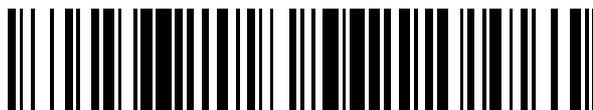


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 826**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/08** (2006.01)

**C04B 22/10** (2006.01)

**C04B 103/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2011 PCT/EP2011/005314**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055517**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2011 E 11779578 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2632871**

54 Título: **Activador hidráulico para escoria granulada de horno alto**

30 Prioridad:  
**29.10.2010 DE 102010049784**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.05.2018**

73 Titular/es:  
**HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)  
Berliner Strasse 6  
69120 Heidelberg, DE**

72 Inventor/es:  
**UNSIN, JOACHIM y  
BATOG, BARBARA**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 666 826 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

Activador hidráulico para escoria granulada de horno alto

5 La presente invención se refiere a aglutinantes hidráulicos a base de material hidráulico latente tal como escoria granulada de horno alto, al uso del aglutinante para la inmovilización de sustancias nocivas, en particular de metales pesados, cuya solubilidad a valores del pH > 12 es mayor que en el caso de valores de pH más bajos, al uso de hidróxido-carbonato de magnesio para la activación de materiales hidráulicos latentes y a masas de sellado de muros que contienen el aglutinante.

10 La escoria granulada de horno alto es escoria de alto horno granulada y solidificada de modo vítreo. La escoria de alto horno se forma en la producción de arrabio en el alto horno debido a que los componentes ricos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  de las fases acompañantes del mineral no metálicas y de la ceniza de coque se unen durante el proceso de fundición con el aditivo de cal para formar silicatos de aluminato de cal. Con ello, asume importantes misiones metalúrgicas. Libera al arrabio de azufre del coque, al horno de álcalis y protege al arrabio frente a una re-oxidación. La escoria de alto horno, en virtud de su menor densidad, flota sobre el hierro. Mediante la optimización de su composición, se minimiza el punto de fusión y por su baja viscosidad garantiza la fácil capacidad de separación del  
15 hierro líquido. Si la escoria de alto horno fundida se deja enfriar lentamente al aire, cristaliza casi por completo y se forma un material en pedazos, duro e hidráulicamente inactivo. Este material, denominado escoria en pedazos de alto horno, se comporta en estado finamente molido prácticamente inerte frente al agua. En virtud de esta propiedad y de su dureza se emplea, p. ej., en la construcción de carreteras.

20 Desde 1862 es conocido que mediante el enfriamiento brusco con agua de la escoria de alto horno fundida se puede preparar un granulado vítreo a modo de arena que posee propiedades hidráulicas latentes. En el caso de esta "granulación", la masa fundida se enfría muy rápidamente desde aprox. 1500°C con un exceso de agua de hasta 10 veces bajo la denominada temperatura de transformación de 840°C y se descompone. Para escorias de alto horno "granuladas" de este tipo se utilizó desde el comienzo del siglo XX de manera creciente la expresión "escoria granulada de horno alto" y en 1954 se estableció como denominación por la Asociación de Siderúrgicos Alemanes.

25 Los aglutinantes hidráulicos pueden consolidarse en estado finamente molido, después del amasado con agua, tanto al aire como también bajo el agua. Como hidráulicos se designan materiales que muestran esta consolidación en estado puro, p. ej., clinker de cemento Portland. Como hidráulicos latentes se designan entonces materiales si disponen básicamente de la capacidad de endurecerse hidráulicamente, pero para ello requieren de uno o varios activadores tales como, p. ej., escoria granulada de horno alto. La caracterización "hidráulico latente" se utiliza con el fin de describir las propiedades particulares de las escorias granuladas de horno alto y aglutinantes equiparables con las mismas. Expresa que un determinado aglutinante se aproxima al cemento Portland, tanto en su capacidad de endurecerse hidráulicamente como también en su química. Un aglutinante hidráulico latente contiene según ello, tanto  $\text{SiO}_2$  reactivo como  $\text{CaO}$  reactivo en una cantidad suficientemente elevada, con el fin de endurecerse  
30 hidráulicamente con ayuda de un impulso externo (activador) con agua bajo la formación de hidratos de silicato de calcio.

35 A diferencia de ello, las puzolanas o los materiales puzolánicos son materiales naturales o producidos industrialmente tales como, p. ej., cenizas volantes pobres en cal que contienen  $\text{SiO}_2$  reactivo solo o también junto con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pero que no pueden endurecerse de forma autónoma con agua. Las puzolanas no contienen o contienen sólo muy poco  $\text{CaO}$ . Por lo tanto, a diferencia de los aglutinantes hidráulicos latentes, requieren, para un endurecimiento hidráulico, basado en la formación de hidratos de silicato de calcio, forzosamente una adición de  $\text{CaO}$  o  $\text{Ca(OH)}_2$ .

40 Según los datos del FEHS Institutes für Baustoff – Forschung e. V. del año 2006, 142 escorias granuladas de horno alto europeas examinadas en los años 1995 a 2006 estaban compuestas, por término medio, tal como se representa en la Tabla 1 (contenidos calculados libres de pérdida por calcinación de los componentes principales en %):

45 Tabla 1:

	Valor medio	Mín.	Máx.
CaO	39,4	30,7	45,6
MgO	8,8	3,5	17,3
SiO <sub>2</sub>	36,8	30,7	44,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,2	5,4	16,4
FeO	0,6	0,1	2,2

El contenido medio en vidrio de estas escorias granuladas de horno alto se encontraba en 95%.

Actividades de investigación considerables han conducido en el transcurso del tiempo a que pudieran identificarse y ser aprovechados determinados grupos de sustancias como activadores de las propiedades hidráulicas latentes de las escorias granuladas de horno alto. Básicamente, en relación con la actividad hidráulica de las escorias granuladas de horno alto se consideran aseguradas actualmente las siguientes afirmaciones:

- 5
- Un aumento de la basicidad de  $\text{CaO/SiO}_2$  (relación C/S) conduce a un aumento de la reactividad.
  - La capacidad hidráulica de endurecimiento aumenta con un contenido creciente en  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ .
  - Contenidos elevados de óxido de aluminio aumentan la resistencia inicial. Esta afirmación es válida para la porción vítrea de la escoria granulada de horno alto.

10 En esencia, hoy en día se habla de dos formas de activación básicas: la activación alcalina y la activación sulfática. El efecto activante del hidrato de cal básico sobre la escoria granulada de horno alto fue reconocido desde temprano y ya se aprovechó comercialmente en 1865 para la producción de ladrillos de escorias. En 1879 se fabricaron por primera vez cementos Portland con contenido en escoria granulada de horno alto y, de esta forma, se aprovechó el efecto activante del hidrato de cal que resulta en el caso de la hidratación de los silicatos de calcio junto con los hidróxidos alcalinos presentes adicionalmente en el cemento Portland. El hidrato de cal liberado por el cemento Portland actúa en este caso como activante de las propiedades hidráulicas latentes de la escoria granulada de horno alto y, a diferencia de su papel en el caso de las puzolanas, no tiene la misión de formar nuevas cantidades de resistencia relevante de hidratos de silicato de calcio mediante reacción con  $\text{SiO}_2$  reactivo.

15 Las propiedades hidráulicas latentes de las escorias granuladas de horno alto han conducido a que a lo largo de decenios hayan sido empleadas en medida constantemente creciente como componente de cementos. Según la norma EN 197-1, en los cementos siderúrgicos Portland CEM II/A-S y CEM II/B-S puede estar contenida escoria granulada de horno alto entre 6 y 35%, en los cementos de alto horno CEM III/A y CEM III/B, entre 36 y 80%, y reemplazan a partes correspondientes de clinker. Dado que el contenido en  $\text{CaO}$  de las escorias granuladas de horno alto se encuentra por término medio en aprox. 40% y, con ello, asciende sólo aproximadamente a 2/3 del contenido medio en  $\text{CaO}$  de cemento Portland CEM I, la producción de cementos con contenido en escorias granuladas de horno alto está básicamente ligada con una disminución de las emisiones de  $\text{CO}_2$  que se encuentran en una relación directa con su contenido en escorias granuladas de horno alto.

También en relación con su consistencia y capacidad de resistencia frente a aguas agresivas, p. ej., frente a aguas con contenido en sulfato o débilmente ácidas, es ventajoso un contenido creciente en escoria granulada de horno alto en el cemento Portland.

30 Un criterio limitante esencial para la cantidad de partida de escoria granulada de horno alto en el cemento es, no obstante, el hecho de que un reemplazo creciente de clinker de cemento Portland finamente molido por escoria granulada de horno alto de finura equiparable conduce, en los primeros días después del amasado con agua, a resistencias a la compresión sistemáticamente decrecientes en el mortero y hormigón. Mientras que este fenómeno fue interpretado en el pasado como "reactividad menor", hoy en día se considera el término reactividad de una manera crecientemente diferenciada. Se ha demostrado que escorias granuladas de horno alto clasificadas como "poco reactivas" en su capacidad de reaccionar con el agua, es decir, más estables frente a la corrosión, conducen en mezclas con cementos Portland regularmente a resistencias iniciales mayores que mezclas iguales con escorias granuladas de horno alto "reactivas". En este sentido, se han emprendido de forma creciente ensayos para impedir, mediante aditivos adecuados, la formación de productos de reacción desfavorables que conducen a resistencias a la compresión más bajas en el caso de las escorias granuladas de horno alto "reactivas".

A diferencia de la activación alcalina, que es principalmente eficaz en el caso de cementos Portland con contenido en escorias granuladas de horno alto, la activación sulfática, descubierta por H. Kühl, se basa, en la primera etapa, en la formación de etringita, es decir, una reacción química directa entre el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de las escorias granuladas de horno alto, pequeñas cantidades de hidrato de cal añadido y 15 a 20% de sulfato de calcio añadido.

45 También en el sector de los denominados cementos metalúrgicos al sulfato existen recientemente de nuevo considerables actividades de diferentes fabricantes de materiales de construcción, con el objetivo de superar los inconvenientes conocidos de este sistema aglutinante. Las resistencias iniciales decrecientes mediante una disminución progresiva del contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de las escorias granuladas de horno alto habían conducido en los años 70 del siglo XX en última instancia a la retirada de la norma DIN 4210 vigente desde 1937.

50 Hasta la fecha, junto a la activación alcalina y la activación sulfática de la escoria granulada de horno alto, excluyendo la posibilidad básica del calentamiento, no se conoce mecanismo de activación adicional alguno.

Misión de la invención era crear un mecanismo de activación débilmente alcalino que fuese capaz de motivar que materiales hidráulicos latentes, tales como escorias granuladas de horno alto finamente molidas, en una ampliación considerable del estado de la técnica, también sin la aplicación de la activación altamente alcalina o sulfática

conocida, después del amasado con agua y en el espacio de unas pocas horas una reacción formadora de resistencia.

5 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que el hidróxido-carbonato de magnesio débilmente alcalino y casi insoluble en agua es adecuado para reaccionar prácticamente por completo, como aditivo a la escoria granulada de horno alto de una finura de molienda habitual para el cemento, después del amasado con agua, para formar una pasta o un mortero, dentro de un breve espacio de tiempo, con la escoria granulada de horno alto y, con ello, determinar un proceso de endurecimiento.

10 En el caso de investigaciones en una pasta de este tipo, producida con una mezcla de partida a base de 90% de harina de escoria granulada de horno alto y 10% de hidróxido-carbonato de magnesio, con ayuda del análisis de difracción de rayos X al cabo de 8 horas ya no se podía detectar prácticamente hidróxido-carbonato de magnesio alguno. La reacción se manifiesta externamente de forma adicional en una coloración de azul. Esta reacción de color (denominada en inglés "greening") se manifiesta de manera típica en el tratamiento de cementos con contenido en escoria granulada de horno alto en diferentes variaciones e intensidades de color y para el experto en el cemento es un signo de la reacción hidráulica de la escoria granulada de horno alto.

15 El problema anterior se resuelve, por lo tanto, mediante un aglutinante hidráulico a base de escoria granulada de horno alto u otro material hidráulico latente con hidróxido-carbonato de magnesio como activador. La invención se refiere también al uso de hidróxido-carbonato de magnesio como activador para escoria granulada de horno alto y otros materiales hidráulicos latentes, así como a masas de sellado de muros y al uso de un aglutinante que comprende escoria granulada de horno alto y/u otros materiales hidráulicos latentes e hidróxido-carbonato de  
20 magnesio como activador para la inmovilización de sustancias nocivas.

A partir del documento WO 2009/156740 A1 se conoce un aglutinante en el que 10 a 95% de óxido de magnesio se mezcla con 5 a 80% de un carbonato de magnesio de la fórmula  $x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ , en donde  $x \geq 1$  y al menos uno de  $y$  y  $z$  es  $\geq 0$ .

25 A partir del documento DE 29 53 652 C1 se conoce añadir a un cemento de escoria activado por sulfatos a base de 80% de escoria granulada de horno alto y 20% de yeso, un agente de endurecimiento alcalino elegido de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato de potasio y carbonato de calcio, así como un acelerador del endurecimiento elegido de hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, cloruro sódico, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de aluminio, sulfato sódico, sulfato de potasio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio y/o carbonato de magnesio. En  
30 el documento WO 2010/087636 A2, un material alcalino exento de sodio ha de servir como activador para un aglutinante. El documento DE 20 2005 017 398 U1 propone agregar a un material cementoso que comprende un geopolímero y escoria de acero noble un componente de activación elegido de  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{Ca(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca(NO}_2)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{NaBr}$ . El documento CN 101508546 propone  $\text{Al(OH)}_3$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como activadores para cementos siderúrgicos insensibles a las heladas. A partir del documento EP 768 438 se conocen composiciones endurecibles en las que se  
35 activa de forma alcalina una escoria especial. El documento EP 262 302 se refiere a masas de sellado de muros que comprenden un material arcilloso expandible, escoria de alto horno, un activador que proporciona iones OH, sosa y harina de piedra caliza. Conforme al documento US 5.411.092 se ha de obtener un cemento de perforación a base de escoria granulada de horno alto, activadores y  $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$ , mencionándose como activadores citrato de sodio, calcio y potasio. El documento WO 94/19574 se refiere a cementos de perforación a base de escoria granulada de  
40 horno alto, tensioactivo y activadores, como activadores se aconsejan NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A partir del documento EP 1 088 876 B1 es conocido incorporar, para la consolidación de material de tierra plástico, una mezcla seca a base de cemento y carbonato de magnesio. Ésta forma un gel, mediante el cual el agua en exceso es ligada en el material de tierra, de modo que el terreno es compactable de forma mecánica.

45 De estos documentos no se puede deducir un efecto de hidróxido-carbonato de magnesio como activador para escoria granulada de horno alto.

Para el aglutinante de acuerdo con la invención se prefiere harina de escoria granulada de horno alto pura como material hidráulico latente. Sin embargo, también en sistemas aglutinantes con contenido en escoria granulada de horno alto tal como se describe, p. ej., en la norma DIN EN 197-1 o en la norma DIN EN 15743, la activación de acuerdo con la invención con hidróxido-carbonato de magnesio puede pasar a emplearse ventajosamente. Además,  
50 con el activador de acuerdo con la invención pueden activarse cenizas volantes pobres en cal y otros materiales puzolánicos. Por material hidráulico latente se han de entender, de acuerdo con la invención, todos los materiales hidráulicos latentes, predominantemente vítreos, con una composición similar a la escoria granulada de horno alto, también aquellos que se producen en un proceso independiente de la obtención del hierro. En la medida en que en lo que sigue se hable de escoria granulada de horno alto, con ella quedan abarcados también materiales hidráulicos latentes de otro origen. Sin embargo, la escoria granulada de horno alto es particularmente preferida en la actualidad  
55 en virtud de su disponibilidad.

La escoria granulada de horno alto o bien el material hidráulico latente en el aglutinante de acuerdo con la invención se muele de manera en sí conocida a finuras de cemento habituales. Son bien adecuadas finuras de 3000 a 8000  $\text{cm}^2/\text{g}$  según Blaine, preferiblemente de 4000 a 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . La finura de molienda se orienta en primer término en función de las propiedades pretendidas del aglutinante y de las posibilidades técnicas de las que se dispone.

5 Como hidróxido-carbonato de magnesio entran en consideración, de acuerdo con la invención, compuestos con la composición general  $x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ , ascendiendo  $x$  a 1 hasta 4, habitualmente a aproximadamente 4 y habitualmente a aproximadamente 1 y  $z$  a 0 hasta 5, habitualmente aproximadamente 4 o aproximadamente 5. Para  $x$ ,  $y$  y  $z$  son posibles valores no de números enteros. Se prefieren compuestos con  $x = 4$ ,  $y = 1$  y  $z = 4$  o  $z = 5$ , así como compuestos con  $x$  de 1 a 3,  $y = 1$  y  $z$  de 1 a 5.

10 Se puede tratar de hidróxido-carbonato de magnesio de origen natural o técnico tal como, p. ej., hidromagnesita, carbonato de magnesio básico, magnesia alba, o de variantes de la composición mencionada, cuya producción técnica se basa en una reacción de precipitación. Habitualmente, las variantes precipitadas del compuesto hidróxido-carbonato de magnesio poseen una elevada superficie específica según BET que, en función de las condiciones de precipitación, puede encontrarse, p. ej., en el intervalo de 10 a 60  $\text{m}^2/\text{g}$ . Calidades habituales en el comercio  
15 presentan a menudo valores BET de 20 a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Se ha acreditado que el hidróxido-carbonato de magnesio presente una superficie según BET de 20 a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ . En relación con la demanda de agua, la superficie según BET puede encontrarse preferiblemente en el intervalo de 10-20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 La relación ponderal de material hidráulico latente (escoria granulada de horno alto y/u otros materiales hidráulicos latentes) a hidróxido-carbonato de magnesio asciende, por norma general, a 99 : 1 hasta 70 : 30, preferiblemente de 98 : 1 a 75 : 25, de manera particularmente preferida de 97 : 3 a 80 : 20 y de manera muy particularmente preferida de 95 : 5 a 90 : 10.

La invención se refiere también a la combinación de hidróxido-carbonato de magnesio con otros aditivos que pueden actuar de forma complementaria sobre la actividad hidráulica de escorias granuladas de horno alto o bien de los  
25 materiales hidráulicos latentes.

Preferiblemente, en este caso, se trata de aditivos que poseen en solución acuosa o suspensión un nivel de pH equiparable a la escoria granulada de horno alto. Esto es aplicable, p. ej., a carbonato de sodio y carbonato de potasio que en una solución acuosa al 1% presentan un valor de pH de 11,5 o bien 11,6. Carbonato de sodio y carbonato de potasio tienen poca influencia en los primeros días, conforme a la experiencia, sobre las propiedades  
30 hidráulicas de harinas de escoria granulada de horno alto, pero activan claramente el posterior desarrollo de resistencia a la compresión y completan con ello la activación de acuerdo con la invención. Sorprendentemente, se ha demostrado que el efecto de carbonato de sodio y carbonato de potasio mediante la adición de acuerdo con la invención de hidróxido-carbonato de magnesio se manifiesta asimismo en una fase más temprana. Así, sin hidróxido-carbonato de magnesio se observa un efecto en el espacio de 7 a 8 días, con hidróxido-carbonato de  
35 magnesio, ya en el espacio de 2 a 3 días.

Además de ello, conforme a la invención, son también posibles combinaciones de hidróxido-carbonato de magnesio con adiciones de activadores tradicionales, altamente alcalinos, para escorias granuladas de horno alto. Son imaginables aplicaciones en las que la manifestación de un valor del pH muy elevado se pueda clasificar como no problemático. En estos casos, puede ser conveniente la aplicación de activadores tradicionales tales como, p. ej.,  
40 hidróxido de sodio o potasio, silicatos de metales alcalinos, hidróxido de calcio, cemento Portland y similares, y su efecto se optimiza conforme a la invención mediante la combinación con hidróxido-carbonato de magnesio.

Preferiblemente, la cantidad de compuestos de calcio hidrosolubles tales como, p. ej., hidróxido de calcio, se limita, dado que los iones calcio podrían reducir la actividad del hidróxido-carbonato de magnesio por precipitación de carbonato de calcio. Porciones estequiométricamente subordinadas de aditivos de este tipo, es decir, cantidades  
45 relativamente menores, medidas en la cantidad empleada de hidróxido-carbonato de magnesio, pueden ser sin embargo convenientes o necesarias en determinados casos.

Básicamente, en el sistema de acuerdo con la invención existe la posibilidad de aumentar en una medida considerable la resistencia a la compresión alcanzable de manera habitual, mediante la reducción del valor agua/cemento en un mortero u hormigón, en caso necesario bajo la adición de uno o varios licuadores del hormigón  
50 usuales en el comercio según la norma DIN EN 934, p. ej., a base de sulfonatos de lignina, condensado sulfonatado de naftaleno, melamina o fenolformaldehído, o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato o a base de policondensados fosfatados.

Las resistencias a la compresión alcanzables pueden aumentarse también mediante el contenido de la mezcla en hidróxido-carbonato de magnesio. En el caso de una demanda relativamente elevada de agua del hidróxido-

carbonato de magnesio utilizado resulta una demanda de fluidificante eventualmente incrementada de forma correspondiente.

5 La resistencia de una mezcla definida a base de escoria granulada de horno alto molida e hidróxido-carbonato de magnesio aumenta en medida limitada también con una finura creciente de molienda de la harina de escoria granulada de horno alto empleada y con una temperatura del material y de almacenamiento de los morteros y hormigones producidos.

10 Junto a los fluidificantes ya mencionados pueden emplearse en caso necesario también otros aditivos en sí conocidos en las concentraciones habituales, las cuales se encuentran, la mayoría de las veces, entre 0,1 y 10% en peso referido al aglutinante. Por aditivos de este tipo se han de entender, p. ej., licuadores del hormigón, formadores de poros de aire y formadores de espuma, agentes de estanqueidad y estabilizadores. Para la producción de hormigón, mortero, etc., se añaden de manera en sí conocida granulaciones de roca adecuadas en la cantidad habitual.

15 Particularmente ventajoso y de importancia particular es el hecho de que de acuerdo con la invención es posible una activación hidráulica fiable de harina de escoria granulada de horno alto pura en el espacio de unas pocas horas con materiales débilmente básicos. Según el estado de la técnica, sólo mediante la aplicación de activadores fuertemente básicos tales como, p. ej., hidróxido de calcio e hidróxidos de metales alcalinos o mezclas a base de hidróxido de calcio y carbonatos de metales alcalinos, o combinaciones a base de hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos, es decir, a valores del pH de  $> 12,5$  es posible una activación alcalina. Los cementos Portland son eficaces como activadores de este tipo, ya que durante la hidratación de sus silicatos de calcio forman en una cantidad considerable hidróxido de calcio y, adicionalmente, por norma general, contienen asimismo hidróxidos de metales alcalinos eficaces. Suspensiones acuosas de cementos Portland se encuentran en el intervalo de pH en torno a 12,5 hasta 13.

25 Escorias granuladas de horno alto molidas a una finura del cemento presentan en suspensiones acuosas habitualmente valores del pH claramente menores que se encuentran en el intervalo de 11 a 11,5. El valor del pH de una suspensión acuosa de hidróxido-carbonato de magnesio de acuerdo con la invención con una relación agua:sólido de 90 : 10 se encuentra en valores entre 10 y 10,5. Un sistema aglutinante que se basa en escoria granulada de horno alto pura e hidróxido-carbonato de magnesio como activador presenta, de manera correspondiente, un valor del pH en el intervalo de 10 a 11 y, con ello, representa un avance sustancial, en particular en relación con una aplicación en relación con la estabilidad a largo plazo de materiales sensibles a los álcalis tales como, p. ej., fibras de celulosa, fibras de vidrio, etc.

30 En el caso de la consolidación de residuos, es decir, p. ej., de la inmovilización de metales pesados en aglutinantes inorgánicos, el elevado valor del pH de cementos Portland puede ser una ventaja mediante la formación de hidróxidos poco solubles. No obstante, esto no es válido para todos los metales pesados, algunos de ellos forman, por el contrario, complejos de aniones hidrosolubles. En este caso, un valor del pH del aglutinante de  $> 12$  es una desventaja. En estos casos, es ventajosa la aplicación de una combinación de acuerdo con la invención a base de un material hidráulico latente tal como, p. ej., escoria granulada de horno alto con hidróxido-carbonato de magnesio, eventualmente en combinación con aditivos eficaces por adsorción tales como, p. ej., zeolitas y determinadas arcillas, por el valor del pH resultante, en comparación con un valor de pH bajo.

35 También en relación con la inocuidad fisiológica de la aplicación de hidróxido-carbonato de magnesio de acuerdo con la patente, la invención es básicamente ventajosa en todas las aplicaciones en las que hasta ahora se tenga que trabajar, por norma general, con materiales altamente alcalinos tales como, p. ej., hidrato de cal y las personas estén expuestas a polvos agresivos difíciles de evitar tales como, p. ej., en el caso de medidas para la consolidación del suelo.

45 Particularmente ventajoso es el mecanismo de activación de acuerdo con la invención en sistemas de aglutinantes que se compongan predominantemente de harina de escoria granulada de horno alto o bien posean una elevada proporción de haría de escoria granulada de horno alto y que ya en el espacio de un breve tiempo, en el intervalo de unas pocas horas, deban consolidarse de manera fiable. La magnitud del desarrollo de la resistencia a la compresión subsiguiente depende de la cantidad añadida de hidróxido-carbonato de magnesio y puede ajustarse de esta manera.

50 De manera particularmente ventajosa, los aglutinantes de acuerdo con la invención se pueden aprovechar en aquellas aplicaciones en las que no se establezcan requisitos elevados en relación con las resistencias a la compresión alcanzables. A aglutinantes de este tipo pertenecen, p. ej., las denominadas masas de sellado de muros, cuyas mezclas secas se componen habitualmente, en esencia, de 40 a 80% de harina de escoria granulada de horno alto, bentonita y unos pocos porcentajes de cemento Portland. La proporción de cemento Portland sirve en este caso predominantemente para la activación hidráulica de la harina de escoria granulada de horno alto. Debido a la incorporación de iones calcio por parte del cemento Portland deben establecerse requisitos particulares a la

bentonita a utilizar. Mediante el empleo de acuerdo con la invención de hidróxido-carbonato de magnesio prácticamente insoluble en agua como activador específicamente eficaz para la actividad hidráulica de la harina de escoria granulada de horno alto, renunciando al cemento Portland o reduciendo su proporción en la mezcla, pueden reducirse o evitarse estos inconvenientes.

5 La adición de acuerdo con la invención de hidróxido-carbonato de magnesio puede tener lugar aportando por mezcladura éste en forma de polvo a la escoria granulada de horno alto, ya sea por parte de la fábrica o antes del amasado. Asimismo, es imaginable suspender el hidróxido-carbonato de magnesio en el agua de amasado. También es imaginable una dosificación en forma de pasta o como suspensión, eventualmente junto con aditivos.

10 La invención se ha de explicar con ayuda de los siguientes ejemplos, pero sin limitarla a las formas de realización descritas en especial. En la medida en que no se indique de otro modo o resulte de manera forzosa del contexto, los datos en porcentaje se refieren al peso, en caso de duda al peso total de la mezcla.

15 La invención se refiere también a todas las combinaciones de ejecuciones preferidas, en la medida en que éstas no se excluyan mutuamente. Los datos "aproximadamente" o "aprox." en unión con un dato numérico significan que están incluidos valores en torno a un 10% superiores o inferiores, o en torno a un 5% superiores o inferiores y en cualquier caso en torno a un 1% superiores o inferiores.

En la Tabla 2 se caracterizan las dos harinas de escoria granulada de horno alto I y II con las que se llevaron a cabo los ejemplos de acuerdo con la patente descritos en lo que sigue, con ayuda de sus componentes principales oxídicos y de su finura de molienda.

Tabla 2:

Óxido	Unidad	Escoria granulada de horno alto I	Escoria granulada de horno alto II
CaO	%	37,8	39,3
SiO <sub>2</sub>	%	33,4	37,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14,3	10,9
MgO	%	9,3	8,5
$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	-	1,41	1,26
$\frac{CaO}{SiO_2}$	-	1,13	1,04
Finura de molienda según Blaine	cm <sup>2</sup> /g	4070	4620

20 En la Tabla 3 se caracterizan los dos hidróxido-carbonatos de magnesio utilizados para la realización de los ejemplos de acuerdo con la patente según el fabricante y la superficie específica según BET.

Tabla 3:

Hidróxido-carbonato de magnesio	Denominación	Superficie específica
Fabricante		BET [m <sup>2</sup> /g]
Merck, N° Art. 10 5 828	MgHC I	20,41
Sigma – Aldrich, Art. 13117	MgHC II	27,78

25 Ejemplo 1

La medición del transcurso de la hidratación en una pasta con  $w/z = 0,40$ , producida a partir de una mezcla de 90% de escoria granulada de horno alto II (véase la Tabla 2) y 10% de hidróxido-carbonato de magnesio MgHC II con un calorímetro diferencial isotérmico (TAM air) se representa en la Figura 1. Ya en el espacio de 6 horas se manifiesta un claro desprendimiento de calor que indica la reacción hidráulica.

5 Ejemplo 2

En la Tabla 4 están recogidos los resultados de mediciones del pH en suspensiones acuosas (agua dest.) de las dos harinas de escoria granulada de horno alto I y II, hidróxido-carbonato de magnesio MgHC I de acuerdo con la invención y mezclas de acuerdo con la invención de la harina de escoria granulada de horno alto II con hidróxido-carbonato de magnesio MgHC I en la relación en masa 90 : 10 y 95 : 5. La relación en masa de agua a sólido ascendió en todas las mediciones a 90 : 10. En el transcurso global de las mediciones con el pHmetro, las suspensiones de agitaron en un agitador magnético.

Tabla 4:

Tiempo [min]	Escoria granulada de horno alto I	Escoria granulada de horno alto II	MgHC I	90% de escoria granulada de horno alto II + 10% de MgHC I	95% de escoria granulada de horno alto II + 5 % de MgHC I
5	11,2	11,0	10,1	10,8	10,4
10	11,2	11,4	10,2	10,8	10,4
20	11,3	11,5	10,2	10,7	10,4
30	11,3	11,5	10,2	10,7	10,3
60	-	-	-	10,6	-
120	-	-	-	10,5	-
240	-	-	-	10,5	-
360	-	-	-	10,4	-

Las mediciones muestran, por una parte, un transcurso del valor del pH muy similar en el caso de las suspensiones de las dos escorias granuladas de horno alto I y II y, por otra parte, que en el caso de las mezclas a base de harina de escoria granulada de horno alto II con 5% y con 10% de hidróxido-carbonato de magnesio MgHC I, con un tiempo de contacto creciente se ajusta un valor del pH que es claramente inferior del de la harina de escoria granulada de horno alto pura y que se aproxima al del hidróxido-carbonato de magnesio.

Ejemplo 3

En la Tabla 5 se representan los desarrollos de resistencia a la compresión de los primeros 7 días que se encontraron en el caso de un aglutinante de acuerdo con la invención consistente en 99%, 97% o bien 95% de harina de escoria granulada de horno alto I y 1%, 3% o bien 5% de hidróxido-carbonato de magnesio MgHC II en un mortero de acuerdo con la norma  $w/z 0,50$ .

Tabla 5:

Adición de MgHC II a escoria granulada de horno alto I	Resistencia a la compresión [MPa] tras			
	1d	2d	3d	7d
0 %	0,0	0,0	0,3	1,8
1 %	0,4	0,5	0,8	2,2
3 %	1,1	1,2	1,3	2,3
5 %	1,9	1,9	2,1	2,9

Resulta claro que con una cantidad creciente de adición de hidróxido-carbonato de magnesio aumenta la resistencia a la compresión y, por consiguiente, se puede controlar.

Ejemplo 4

En la Tabla 6 se representan los desarrollos de las resistencias a la compresión en los primeros 7 días que se midieron en el caso de un aglutinante de acuerdo con la invención consistente en 99%, 97% o bien 95% de harina de escoria granulada de horno alto II y 1%, 3% o bien 5% de hidróxido-carbonato de magnesio MgHC II en un mortero de acuerdo con la norma w/z 0,50 o bien 0,30. El mortero de acuerdo con la norma con w/z 0,30 se preparó bajo la adición de 1% de un fluidificante a base de un éter de policarboxilato.

Tabla 6:

Adición de MgHC II a escoria granulada de horno alto II	Resistencia a la compresión [MPa] después de			
	1d	2d	3d	7d
<b>w/z 0,50</b>				
0%	0,0	0,0	0,0	2,3
1%	0,3	0,4	0,4	2,1
3%	1,0	1,0	1,0	1,8
5%	1,6	1,6	1,6	2,7
<b>w/z 0,30</b>				
5%	12,5	15,0	16,8	20,8

La Tabla 6 muestra que es posible aumentar en una medida considerable la resistencia a la compresión a alcanzar mediante la reducción de un valor del cemento acuoso de 0,50 a 0,30 en el caso de un empleo conforme a la norma de un fluidificante habitual en el comercio.

Ejemplo 5

Una muestra de la escoria granulada de horno alto II se molió en tres finuras diferentes: 4620 cm<sup>2</sup>/g, 6150 cm<sup>2</sup>/g y 7700 cm<sup>2</sup>/g según Blaine. A partir de las 3 muestras de molienda se prepararon mezclas a base de 95% de escoria granulada de horno alto con 5% de MgHC II y, bajo la adición de 0,1% en peso, referido al aglutinante de un fluidificante a base de un éter de policarboxilato, se preparó un mortero de acuerdo con la norma con un valor w/z de 0,40. Los resultados en la Tabla 7 muestran, por una parte, la influencia positiva del valor w/z reducido a 0,40 sobre la resistencia a la compresión de la escoria granulada de horno alto II (véase la Tabla 6) y la influencia menor, pero asimismo positiva en un intervalo horario anterior de una finura de molienda incrementada de la escoria granulada de horno alto II. La influencia positiva moderada del aumento de la finura entre 4620 y 7700 según Blaine sobre el desarrollo de la resistencia a la compresión del sistema aglutinante de acuerdo con la invención muestra que también en el caso de finuras de molienda de la escoria granulada de horno alto en torno a o por debajo de 4000 cm<sup>2</sup>/g se puede contar ya con valores de resistencia a la compresión técnicamente aprovechables.

Tabla 7:

Adición de 5% de MgHC II a escoria granulada de horno alto II	Resistencia a la compresión [MPa] de mortero de acuerdo con la norma 0,40 después de				
	6h	8h	1d	2d	7d
<b>Valor según Blaine [cm<sup>2</sup>/g]</b>					
4620	2,2	2,6	4,1	4,7	5,9
6150	2,6	3,0	4,1	4,6	5,9
7700	2,7	3,2	4,1	4,8	6,0

Ejemplo 6

95% de harina de escoria granulada de horno alto II se mezcló en cada caso con 5% de 5 aditivos diferentes: harina de magnesita MgCO<sub>3</sub> pura y polvo de hidróxido de magnesio Mg(OH)<sub>2</sub> puro, en cada caso una mezcla a base de harina de magnesita y polvo de hidróxido de magnesio que en su composición estequiométrica corresponden a las fórmulas 4MgCO<sub>3</sub>•Mg(OH)<sub>2</sub> y MgCO<sub>3</sub>•Mg(OH)<sub>2</sub>, así como harina de dolomita CaCO<sub>3</sub>•MgCO<sub>3</sub> pura. La finura de molienda de la harina de magnesita, del hidróxido de magnesio y de la harina de dolomita se encontraba en aprox. 5000 cm<sup>2</sup>/g según Blaine. Como muestra comparativa se añadió por mezcladura a la harina de escoria granulada de

horno alto II 5% de hidróxido-carbonato de magnesio  $4\text{MgCO}_3 \bullet \text{Mg}(\text{OH})_2 \bullet 5\text{H}_2\text{O}$ , MgHC II. A partir de las 6 mezclas se prepararon pastas con agua dest. y se almacenaron en bolsas de plástico a 20°C cerradas de forma estanca al aire. La relación agua a sólido de las pastas ascendió en todos los casos a 0,40.

5 Se demostró que la harina de magnesita pura, el polvo de hidróxido de magnesio puro, la harina de dolomita pura y también las dos mezclas estequiométricas a base de harina de magnesita e hidróxido de magnesio no determinó, en el espacio de 2 días después del amasado con agua, consolidación alguna de las pastas. Frente a ello, la pasta base de la escoria granulada de horno alto II, que había sido preparada conforme a la invención con hidróxido-carbonato de magnesio MgHC II, mostraba ya en el espacio de 4-6 horas, la coloración azul típica, así como una clara consolidación y subsiguiente endurecimiento. En la Tabla 8 se recopilan los resultados de estos ensayos. Uno o varios "+" indican en este caso la consolidación y el grado de dureza creciente de la pasta. Un "-" indica que no se ha manifestado consolidación perceptible alguna.

Tabla 8:

Adición de 5% de MgHC II a escoria granulada de horno alto II	Consolidación después de			
	3h	7h	1d	2d
MgCO <sub>3</sub>	-	-	-	-
Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-
4 MgCO <sub>3</sub> + 1Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-
1 MgCO <sub>3</sub> + 1Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-
Harina de dolomita	-	-	-	-
<b>MgHC II</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>++</b>	<b>+++</b>

15 A partir de estos resultados se puede observar la eficacia específica del hidróxido-carbonato de magnesio de acuerdo con la invención, que no se puede alcanzar ni mediante carbonato de magnesio, ni mediante hidróxido de magnesio mediante una mezcla estequiométrica a base de ambos que corresponde al hidróxido-carbonato de magnesio de acuerdo con la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Aglutinante hidráulico que comprende al menos un material hidráulico latente y un activador, caracterizado por que el activador es un hidróxido-carbonato de magnesio de la fórmula  $x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ , representando x un número de 1 a 4, representando y 1 y representando z un número de 0 a 5.
- 5 2. Aglutinante según la reivindicación 1, caracterizado por que  $x = 4$ ,  $y = 1$  y  $z = 4$  o  $z = 5$ , o por que x es un número de 1 a 3,  $y = 1$  y z es un número de 1 a 5.
3. Aglutinante según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el material hidráulico latente se elige de escoria granulada de horno alto y mezclas de escoria granulada de horno alto con cenizas volantes pobres en cal.
- 10 4. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que contiene el o los materiales hidráulicos latentes y el hidróxido-carbonato de magnesio en la relación ponderal de 99 : 1 hasta 70 : 30, preferiblemente de 98 : 1 a 75 : 25, de manera particularmente preferida de 97 : 3 a 80 : 20 y de manera muy particularmente preferida de 95 : 5 a 90 : 10.
- 15 5. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que contiene otros activadores con un pH en suspensión o solución acuosa inferior a 12, preferiblemente carbonato de sodio y/o carbonato de potasio solo o en combinación con hidrógeno-carbonato de sodio y/o hidrógeno-carbonato de potasio.
6. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que contiene otros activadores elegidos de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, silicato de metal alcalino, hidróxido de calcio y/o cemento Portland.
- 20 7. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que contiene uno o varios aditivos.
8. Aglutinante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que contiene licuadores del hormigón y/o fluidificantes, preferiblemente a base de sulfonatos de lignina, condensado sulfonatado de naftaleno, melamina o fenolformaldehído, o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato o a base de policondensados fosfatados.
- 25 9. Uso de un aglutinante hidráulico según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, para la inmovilización de sustancias nocivas.
10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que el aglutinante contiene aditivos de efecto de adsorción tales como, p. ej., zeolitas, resinas intercambiadoras de iones o aditivos de acción equiparable.
11. Uso de un hidróxido-carbonato de magnesio de la fórmula
- 30 
$$x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O},$$
 representando x un número de 1 a 4, representando y 1 y representando z un número de 0 a 5, como activador para materiales hidráulicos latentes.
12. Uso según la reivindicación 11, caracterizado por que el material hidráulico latente es una escoria granulada de alto horno.
- 35 13. Uso según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que el hidróxido-carbonato de magnesio es de origen natural o técnico, p. ej., hidromagnesita, carbonato de magnesio básico, magnesia alba, o se obtiene mediante una reacción de precipitación.
- 40 14. Masa de sellado de muros que comprende bentonita y un aglutinante hidráulico según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende un material hidráulico latente e hidróxido-carbonato de magnesio de la fórmula  $x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{Mg(OH)}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ , representando x un número de 1 a 4, representando y 1 y representando z un número de 0 a 5.
15. Masa de sellado de muros según la reivindicación 14, caracterizada por que el material hidráulico latente es una escoria granulada de alto horno.

Figura 1

