos con los fundentes/mineralizadores. Estos elementos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en Zn, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Co, Ni, P, fluoruro, cloruro y mezclas de los mismos. Habitualmente se añadirán como ZnO, TiO₂, MnO, BaO, SrO, VO, CrO, CoO, NiO, P₂O₅, CaF₂, CaCl₂, FeCl₃ y mezclas de los mismos. Los elementos también pueden añadirse en forma de, por ejemplo, cenizas, escorias (por ejemplo, escoria de cobre o fósforo), aleaciones, barro rojo u otros subproductos industriales y residuos. Pueden añadirse en cantidades de un 0,1 a un 5% en peso, preferiblemente de un 0,5 a un 3% en peso y mucho más preferiblemente de un 1 a un 2% en peso, calculado como óxidos o sales de calcio, respectivamente, respecto al peso total del crudo.

La adición combinada de fuentes de hierro grueso/mineral de hierro, con un tamaño promedio de partícula que varía de 0,01 a 10 mm, preferiblemente de 0,1 a 5 mm y mucho más preferiblemente de 0,5 a 2 mm, con los fundentes/mineralizadores da lugar a una formación de material fundido y comportamiento de granulación incluso más mejorado. Los materiales pueden prehomogeneizarse o añadirse por separado al crudo. Como una realización preferida, al menos las fuentes de hierro grueso/mineral de hierro se añaden durante el (piro)procesamiento como, por ejemplo, alimentación directamente al horno mediante la entrada del horno.

La invención es beneficiosa para todos los tipos de cementos de sulfoaluminato de calcio tanto ricos como pobres en belita, así como con diferentes cantidades de aluminatos y ferritas.

- El clinker de sulfoaluminato de calcio habitualmente comprende un 10-100% en peso, preferiblemente un 20-80% en peso y mucho más preferiblemente de un 25% a un 50% en peso de $C_4A_{3-x}F_x$, variando x de 0 a 2, preferiblemente de 0,05 a 1 y mucho más preferiblemente de 0,1 a 0,6, un 0-70% en peso, preferiblemente de un 10 a un 60% en peso, mucho más preferiblemente de un 20 a un 50% en peso de C_2S , un 0-30% en peso, preferiblemente de un 1 a un 15% en peso y mucho más preferiblemente de un 3 a un 10% en peso de aluminatos, un 0-30% en peso, preferiblemente de un 3 a un 25% en peso y mucho más preferiblemente de un 5 a un 15% en peso de ferritas, un 0-30% en peso, preferiblemente de un 3 a un 25% en peso y mucho más preferiblemente de un 5 a un 15% en peso de ternesita, un 0-30% en peso de sulfato de calcio y hasta un 20% en peso de fases menores, todo con respecto al peso total del clinker. El cemento de sulfoaluminato de calcio típicamente comprende las mismas fases, sin embargo, en caso de que haya poco o nada de sulfato de calcio, esta fase se añade de modo que el contenido de sulfato de calcio en el cemento CSA varía de un 1 a un 30% en peso, preferiblemente de un 5 a un 25% en peso y mucho más preferiblemente de un 8 a 20% en peso en el cemento CSA.
- El clinker obtenido de acuerdo con la invención puede procesarse adicionalmente de forma similar a los clinkers conocidos, para formar cemento o mezclas de aglutinante. El cemento se obtiene moliendo el clinker, con o sin la adición de sustancias adicionales. Habitualmente, el sulfato de calcio se añade antes o durante la molienda cuando su contenido en el clinker no es el deseado. También puede añadirse después de la molienda.
- El cemento de sulfoaluminato de calcio obtenido por molienda del clinker preparado de acuerdo con la invención preferiblemente posee una finura, de acuerdo con la distribución de tamaños de partícula determinada por granulometría láser, con un $d_{90} \leq 90 \mu\text{m}$, preferiblemente un $d_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ y mucho más preferiblemente un $d_{90} \leq 40 \mu\text{m}$. El parámetro de Rosin Rammler (pendiente) n puede variar preferiblemente de 0,7 a 1,5, especialmente de 0,8 a 1,3 y mucho más preferiblemente de 0,9 a 1,15.
- Se prefiere usar auxiliares de molienda durante la molienda del clinker preparado de acuerdo con el método de la invención. La eficacia de los auxiliares de molienda puede potenciarse ya que se consigue una dureza más uniforme del material y se reduce una posible segregación del material en bruto durante el proceso de molienda o incluso se evita completamente. Adicionalmente, los auxiliares de molienda pueden elegirse específicamente, por ejemplo, para clinkers que tienen bajo o alto contenido de hierro y/o ternesita.
- Los auxiliares de molienda preferidos son: alcanolaminas como, por ejemplo, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) o triisopropanolamina (TIPA), azúcares y derivados de azúcar, glicoles como, por ejemplo, monoetilenglicoles o dietilenglicoles, ácidos carboxílicos como, por ejemplo, gluconato de sodio, ácido oleico, ácidos sulfónicos o (ligno)sulfonato. Las dosificaciones típicas varían de un 0,01% a un 1,5% en peso, preferiblemente de un 0,02% a un 0,5% en peso, respecto al peso del clinker.
- Se descubrió que el clinker producido con el método de acuerdo con la invención posee un gradiente de dureza reducido y esto mejora la capacidad de molienda. Adicionalmente, se observó una formación significativamente potenciada de una fase líquida, una mineralogía mejorada del clinker, ya a bajas temperaturas de aproximadamente 1200, así como a 1250°C, que permiten una composición/combinación de fases única. El clinker producido de acuerdo con la invención también posee una granulación mejorada ya a temperaturas por debajo de 1300°C, a causa de la formación potenciada de una fase líquida.
- Por tanto, la invención también se refiere al clinker que se puede obtener de acuerdo con el método descrito y al cemento y aglutinante producidos a partir de este clinker de sulfoaluminato de calcio.
- Como se sabe para cementos CSA y aglutinantes de la técnica anterior, las posibles sustancias adicionales son, por ejemplo, mezclas que se añaden al cemento/aglutinante, pero también a hormigón y mortero. Las mezclas/aceleradores útiles típicos son: nitrato de calcio y/o nitrito de calcio, CaO, Ca(OH)₂, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃, KOH, K₂SO₄, K₂Ca₂(SO₄)₃, K₂CO₃, NaOH, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaNO₃, LiOH, LiCl, Li₂CO₃, K₂Mg₂(SO₄)₃, MgCl₂, MgSO₄.
- El aglutinante puede contener además materiales cementosos suplementarios en cantidades que varían de un 10 a un 90% en peso. Los materiales cementosos suplementarios se seleccionan de materiales hidráulicos latentes y/o materiales puzolánicos naturales o artificiales, preferiblemente, aunque no exclusivamente, de escorias hidráulicas latentes como, por ejemplo, escoria de tierra granulada de altos hornos, cenizas volantes de tipo C y/o tipo F, arcillas o pizarras calcinadas, trass, polvo de ladrillo, vidrios artificiales, sílice pirógena y residuos de materia orgánica quemados ricos en sílice tales como cenizas de cáscaras de arroz o mezclas de los mismos.
- El cemento y el aglutinante de acuerdo con la invención son útiles como aglutinante para hormigón, mortero, etc. y también como aglutinante en mezclas químicas de construcción tales como enlucido, solado, adhesivo para azulejos y similares. Puede usarse de la misma manera que el cemento CSA conocido, por lo cual proporciona una composición de fases y reactividad resultante mejoradas y/o reduce el impacto medioambiental debido a una utilización mejorada de la energía.
- La invención se ilustrará además con referencia a los siguientes ejemplos, sin restringir el alcance a las

realizaciones específicas descritas. Si no se especifica de otro modo, cualquier cantidad en % o partes es en peso y en caso de duda se hace referencia al peso total de la composición/mezcla en cuestión.

5 La invención incluye además todas las combinaciones de características descritas y especialmente características preferidas que no se excluyen entre sí. Una caracterización tal como "aproximadamente", "de alrededor de" y expresiones similares en relación a un valor numérico significa que se incluyen valores hasta un 10% superiores e inferiores, preferiblemente valores hasta un 5% superiores e inferiores y en cualquier caso valores al menos hasta un 1% superiores e inferiores, siendo el valor exacto el valor o límite más preferido.

10 Ejemplo 1

15 Se preparó un crudo a partir de un 38,6% de calizas, un 33,6% de escoria, un 13,3% de anhidrita, un 9,9% de Al(OH)₃ (Merck, p.a.) y un 4,6% de mineral de hierro. La composición de las materias primas se enumera en la tabla 2, incluyendo la pérdida de ignición (loi) a 1050°C. El crudo se dividió en 5 muestras A a E, de las que las muestras A a D se prepararon para comparaciones y la muestra E es de acuerdo con la invención. La muestra A no comprendía fundente/mineralizador, B comprendía un 0,5% en peso de CaF₂ (0,5 g/100 g de mezcla cruda), C comprendía un 1,0% en peso de Borax (1 g/100 g), D comprendía un 0,5% en peso de CuO (0,5 g/100 g) y E comprendía un 2,0% en peso de un polvo de vidrio de álcali-cal típico (GP) (2 g/100 g).

20

Tabla 2:

		caliza	escoria	anhidrita	mineral de hierro
loi 1050°C	%	43,12	1,30	4,65	1,97
SiO ₂		1,73	34,97	2,95	2,58
Al ₂ O ₃		0,28	11,42	0,78	0,69
TiO ₂		0,01	1,11	0,03	0,03
MnO		0,01	0,27	0,01	0,04
Fe ₂ O ₃		0,12	0,46	0,31	89,72
CaO		54,25	41,64	37,60	0,48
MgO		0,3	5,72	1,95	0,34
K ₂ O		0,05	0,48	0,20	0,06
Na ₂ O		0	0,08	0,03	0,00
SO ₃		0,02	3,04	50,50	0,36
P ₂ O ₅		0,03	0,03	0,00	0,02

Los crudos se calentaron durante aproximadamente 30 minutos de 20°C hasta la temperatura pretendida y se aglomeraron durante 1 hora seguido por una rápida refrigeración al aire. La muestra D se aglomeró únicamente a 1200 y 1250°C ya que era el único material que ya a 1200°C se fundía fuertemente y a 1250°C casi completamente. La composición de fases mineralógicas de los clínkers de comparación A a D y el clínker de acuerdo con la invención E, se presentan en la tabla 3, todas las cantidades en % en peso respecto al peso total del clínker.

25

Tabla 3

Muestra	A	B	C	D	E
fundente añadido	ninguno	CaF ₂	Borax	CuO	GP
temp. de aglom.	1250°C	1250°C	1250°C	1200°C	1250°C
C ₄ A ₃ \$-o	12,8%	13,0	11,8	11,4	11,0
C ₄ A ₃ \$-c	7,2%	6,1	10,2	8,5	9,8
Σ C ₄ A ₃ \$	20,0%	19,1%	22,0%	19,9%	20,8%
α-C ₂ S	1,3%	1,4%	50,6%	1,9%	4,6%
β-C ₂ S	52,7%	46,3%	3,2%	41,6%	48,3%
γ-C ₂ S	--	--	--	--	--
C ₄ AF	10,4%	14,2%	7,1%	11,2%	8,1%
C ₂ F	5,5%	3,1%	5,4%	3,2%	5,1%
otros	--	7,3% Elestadita	--	7,7% C ₅ S ₂ \$	--
menores	10,1%	8,6%	11,7	14,5%	13,1%
temp. de aglom.	1300°C	1300°C	1300°C	1250°C	1300°C
C ₄ A ₃ \$-o	11,9%	13,3	12,0	12,0	11,2
C ₄ A ₃ \$-c	8,7%	6,3	10,0	8,6	10,7
Σ C ₄ A ₃ \$	20,6%	22,0%	22,0	20,6%	21,9%

α -C ₂ S	2,1%	38,5%	38,4	3,0%	5,0%
β -C ₂ S	53,6%	11,1%	11,1	47,2%	49,7%
γ -C ₂ S	--	1,5%	1,5	--	--
C ₄ AF	14,0%	11,7%	11,7	14,1%	9,5%
C ₂ F	2,5%	3,6%	3,6	2,8%	3,2%
otros	--	--	--	--	--
menores	7,2%	11,6%	11,7	12,3%	10,7%

Las fotos de las muestras de clinker A a E obtenidas se muestran en las figuras 1 y 2. La muestra de comparación A sin fundentes/mineralizadores añadidos producida a 1250°C era blanda y desmenuzable, la muestra A producida a 1300°C es sólida y está parcialmente fundida. La muestra comparativa preparada con CaF₂ producida a 1250°C era sólida y estaba parcialmente fundida, la muestra hecha con CaF₂ producida a 1300°C era dura y estaba completamente fundida. Las muestras comparativas hechas con Borax producidas a 1250°C, así como a 1300°C, se descomponían ya durante la refrigeración. Se descubrió que la muestra hecha con CuO producida a 1200°C era muy dura y estaba parcialmente fundida, la muestra hecha con CuO producida a únicamente 1250°C es muy dura y está casi completamente fundida. Asimismo, la muestra hecha con un polvo de vidrio de álcali-cal producida a 1250°C era dura, la muestra hecha a 1300°C era dura y estaba parcialmente fundida.

De la tabla 3 y las figuras 1 y 2 puede observarse que CuO permite una reducción significativa de la temperatura de aglomeración que posibilita la estabilización de una fase de clinker reactiva deseable adicional, concretamente ternesita. Ya se conseguía una formación de material fundido significativa a 1200°C e incluso más pronunciada a 1250°C. El uso de un 2% en peso de un vidrio de ventanas de álcali-cal típico en forma de polvo potencia la formación de C₄A₃\$ y de α -C₂S de forma medible. Adicionalmente, puede observarse que la adición de polvo de vidrio potencia fuertemente y de CuO potencia ligeramente, comparable al sistema con Borax, la formación/estabilización de una C₄A_{3-x}F_x\$ rica en hierro cúbica y también produce un contenido de ye/elimita total ligeramente mayor acompañado por un contenido decreciente de ferrita. Se observó una ligera potenciación de la dureza del clinker para la muestra E en comparación con la muestra de blanco. La adición de CaF₂ da lugar a la estabilización de una fase inerte indeseada concretamente Elestadita hasta 1250°C. La adición de Borax produce a todas las temperaturas una descomposición indeseada del gránulo de clinker formado, pero también una estabilización pronunciada de α -C₂S.

Ejemplo 2

Se preparó un crudo a partir de un 36,3% de calizas, un 18,6% de anhidrita, un 41,5% de Al(OH)₃ (Merck, p.a.) y un 3,6% de mineral de hierro, la composición como en la tabla 2. El crudo se dividió en 3 muestras (F a H), donde las muestras F y H eran para comparaciones y la muestra G era de acuerdo con la invención. La muestra F comprendía un 0,5% de CaF₂ (0,5 g/100 g de mezcla cruda), G comprendía un 2,0% de un polvo de vidrio de álcali-cal típico (GP) (2 g/100 g) y H comprendía un 0,5% de CuO (0,5 g/100 g). Los crudos se calentaron durante aproximadamente 30 minutos de 20°C hasta la temperatura pretendida y se aglomeraron durante 1 hora seguido por una rápida refrigeración al aire. La composición de fases mineralógicas de los clínkers de comparación F y H y el clinker G de acuerdo con la invención se presentan en la tabla 4. Las fotos de las muestras de clinker obtenidas se muestran en la figura 3. Las muestras F hechas con CaF₂ producidas a 1250°C eran blandas y a 1300°C duras y estaban parcialmente fundidas. La muestra G hecha con un polvo de vidrio de álcali-cal producida a 1250°C era dura, la muestra hecha a 1300°C era dura y estaba parcialmente fundida. La muestra H hecha con CuO producida a 1250°C, así como a 1300°C, era muy dura y estaba parcialmente fundida. Como el CuO, el polvo de vidrio demuestra tener también un efecto beneficioso sobre la formación de clinker de clínkers casi libres de silicato.

Tabla 4

muestra	F	G	H
fundente añadido	CaF ₂	polvo de vidrio	CuO
temp. de aglom.	1250°C	1250°C	1250°C
C ₄ A ₃ \$-o	56,5%	53,2%	56,0%
C ₄ A ₃ \$-c	15,7%	23,2%	17,7%
Σ C ₄ A ₃ \$	72,2%	76,4%	73,7%
α -C ₂ S	--	--	--
β -C ₂ S	1,7%	6,8%	--
C ₄ AF	12,2%	8,4%	14,8%
C ₂ F	1,7%	0,9%	--
menores	12,2%	7,5%	11,5%
temp. de aglom.	1300°C	1300°C	1300°C
C ₄ A ₃ \$-o	58,8%	46,6%	56,6%
C ₄ A ₃ \$-c	15,8%	28,7%	19,6%

ΣC_4A_3S	74,6%	75,3%	76,2%
$\alpha-C_2S$	--	--	--
$\beta-C_2S$	--	7,6%	--
C_4AF	12,7%	9,1%	14,8%
C_2F	2,1%	--	--
menores	10,6%	8,1%	9,0%

De la tabla 4 puede observarse que la composición mineralógica se mejoró significativamente añadiendo los fundentes/mineralizadores de acuerdo con la presente invención. De forma similar al ejemplo 1, se observó la formación/estabilización de una $C_4A_3F_x$ rica en hierro cúbica y un contenido de ye'elimita total ligeramente mayor.

5

Ejemplo 3

Se preparó un crudo a partir de un 38,6% de calizas, un 33,6% de escoria, un 13,3% de anhidrita, un 9,9% de $Al(OH)_3$ (Merck, p.a.) y un 4,6% de mineral de hierro. La composición de las materias primas se enumera en la tabla 2, incluyendo la pérdida de ignición (loi) a 1050°C. El crudo se dividió en 4 muestras I a L. La muestra I comprendía un 0,5% en peso de CuO y de CaF_2 (0,5 g/100 g de mezcla cruda), J comprendía un 2,0% en peso de polvo de vidrio (2 g/100 g) y un 0,5% en peso de CaF_2 , K de comparación comprendía un 0,5% en peso de CuO y un 0,5% en peso de TiO_2 (cada uno 0,5 g/100 g) y L de comparación comprendía un 0,5% en peso de CuO y un 0,5% de ZnO (cada uno 0,5 g/100 g). Las composiciones de fases mineralógicas de los clínters se presentan en la tabla 5.

10

15

Tabla 5

muestra	I	J	K	L
fundente añadido	$CuO + CaF_2$	Polvo de vidrio + CaF_2	$CuO + TiO_2$	$CuO + ZnO$
temp. de aglom.	1200°C	1250°C	1250°C	1250°C
C_4A_3S-o	11,2	10,1	11,1	12,1
C_4A_3S-c	8,7	8,5	9,0	7,6
ΣC_4A_3S	19,9	18,6	20,1	19,7
$\alpha-C_2S$	1,6	3,0	--	--
$\beta-C_2S$	39,4	47,0	55,1	56,2
C_4AF	11,4	14,9	13,0	12,9
C_2F	3,8	--	1,3	2,9
otros	7,4 Elestadita 2,7 C_5S_2S	5,4 Elestadita 1,5 C_5S_2S , 1,1 $C_{12}A_7$		
menores	13,8	8,5	10,5	8,3
temp. de aglom.	1250°C	1300°C	1300°C	1300°C
C_4A_3S-o	12,5	10,3	10,4	10,5
C_4A_3S-c	7,9	9,4	8,8	7,6
ΣC_4A_3S	20,4	19,7	19,2	18,1
$\alpha-C_2S$	2,3	1,3	1,5	2,1
$\beta-C_2S$	42,4	49,1	52,6	51,1
C_4AF	13,2	16,4	13,4	15,5
C_2F	3,6	--	4,0	3,3
otros	7,0 Elestadita 1,1 C_5S_2S	4,3 Elestadita 0,6 $C_{12}A_7$		
menores	10,0	8,6	9,3	9,9

20

Las fotos de las muestras de clínter I a L obtenidas se muestran en la figura 4. Todas las muestras ya muestran a 1250°C (J a L) e incluso a 1200°C (I) una fuerte formación de una fase líquida. Todas las muestras son (muy) duras y están parcialmente fundidas. A 1300°C (J a L) y 1250°C (I) todas las muestras son muy duras y están completamente fundidas.

25

De la tabla 5 puede observarse que las composiciones mineralógicas son comparables a los resultados del ejemplo 1. Se observa una formación ligeramente mejorada de C_4AF a 1252°C y fuertemente potenciada a 1300°C en comparación con los resultados obtenidos en el ejemplo 1. Esta observación está bien correlacionada con la formación aumentada de una fase líquida mostrada en la figura 4.

30

Estos resultados demuestran la formación de material fundido potenciada de acuerdo con la presente invención y posibilitan la granulación del clínter.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir clínker de sulfoaluminato de calcio que comprende un 10-100% en peso de $C_4A_{3-x}F_x$, variando x de 0 a 2, un 0-70% en peso de C_2S , un 0-30% en peso de aluminatos, un 0-30% en peso de ferritas, un 0-30% en peso de ternesita, un 0-30% en peso de sulfato de calcio y hasta un 20% en peso de fases menores, todo con respecto al peso total del clínker, que comprende las siguientes etapas
- proporcionar un crudo que comprende al menos fuentes de CaO , Al_2O_3 , SO_3
 - aglomerar el crudo en un horno a una temperatura que varía de 1100 a 1350°C para proporcionar un clínker
 - refrigerar el clínker,
- en el que se añade un fundente/mineralizador que comprende al menos un compuesto que contiene un polvo de vidrio o cobre y un polvo de vidrio al crudo antes o durante la aglomeración.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el crudo comprende las siguientes cantidades de los componentes:
- CaO : de un 35 a 65% en peso, preferiblemente de un 40 a un 50% en peso, mucho más preferiblemente de un 45 a un 55% en peso;
 - Al_2O_3 : de un 7 a un 45% en peso, preferiblemente de un 10 a un 35% en peso, mucho más preferiblemente de un 15 a un 25% en peso;
 - SO_3 : de un 5 a un 25% en peso, preferiblemente de un 7 a un 20% en peso, mucho más preferiblemente de un 8 a un 15% en peso;
 - SiO_2 : de un 0 a un 28% en peso, preferiblemente de un 5 a un 25% en peso, mucho más preferiblemente de un 15 a un 20% en peso; y
 - Fe_2O_3 : de un 0 a un 30% en peso, preferiblemente de un 3 a un 20% en peso, mucho más preferiblemente de un 5 a un 15% en peso.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura de aglomeración varía de 1200 a 1300°C.
4. El método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el o los fundentes/mineralizadores se añaden a materias primas usadas para proporcionar el crudo, o se añaden como polvo o limo al crudo antes de la alimentación y/o durante la alimentación en la entrada del horno o se añaden al horno, preferiblemente a través del quemador, antes o en la zona de aglomeración.
5. El método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos un compuesto que contiene cobre, que se selecciona del grupo que consiste en Cu , CuO , Cu_2O , CuS , Cu_2S , $CuSO_4$, $CuCO_3$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ y $Cu(OH)_2$ y productos secundarios industriales que contienen cobre, así como mezclas de dos o más de ellos, están comprendidos en el fundente/mineralizador.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que los productos secundarios industriales que contienen cobre u óxido de cobre se seleccionan de cenizas, escorias, ascuas, minerales (residuos), aleaciones de cobre y mezclas de los mismos.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que el compuesto que contiene cobre se usa en una cantidad que varía de un 0,1 a un 5% en peso, preferiblemente de un 0,3 a un 3% en peso y mucho más preferiblemente de un 0,5 a un 2% en peso calculada como Cu , con respecto al peso total del crudo.
8. El método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polvo de vidrio se selecciona de polvo de vidrio de ventanas, polvo de vidrio de borosilicato, residuos de vidrio en polvo o mezclas de los mismos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el polvo de vidrio se usa en una cantidad que varía de un 0,1 a un 5% en peso, preferiblemente de un 1 a un 4% en peso y mucho más preferiblemente de un 1,5 a un 3% en peso respecto al peso total del crudo.
10. El método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que además se usa uno o más elementos minoritarios seleccionados del grupo que consiste en Zn , Ti , Mn , Ba , Sr , V , Cr , Co , Ni , P , fluoruro, cloruro y mezclas de los mismos como fundente/mineralizador.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el elemento minoritario se usa en una cantidad que varía de un 0,1 a un 5% en peso, preferiblemente de un 0,5 a un 3% en peso y mucho más preferiblemente de un 1 a un 2% en peso, respecto al peso total del crudo y calculada como óxido.
12. El método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se añade hierro o mineral de hierro con un tamaño promedio de partícula que varía de 0,01 a 10 mm, preferiblemente de 0,1 a 5 mm y mucho

más preferiblemente de 0,5 a 2 mm, en el que la fuente de hierro se prehomogeneiza o se añade por separado al crudo o durante el (piro)procesamiento.

- 5 13. Clínter obtenible por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. El método de fabricación de un cemento de sulfoaluminato de calcio, en el que un clínter obtenible por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 se somete a molienda.
- 10 15. Método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que se usa un auxiliar de molienda, preferiblemente seleccionado de alcanolaminas, por ejemplo, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) o triisopropanolamina (TIPA), azúcares y derivados de azúcar, glicoles, por ejemplo, monoetilenglicoles o dietilenglicoles, ácidos carboxílicos como, por ejemplo, gluconato de sodio, ácido oleico, ácidos sulfónicos o (ligno)sulfonato y mezclas de los mismos, especialmente DEA o TIPA o mezclas de los mismos.
- 15 16. Cemento obtenible por el método de acuerdo con la reivindicación 14 o 15.
17. Aglutinante que comprende un cemento de acuerdo con la reivindicación 16 y al menos un material cementoso suplementario, preferiblemente en una cantidad que varía de un 10 a un 90% en peso del aglutinante.
- 20 18. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el material cementoso suplementario se selecciona de materiales hidráulicos latentes y/o materiales puzolánicos naturales o artificiales, preferiblemente de escorias hidráulicas latentes, especialmente escoria de tierra granulada de altos hornos, cenizas volantes de tipo C y/o tipo F, arcillas o pizarras calcinadas, trass, polvo de ladrillo, vidrios artificiales, sílice pirógena y residuos de materia orgánica quemados ricos en sílice tales como cenizas de cáscaras de arroz o mezclas de los mismos.







