

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 017**

51 Int. Cl.:

C04B 7/345 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 12003718 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2617692**

54 Título: **Procedimiento y aditivo para el aumento de la resistencia inicial y empleo del aditivo**

30 Prioridad:

18.08.2011 EP 11006757

26.10.2011 EP 11008570

05.03.2012 EP 12001488

26.03.2012 EP 12002111

30.03.2012 EP 12002342

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

19.06.2018

73 Titular/es:

HEIDELBERGCEMENT AG (100.0%)

Berliner Strasse 6

69120 Heidelberg, DE

72 Inventor/es:

BULLERJAHN, FRANK;

SCHMITT, DIRK y

BEN HAHA, MOHSEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 673 017 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aditivo para el aumento de la resistencia inicial y empleo del aditivo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el aumento de la resistencia inicial, en el que ternesita, en combinación con un componente de aluminio reactivo no hidráulicamente, acelera el endurecimiento de agentes aglutinantes hidráulicos y/o hidráulicos de manera latente, así como un aditivo que aumenta la resistencia inicial que contiene ternesita y un componente de aluminio reactivo no hidráulicamente.

10 Cemento, o bien agentes aglutinantes hidráulicos, son materiales de construcción ampliamente extendidos. Un criterio importante es la resistencia inicial. El tiempo en el que la reacción hidráulica ha avanzado en tal medida que se desarrolla una resistencia notable, o bien mensurable, depende del propio cemento, de aditivos eventuales y de las condiciones ambientales. Existen cementos que se endurecen muy rápidamente en sí mismos (por ejemplo cemento de sulfoaluminato de calcio), y aquellos que tienen una baja resistencia inicial (por ejemplo cementos de altos hornos). Los aditivos como, por una parte, aceleradores de endurecimiento y, por otra parte, inhibidores, o bien agentes de fluidez, permiten un ajuste de la resistencia temprana y del resultado de endurecimiento en límites bastante amplios. No obstante, los aditivos son están siempre exentos de problemas. También las condiciones ambientales, en especial la temperatura, juegan un papel. Cuanto más cálido es el clima, tanto más rápido se desarrolla generalmente el endurecimiento para un sistema aglutinante dado.

A pesar de muchas propuestas útiles, el control de la resistencia inicial sigue siendo un problema, buscándose constantemente otras posibilidades.

Estado de la técnica

20 El documento EP 1 171 398 B1 (DE 600 29 779 T2) describe la sinterización de materiales brutos específicos/seleccionados, casi exclusivamente naturales, así como al menos una fuente de CaF_2 , a 900 hasta 1200 °C, para producir clinkers especiales en el horno, que presentan concentraciones elevadas de cristal X = $\{(C, K, N, M)_4(A, F, Mn, P, T, S)_3(Cl, \$)\}$ y cristal Y = $\{(C_2S)_3(C\$)_3Ca(f, Cl)_2\}$ [mineral del grupo de elestadita] y/o cristal Z = $\{C_5S_2\$ \}$. Estos clinkers se mezclan con cemento hidráulico o cemento de tipo Portland, para producir composiciones de cemento acabadas, situándose el contenido en cristal X entre un 15 y un 75 en peso del clinker especial y al menos un 5 % en peso de la mezcla aglutinante final. En el documento EP 2 159 202 A2 se describe un agente aglutinante al que se añade como aditivo un compuesto de aluminio reactivo, que retrasa, reduce, inhibe la reacción de agua añadida con silicatos para dar un hidrogel rico en silicato, y/o forma un hidrogel de silicato. La resistencia inicial de agentes aglutinantes se debe aumentar formándose alumosilicatos en lugar de hidrogeles ricos en silicato.

30 De este modo se debe evitar una barrera de difusión a través de hidrogeles ricos en silicato y, en lugar de estos productos muy plásticos, se deben formar productos que favorecen la resistencia.

35 Sorprendentemente, se ha demostrado que una cantidad significativa, incluso la cantidad total de la fase $C_5S_2\$$, a continuación llamada ternesita, en combinación con un componente de aluminio, reacciona ya en las primeras horas a días de hidratación, en función de la forma y cantidad de aluminio disponible y soportes de sulfato presentes eventualmente, e influye significativamente sobre la composición de fases de las muestras hidratadas.

40 Por lo tanto, la presente invención soluciona el anterior problema mediante un procedimiento para el control de la resistencia inicial de agentes aglutinantes hidráulicos e hidráulicos de manera latente, en el que se añade una mezcla de ternesita y un componente de aluminio reactivo no hidráulicamente a un agente aglutinante para el aumento de la resistencia inicial. El problema se soluciona además mediante un aditivo que aumenta la resistencia inicial, que contiene ternesita y un componente de aluminio reactivo no hidráulicamente.

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

50 El componente de aluminio se puede molturar junto con la ternesita, o añadir como disolución/suspensión acuosa y/o como disolución/suspensión acuosa estabilizada, por ejemplo con diversos ácidos y/o con polímeros, que puede contener óxido de silicio/sílice coloidal, nanoescalar, como componente adicional. El componente de aluminio se puede añadir igualmente al agua de mezclado, por ejemplo durante la producción de un hormigón o poco antes de la aplicación del agente aglutinante.

Se emplean las siguientes abreviaturas habituales en la industria del cemento: H – H₂O, C – CaO, A – Al₂O₃, F – Fe₂O₃, M – MgO, S – SiO₂ y \$ – SO₃. Para simplificar la descripción ulterior, en la mayor parte de los casos se indican compuestos en su forma pura, sin datos explícitos de series de mezcla/sustitución por iones ajenos, etc, como son habituales en materiales técnicos e industriales. Como entiende cualquier especialista, la composición de las fases citadas principalmente en esta invención puede variar en función de la química de la harina cruda y del tipo de producción mediante la sustitución con diversos iones ajenos, perteneciendo tales compuestos igualmente al ámbito de protección de la presente invención y debiendo estar incluidos estos en la indicación de fases puras/compuestos puros.

Las fases, como por ejemplo C₅S₂\$, se indican principalmente de manera estequiométrica, pero la composición exacta puede diferir/variarse. Por lo demás, se pueden incorporar diversos iones ajenos del grupo de halógeno, no metales, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como representantes de metales de transición y semimetales y metales en la estructura cristalina de la fase. Para los clinker según la invención son apropiados todos éstos. Por ejemplo, preferentemente se incorpora fosfato, fluoruro, boro, nitrato o cloruro, pero también sodio y potasio, en la estructura de C₅S₂\$, mediante lo cual se estabiliza la misma (por ejemplo a temperaturas más elevadas > 1200 °C) y/o se forma más rápidamente, agrupándose tales sustancias como mineralizadores en lo que sigue.

Con mineralizadores se indica sustancias que actúan como fundentes y/o reducen la temperatura que es necesaria para la formación de una fusión, y/o aquellas que fomentan la formación del compuesto de clinker, como, por ejemplo, mediante formación de cristales mixtos y/o estabilización de fases.

En el ámbito de la presente invención, clinker indica un producto de sinterización que se obtiene mediante combustión de una mezcla de materias primas a temperatura elevada, y contiene al menos una fase reactiva hidráulicamente. Se denomina cemento un clinker molido con o sin adición de otros componentes. Agente aglutinante o mezcla de agentes aglutinantes designa un cemento y, típicamente, pero no de manera forzosa, una mezcla que contiene otros componentes molidos finamente, de endurecimiento hidráulico, que se aplica tras adición de agua, en caso dado aditivos, y áridos.

Un clinker puede contener ya todas las fases necesarias, o bien deseadas, y emplearse directamente como agente aglutinante tras molidura para dar cemento. La composición del agente aglutinante se obtiene frecuentemente mediante mezclado de dos o más clinkers y/o cementos, efectuándose el mezclado ya antes de la molidura (o durante la misma) y/o en estado molido y/o en la producción del agente aglutinante. También es habitual una adición de agregados y aditivos al cemento y/o agente aglutinante. En tanto no se cite expresamente un momento de mezclado, las siguientes descripciones se refieren a agentes aglutinantes (y cementos), que no están limitados a esta relación.

En tanto no se indique lo contrario, "reactivo" se refiere a una reactividad hidráulica. Se entiende por compuestos de aluminio reactivos en especial sustancias que ponen a disposición de la reacción aluminio tras la adición de agua. Son preferentes aluminatos alcalinos/alcalinotérreos solubles, sales de aluminio (por ejemplo Na₂Al₂O₄, K₂Al₂O₄, nitrato, acetato, cloruro, formiato, sulfato de aluminio, etc.), hidróxidos de aluminio amorfos y/o reactivos.

Hasta el momento se definió ternesita (también llamada sulfoespurrita, sulfatoespurrita o sulfosilicato de calcio) como no reactiva, inerte, o bien poco reactiva y no deseada (véase, por ejemplo, "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al₂O₃-Rich By-products from Aluminium Manufacture", Milena Marroccoli et al., The second international conference on sustainable construction materials and technologies 2010, "Synthesis of Special Cements from Mixtures Containing Fluidized Bed Combustion Waste, Calcium Carbonate and Various Sources of Alumina", Belz et al, 28th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute 2005, "Fluidized Bed Combustion Waste as a Raw Mix Component for the Manufacture of Calcium Sulphoaluminate Cements", Belz G et al, 29th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute, 2006, Shermann et al, "Long-Term Behaviour of Hydraulic Binders based on Calciumsulfoaluminate and Calciumsulfosilicate", Cement and Concrete Research, tomo 1, páginas 113-126 (1995) und "The Fabrication of Value Added Cement Products from Circulating Fluidized Bed Combustion Ash", Jewell R.B et al, World of Coal Ash (WOCA) Covington, Kentucky, USA, 2007). Por lo demás, periódicamente se indican métodos para evitar esta "fase no deseada".

No obstante, mediante la combinación según la invención con un componente de aluminio se efectúa una reacción en una fase muy temprana. El componente de aluminio debe desprender cantidades suficientes de aluminio en la fase acuosa, en la que tiene lugar la reacción hidráulica. Por lo tanto, son apropiados compuestos de aluminio convenientemente hidrosolubles, o bien aquellos en los que una concentración reducida es alcanzable, pero se disuelve rápidamente. Por lo tanto, lo esencial no es poner a disposición una concentración elevada de aluminio, sino que se disponga de manera duradera una concentración suficiente, que también puede ser baja. Esto se puede conseguir tanto mediante compuestos convenientemente solubles, como también mediante aquellos que tienen una

solubilidad apenas reducida, pero desarrollándose muy rápidamente el proceso de disolución, de modo que se proporciona aluminio en la medida de su transformación.

5 C_5S_2 o clinker rico en ternesita, se puede obtener mediante sinterización de materias primas, que disponen cantidades suficientes de CaO , SiO_2 und SO_3 . En este caso, por una parte son apropiadas materias primas puras, o bien esencialmente puras, como carbonato u óxido de calcio, harina de cuarzo o microsíllice, y sulfato de calcio. Por otra parte, se puede emplear como material crudo una pluralidad de materiales naturales, pero también industriales, como por ejemplo, pero no exclusivamente, piedra caliza, dolomita, bauxita, arcilla / mineral arcilloso, arcilla calcinada (por ejemplo metacaolín), basalto, periodita, dunita, ignimbrita, carbonatita, cenizas / escoria / arena siderúrgica de alta y baja calidad (mineralogía/contenido en vidrio, reactividad, etc.), diversos materiales de escombrera, lodos rojos y marrones, soportes de sulfato naturales, lodos de desulfuración, fosfoyeso, yeso de gas de escape, titanoyeso, fluoroyeso, etc., en combinación apropiada. Asimismo, principalmente corresponden al ámbito de protección sustancias / grupos de sustancias no citados que cumplen los requisitos químicos mínimos como materias primas potenciales. Las materias primas pueden, pero no tienen por qué ser tratadas previamente.

15 Ternesita o clinker rico en ternesita se puede obtener en un paso a escala industrial mediante la sinterización de las materias primas homogeneizadas, finamente divididas, en un horno tubular giratorio a al menos $900^\circ C$, típicamente en el intervalo de $1000^\circ C$ a $1300^\circ C$, en especial de $1050^\circ C$ a $1200^\circ C$, y de modo aún más preferente de $1100^\circ C$ a $1150^\circ C$. Típicamente, en un intervalo de tiempo de 10 a 240 min, preferentemente de 30 min a 90 min, se forma una cantidad suficiente de ternesita.

20 El clinker generado de este modo es muy poroso y fácilmente molturable, y la reactividad del clinker se puede ajustar, o bien optimizar, por ejemplo mediante el aumento de la finura y/o de los contenidos en αC_2S de manera selectiva, correspondientemente al respectivo requisito de agente aglutinante. Esto se puede conseguir igualmente mediante la adición de mineralizadores a la harina cruda, presentándose una parte, hasta la parte predominante de silicato de dicalcio como α polimiorfo de C_2S y/o en forma de cristales mixtos, o bien de C_2S " α " dopado, como por ejemplo en presencia de P_2O_5 como fosfato-silicato de calcio [$Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2$]. La formación de al menos una fase de fusión (por ejemplo una fase de fusión de silicato de calcio en el sistema $CaO - SiO_2 - CaSO_4 - \pm$ mineralizador, pero también en el sistema $CaO - Al_2O_3(Fe_2O_3) - SiO_2 - CaSO_4 - \pm$ mineralizador), se favorece, o bien se ocasiona.

30 Se da la ventaja adicional de que el clinker puede presentar contenidos en magnesio / periclase ($> 2\%$ en peso) aumentados selectivamente, si se ajustaron menores temperaturas de combustión ($< 1100^\circ C$). Periclase se puede presentar en una forma reactiva y contribuir al desarrollo de resistencia / a la hidratación.

35 Por lo demás, sorprendentemente se ha mostrado que la tasa de calefacción, así como el empleo de mineralizadores (por ejemplo $Ca_3P_2O_8$, CaF_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $FeCl_3$, $MgCl_2$), ejercen una influencia significativa sobre la composición del clinker y la cantidad y proporción de fases reactivas. Una tasa de calefacción elevada (horno a la temperatura objetivo deseada, es decir, la harina cruda se sinterizó directamente a la temperatura correspondiente) estabiliza C_5S_2 también a temperaturas más elevadas, así como el empleo de mineralizadores. En el caso de menores tasas de calefacción, además de ternesita se forman de manera acrecentada polimorfos α de C_2S , así como cristales mixtos de αC_2S y el mineralizador.

La formación de una fase de fusión se puede controlar selectivamente mediante la elección de la tasa de calefacción, temperatura de combustión máxima, la tasa de enfriamiento yo la adición de mineralizadores.

40 Para la producción de ternesita también se ha mostrado ventajoso un procedimiento de dos etapas, si se emplean, por ejemplo, materias primas con una proporción elevada de fases de alta temperatura cristalinas. En este caso, la sinterización, o bien combustión de la mezcla de harina cruda, se efectúa en un primer paso a más de $1200^\circ C$ hasta $1350^\circ C$, preferentemente a $1250^\circ C$ hasta $1300^\circ C$, destruyéndose/transformándose eventuales fases de alta temperatura cristalinas no deseadas (por ejemplo C_2AS , C_2F , etc.) y formándose fases con propiedades positivas / deseadas (por ejemplo $C_4(A_xFe_{1-x})_3$ con x de 0,1 a 1, preferentemente de 0,8 a 0,95). El intervalo de tiempo de sinterización a $> 1200^\circ C$ asciende preferentemente a 10 min hasta 240 min, preferentemente 30 min a 90 min.

50 No obstante, la sinterización a $> 1200^\circ C$ va acompañada de un inconveniente esencial. Típicamente, la fase deseada C_5S_2 , si no están presentes mineralizadores en cantidad suficiente para estabilizar la fase hasta a temperaturas superiores, o bien si la tasa de calefacción no es suficientemente elevada, no es estable a partir de una temperatura de más de $\pm 1180^\circ C$ ("Ternesite, $Ca_5(SiO_4)_2SO_4$, a new mineral from Ettringer Bellerberg/Eifel Germany" Irran et al. 1997, Mineralogy and Petrology Vol 60, "Phase compatibility in the system $CaO-SiO_2-Al_2O_3-$

5 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ referred to sulphoaluminate belite cement clinker" Sahu & Majling 1993, CCR Vol. 23, "Phase changes in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ in air up to 1300 °C referred to sulphoaluminate cement clinker" Kapralik & Hanic 1986, Br. Ceram. Trans. J. Vol. 85) y se descompone en C_2S y $\text{C}\$$. Por lo tanto, según la invención, la sinterización a más de 1200°C se combina con una refrigeración selectiva del clinker, retardada frente al tiempo habitual, en un intervalo de 1200 °C a 750 °C, para formar selectivamente $\text{C}_5\text{S}_2\text{\$}$.

10 Por lo tanto, el producto intermedio de clinker obtenido en el primer paso se tempera selectivamente en el espacio del horno y/o en el sistema de refrigeración, sometiéndose al intervalo de temperaturas de 1200 °C a 750 °C, preferentemente de 1150 a 850 °C, y en especial de 1180 °C a 1050 °C, durante un tiempo que es suficiente para formar la cantidad deseada de $\text{C}_5\text{S}_2\text{\$}$. Simultáneamente se hace reaccionar una cierta cantidad de fases de aluminato y ferrato y restos de las fases de alta temperatura cristalinas de materias primas con $\text{C}\$$ presente para dar $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3\text{\$}$ y $\text{C}_5\text{S}_2\text{\$}$ adicional. El producto intermedio de clinker se debía someter al intervalo de temperaturas entre 1200°C y 1050°C durante un intervalo de tiempo de 10 min a 180 min, preferentemente de 25 min a 120 min, y de modo aún más preferente de 20 min a 90 min. El clinker se puede someter durante el enfriamiento al intervalo de 1050 °C a 750 °C, preferentemente de 1050 °C a 850 °C durante un intervalo de tiempo de 5 min a 120 min, preferentemente de 10 min a 60 min.

Finalmente, el clinker se enfría de modo rápido en sí, de modo que se impiden otras transformaciones de fases.

20 Mediante la combustión a más de 1200°C se destruyen de nuevo fases presentes o no deseadas que se forman, como por ejemplo aquellas del grupo de melilita. Una temperatura alrededor de 1250°C también es óptima para la formación de la fase altamente reactiva $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3\text{\$}$. Por una parte, esta fase de aluminio representa una fuente de aluminio que puede excitar $\text{C}_5\text{S}_2\text{\$}$, de modo que un componente de aluminio externo adicional no es necesario, o lo es en menor cantidad. Por otra parte, precisamente en el caso de empleo de productos secundarios industriales, como por ejemplo cenizas y escorias, pero también, por ejemplo, de materiales arcillosos, como parte de la mezcla de harina cruda, bajo ciertas circunstancias se introducen cantidades considerables de Al_2O_3 , que se utilizan del modo más económico y ecológico mediante este tipo de procedimiento.

25 Mediante el temperado en el segundo paso se forma (de nuevo) ternesita en cantidad suficiente. Mediante el control de temperatura selectivo, el producto intermedio de clinker se somete a un intervalo de temperaturas de 1200°C hasta un límite inferior de 750°C, preferentemente un intervalo de 1150 a 850°C, durante el temperado, y se enfría rápidamente a continuación. Por lo demás, se ha mostrado que diversas fases de aluminato y ferrato, así como trazas de las fases de alta temperatura cristalinas de las materias primas, como por ejemplo, pero no exclusivamente C_4AF , C_2F , CF , CA_2 , A_3S_2 , C_2AS , etc., reaccionan en el temperado con $\text{C}\$$ presente durante el proceso de refrigeración regulado, y conducen al aumento de fases reactivas deseadas $\text{C}_5\text{S}_2\text{\$}$ y $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3\text{\$}$. Si la fase $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3\text{\$}$ (formada a más de 1200 °C) se somete selectivamente a un intervalo de 1150 °C a 1050 °C, debido al consumo / la transformación de, por ejemplo, C_4AF , C_2F , CF , ésta se enriquece en hierro de manera mensurable, y su cantidad aumenta.

35 El hierro contenido en la mezcla de harina cruda se incorporará a la fase C_2AF , y preferentemente en la fase $\text{C}_4\text{A}_3\text{\$}$. La incorporación de iones ajenos y/o la adición de mineralizadores puede conducir a una velocidad elevada de formación de la fase en las zonas calientes, lo que puede reducir potencialmente el tiempo de residencia requerido y/o a su aumento cuantitativo a su vez. Al igual que en el dato $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3\text{\$}$ para la fase de clinker, la denominación $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ significa que el aluminio se puede sustituir parcialmente por hierro, es decir, x es un número de 0,1 a 10, preferentemente de 0,8 a 0,95. Típicamente se presenta sobre todo aluminio con cantidades reducidas de hierro, aunque en el ámbito de la invención se dispone el empleo de cantidades considerables de hierro, hasta un contenido predominante de hierro.

45 Una prueba de la incorporación de hierro es el descenso cuantitativo de fases ricas en hierro (por ejemplo Fe_3O_4 , C_2F y C_4AF), el aumento de la fase $\text{C}_4\text{A}_3\text{\$}$, o bien $\text{C}_4(\text{A}_x\text{Fe}_{(1-x)})_3\text{\$}$, así como el aumento de intensidades de pico y de parámetro de red c (Å) [sistema cristalino: ortorrómbico] de 9,1610 [número PDF: 01-085-2210, Tetracalcium hexaaluminate sulfate(VI) - $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$, ICSD Collection Kode: 080361, Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997), estructura: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)] über 9,1784 [número PDF: 00-051-0162, Calcium Aluminum Iron Oxide Sulfate - $\text{Ca}_4(\text{Al}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$, ICSD Collection Kode: -, referencia principal: Schmidt, R., Pöllmann, H., Martin-Luther-Univ., Halle, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1999)] hasta valores de más de 9,2000. El control de una eventual formación de cristales mixtos se puede determinar igualmente por medio de los factores de ocupación en el caso de un ajuste de Rietveld mediante subocupaciones u ocupaciones mixtas de capas atómicas individuales. Otro indicador puramente cualitativo es la modificación de color de los clinkers, parcialmente evidente. De este modo, el color de los clinkers se modifica de un castaño/ocre a un tono gris claro pasando por marrón verdoso.

La ternesita se presenta también como mineral, aunque no son conocidos yacimientos de los que se pueda obtener ésta en cantidad, o bien pureza suficiente, de modo que el empleo de ternesita "natural" es ciertamente posible, pero poco rentable en la práctica. Según la invención es preferente una producción mediante sinterización de materias primas apropiadas.

5 Las materias primas para la producción del clinker de ternesita según la invención se molturan a finuras habituales de modo apropiado. Son muy especialmente apropiadas finuras de 2000 a 10000 cm²/g, preferentemente en el intervalo de 3000 a 6000 cm²/g y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm²/g. La finura de molturación se ajusta en primer término al tipo y a la composición de la materia prima empleada, al proceso de combustión (temperatura, tiempo de residencia en la zona de sinterización, etc.), así como a las propiedades de agente aglutinante deseadas, y a las posibilidades técnicas disponibles.

10 Si la producción debe rendir C₅S₂ lo más puro posible, se seleccionan materias primas que no contienen otros componentes, o contienen apenas otros componentes aparte de fuentes de CaO, SiO₂ y SO₃. La reacción de carbonato de calcio con harina de cuarzo y sulfato de calcio en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200°C, preferentemente 1050 a 1150°C, proporciona C₅S₂ con una pureza de > 99 %. A temperaturas > 1200 °C se debe considerar la adición de mineralizadores.

15 No obstante, es preferente emplear una proporción lo más elevada posible de materias primas económicas y ecológicas para la producción de C₅S₂. En este caso, ecológico indica un empleo de energía lo menor posible y/o el cuidado de materias primas naturales, o bien productos de desecho y secundarios de valor elevado. De la patente EP 1 171 398 B1 no se puede extraer el empleo de tales materiales como componente de la mezcla de harina cruda.

20 Una reacción de aproximadamente un 25 % de cenizas volantes FA1 (véase ejemplos 2 y 3) con aproximadamente un 45 % de piedra caliza K1, aproximadamente un 8 % de cuarzo (Merck, p.a.), y aproximadamente un 20 % MicroA (anhidrita natural) proporcionó un clinker con un contenido en C₅S₂ de > 70 %, y en el caso de reacción de ~8 % de metacaolín, ~58 % de K1, ~23 % de Micro A y ~10 % de SiO₂ se alcanzaron purezas de > 80 %.

25 Según composición de materia prima, en especial debido a la presencia de mineralizadores, también puede ser apropiado un procedimiento de una etapa para la producción de un clinker de ternesita, también a temperaturas más elevadas, por ejemplo hasta 1300°C, a modo de ejemplo si están contenidas cantidades relevantes de fósforo, como es el caso en el empleo de fosfoyeso. No obstante, a diferencia de los procedimientos/clinkers conocidos, según la invención el interés se centra en la formación de ternesita, pero también de polimorfos reactivos de silicato de dicalcio, por lo que se optimiza la temperatura de sinterización para su formación. Correspondientemente a la invención subyacente, además de ternesita, a estas temperaturas se pueden producir también polimorfos de silicato dicálcico de manera acrecentada. Por el contrario, en el estado de la técnica se optimizó la temperatura de sinterización para la formación de C₄A₃, en lo posible no se debía formar ternesita.

35 El clinker que contiene C₅S₂ como componente principal, o bien un cemento obtenido a partir del mismo mediante molturación sin aditivos, contiene los siguientes componentes en las proporciones indicadas según la invención:

- C₅S₂ un 10 a un 100 % en peso, preferentemente de un 20 a un 90 % en peso, y de modo aún más preferente de un 40 a un 70 % en peso
- (α, β) un C₂S 0 a un 90 % en peso, preferentemente de un 10 a un 80 % en peso, y de modo aún más preferente de un 30 a un 60 % en peso
- 40 • C₄(A_xF_(1-x))₃ un 0 a un 30 % en peso, preferentemente de un 5 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente de un 8 a un 15 % en peso
- C₂(A_yF_(1-y)) un 0 a un 30 % en peso, preferentemente de un 5 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente de un 8 a un 15 % en peso
- 45 • aluminatos reactivos un 0 a un 20 % en peso, preferentemente de un 1 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente de un 3 a un 10 % en peso
- periclase (M) 0 a un 25 % en peso, preferentemente de un 1 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente de un 2 a un 10 % en peso

- fases secundarias un 0 a un 30 % en peso, preferentemente de un 3 a un 20 % en peso, y de modo aún más preferente de un 5 a un 10 % en peso

5 referido a la cantidad total de clinker/cemento, sumándose las proporciones de las fases para dar un 100 %. En el caso de la fase $C_4(A_xF_{(1-x)})_3$, x se sitúa en el intervalo de 0,1 a 1, preferentemente de 0,8 a 0,95. En el caso de la fase $C_2(A_yF_{(1-y)})$, y se sitúa en el intervalo de 0,2 a 0,8, y preferentemente en el intervalo de 0,4 a 0,6.

El dato (α , β) C_2S significa que se puede tratar de polimorfos de C_2S y sus mezclas, siendo preferentes los polimorfos α reactivos (por ejemplo α , α'_L , α'_H). Al menos está contenido un 5 % en peso de polimorfos α de C_2S , ya que éstos contribuyen ventajosamente a una resistencia inicial elevada.

10 Mediante la adición de mineralizadores a la harina cruda, una parte, hasta la parte predominante de silicato dicálcico, se puede presentar en forma de cristales mixtos como C_2S "α" dopado, como por ejemplo en presencia de P_2O_5 como fosfato-silicato de calcio [$Ca_2SiO_4 \cdot 0.05Ca_3(PO_4)_2$]. Tales compuestos corresponden igualmente al grupo de polimorfos α C_2S reactivos y el ámbito de protección de la presente invención. Asimismo se puede incorporar el mineralizador eventual, en función de la cantidad añadida, de la tasa de calefacción, etc., por ejemplo en la estructura de C_5S_2 .

15 Un clinker de ternesita que contiene, entre otros, polimorfos α reactivos de C_2S , así como C_2S "α" dopado y C_5S_2 dopado, no se describió aún, ni se puede extraer tampoco de la patente EP 1 171 398 B1.

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

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

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

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

- CaO un 40 a un 70 % en peso, preferentemente a un 45 a un 60 % en peso, y de modo aún más preferente un 50 a un 55 % en peso
- SiO_2 un 5 a un 30 % en peso, preferentemente a un 10 a un 25 % en peso, y de modo aún más preferente un 15 a un 23 % en peso
- 35 • SO_3 un 3 a un 30 % en peso, preferentemente a un 5 a un 26 % en peso, y de modo aún más preferente un 8 a un 22 % en peso
- $\sum(AI_2O_3+Fe_2O_3)$ un 0 a un 40 % en peso, preferentemente a un 5 a un 30 % en peso, y de modo aún más preferente un 8 a un 20 % en peso
- 40 • MgO un 0 a un 25 % en peso, preferentemente a un 2 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente un 5 a un 10 % en peso

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

45 Hasta el momento no se describió una producción selectiva de un clinker de C_5S_2 , la estabilización de C_5S_2 a temperaturas más elevadas, la posible tasa elevada de formación de α C_2S , cristales mixtos de silicato dicálcico, así como la formación de al menos una fase de fusión en el clinker y el empleo del clinker de ternesita como aditivo en combinación con sistemas reactivos, ricos en aluminio, para el aumento de la resistencia inicial de agentes

aglutinantes. Éste es un planteamiento completamente novedoso para un aumento de la resistencia inicial y/o de la durabilidad de sistemas aglutinantes hidráulicos e hidráulicos de manera latente.

Ternesita, o bien el clinker rico en ternesita como componente del aditivo según la invención, se elabora entonces de manera adicional análogamente a los clinkers conocidos para dar cemento o mezclas aglutinantes.

5 Para la producción de cemento, o bien mezclas aglutinantes, se moltura ternesita, o bien clinker rico en ternesita, junto con uno o varios o todos los componentes aglutinantes ulteriores a molturar, o por separado de los mismos, de modo conocido en sí con o sin soporte de sulfato adicional, a finuras de cemento (según Blaine) de 2000 a 10000 cm²/g, preferentemente de 3000 a 6000 cm²/g, y de modo especialmente preferente de 4000 a 5000 cm²/g.

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

15 El control de la resistencia inicial según la invención se efectúa mediante adición con mezclado de ternesita, o bien clinker rico en ternesita, con el componente de aluminio para dar una mezcla de agentes aglutinantes. La ternesita molturada, o bien el clinker rico en ternesita molturado, se combina con un componente de aluminio y se añade al agente aglutinante, o bien se añaden por separado ternesita, o bien clinker de ternesita y componente de aluminio.

20 Al agente aglutinante se pueden añadir también materiales reactivos hidráulicamente en sí, como aluminato de calcio, cemento de aluminato de calcio, sulfoaluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio, cemento geopolimérico y/o materiales hidráulicos de manera latente, como esquisto bituminoso calcinado, vidrios de gehlenita o combinaciones de los mismos. La mezcla con componentes hidráulicos o hidráulicos de manera latente no es necesaria para la consecución de una reactividad hidráulica útil, la ternesita molturada para dar cemento muestra más bien la reactividad hidráulica deseada mediante combinación con una fuente de aluminio reactiva no hidráulicamente.

25 El aditivo según la invención comprende al menos ternesita y un componente de aluminio. Ternesita se puede presentar en forma de un clinker rico en ternesita. Pueden estar contenidos otros componentes, por ejemplo aceleradores adicionales. Los componentes del aditivo, al menos dos, se presentan en las siguientes proporciones: ternesita, o bien clinker de ternesita en el intervalo de un 10 a un 99 % en peso, preferentemente un 20 a un 95 % en peso, y de modo aún más preferente un 40 a un 90 % en peso, y fuente de aluminio disponible rápidamente en el intervalo de un 1 a un 90 % en peso, preferentemente un 5 a un 80 % en peso, y de modo aún más preferente un 10 a un 60 % en peso.

35 Como cemento, o bien agente aglutinante, cuya resistencia inicial se puede controlar, entran en consideración agentes aglutinantes hidráulicos, como cemento Portland, cemento compuesto Portland, cemento de escoria de altos hornos, cemento de puzolana, cemento multicomponente/compuesto, cemento de arena siderúrgica de sulfato, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio, cemento geopolimérico, etc., y un agente aglutinante hidráulico de manera latente, como arena siderúrgica, cenizas volantes ricas en cal, etc. El cemento, o bien el agente aglutinante, contiene además sulfatos alcalinos y alcalinotérreos y puede contener cal libre, además de los componentes del aditivo según la invención.

40 Preferentemente, el agente aglutinante contiene además aditivos. En el caso de éstos se trata de sustancias activas no hidráulicamente, como por ejemplo piedra caliza/dolomita molturada, CaCO₃ precipitado, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Silica fume, etc., y éstas se pueden dosificar en una cantidad en el intervalo de un 0,01 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 15 % en peso, y de modo aún más preferente de un 1 a un 10 % en peso.

45 El aditivo según la invención, es decir, la suma de (clinker de) ternesita con al menos una fuente de aluminio rápidamente disponible está contenido en la mezcla de agentes aglutinantes en una proporción de un 1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 2 a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 5 a un 10 % en peso.

En la elaboración de cemento, o bien de agente aglutinante, es apropiado un valor medio de agua/agente aglutinante de 0,2 a 2, preferentemente de 0,3 a 0,8, y de modo especialmente preferente de 0,35 a 0,5.

50 El cemento, o bien la mezcla aglutinante constituida por el mismo, puede contener uno o varios aditivos, además del aditivo según la invención. Éste contiene preferentemente uno o varios aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, seleccionados preferentemente entre sales e hidróxidos de litio, otras sales e hidróxidos alcalinos,

5 silicatos alcalinos. Además es preferente que estén contenidos licuefactores de hormigón y/o agentes de fluidez, preferentemente a base de sulfonatos de lignina, condensado sulfonados de naftalina, melamina o fenol-formaldehído, o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato o a base de policondensados fosfatados, ácido alquilcarboxílico fosfatado y sales de estos ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos, ácido sulfanílico, ácidos aminocarboxílicos, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, dialdehídos.

10 Aditivos, como por ejemplo aluminatos alcalinos y sales alcalinas, silicatos e hidróxidos alcalinos, que aumentan adicionalmente el valor de pH de la disolución y con éste la reactividad de C_5S_2 , son especialmente preferentes y se pueden dosificar en una cantidad en el intervalo de un 0,01 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, y de modo aún más preferente de un 1 a un 2 % en peso.

15 La reactividad de ternesita depende en especial de la disponibilidad de un reactivo, como por ejemplo, pero no exclusivamente, aluminio, aunque también del sulfato que se encuentra en disolución. Si se mezcla ternesita con agua, se disuelve una parte de calcio, silicio y sulfato. No obstante, parece darse una inhibición de la reacción adicional del silicato de calcio mediante el sulfato que se encuentra en disolución. En la presencia de aluminio, sulfatos solubles y soportes de calcio, se forma AF_t y/o AF_m , mediante lo cual se consume sulfato y se activa la reacción de C_5S_2 / formación de (N,C)-(A)-S-H y/o estratlingita (C_2ASH_8). Si en un momento se consume el aluminio disponible, la disolución se enriquece de nuevo con sulfato y se detiene/retrasa la reacción de C_5S_2 . No obstante, el AF_t ya formado se estabiliza de este modo mediante el sulfato disponible en la disolución porosa, y se evita/minimiza una transformación a AF_m . Los parámetros/propiedades de C_5S_2 descritos pueden contribuir de este modo a una resistencia inicial y final más elevada, así como a una mayor durabilidad de diversos agentes aglutinantes.

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

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

Ejemplos

30 En la tabla 1 se caracterizan los materiales hidráulicos de manera latente y/o puzolánicos empleados, o bien materias primas con las que se llevaron a cabo a continuación los ejemplos descritos, por medio de sus componentes principales oxídicos y su finura de molturación. La pérdida de peso tras un temperado a 1050°C es indica del mismo modo.

Tabla 1

Material		Piedra caliza	Arena siderúrgica	Cenizas volantes	Sulfato	Corr. Al.	Metacaolín
Muestra		K1	BFS	FA1	MicroA	Al(OH) ₃	MK
RFA	Unidad						
GV 1050 °C	%	43,09	1,80	0,82	4,64	34,64	1,91
SiO ₂		1,53	36,48	28,50	4,17	--	48,00
Al ₂ O ₃		0,35	11,58	12,50	1,36	65,36	41,60
TiO ₂		0,03	0,88	1,05	0,04	--	0,00
MnO		0,01	0,37	0,18	0,00	--	0,00

Fe ₂ O ₃		0,19	0,52	5,18	0,37	--	1,80
CaO		54,50	38,46	37,40	37,40	--	5,70
MgO		0,22	7,52	4,81	1,82	--	0,10
K ₂ O		0,04	0,44	0,28	0,28	--	0,95
Na ₂ O		0,00	0,18	0,07	0,06	--	0,00
SO ₃		0,01	2,19	7,71	49,80	--	0,00
P ₂ O ₅		0,01	0,00	1,27	0,00	--	0,00
Suma		<u>99,98</u>	<u>100,42</u>	<u>99,77</u>	<u>99,94</u>	<u>100,00</u>	<u>100,06</u>
Amorfo	%	/	>99	38,0	--	--	>95
Densidad	g/cm ³	2,64	2,81	2,82	--	--	2,54
Finura de molturación según Blaine	cm ² /g	3350	4370	4380	--	--	--

Ejemplo 1 T_{pur}

5 Se calcinó una cantidad estequiométrica de CaCO₃ [Merck, p.a.], CaSO₄ [Merck, p.a.], harina de cuarzo [Merck, p.a.], 1 h a 1100°C, a continuación se enfrió rápidamente, se molturó y se calcinó VERR otra vez 1 h a 1100°C y se enfrió rápidamente. Esto proporcionó un clinker de ternesita con > 99 % de C₅S₂\$.

Ejemplo 2 TK_{FA}

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

Beispiel 3 TK_{AGS}

La mezcla cruda estaba constituida por un 58 % en peso de K1 + un 8 % en peso de MK, un 24 % en peso de Mirco A y un 10 % en peso de harina de cuarzo (Merck, p.a.). La harina cruda se sometió al mismo programa que en el ejemplo 2.

15 En la tabla 2 se indica la composición química calculada y mineralógica medida de las calidades de clinker de ternesita de los ejemplos 1 a 3.

Tabla 2, composición química (calculada) y mineralógica de los clinkers de los ejemplos 1 a 3

Óxidos	T _{pur}	TK _{FA}	TK _{AGS}
SiO ₂	25,00%	21,30%	22,16%
Al ₂ O ₃	--	4,75%	4,94%
TiO ₂	--	0,38%	0,04%

ES 2 673 017 T3

MnO	--	0,07%	0,01%
Fe ₂ O ₃	--	1,96%	0,45%
CaO	58,34%	53,20%	55,34%
MgO	--	2,23%	0,77%
K ₂ O	--	0,19%	0,22%
Na ₂ O	--	0,04%	0,02%
SO ₃	16,66%	15,44%	16,06%
P ₂ O ₅	--	0,44%	0,01%
Fases			
Anhidrita	0,4	0,3	0,2
C ₃ A (cub)	--	2,2	--
C ₃ A (ort)	--	1,2	0,4
C ₂ S a`H	--	2,7	1,4
C ₂ S beta	--	5,7	3,2
C ₂ S gamma	--	1,1	0,4
ΣC ₂ S	--	9,5	5,0
Ternesita	99,2	74,9	85,5
Cal libre	<0,1	0,3	0,3
Periclasa	--	1,2	0,5
C ₄ A ₃ S	--	9,3	7,0
Augita	--	1,2	1,1
Cuarzo	0,4	--	--
Proporciones			
CaO/Al ₂ O ₃	--	11,21	11,21
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	--	2,42	10,92
SO ₃ / (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	--	2,30	2,98
SO ₃ /SiO ₂	0,67	0,72	0,72
CaO/SO ₃	3,50	3,45	3,45

ES 2 673 017 T3

CaO/SiO ₂	2,33	2,50	2,50
MgO/SiO ₂	0,00	0,10	0,03

Ejemplo 4 endurecimiento

5 La valoración del endurecimiento se efectúa con un procedimiento de ensayo semicuantitativo. A tal efecto se agitan 20 g de un agente aglutinante a 20°C y valor w/z definido (agua desmineralizada) manualmente en un vaso de plástico con una espátula durante 2 minutos, se traslada a una bolsa de plástico pequeña sellables de manera hermética al aire, y después se verifica el comportamiento de solidificación y endurecimiento de la cola mediante flexión y pulsación, y se valora según un sistema de cifras. El método es especialmente apropiado para la valoración

 10 relativa de procesos de solidificación antes y durante el endurecimiento de agentes aglutinantes en el ámbito de muestras en serie, que se modifican gradual y sistemáticamente. Éste constituye un precursor razonable a ensayos de normalización en los que, bajo empleo de pequeñas cantidades de material, la tendencia a la acción de determinados aditivos o mezclas de agentes aglutinantes se hace identificable, en caso dado también con ayuda de un número relativamente elevado de ensayos individuales. "+ / -" representa el endurecimiento de las pastas, y uno o varios "+" muestran en este caso la solidificación y el grado de dureza creciente de la pasta, representando "+++" una resistencia muy elevada. En ensayos de resistencia a mortero y presión comparativos, "+++" se correlaciona

 15 con una resistencia entre 2 y 10 MPa. Un "-" indica que no se produce una solidificación perceptible.

20 Se produjeron agentes aglutinantes, o bien mezclas, con un w/z de 0,5 a partir de un clinker de ternesita correspondiente al ejemplo 1, Na₂Al₂O₄ = NA (Merck, p.a.), un metacaolín = MK y un hidróxido de aluminio amorfo = Al(OH)₃ (Sika, Geloxal). Las proporciones de mezcla se reúnen en la tabla 3, y las medidas del desarrollo de resistencia se reúnen en la tabla 4. Se molturó NA como producto sólido junto con el clinker de ternesita, ya que, si NA se presentaba disuelto en el agua de amasado, se producía una solidificación inmediata en contacto con ternesita y ya no era posible una valoración correspondiente al procedimiento de ensayo semicuantitativo, o bien era necesario el empleo de inhibidores.

Tabla 3

Mezcla	T _{pur}	Na ₂ Al ₂ O ₄	Metacaolín	AlOH ₃
	[%]			
T	100			
NA		100		
MK			100	
AH ₃				100
9T+1NA	90	10		
8T+2NA	80	20		
T-MK	70		30	
9T+1AH ₃	90			10
8T+2AH ₃	80			20
7T+3AH ₃	70			30
8T+2NA+VZ*	80	20		
8T+2NA+VZ**	80	20		
VZ* = sistema inhibidor VZ** = sistema inhibidor, Na ₂ Al ₂ O ₄ disuelto en agua de amasado				

Tabla 4

Mezcla	Tiempo [minutos]									
	0,5	1	5	10	30	60	120	240	360	1440
T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9T+1NA	+	+	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
8T+2NA	+	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++
7T+3MK	-	-	-	-	+	+	+	++	++	+++
9T+1AH ₃	-	-	-	-	+/-	+/-	+	+	+	++

ES 2 673 017 T3

8T+2AH ₃	-	-	-	-	+	+	+	++	++	++
7T+3AH ₃	-	-	-	-	+	+	+	++	++	+++
8T+2NA+VZ*	-	-	-	++	++	+++	+++	+++	+++	+++
8T+2NA+VZ**	-	-	+	++	++	+++	+++	+++	+++	+++

Se puede identificar que ni el componente de aluminio ni ternesita por separado mostraban una reacción hidráulica. No obstante, la mezcla de componente de aluminio y ternesita mostraba una clara solidificación hasta un endurecimiento ya en el intervalo de pocos segundos, o bien horas.

5 Ejemplo 5

Se mezcló un aditivo constituido por 8 partes en peso de ternesita del ejemplo 1 con 2 partes en peso de Na₂Al₂O₄ (TNA, producto sólido) en diversas proporciones con arena siderúrgica (BFS) y/o cemento Portland (PC) (CEMI 42.5, Werk Leimen, HeidelbergCement AG, DE) para dar un agente aglutinante (véase la tabla 5). La valoración del endurecimiento se efectuó correspondientemente al ejemplo 4. Los resultados se indican en la tabla 6.

10

Tabla 5

Mezcla	TNA	BFS	PC	NA
	[%]			
BFS		100		
9,95BFS+0,05NA		99,5		0,5
9,95BFS+0,05TNA	0,5	99,5		
9,9BFS+0,1TNA	1	99		
9,8BFS+0,2TNA	2	98		
PC			100	
9,95PC+0,05NA			99,5	0,5
9,9PC+0,1NA			99	1
9,8PC+0,2NA			98	2
9,5PC+0,5TNA	5		95	
9BFS+1PC		90	10	
8,95BFS+1PC+0,05TNA	0,5	89,5	10	
8,9 BFS+1PC+0,1TNA	1	89	10	
8,8 BFS+1PC+0,2TNA	2	88	10	
8BFS+2PC				

ES 2 673 017 T3

7,95BFS+2PC+0,05TNA	0,5	79,5	20	
7,9 BFS+2PC+0,1TNA	1	79	20	
7,8 BFS+2PC+0,2TNA	2	78	20	
5BFS+5PC				
4,95BFS+5PC+0,05TNA	0,5	49,5	50	
4,9 BFS+5PC+0,1TNA	1	49	50	
4,8 BFS+5PC+0,2TNA	2	48	50	

Tabla 6

Mezcla	Tiempo [horas]							
	0,5	1	2	4	6	24	48	72
BFS	-	-	-	-	-	-	-	-
9,95BFS+0,05NA	-	-	-	-	-	-	-	-
9,95BFS+0,05TNA	+	+	++	++	++	+++	+++	+++
9,9BFS+0,1TNA	+	+	+	+	+	++	+++	+++
9,8BFS+0,2TNA	+	+	+	+	+	+	++	+++
PC	-	-	-	+	++	+++	+++	+++
9,95PC+0,05NA	-	-	+/-	+	++	+++	+++	+++
9,9PC+0,1NA	-	-	+	++	++	+++	+++	+++
9,8PC+0,2NA	-	-	-	-	+/-	++	+++	+++
9,5PC+0,5TNA	+	++	++	+++	+++	+++	+++	+++
9BFS+1PC	-	-	-	+	+	++	+++	+++
8,95BFS+1PC+0,05TNA	-	+	+	++	++	+++	+++	+++
8,9 BFS+1PC+0,1TNA	+	+	++	++	++	+++	+++	+++
8,8 BFS+1PC+0,2TNA	+	+	+	+	+	++	+++	+++
8BFS+2PC	-	-	-	+	+	++	+++	+++
7,95BFS+2PC+0,05TNA	-	+	++	++	++	+++	+++	+++
7,9 BFS+2PC+0,1TNA	+	+	++	++	++	+++	+++	+++
7,8 BFS+2PC+0,2TNA	+	++	++	+++	+++	+++	+++	+++

5BFS+5PC	-	-	-	+	++	+++	+++	+++
4,95BFS+5PC+0,05TNA	-	+	+	++	++	+++	+++	+++
4,9 BFS+5PC+0,1TNA	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++
4,8 BFS+5PC+0,2TNA	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++

Se demostró que todas las muestras que contenían el aditivo presentaban una solidificación más temprana y resistencias más elevadas. Las pastas que se produjeron con el aditivo según la invención mostraban parcialmente una clara solidificación y un subsiguiente endurecimiento, ya en el intervalo de 30 minutos a 6 horas.

5 Las figuras 1 a 3 muestran medidas termogravimétricas de mezclas hidratadas de ternesita con metacaolín (Figura 1), ternesita con $Al(OH)_3$ (Figura 2) y ternesita con $NaAlO_2$ (Figura 3). Se muestra claramente que se forman diversas fases de hidratación, como por ejemplo AFt, AFm und C-(A)-S-HI. La Figura 4 muestra difractogramas de rayos X de agentes aglutinantes de ternesita con $NaAlO_2$ bajo su desarrollo de fases durante el tiempo. Éstos demuestran claramente una hidratación progresiva y transformaciones de fases.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la aceleración del endurecimiento de agentes aglutinantes hidráulicos o hidráulicos de manera latente, caracterizado por que al agente aglutinante se añaden ternesita y un componente de aluminio reactivo no hidráulicamente, seleccionado a partir de compuestos de aluminio convenientemente hidrosolubles y aquellos que tienen una solubilidad apenas reducida, pero desarrollándose el proceso de disolución tan rápidamente que se se proporciona aluminio en la medida de su transformación.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el componente de aluminio se selecciona entre aluminatos alcalinos, aluminatos alcalinotérreos solubles, sales de aluminio, hidróxidos de aluminio, hidróxidos de óxido de aluminio, puzolanas sintéticas, puzolanas naturales y combinaciones de los mismos.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea como componente de aluminio $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, nitrato, carbonato, acetato, cloruro, formiato, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio amorfo/reactivo y/o hidróxido de óxido de aluminio y/o metacaolín.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplea como ternesita un clinker de ternesita que contiene un 10 a un 100 % en peso de C_5S_2 , un 0 a un 90 % en peso de $(\alpha, \beta) \text{C}_2\text{S}$, un 0 a un 30 % en peso de $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{(1-x)})_3$ con x en el intervalo de 0,1 a 1, preferentemente de 0,8 a 0,95, un 0 a un 30 % en peso de $\text{C}_2(\text{A}_y\text{F}_{(1-y)})$ con y en el intervalo de 0,2 a 0,8, y preferentemente en el intervalo de 0,4 a 0,6, un 0 a un 20 % en peso de aluminio reactivo, un 0 a un 25 % en peso de periclase (M), y un 0 a un 30 % en peso de fases secundarias, referidas a la cantidad total de clinker, sumándose las proporciones de fases para dar un 100 %.
- 20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que al menos una fase amorfa en rayos X / una fase vítrea se presenta como fase secundaria en el intervalo de un 1 a un 10 % en peso, preferentemente un 2 a un 8 % en peso, y de modo aún más preferente un 3 a un 5 % en peso.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se mezclan ternesita y componente de aluminio y se alimentan al agente aglutinante en seco o como disolución, o bien suspensión.
- 25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se añaden ternesita y componente de aluminio al agente aglutinante por separado, respectivamente en forma seca o como disolución/suspensión.
- 30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el agente aglutinante se selecciona entre cemento Portland, cemento compuesto Portland, cemento de escoria de altos hornos, cemento de puzolana, cemento multicomponente/compuesto, cemento de arena siderúrgica de sulfato, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio, cemento geopolimérico, arena siderúrgica y cenizas volantes ricas en cal.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la suma de ternesita y componente de aluminio en el agente aglutinante constituye una proporción de un 1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 2 a un 15 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 5 a un 10 % en peso.
- 35 10.- Empleo de un aditivo que comprende ternesita y un componente de aluminio reactivo no hidráulicamente, seleccionado entre compuestos de aluminio convenientemente hidrosolubles y aquellos que tienen una solubilidad apenas reducida, desarrollándose muy rápidamente el proceso de disolución, de modo que se proporciona aluminio en la medida de su transformación, para la aceleración del endurecimiento de agentes aglutinantes hidráulicos o hidráulicos de manera latente.
- 40 11.- Aditivo que aumenta la resistencia inicial para agentes aglutinantes hidráulicos o hidráulicos de manera latente que contiene un componente de aluminio reactivo no hidráulicamente, seleccionado entre compuestos de aluminio convenientemente hidrosolubles y aquellos que tienen una solubilidad apenas reducida, pero desarrollándose muy rápidamente el proceso de disolución, de modo que se proporciona aluminio en la medida de su transformación, caracterizado por que contiene ternesita.
- 45 12.- Aditivo según la reivindicación 11, caracterizado por que la proporción de ternesita se sitúa en el intervalo de un 10 a un 99 % en peso, preferentemente un 20 a un 95 % en peso, y de modo aún más preferente un 40 a un 90 % en peso, y la proporción del componente de aluminio se sitúa en el intervalo de un 1 a un 90 % en peso, preferentemente un 5 a un 80 % en peso, y de modo aún más preferente un 10 a un 60 % en peso.

13.- Aditivo según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que están contenidos otros aceleradores de fraguado y/o endurecimiento, preferentemente seleccionados entre sales e hidróxidos de litio, otras sales e hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos.

5 14.- Aditivo según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que están contenidos licuefactores de hormigón y/o agentes de fluidez, preferentemente a base de sulfonatos de lignina, condensado sulfonados de naftalina, melamina o fenol-formaldehído, o a base de mezclas de ácido acrílico-acrilamida o éteres de policarboxilato o a base de policondensados fosfatados, ácido alquilcarboxílico fosfatado y sales de estos ácidos (hidroxi)carboxílicos y carboxilatos, bórax, ácido bórico y boratos, oxalatos, ácido sulfanílico, ácidos aminocarboxílicos, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, dialdehídos.

Figura 1, pérdida de peso (agua enlazada químicamente) después de 7 días

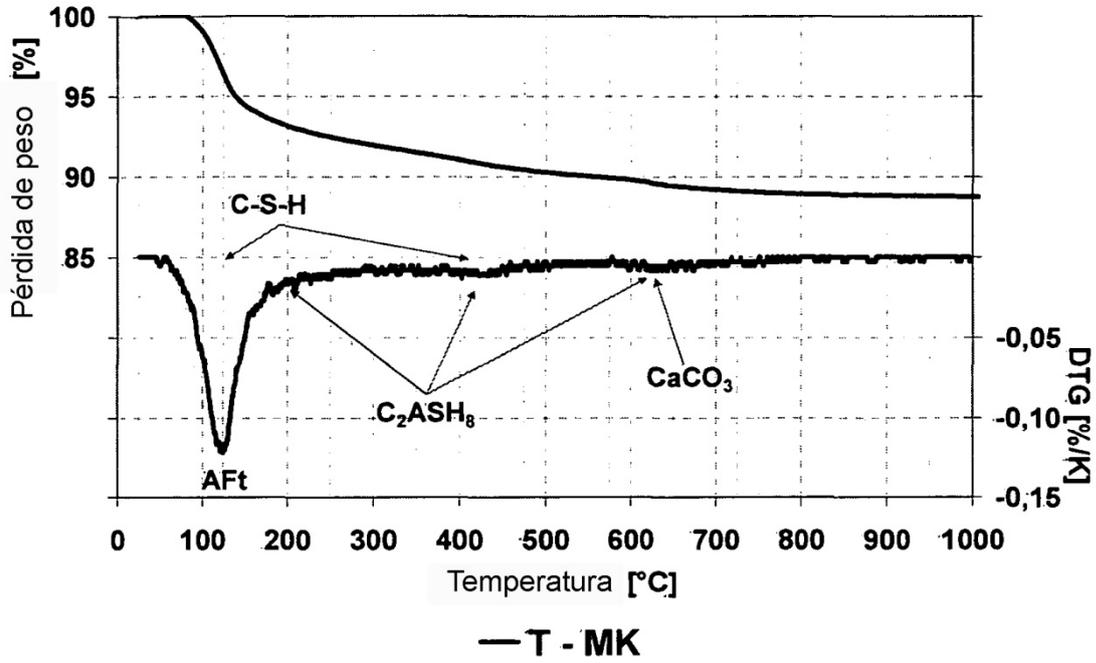


Figura 2, pérdida de peso (agua enlazada químicamente) después de 7 días

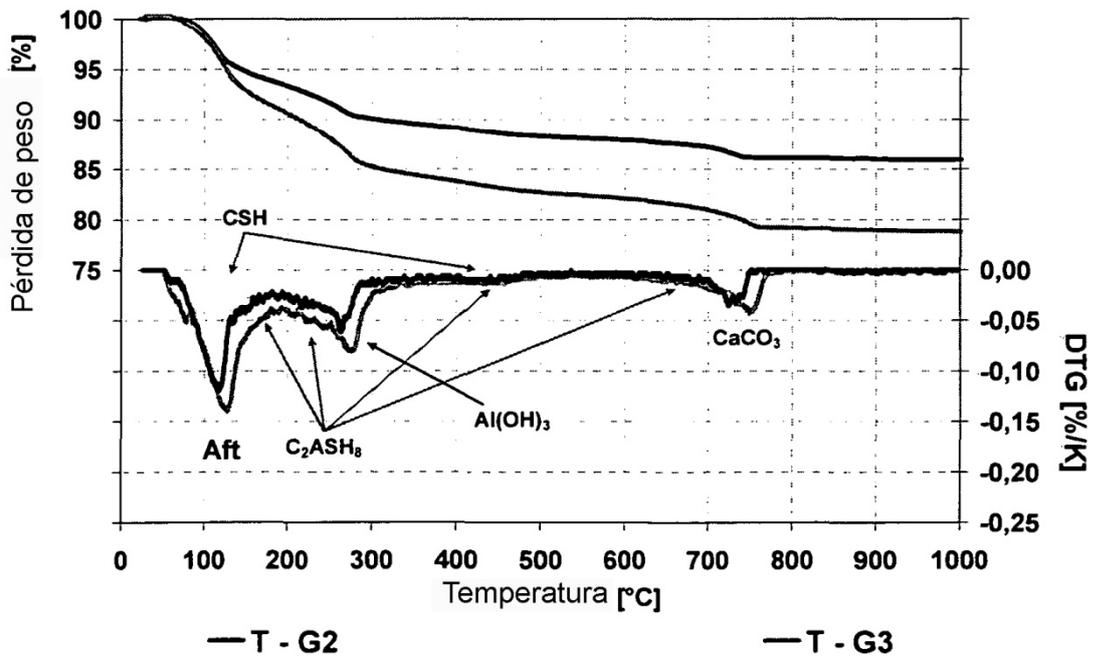


Figura 3, pérdida de peso (agua enlazada químicamente) después de 7 días

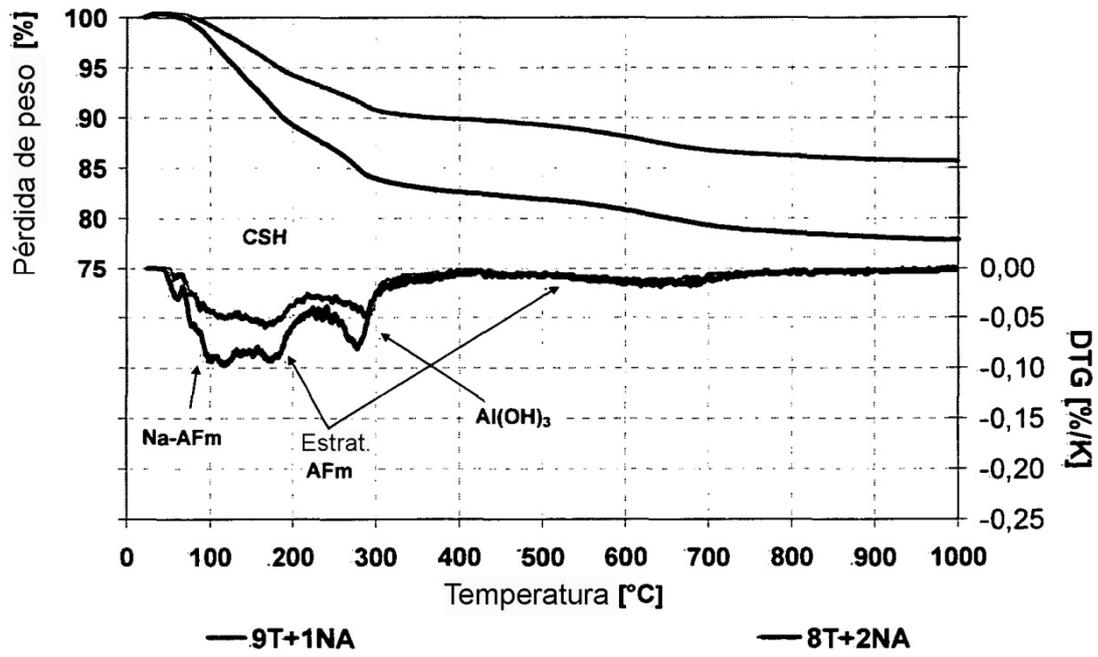


Figura 4, difractogramas de rayos X de piedras de cemento seleccionadas según ejemplo 4
 $C_5S_2 + Na_2Al_2O_4$

